

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

EVALUACIÓN DE LA CARGA INTERNA DE FÓSFORO EN UN CUERPO DE AGUA Y PROPUESTA DE SU REGULACIÓN MEDIANTE INMOVILIZACIÓN EN SEDIMENTO

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE: DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA: M. en I. HENRI MÁRQUEZ PACHECO

TUTOR PRINCIPAL

DRA. ANNE M. HANSEN, FACULTAD DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR

DRA. BLANCA E. JIMÉNEZ CISNEROS, INSTITUTO DE INGENIERÍA DR. MARTÍN MERINO IBARRA, INST. DE CIENC. DEL MAR Y LIMNOLOGÍA DR. ALEJANDRO VARGAS CASILLAS, INSTITUTO DE INGENIERÍA

MÉXICO, D.F. AGOSTO 2015

JURADO ASIGNADO:

- Presidente: Dra. Petia Mijaylova Nacheva
- Secretario: Dr. Alejandro Vargas Casillas
- Vocal 1: Dr. Martín Merino Ibarra
- Vocal 2: Dra. Ma. Catalina Alfaro de la Torre
- Vocal 3: Dra. Anne M. Hansen

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA (IMTA)

TUTOR DE TESIS:

Dra. Anne M. Hansen

FIRMA

Agradecimientos

A la Coordinación de Estudios de Posgrado de la UNAM y a CONACYT por la beca otorgada para la realización de estudios de doctorado en Ingeniería Ambiental.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería (PMyDI) UNAM Campus Morelos, al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), al Instituto de Limnología Dr. Nowak y a Nigel Traill.

Al personal de la Gerencia Técnica del Organismo de Cuenca Aguas del Valle de México de la Comisión Nacional del Agua (Conagua), en especial al Ing. Juan Manuel Martínez Jiménez y a la M. en I. Patricia Flores.

A mi director de tesis, Dra. Anne M. Hansen, por su paciencia, consejos y motivación, así como por la dirección de este trabajo.

A mis tutores, Dr. Martín Merino Ibarra, Dra. Blanca E. Jiménez Cisneros, Dr. Alejandro Vargas Casillas cuyos comentarios y sugerencias sirvieron para enriquecer éste trabajo. Asimismo, a la Dra. Mariza Mazari Hiriart, Jorge L. de Victorica Almeida, Dra. Ma. Catalina Alfaro de la Torre y Dra. Petia Mijaylova Nacheva por aceptar formar parte de los jurados de examen de candidatura y de grado.

A mis compañeros y amigos, Carlos E. Corzo, Luis C. Gonzales, Aturo Hernández, Pedro Navarro, Axel Falcón, Diana Navarro, Blanca Carteño y Gonzalo Jayme por su apoyo y colaboración.

Dedicatoria

Dedico esta tesis a las personas que dan luz a mi vida; por su paciencia, apoyo, motivación y comprensión, mi esposa: Marcella Gastélum Salazar, mis hijas: Karime Nataly Márquez Gastélum y Glenda Arizbeth Márquez Gastélum, mis padres: Elidía Pacheco López y Ernesto Márquez Márquez por el gran amor y apoyo que me han brindado en todos los proyectos que he emprendido en mi vida y a mi hermana Erendida Márquez Pacheco y familia.

CONTENIDO

1.	Introducción1		
2. Antecedentes y justificación			3
	2.1. Meca	nismos de liberación de P del sedimento	3
	2.2. Evalu	ación de CIP en cuerpos de agua	5
	2.3. Contr	ol de P en cuerpos de agua	7
	2.4. Justifi	cación	8
	2.5. Hipóte	esis	9
	2.6. Objeti	vo 9	
	2.6.1.	Objetivos específicos	9
	2.6.2.	Alcances	10
3.	Área de e	studio	11
	3.1. Descr	ipción del área de estudio	11
	3.2. Carga	de nutrientes en la presa Valle de Bravo	13
4.	Metodolog	ía	15
	4.1. Mues	reo y análisis de agua y de sedimento	15
	4.1.1.	Análisis estadístico de correlación	17
	4.1.2.	Análisis de los resultados de CEP en la presa Valle de Bravo	19
	4.2. Evalu	ación experimental de la liberación de P y extrapolación a las cor	ndiciones
	medic	as en campo	19
	4.2.1.	Determinación del espesor de sedimento donde ocurre la libera	ción de P22
	4.2.2.	Determinación de la CIP mediante extrapolación de los resultad	los a las
		condiciones medidas en campo	24
	4.3. Balan	ce de masa de P en la presa Valle de Bravo	24
	4.3.1.	Tasa de acumulación de sedimento	26
	4.4. Anális	is de la variación de P en el perfil de sedimento	27
	4.5. Aplica	ción del modelo matemático que determina la cantidad de adsorl	bente y la
	durac	ón del saneamiento	28
5.	Resultado	s y discusión	31
	5.1. Parán	netros medidos en campo	31
	5.1.1.	Caracterización del sedimento	37
	5.1.2.	Correlación de parámetros	
	5.1.3.	Carga externa de P que recibe la presa Valle de Bravo	42

5.2. Experimento en laboratorio y extrapolación a las condiciones medidas en campo44			
5.2.1. Liberación de P desde el sedimento a la columna de agua en función de	;		
Eh	.45		
5.2.2. Espesor de sedimento donde se lleva cabo la liberación de P	.48		
5.2.3. Extrapolación de liberación de P a las condiciones de campo	.49		
5.3. CIP a partir de balance de masa de P	.53		
5.4. CIP obtenida con el análisis de la variación de las concentraciones de este			
nutriente en el perfil de sedimento	.57		
5.5. Validación de los resultados de CIP en la presa Valle de Bravo	.60		
5.6. Aplicación de modelo matemático para evaluar la cantidad de adsorbente y la			
duración del control de P en la presa Valle de Bravo	.60		
6. Conclusiones y recomendaciones	.65		
7. Referencias	.67		

Anexos

Anexo 1.	Resultados experimentales de liberación de hierro y fósforo en función de		
	Eh77		
Anexo 2.	Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo81		
Anexo 3.	Carga interna de P determinada con balance de masa91		
Anexo 4.	Modelo matemático que determina la cantidad de adsorbente y la duración		
	del saneamiento95		
Anexo 5.	Fracciones de P en el perfil de sedimento103		
Anexo 6.	Descripción del adsorbente de P y comparación con sulfato de aluminio109		
Anexo 7.	Artículo en revista115		
Anexo 8.	Artículo en revista131		
Anexo 9.	Artículo de divulgación147		
Anexo 10.	Resumen en congreso153		
Anexo 11.	Resumen en congreso159		
Anexo 12.	Resumen en congreso165		
Anexo 13.	Resumen en extenso171		

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Cuenca de la presa Valle de Bravo12
Figura 2.	Sitios de muestreo en la presa Valle de Bravo16
Figura 3.	Diagrama de flujo del experimento de liberación de P en función de Eh en
	sedimento20
Figura 4.	Esquema experimental de liberación de P en núcleos de sedimento23
Figura 5.	Perfil de temperatura en función de la profundidad de la columna de agua31
Figura 6.	Variación de temperatura del agua de fondo de la presa32
Figura 7.	Valores promedio de Eh en sedimento de los sitios (n=13) de profundidad
	profunda (d>13m)33
Figura 8.	Valores promedio de Eh en sedimento de los sitios (n=5) de profundidad
	intermedia (d=3.5-13m)
Figura 9.	Valores promedio de Eh en sedimento de los sitios (n=5) de profundidad
	somera (d<3.5m)34
Figura 10.	Variación de la temperatura promedio en el agua de fondo y volumen del
	agua en la presa durante el periodo de estudio (Febrero 2010 a Octubre
	2011)
Figura 11.	Perfil de concentración de P-PO4 en la columna de agua. Sitio 7,
	profundidad ~35m
Figura 12.	Concentración de Chla en la superficie del agua (0.5m)
Figura 13.	Áreas de profundidad y ubicación de sitios de muestreo en la presa Valle de
	Bravo
Figura 14.	Relación entre concentración promedio de P-PO4 en agua de fondo y Eh
	promedio en sedimento de zonas intermedia y profunda41
Figura 15.	Relación entre concentración promedio de P-PO ₄ en agua de fondo pH en
	sedimento de zonas intermedia y profunda41
Figura 16.	Relación entre concentración promedio de P-PO4 en agua de superficie en
	todas los sitios de muestreo42
Figura 17.	Liberación de P en función de Eh46
Figura 18.	Liberación de Fe en función de Eh46
Figura 19.	Liberación de Mn en función de Eh47
Figura 20.	Generación de CO ₂ por mineralización de MO47

Figura 21.	1. Valores promedio de pH determinado en los experimentos de liberación de P		
en función de Eh			
Figura 22.	P liberado por unidad de área en función de la porosidad de sedimento49		
Figura 23.	Modelamiento de los datos experimentales de liberación de P en función de		
	Eh, para obtener las ecuaciones que permiten determinar el flujo de F		
	función del Eh medido en campo		
Figura 24.	igura 24. Ejemplo de la distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Brav		
	durante el muestreo del 25 de agosto, 201152		
Figura 25. Flujo de P (FP) estimado en función de las variaciones de Eh en sedir (FP-Eh). Determinadas durante el periodo (Abril 2010 - Octubre 2011)			
			Figura 26.
Figura 27.	Flujo de P (FP) estimado por variaciones de Eh en sedimento (FP-Eh) y por		
	balance de masa (FP-BM). (Periodo: abril de 2010 a octubre de 2011)56		
Figura 28.	Diagrama Pourbaix del sistema Fe-H ₂ O-S ; pFe = 6 y pS = 3		
Figura 29.	Variación de P total en el perfil de sedimento de la presa		
Figura 30.	Variación del contenido de P por fracción en el perfil de sedimento		
Figura 31.	P liberado por fracción en el perfil de sedimento59		
Figura 32.	. Promedio de carga interna de P determinada por balance de masa, Eh y por		
	disminución de P en núcleos de sedimento		
Figura 33.	Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el		
	muestreo del 2 de junio, 201083		
Figura 34.	Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el		
	muestreo del 20 de julio, 201083		
Figura 35.	Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el		
	muestreo del 25 de agosto, 201084		
Figura 36.	Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el		
	muestreo del 30 de septiembre, 2010)84		
Figura 37.	Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el		
	muestreo del 10 de noviembre, 201085		
Figura 38.	Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el		
	muestreo del 14 de diciembre, 201085		
Figura 39.	Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el		
	muestreo del 25 de enero, 201186		

Figura 40.	Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante	el
	muestreo del 2 de marzo, 2011	86
Figura 41.	Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante	el
	muestreo del 6 de abril, 2011	87
Figura 42.	Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante	el
	muestreo del 17 de mayo, 2011	87
Figura 43.	Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante	el
	muestreo del 6 de julio, 2011	88
Figura 44.	Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante	el
	muestreo del 25 de agosto, 2011	88
Figura 45.	Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante	el
	muestreo del 26 de octubre, 2011	89

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Carga de nutrientes en la presa Valle de Bravo13	
Tabla 2	Muestreos realizados en 2010 y 201115	
Tabla 3.	Asimetría y curtosis de los parámetros medidos en agua y sedimento18	
Tabla 4.	Los cinco pasos en el procedimiento de extracción Psenner et al. (1984) y	
	las fracciones correspondientes de P27	
Tabla 5	Parámetros usados para determinar la cantidad de adsorbente de P y la	
	frecuencia de aplicación en la presa Valle de Bravo29	
Tabla 6	Caracterización de sedimento	
Tabla 7	Correlación de los parámetros medidos en agua y en sedimento, en los 23	
	sitios durante todo el periodo de muestreo40	
Tabla 8	Concentración promedio de P en muestras de agua del río Amanalco y de la	
	presa Valle de Bravo43	
Tabla 9	Carga externa de P (CEP) calculada en base a los inventarios de fuentes	
	para 1987 y 201044	
Tabla 10.	Áreas con diferentes valores de Eh durante los eventos de muestreo (km ²)51	
Tabla 11	Flujo de P (FP) por evento de muestreo55	
Tabla 12	Valores de parámetros usados para determinar la cantidad de adsorbente de	
	P y la frecuencia de aplicación en la presa Valle de Bravo61	
Tabla 13.	Distribución de adsorbente en las capas de sedimento62	
Tabla 14.	Cantidades de adsorbente para regular P en agua y en sedimento de la	
	presa Valle de Bravo63	
Tabla 15.	Liberación de P en función de Eh79	
Tabla 16.	Liberación de Fe en función de Eh79	
Tabla 17.	Carga interna de P estimada con balance de masa para cada periodo de	
	muestreo93	
Tabla 18.	Fracciones de P en el perfil de sedimento. Núcleo de sedimento sitio 4,	
	profundidad (d) somera (d<3.5m)105	
Tabla 19.	Fracciones de P en el perfil de sedimento. Núcleo de sedimento sitio 21,	
	profundidad (d) intermedia (d=3.5-13m)106	
Tabla 20.	Fracciones de P en el perfil de sedimento. Núcleo de sedimento sitio 7,	
	profundidad (d) profunda (d>13m)107	
Tabla 21.	Comparación de Phoslock [®] y de Sulfato de Aluminio112	

Al	Aluminio	
BM	Balance de masas	
BMP	Balance de masa de fósforo	
Са	Calcio	
CCVB-A	Comisión de Cuenca Valle de Bravo-Amanalco	
CEP	Carga externa de fósforo	
CEPIS	Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente	
Chla	Clorofila a	
CIP	Carga interna de fósforo	
CIP-Eh	Carga interna de fósforo en función del potencial redox en sedimento	
CIP-BM	Carga interna de fósforo por balance de masas	
CIP-NS	Carga interna de fósforo mediante el análisis de la variación de fósforo en el	
	perfil de sedimento	
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua	
Eh	Potencial redox	
EM	Estado mesotrófico	
Fe	Hierro	
Mn	Manganeso	
MO	Materia orgánica	
Ν	Nitrógeno	
OD	Oxígeno disuelto	
OECD	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico	
Р	Fósforo	

Abstract

Water bodies' sediment acts both as a sink and a source of phosphorus (P) to the water column. P accumulation in the sediment and P release into the water is known as internal load (IL), and is the result of different physical, chemical and biological factors. The P is associated with organic matter (OM) and the minerals in the sediment and its release to water can be explained by processes of desorption of this nutrient from sediment, due to redox reactions, OM mineralization and diffusion to the water column. Under oxidized conditions (or oxidizing conditions), iron (Fe) and manganese (Mn) are present in forms of oxides (FeOOH and MnO₂) for which the P has a high affinity. Under reduced conditions, these Fe and Mn oxides are reduced and will solubilize (reductive dissolution), releasing the P to the aqueous phase. Several studies have evaluated the release of P under oxidized and reduced conditions in sediment cores and have highlighted the increased release of P under reduced conditions; this related to the interaction between the adsorbed P and the reduction of Fe and Mn. With the objective of determining the internal P load (IPL) in the reservoir Valle de Bravo, in this thesis was determined the release of P as a function of changes in redox potential (Eh) to understand the implications of variations in Eh in the sediment with respect to the IPL. Thus was obtained a IPL-Eh of this nutrient of 24.2 ± 2.5 t/year with an average flow of $3.9 \pm$ 0.4 mg/m²·d. This value was validated through field research and information of the external P load of P (EPL), which is the load of the watershed. Therefore, during 18 months (from April 2010 to October 2011) a monitoring program of nine parameters in water at different depths and Eh and pH on sediment was performed in 23 stations; the sampling frequency was approximately every six weeks. The results indicate an inverse correlation between Eh measured in the sediment and the P and P-PO₄ concentrations measured in the water bottom. With the information obtained, the mass balance of P (MBP) for the reservoir was performed, and the IPL-MB was determined by difference between inputs (EPL and atmospheric precipitation) and outputs (sedimentation, removal of water and biomass) of P. This difference resulted in a IPL-MB of 26.4 ± 4.9 t/year with an average flow of 4.3 ± 0.8 mg/m²·d. Also, sediment cores (SC) were obtained from

different areas of the reservoir, and using isotopic techniques, sedimentation rate and historical P concentration in the sediment profile was determined. This analysis resulted in a IPL-SC of 23.5 \pm 1.4 t/year with an average flow of 3.8 \pm 0.1 mg/m².d. The results of IPL are comparable, since the average values are within the standard deviation of IPL-MB. Here was analyzed in more detail the IPL-Eh and IPL-MB, this time sampling period. It was observed that IPL mainly occurs during the period from May to August when there is stratification of the water, with a higher IPL-MB. This occurs because, under reduced conditions pH measured in field is slightly more alkaline to that measured in the experiment of release, so it is released more P by the exchange between the $P-PO_4$, which is linked to Fe oxides and AI with the ion OH. It was also noted that when water mixing and the consequent oxidation start, IPL-MB tends to decrease, reaching negative and less than the IPL-Eh. This is because the pH measured in field is around eight and an Eh of approximately 300 mV, so that these conditions form $Fe(OH)_3$, which precipitates the dissolved P. To regulate the IPL at the reservoir was developed a mathematical model that considers the EPL, the rate of accumulation of P in sediment, the concentration of P in the water and the P that is released from the sediment. We analyzed two scenarios, one with the current EPL and other, considering the reduction of EPL to maintain the concentration of P in state mesotrophic. The results of the application of this model to the reservoir, suggests that under the current conditions of EPL, is required to make periodic applications of adsorbent in water and sediment for regulating P concentration. However, if the EPL is reduced by 36%, it can reach and maintain the concentration of P in the interval that classifies the water in state mesotrophic, then still need to control only the IPL. The developed model enables to plan remedial actions of water bodies through application of adsorbents of P.

Key words: Sediment, Redox potential, Phosphorus release, Phosphorous adsorbent

XII

Resumen

El sedimento de cuerpos de agua actúa tanto como sumidero y como fuente de fósforo (P) a la columna de agua. La acumulación de P en el sedimento y su liberación al agua, conocido como carga interna (CI), es consecuencia de diversos factores físicos, químicos y biológicos. El P se encuentra asociado a la materia orgánica (MO) y a los minerales en el sedimento y su liberación al agua puede explicarse mediante procesos de desorción de este nutriente a partir del sedimento, debido a las reacciones redox, a la mineralización de MO y la difusión a la columna de agua. Bajo condiciones oxidadas, el hierro (Fe) y el manganeso (Mn) se encuentran en formas de óxidos (FeOOH y MnO₂) por los que el P posee una alta afinidad. Bajo condiciones reducidas, estos óxidos de Fe y Mn se reducen y se solubilizan, liberando el P a la fase acuosa. Varios estudios han evaluado la liberación de P bajo condiciones oxidadas y reducidas en núcleos de sedimento y han resaltado la mayor liberación de P bajo condiciones reducidas, relacionado esto con la interacción entre el P adsorbido y la reducción de Fe y Mn. Con el objetivo de determinar la CI de P (CIP) en la presa Valle de Bravo, en esta tesis se determinó la liberación de P en función de variaciones en potencial redox (Eh) para entender las implicaciones de las variaciones de Eh en el sedimento con respecto a la CIP. Así, se obtuvo una CIP-Eh de este nutriente de 24.2 ± 2.5 t/año con un flujo promedio de $3.9 \pm 0.4 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ durante el periodo de estratificación de la columna de agua. Este valor fue validado mediante investigación de campo e información de la carga externa de P (CEP). Para ello, durante 18 meses (de abril 2010 a octubre 2011) se realizó un programa de monitoreo de nueve parámetros en el agua a diferente profundidad y de Eh y pH en sedimento, en 23 sitios; la frecuencia de muestreo fue aproximadamente cada seis semanas. Los resultados indican una correlación inversa entre los Eh medidos en el sedimento y las concentraciones de P y de P-PO₄ medidas en el agua de fondo. Con la información obtenida, se realizó el balance de masas de P (BMP) para el cuerpo de agua, y se determinó la CIP-BM por diferencia entre las entradas (CEP y precipitación atmosférica) y las salidas (sedimentación, extracción de agua y biomasa) de P. Esta diferencia resultó en una CIP-BM de 26.4 ± 4.9 t/año con un flujo promedio de 4.3 ± 0.8 mg/m². Asimismo, se obtuvieron núcleos de sedimento (NS) de diferentes zonas del cuerpo de agua y, mediante técnicas isotópicas, se determinó la velocidad de sedimentación y la concentración histórica de P, en el perfil de sedimento. Este análisis resultó en una CIP-NS de 23.5 ± 1.4 t/año con un flujo promedio de 3.8 \pm 0.1 mg/m²·d. Los resultados de CIP son comparables, ya que los valores promedio están dentro de la desviación estándar de CIP-BM. Analizando con mayor detalle la CIP-Eh y CIP-BM, esta vez por periodo de muestreo, se observó que la CIP principalmente ocurre durante el periodo de mayo a agosto cuando existe estratificación, siendo mayor la CIP-BM. Esto se debe a que, bajo condiciones reducidas el pH medido en campo es ligeramente más alcalino que el medido en el experimento de liberación, por lo que se libera más P por el intercambio entre el P-PO₄, que se encuentra ligado a óxidos de Fe y de Al con iones de OH⁻. También se observó que cuando inicia la mezcla del agua, y la consecuente oxidación, la CIP-BM tiende a disminuir, llegando a ser negativa y menor que la CIP-Eh. Esto se debe a que el pH medido en campo es alrededor de ocho y un Eh de aproximadamente 300 mV, por lo que a estas condiciones se forma Fe(OH)₃, el cual precipita el P disuelto. Para regular la CIP en la presa se desarrolló un modelo matemático que considera la CEP, la tasa de acumulación de P en sedimento, la concentración de P en el agua y el P que se libera del sedimento. Se analizaron dos diferentes escenarios, uno con la CEP actual y otro, considerando la reducción de CEP necesaria para mantener la concentración de P en estado mesotrofico. Los resultados de aplicación de este modelo al cuerpo de agua, sugiere que bajo las condiciones actuales de CEP, se requiere realizar aplicaciones periódicas de adsorbente en agua y sedimento para regular la concentración de P. Sin embargo, si la CEP se reduce en 36%, se puede alcanzar y mantener la concentración de P en el intervalo que clasifica al agua en estado mesotrófico, siendo entonces necesario controlar solo la CIP. El modelo desarrollado permite planificar acciones de remediación de cuerpos de agua mediante aplicación de adsorbentes de P.

Palabras claves: Sedimento, Potencial redox, Liberación de fósforo, Adsorbente de fósforo

1. Introducción

El enriquecimiento de nutrientes, principalmente de nitrógeno (N) y fósforo (P), es uno de los problemas de contaminación más importantes en cuerpos de agua. Ocasiona el incremento de la productividad primaria, el florecimiento de algas, la disminución de oxígeno disuelto (OD) y cambios biológicos no deseados (CEPIS 1996). El aporte de estos nutrientes al cuerpo de agua provienen de fuentes externas determinándose como carga externa (CE) y de carga interna (CI). La CE incluye fuentes puntuales como las descargas de aguas residuales y fuentes difusas como los escurrimientos urbanos, agrícolas, pecuarios y de otros usos de suelo. La CI se produce cuando los nutrientes asociados a minerales o materia orgánica (MO) en el sedimento son liberados, quedando estos disponibles para el crecimiento de algas y bacterias (Søndergaard 2007). A diferencia del P, el N presenta entradas y salidas hacia la atmósfera. Estos procesos involucran la transferencia de N molecular de la atmósfera a través de fijación por microorganismos y su regreso a la atmósfera por desnitrificación (Welch 1980). Por ello, en la mayoria de los casos el P es el nutriente limitante para el crecimiento del fitoplancton (Salas y Martino 2001) y es el nutriente que se puede regular en los cuerpos de agua (Cooke et al. 2005).

El P en el sedimento se encuentra ligado a compuestos orgánicos e inorgánicos, y se libera a la columna de agua por procesos de desorción y disolución de P adsorbido a material inorgánico a través de reacciones químicas de óxido-reducción (condiciones anóxicas) y degradación de MO (condiciones oxidadas) (Gächter y Müller 2003; Holmes 2004; Chowdhury y Bakri 2006).

La degradación de MO en el sedimento depende de la presencia de receptores de electrones, principalmente de OD en el agua intersticial, pero cuando este oxígeno se agota, la MO se oxida secuencialmente por nitratos (NO₃⁻), óxido de manganeso (MnO₂), óxido de hierro (FeOOH) o sulfatos (SO₄²⁻) (Heggie *et al.* 2008), generando así cambios de potencial redox (Eh) en el sedimento. Estos cambios influyen sobre la unión química de P como ha sido descrito por Holmes (2004), Miao *et al.* (2006a) y Perrone *et al.* (2008). Bajo condiciones oxidadas, el

hierro (Fe) y el manganeso (Mn) se encuentran en forma de óxidos (FeOOH y MnO₂), muy poco solubles, por los que el P posee alta afinidad. Por el contrario, bajo condiciones reducidas, estos óxidos de Fe y Mn se reducen y solubilizan (disolución reductiva), encontrándose como iones Fe²⁺ y Mn²⁺, lo que provoca que el P sea liberado a la fase acuosa al disolverse la fase sólida con las que está asociado.

La influencia de las interacciones de Fe-P en la capacidad de retención y/o liberación de P en sedimento representa un problema de gestión, donde la CI de P (CIP) puede originar problemas de eutroficación y dificultar la recuperación de cuerpos de agua eutróficos (Xu *et al.* 2012). De acuerdo con Rasmussen y Ceballos (2009), aún después de la reducción de la CE de P (CEP) en cuerpos de agua, pueden continuar los florecimientos de algas, siendo la CIP el principal mecanismo que aporta P. Por lo tanto, la evaluación y regulación de la CIP de los sedimentos en cuerpos de agua eutróficos es de suma importancia para su restauración (Wang *et al.* 2013a).

2. Antecedentes y justificación

En este capítulo se describen los antecedentes sobre los mecanismos de liberación de P del sedimento, así como, los métodos de evaluación de CIP y su control en cuerpos de agua.

2.1. Mecanismos de liberación de P del sedimento

La liberación de P del sedimento se da por diferentes mecanismos, que pueden ser influenciados por factores, biológicos (procesos de mineralización), químicos (condiciones redox, pH, P asociado a minerales y disponibilidad de nitratos) y físicos (difusión, resuspensión de sedimento y mezcla) (Søndergaard 2007).

Las bacterias son de importancia en la liberación del P. La liberación desde células vivas, como resultado de cambios en las condiciones ambientales puede ser una fuente de liberación de P. Se ha demostrado que bacterias capaces de acumular P en la forma de polifosfato (poli-P) bajo condiciones oxidadas pueden liberar este nutriente bajo estrés, al cambiar las condiciones del medio a condiciones reducidas (Hupfer *et al.* 2007). Asimismo, ciertas bacterias y hongos producen enzimas tipo cinasa de gran importancia en el ciclo del P inorgánico porque participan en el proceso del P. La actividad bacteriana acelera la oxidación de MO y la reducción de aceptores de electrones, tales como OD, NO₃⁻, MnO₂, FeOOH y SO₄²⁻ (Heggie *et al.* 2008) generando una disminución de Eh.

La descomposición de algas en la interfase agua-sedimento causa una disminución rápida de OD y un aumento significativo en la concentración de NH₄ y PO₄, afectando el ciclo del P (Zhu *et al.* 2013a). Se ha encontrado que en la degradación de MO la tasa metabólica de las bacterias aumenta con el incremento de temperatura en el sedimento, generándose un efecto directo sobre la liberación de P (Solim y Wanganeo 2009). De acuerdo con Hupfer y Lewandowski (2008) la liberación del P unido a Fe y a MO está controlada por la temperatura, ya que la tasa de mineralización de MO aumenta con incrementos de temperatura, y este

aumento de mineralización disminuye a su vez la cantidad de OD reduciendo con ello los hidróxidos de Fe donde se encuentra unido el P en el sedimento.

Por otra parte, el pH es un parámetro que es afectado por la degradación de MO en sedimento y por la actividad fotosintética en el agua. Este parámetro puede intervenir en la forma como el P se une a los componentes del sedimento y con ello en el potencial de liberación de P (Solim y Wanganeo 2009). Bajo condiciones neutras y ácidas los microorganismos son capaces de utilizar Fe³⁺ como aceptor de electrones e inducir la liberación de P (Huang *et al.* 2008), mientras que, en condiciones alcalinas aumenta la liberación de P por el intercambio entre el PO₄, que se encuentra ligado a óxidos de Fe y de Al con iones de OH⁻.

Los resultados de un estudio sobre los mecanismos que controlan la retención y/o liberación de P en el sedimento de un lago ácido (pH = 2.0 - 3.0) indican que el factor que controla la liberación de P en sedimento del lago es la disponibilidad de la MO, Fe y AI, que se encuentran en concentraciones muy altas debido al bajo pH (pH < 3.0) en el sedimento (Temporetti *et al.* 2013). Los sedimentos con alto contenido de Fe, AI y material de arcilla tienen una mayor capacidad de adsorción de P, por lo que representan una fuente potencial de P en condiciones reducidas (Łukawska-Matuszewska *et al.* 2013).

De acuerdo con Qing-Man *et al.* (2007) la influencia de Eh sobre las concentraciones de P en agua intersticial de sedimento de un lago contaminado por descargas de agua residual, muestra que el aumento de Eh de -400 a 200 mV disminuye la concentración de P-PO₄ y P total en el agua intersticial. Este aumento de Eh causa que el P en sedimento se adsorba en minerales de Al, Fe y/o Ca por lo que, se deduce que el Eh en sedimento no solo afecta el P unido a óxidos de Fe, sino también al P unido a estos minerales (Qing-Man *et al.* 2007). Cuando se presenta una oxidación de MO en sedimento disminuye el pH como resultado de una liberación de protones y del CO₂ producido, favoreciendo la disolución de los minerales de Al y de apatita.

2.2. Evaluación de CIP en cuerpos de agua

A partir de los años 70 se empezaron a desarrollar modelos de BM para predecir la concentración de P en los cuerpos de agua. En estos modelos la concentración media de P total se calculaba como la cantidad que entraba, dividida por el volumen de agua que entraba y disminuido por una retención que representa la proporción de P que se pierde al sedimento. Sin embargo, al aplicar estos modelos en cuerpos de agua con condiciones reducidas en el hipolimnio, la retención de P era sobreestimada dada una liberación de este nutriente bajo estas condiciones reducidas.

A partir de ahí, Nürnberg (1984) presentó dos modelos para predecir la CIP en cuerpos de agua con condiciones reducidas en el hipolimnio. El primero determina la CIP como la diferencia entre el P retenido calculado en el sedimento y el P retenido estimado por la retención de P en cuerpos de agua con hipolimnio reducido (Ec. 1). El segundo modelo estima la CIP como el producto de una tasa promedio de liberación de P del sedimento por el área superficial del sedimento reducido y el período que duran las condiciones reducidas del sedimento en el cuerpo de agua (Ec. 2).

$$CIP = -CEP(R_{obs} - R_{pred})$$
 Ec. 1

$$CIP = A_R \cdot t_R \cdot P_{lib} / A$$
 Ec. 2

Donde:

CIP = carga interna de P (mg/m²·año)

CEP = carga externa de P (mg/m²·año)

$$R_{obs}$$
 = retención de P calculada como (1 - P_{salida})/ $P_{entrada}$

 R_{pred} = retención de P pronosticada en el cuerpo de agua con 15/(18+ q_s). Los

valores de 15 y 18 son parámetros que se optimizaron modelando 54 lagos con condiciones reducidas (Nürnberg 1984)

 A_R = área reducida de sedimento (m²)

- t_R = tiempo que dura el sedimento reducido (días)
- P_{lib} = tasa promedio de liberación de P (mg/m²·día)
- A =área del sedimento (m²)

De acuerdo a Nürnberg (2009) la CIP en lagos estratificados es predecible por un factor de anoxia (una medida del área de superficie de sedimento reducido, integrada en el espacio y el tiempo) y la velocidad de liberación de P en el área. La aplicación de esta metodología para predecir CIP muestra que las estimaciones promedio anual son similares a resultados obtenidos a través de un balance de masas y con un monitoreo de las concentraciones de P (Nürnberg et al. 2012; Steinman et al. 2009).

Actualmente, varios investigadores (Marie *et al.* 2014; Zhu *et al.* 2013b) utilizan el procedimiento de fraccionamiento de P, el cual fue desarrollado para estudiar la química de suelos. El objetivo de utilizar este procedimiento es de caracterizar los sedimentos y determinar las fracciones de P que son potencialmente disponibles a liberar (P_{pd}), como P asociado a hidróxidos de Fe/Mn y óxidos de Fe/Al, P unido a Ca y P incorporado en la MO. Los sedimentos que tienen una mayor proporción de Fe/Mn y Fe/Al se espera que sean altamente reactivos a los cambios de OD y de pH. Los sedimentos que están dominados en su mayor proporción por uniones débiles y MO se espera que sean más sensibles a la temperatura y a la actividad microbiana y en menor medida a los cambios de pH o de OD. Así, el análisis de las fracciones de P en sedimento es una herramienta que permite pronosticar el P potencialmente disponible a liberar bajo ciertos mecanismos que se pueden presentar en el sedimento.

En general la CIP puede calcularce de diferentes maneras independientes como (1) monitoreo de las concentraciones de P en el hipolimnio, (2) análisis de entradas y salidas de P, tales como afluentes, eliminación por biomasa y la exportación a través de salida, y (3) análisis de la composición del sedimento y la concentración de P en el cuerpo de agua. Sin embargo, Nürnberg at al. (2012) sugiere que para cuerpos de agua estatificados, el mejor método para estimar la

CIP, es aplicando el factor de anoxia y la velocidad de liberación de P en el área que presenta las condiciones de anoxia.

2.3. Control de P en cuerpos de agua

Dado que el P es por lo general el principal factor que limita la producción primaria en cuerpos de agua (Salas y Martino 2001), a menudo se hacen intentos para disminuir la CEP. Sin embargo reduciendo la CEP, el control de la biomasa puede ser retrasado por la CIP (Xu et al. 2012; Rasmussen y Ceballos 2009). Por lo tanto, la regulación de la CIP es de importancia para disminuir las concentraciones de P en cuerpos de agua y alcanzar el estado mesotrófico y así lograr la restauración de cuerpos de agua eutróficos (Wang et al. 2013a).

Existen diferentes técnicas que remueven e inactivan P dentro de cuerpos de agua (Cooke *et al.* 2005). Estas técnicas incluyen dragado de sedimentos, aireación y/o mezcla de la columna de agua (Spears *et al.* 2013), coagulación y sedimentación de P con sales de AI, Fe o Ca (Reitzel *et al.* 2006) y eliminación de P en agua e inmovilización en el sedimento con adsorbentes unidos electrostáticamente a arcillas, los cuales reaccionan con los PO_4 en la columna de agua o en el agua intersticial del sedimento y forman compuestos estables, incluso en condiciones reducidas (Eh negativo) y con cambios naturales de pH (Meis *et al.* 2012, 2013; Spears *et al.* 2013; Wang *et al.* 2013a, 2013b). Esta técnica de inmovilización en sedimento, ha ganado la atención por parte de muchos investigadores y se considera como un método prometedor para el control de la CIP en los cuerpos de agua (Reitzel *et al.* 2013; Spears *et al.* 2013; Meis *et al.* 2012, 2013; Liu *et al.* 2012; Gibbs *et al.* 2011; Afsar y Groves 2009; Spears y May 2009).

En los últimos años, han sido investigados algunos adsorbentes para control de la CIP en cuerpos de agua. Entre ellos se encuentra Phoslock[®] que es conformado por arcilla de bentonita modificada con lantano, y alumbre (sulfato de aluminio) (Gibbs et al. 2011; Meis et al. 2012, 2013). Se ha encontrado que Phoslock[®] adsorbe ortofosfato y forma un mineral altamente estable (LaPO4.nH2O) en el rango de pH de 4 a 11, siendo el óptimo de 6 a 9. El sulfato de aluminio actía a pH

entre 6 y 8, produciendo un floculante precipitado gelatinoso de Al(OH)3, que es químicamente estable, incluso bajo condiciones de anoxia durante la estratificación de la columna de agua. Sin embargo, el uso de alumbre no es apropiado cuando se presenta alta alcalinidad o pH menor a 6 debido a su potencial solubilidad en el agua y toxicidad del Al (Wang et al. 2013c).

A nivel internacional, las estrategias para reducir la CIP en cuerpos de agua eutróficos incluyen el recubrimiento del sedimentos utilizando calcita (Berg et al. 2004), minerales de arcilla modificados (Robb et al. 2003) y la escoria de hierro (Yamada et al. 1987). Otros productos naturales que han sido probados por su capacidad de fijación de P-incluyen alofano (Yuan y Wu 2007) y un producto modificado de zeolita (nombrado Aqual-PTM), diseñado específicamente para controlar la CIP (Gibbs y Özkundakci 2010).

Para alcanzar los objetivos de rehabilitación en un cuerpo de agua se requiere una selección adecuada de la metodología para el control de P y una planeación del saneamiento que permita determinar el tiempo que dura el control de este nutriente. Schauser *et al.* (2003) desarrollaron una herramienta que describe el efecto del control de la CEP y CIP sobre la concentración de P en un cuerpo de agua. De acuerdo a esta herramienta, sin un control de CEP es necesario un control continuo de CIP; por el contrario, cuando se controla la CEP puede ser necesario controlar la CIP solo una vez. Resulta entonces importante el desarrollo de modelos que permitan calcular la duración del efecto del saneamiento de P en agua y sedimento, considerando CEP, CIP, sedimentación de P y concentración de P en la columna de agua.

2.4. Justificación

No obstante que los sedimentos actúan como sumideros para el P, estos actúan también como fuentes significativas de P durante algunos periodos en el año. Las reacciones químicas de óxido-reducción de Fe y Mn en la interfase aguasedimento, determinan que el sedimento actúe como sumidero o como fuente de P, independientemente de si se trata de un lago estratificado o no estratificado. Otros procesos que liberan P en sedimento, tales como la degradación de MO y/o bioturbación, no han demostrado ser tan significativos como el proceso de liberación causado por el efecto de óxido-reducción de Fe y Mn. En esta tesis se propone demostrar que la CIP en un cuerpo de agua puede ser pronosticada con base en las variaciones espacial y temporal de Eh en sedimento; asimismo, se desarrolla y aplica un modelo que determina la cantidad de adsorbente de P y la frecuencia de aplicación para alcanzar y mantener el estado mesotrófico.

2.5. Hipótesis

- Las concentraciones de P-PO₄ en agua de fondo de un cuerpo de agua son inversamente proporcionales al Eh en el sedimento.
- El conocimiento de las variaciones espacial y temporal de Eh en sedimento, permite evaluar la CIP en el cuerpo de agua.
- Mediante conocimiento de las CEP y CIP en el cuerpo de agua se puede determinar la cantidad de adsorbente de P y la frecuencia de aplicación necesarias para alcanzar y mantener el estado mesotrófico.

2.6. Objetivo

Evaluar la CIP en un cuerpo de agua y determinar la cantidad de adsorbente y frecuencia de aplicación necesarias para alcanzar y mantener el estado mesotrófico.

2.6.1. Objetivos específicos

- Evaluar la tasa de liberación de P del sedimento por variaciones en Eh.
- Determinar las variaciones espaciales y temporales de Eh en el sedimento del cuerpo de agua.
- Determinar la CIP en el cuerpo de agua y validarla con mediciones en campo.
- Determinar la cantidad de adsorbente y la frecuencia de aplicación necesarias para alcanzar y mantener el estado mesotrófico.

2.6.2. Alcances

- Estimación de la tasa de liberación de P en función de Eh en el sedimento de un cuerpo de agua.
- Determinación y validación de la CIP en un cuerpo de agua.
- Aplicación de un modelo matemático que determine la cantidad de adsorbente de P y la frecuencia de aplicación necesarias para alcanzar y mantener el estado mesotrófico en el cuerpo de agua.

3. Área de estudio

En este apartado se presenta la descripción general de la zona de estudio, incluyendo las características físicas e hidrológicas de la cuenca de la presa Valle de Bravo, así como los estudios de cargas de nutrientes al embalse.

3.1. Descripción del área de estudio

La presa Valle de Bravo se encuentra en el Estado de México entre los meridianos 19°21'30" de latitud Norte y 100°11'00" de longitud Oeste, en la orilla de la cabecera municipal de Valle de Bravo, a una altitud de 1 830 msnm. Cuenta con un área superficial de aproximadamente 1 680 ha, un volumen promedio de 328 Mm³ y una profundidad media de 19.5 m y máxima de 36 m cerca de la cortina al noroeste del embalse (Márquez-Pacheco *et al.* 2013). La presa se clasifica como un lago monomíctico cálido con un periodo de estratificación térmica de marzo a septiembre. Es la presa más grande y relevante del sistema Cutzamala, y aporta en promedio 6 m³/s de agua, que corresponde al 38% del total del sistema (CONAGUA 2012).

La presa recibe aportaciones de seis tributarios: los ríos Amanalco, Molino y Tizates, los arroyos Santa Mónica, González y El Carrizal (Figura 1). La cuenca de la presa Valle de Bravo forma parte del Eje Neovolcánico Transversal el cual se caracteriza por una gran masa de rocas volcánicas de todos los tipos, acumulada en varios y sucesivos episodios volcánicos (CCVB-A 2013). En la cuenca dominan los suelos de origen volcánico ya que 74% de la superficie total de la cuenca está cubierta por cenizas volcánicas (andosoles). Dada la ubicación de la cuenca se presentan importantes desniveles altitudinales, que van desde los 1 100 metros hasta los 3 730 metros sobre el nivel del mar, lo que representa 2 630 metros de diferencia, integrando un relieve abrupto con pequeñas áreas de planicie, presentándose, en la mayor parte de la cuenca, cerros, mesas y laderas abruptas. En términos generales, la cuenca de la presa Valle de Bravo tiene una pendiente media de 16%, ésta corresponde a una zona de terrenos accidentados (67% de la superficie total de la cuenca de la presa Valle de Bravo).



Figura 1. Cuenca de la presa Valle de Bravo

3.2. Carga de nutrientes en la presa Valle de Bravo

Para garantizar la sustentabilidad de la presa como fuente de abastecimiento, se realizaron estudios para estimar las aportaciones de nutrientes (Tabla 1) y definir las acciones más adecuadas que mejoren la calidad del agua en la presa. Durante el año de 1987 Olvera-Viascán (1992) realizó mediciones mensuales de gasto y concentración de nutrientes en ríos y descargas de agua residual y estimó una CE de 46.8 t/año de P y 277.4 t/año de N. Por otro lado, Ramírez-Zierold *et al.* (2010) realizó mediciones de gasto y concentración de nutrientes cada 28 d, de enero de 2002 a octubre de 2005, y estimó una CE de 120.8 t/año de P y 591.8 t/año de N. Como se puede observar ocurrió un aumento de 158% de CE para P y de 113% para N. Sin embargo, en el 2010, Villanueva-Beltrán (2011) estimó una CE de 65.5 t/año de P y 245.3 t/año de N, con base en inventarios de fuentes puntuales y fuentes difusas de P y N, el volumen de escurrimiento y las concentraciones de estos nutrientes de acuerdo al origen de la descarga.

Autores	Método	Periodo de estudio	CEP (t/año)	CIP (t/año)
Olvera-Viascán (1992)	Mediciones mensuales de gasto y concentración de nutrientes en afluentes	Febrero- noviembre, 1987	P 46.8 N 277.4	P -3.5 N -31.1
Ramírez-Zierold <i>et al.</i> (2010)	Mediciones de gasto y concentración de nutrientes cada 28 días en afluentes	Enero, 2002- agosto, 2005	P 120.8 N 591.8	P -102.3 N -258.4
Villanueva-Beltrán (2011)	Inventario de fuentes y por escurrimientos	2010	P 65.5 N 245.3	-

Tabla 1 Carga de nutrientes en la presa Valle de Bravo

El signo (-) significa sedimentación de P

De igual forma se ha evaluado la CIP y N en la presa Valle de Bravo a través de BM y concentraciones medidas en los afluentes y efluente de la presa. Olvera-Viascán (1992) reportó una CI de nutrientes de -3.5 t/año de P y -31.1 t/año de N mientras que, Ramírez-Zierold *et al.* (2010) reportaron -102.3 t/año de P y -258.4 t/año de N. Es decir, hay una acumulación de estos nutrientes en el sedimento. Sin embargo, este valor solo se atribuye a una sedimentación neta, sin considerar los procesos de intercambio que ocurren en la interfase agua-sedimento, principalmente bajo condiciones reducidas.

4. Metodología

En este capítulo se describen los métodos experimentales desarrollados para probar las hipótesis de esta tesis y, de esta manera, alcanzar los objetivos planteados.

4.1. Muestreo y análisis de agua y de sedimento

Un programa de monitoreo de agua y sedimento fue llevado durante febrero de 2010 a octubre de 2011 con una frecuencia de aproximadamente cada seis semanas (Tabla 2). El monitoreo se realizó en 23 sitios seleccionados con un diseño de malla (EPA 2001), con separación de 1 km y cerca de cada uno de los cinco tributarios de la presa (Figura 2).

Muestreo	Fecha de muestreo	Semana del año
1	16 al 18 de febrero del 2010	4
2	23 al 25 de marzo del 2010	12
3	27 al 29 de abril del 2010	17
4	2 y 3 de junio del 2010	22
5	20 al 22 de julio del 2010	29
6	25 y 26 de agosto del 2010	34
7	30 de septiembre y 1 de octubre del 2010	39
8	10 y 11 de noviembre de 2010	45
9	14 y 15 de diciembre del 2010	50
10	25-26 de enero del 2011	4
11	2 y 3 de marzo del 2011	9
12	6 y 7 de abril del 2011	14
13	17 y 18 de mayo del 2011	20
14	6 y 7 de julio del 2011	27
15	25 y 26 de agosto del 2011	34
16	26 y 28 de octubre del 2011	43

Tabla 2 Muestreos realizados en 2010 y 2011

En cada sitio se realizaron muestreos a 0.5 m de profundidad y a 0.3 m del fondo. Asimismo, en los sitios más profundos, se realizó un muestreo a 14 m de profundidad, que es donde se observa la parte superior del hipolimnio. En sitios con profundidad menor a 1 m, el muestreo se realizó en un solo nivel, mientras que en el sitio 7 (Figura 2), que era la zona más profunda de la presa, se colectaron muestras a cada metro de profundidad a partir del cuarto muestreo, resultando en aproximadamente 55 ± 4 muestras de agua por evento de muestreo, que se colectaron con botella *van Dorn* horizontal de 2L (Wildco Instruments, Buffalo, NY) para análisis de P-PO₄ y P total con el método colorimétrico (Merck 2014), utilizando un espectrofotómetro Pharo 300 (Merck Pharo 300).



Figura 2. Sitios de muestreo en la presa Valle de Bravo

A partir del muestreo 12 se colectaron también muestras superficiales (0.5m) con botella *van Dorn* para el análisis de clorofila *a* (Chla) por el método colorimétrico (APHA 2005). Con un equipo multiparamétrico (Hydrolab, Hach DS5) se realizaron las mediciones de profundidad de muestreo, pH, temperatura, OD, NH₄⁺, NO₃⁻ y
Eh. Asimismo, introduciendo el equipo multiparamétrico por caída libre a unos 15 cm en el sedimento, se monitoreó Eh y pH en los 23 sitios de muestreo.

4.1.1. Análisis estadístico de correlación

Para determinar la correlación entre los parámetros medidos en agua y en sedimento, se analizó estadísticamente la relación entre estos parámetros medidos con un nivel de significancia p<0.05%. Para el tratamiento estadístico se evaluó la distribución de los resultados de cada parámetro con el programa XLSTAT v. 2011.4.04. Aplicando las ecuaciones (3) y (4), se determinó la asimetría (s) y la curtosis (k) de las distribuciones, encontrando que los parámetros OD, NO₃⁻, NH₄⁺, P total, P-PO₄, Eh_{sed} y Chla se ajustan a distribuciones normales (Tabla 3). De acuerdo con lo anterior, las correlaciones entre parámetros medidos en agua y en sedimento se determinaron por el método de Spearman (Zhou *et al.* 2007).

$$s = \frac{n}{(n-1)(n-2)} \sum \left(\frac{x_i - \overline{x}}{\sigma}\right)^3$$
 Ec. 3

$$k = \left[\frac{n(n+1)}{(n-1)(n-2)(n-3)} \sum \left(\frac{x_i - \bar{x}}{s}\right)^4\right] - \frac{3(n-1)^2}{(n-1)(n-2)}$$
 Ec. 4

Donde:

s = asimetría

k = curtosis

n = número de datos

 x_i = valor de la *i-ésima* muestra de la variable x

X = valor promedio de la variable x

s = desviación estándar muestral de los datos

A través de los coeficientes de correlación Spearman se puede medir el grado de relación entre distintas variables relacionadas de manera lineal.

Variable	Asimetría	Curtosis
Volumen (Mm ³)	0.19	-0.68
Temperatura (°C)	0.42	-0.01
OD (mg/L)	1.15	-0.38
NH4 ⁺ (mg/L)	2.93	10.04
NO ₃ ⁻ (mg/L)	7.06	57.03
P-PO ₄ (mg/L)	2.50	11.41
P total (mg/L)	1.66	4.67
рН	0.36	-1.17
Eh _{agua} (mV)	-0.24	-0.87
Eh _{sed} (mV)	0.95	1.07
Chla (µg/L)	6.47	52.42

 Tabla 3.
 Asimetría y curtosis de los parámetros medidos en agua y sedimento

Intervalos de s = \pm 0.5 y de k = \pm 1.5 permiten considerar a la distribución normal (Ruiz y Sánchez 2006)

$$r_{\rm s} = 1 - \frac{6 \sum d^2}{N^3 - N}$$
 Ec. 5

Donde:

*r*_s = coeficiente de correlación de Spearman

 d^2 = diferencias entre los rangos de las dos variables, elevadas al cuadrado

N = tamaño de la muestra expresada en parejas de rangos de las variables

Estos coeficientes de correlación oscilan entre -1 y +1, indicando asociaciones entre las variables:

- Valores negativos indican una relación inversa entre parámetros
- Valores positivos indican una relación directa entre parámetros

Cuanto más se aproxima el coeficiente de correlación a -1 o +1, mayor es la correlación.

4.1.2. Análisis de los resultados de CEP en la presa Valle de Bravo

Para determinar el porqué de las diferencias entre los resultados de CEP reportados a la presa Valle de Bravo, se analizaron las concentraciones medidas de P, tanto en la presa como en el río Amanalco, reportadas para diferentes épocas, y se determinó la aportación de P por fuentes puntuales y fuentes difusas para el año de 1987, que corresponde al periodo de estudio por Olvera-Viascán (1992). La CEP determinada para el año de 1987 se comparó con la reportada por Olvera-Viascán. Asimismo, se compararon las concentraciones de P utilizadas en la estimación de CEP para los periodos de estudio.

4.2. Evaluación experimental de la liberación de P y extrapolación a las condiciones medidas en campo

Para determinar experimentalmente la liberación de P en sedimento, se obtuvieron muestras de sedimento con draga Ekman (Wildco Instruments) en los 23 sitios de muestreo. Las muestras de sedimento se caracterizaron analizando P total por espectrofotometría (Kou 1996), Al, Fe y Mn por espectrometría de emisión atómica (EPA 1996) humedad y MO por ignición a 450 °C (ASTM 2000), y textura por sedimentación (ASTM 2007). Asimismo, en los sitios 4, 7 y 21 (Figura 2), se colectaron núcleos de sedimento utilizando un nucleador de gravedad (Wildco Wildlife Supply Co., New York) equipado con tubos de acetato butílico de celulosa, de 50.8 cm de longitud, y 4.8 cm de diámetro. Los núcleos se utilizaron para evaluar la porosidad (1 núcleo), la tasa de sedimentación (1 núcleo), la concentración de las fracciones de P en el sedimento (1 núcleo) y el espesor de sedimento que interactúa con el agua (5 núcleos).

Se combinaron muestras de sedimento con pesos secos iguales correspondientes a áreas de profundidades (d) somera (d<3.5m, n=7), intermedia (3.5m<d<13m,

n=10) y profunda (d>13 m, n=6). La liberación de P y Fe en sedimento en función de Eh, se determinó siguiendo la metodología descrita por Miao *et al.* (2006a). Las muestras de sedimentos combinados se suspendieron en la relación agua-sedimento 8:1 w/w en reactores (Figura 3) a una temperatura aproximada de 24.9 \pm 0.8°C. Aplicando N₂(g) (Infra alta pureza) y aire, se varió el Eh entre -200 y +400 mV en intervalos de 50 \pm 5 mV, iniciando en el Eh más reducido (-200 mV). Las impurezas de CO₂ en los gases se eliminaron en soluciones de Ba(OH)₂.



- Leyenda
- 1. Reactor uno
- 2. Reactor dos (duplicado)
- 3. Reactor tres
- 4. Reactor cuatro
- 5. Bombas de aire
- 6. Alimentación de gas inerte (N₂)
- 7. Válvulas de tres vías
- 8. Parrilla de agitación

- 9. Trampa de Ba(OH)2 para eliminación de aire
- 10.Trampa de agua para Ba(OH)₂
- 11. Trampa de Ba(OH)₂ para CO₂ generado
- 12. Termopar
- 13. Electrodo pH
- 14. Electrodo conductividad eléctrica
- 15. Salida de gas a la atmósfera
- 16. Caja de interconexión
- 17. Computador para adquisición de datos

Figura 3. Diagrama de flujo del experimento de liberación de P en función de Eh en sedimento

Después de cada incremento de Eh, los reactores se equilibraron durante dos días antes de su muestreo. En cada incremento de Eh se midió pH (Orion ROSS Ultra[®]) y Eh (Orion Redox/ORP Triode) con potenciómetro (Thermo Orion Dual Star). La mineralización de MO en sedimento se determinó monitoreando la temperatura y los cambios de conductividad eléctrica, debidos a la precipitación de carbonatos en solución de Ba(OH)₂ al reaccionar con el CO₂ generado por la mineralización de MO.

$$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 \downarrow + H_2O \qquad \text{Ec. 6}$$

La cuantificación del CO_2 generado se realizó mediante la aplicación de la ecuación 7 (van Afferden *et al.* 2006), dado que los cambios en la concentración de Ba(OH)₂ son estequiométricamente proporcionales al flujo de CO_2 .

$$\Delta n_{\rm CO_2} = \left[\frac{S_{T_1} - k(T_1)}{a(T_1)} - \frac{S_{T_2} - k(T_2)}{a(T_2)} \right] V$$
 Ec. 7

Donde:

 Δn_{CO_2} = número de moles en CO₂ absorbido en la solución de Ba(OH)₂ (mmol)

 S_{T_1} = conductividad eléctrica medida en tiempo 1 a temperatura 1 (mS/cm)

- S_{T_2} = conductividad eléctrica medida en tiempo 2 a temperatura 2 (mS/cm)
- k(T₁) = factor de corrección para la conductividad eléctrica del agua en tiempo 1 y temperatura 1 (mS/cm)
- k(T₂) = factor de corrección para la conductividad eléctrica del agua en tiempo 2 y temperatura 2 (mS/cm)

$$a(T_1)$$
 = factor de ajuste para la temperatura 1 (mS/cm·mM)

- $a(T_2)$ = factor de ajuste para la temperatura 2 (mS/cm·mM)
- V = volumen de la solución de Ba(OH)₂ (L)

Para cada incremento de Eh se colectaron alícuotas de 40 ml de suspensión agua-sedimento con jeringa de plástico y manguera de silicón. Las muestras se centrifugaron durante 20 min a 12 000 rpm (Beckman, Model J2-21) y el

supernadante se filtró a través de un filtro de membrana de 0.45 µm para determinar P total, Mn y Fe con el método colorimétrico (Merck 2014) usando un espectrofotómetro (Merck, Pharo 300).

Para expresar los resultados de liberación de P por unidad de área, se aplicó la Ec. 8 para cada incremento de Eh de la suspensión. Los resultados obtenidos con esta ecuación, se graficaron en función de cada Eh medido en la suspensión agua-sedimento y se ajustaron líneas de tendencia para obtener las ecuaciones que describen la liberación de P por área de sedimento con determinado Eh.

$$M = \frac{C}{125} \cdot \rho \cdot L \cdot 1000 \qquad \qquad \text{Ec. 8}$$

Donde:

M = masa de P liberado por área superficial de sedimento (mg/m²)

C = concentración de P por cada Eh (mg/L)

125 = relación sedimento-agua (g/L)

 ρ = densidad de sedimento (kg/m³)

L = espesor de sedimento donde ocurre la liberación de P (m)

1000= factor de conversión (g/kg)

4.2.1. Determinación del espesor de sedimento donde ocurre la liberación de P

El espesor de sedimento donde ocurre la liberación de P se determinó experimentalmente en cinco núcleos de sedimento colectados en cada uno de los sitios 4, 7 y 21. Los núcleos se ajustaron gravimétricamente a espesores de 5, 10, 15, 20 y 25 cm de la interface agua-sedimento y se sellaron herméticamente en la parte inferior de los tubos (Figura 4).

A cada tubo se agregó 500 ml de una muestra de agua de la presa, con una concentración de 0.08 mg/L de P y se eliminó el aire suministrando N₂ (g) (Infra alta pureza) durante cinco minutos. Los núcleos se incubaron en oscuridad a 10.1 ± 0.6 °C manteniéndolos herméticamente sellados. Durante la incubación, el centro

de la columna de agua fue monitoreada periódicamente bajo flujo lento de N₂ (g) para determinar, pH (Orion ROSS Ultra[®] electrodo), Eh (Orion Redox/ORP Triode electrodo) y temperatura (Orion electrodo ATC Probes) utilizando un potenciómetro (Thermo Orion Dual Star). Cuando se estabilizaron el Eh y pH durante al menos 48 horas, con jeringa de plástico y manguera de silicón se colectaron muestras del centro de la columna de agua para determinar la concentración de P por colorimetría (Merck 2013).



Figura 4. Esquema experimental de liberación de P en núcleos de sedimento. Espesores de sedimento de 5 a 25 cm de la interface agua-sedimento

Los resultados de liberación de P para cada espesor de sedimento se analizaron considerando la porosidad de sedimento. Esta porosidad fue determinada aplicando la ecuación de Juárez-Badillo y Rico-Rodríguez (2005) en un núcleo de cada uno de los sitios 4, 7 y 21. Secciones de cinco centímetros de sedimento se cortaron hasta 25 cm de profundidad y secadas hasta peso constante. Para cada sección se determinó la densidad en base seca. El volumen de poros se determinó

como la diferencia de peso (densidad del agua = 1 g/cm^3) en el volumen de la sección.

$$\eta = \frac{V_p}{V_s} \cdot 100$$
 Ec. 9

Donde:

$$\eta = \text{porosidad}(\%)$$

 V_p = volumen de vacíos o poro (cm³)

 V_s = volumen de la sección (cm³)

La profundidad de sedimento donde ocurre la liberación de P se determinó analizando la relación de P liberado y la porosidad de cada sección, ya que la porosidad de sedimento tiende a disminuir con la profundidad, causando así que la liberación disminuya.

4.2.2. Determinación de la CIP mediante extrapolación de los resultados a las condiciones medidas en campo

Aplicando el *software* Surfer v.8 se calcularon las áreas superficiales de sedimento que son influenciadas por cada Eh medido en sedimento durante los 15 eventos de muestreo. Con estos datos de Eh y su respectiva área de influencia se aplicaron las ecuaciones que describen la liberación de P (obtenidas al ajustar líneas de tendencia a los datos experimentales de liberación de P), determinando así, el flujo de liberación de P para cada evento de muestreo. Con los resultados del flujo promedio diario de P se obtuvieron cinco periodos anuales de CIP y se determinó la CIP-Eh promedio anual con su desviación estándar.

4.3. Balance de masa de P en la presa Valle de Bravo

Para estimar la CIP a partir de datos de campo se realizó un balance de este nutriente en la presa (Ec. 10), donde para cada evento de muestreo se considera la variación de masa de P en la columna de agua (ΔP), el P extraído por el efluente y por biomasa (P_{extr}), el P sedimentado (P_{sed}), la CIP y la CEP más el P

depositado por lluvia. A continuación se describe cómo se obtienen los datos para la realización de este BM.

$$\Delta P = CEP + CIP - P_{extr} - P_{sed}$$
 Ec. 10

Donde:

Para determinar ΔP se multiplicó para cada evento de muestreo la concentración promedio de P por el volumen de agua en la presa y se determinó la diferencia de un periodo a otro. El cálculo de P_{extr} consideró el volumen promedio de agua extraída de la presa y la concentración promedio de P en cada evento de muestreo, así como el P extraído por biomasa, considerando la masa promedio extraída de 1 909 ± 382 t por año de lirio acuático en base seca (Patricia Flores, Conagua 2012, comunicación personal) y su contenido de 0.45% en peso seco de P (Olvera-Viascán 1988), además, la producción promedio de 20 t en peso seco por año de pesca (Patricia Flores, Conagua 2012, comunicación personal), con un contenido de P de 1.5% por kg de pescado (Sterner y George 2000). Para determinar la extracción de biomasa por periodo de muestreo, se dividió la masa extraída por 365 y se multiplicó por los días que corresponden a cada evento de muestreo.

Se determinó la CEP por periodo de muestreo, utilizando un inventario de emisiones de P provenientes de fuentes puntuales y fuentes difusas (Villanueva-Beltrán 2011). El calculó se realizó para cada periodo de muestreo, estimando los volúmenes de agua residual, descargas de los sectores pecuario y trutícola, así como los volúmenes de escurrimiento de la cuenca y considerando las concentraciones de P de acuerdo con el tipo de descarga. Además, a la CEP se sumó la cantidad de 0.4 t/año de P que entra por precipitación atmosférica, la cual

es determinada con la concentración media de 0.017 mg/L de P en agua de lluvia (Sawyer et al. 1994), la precipitación promedio por periodo de muestreo (IMTA 2008) y el área superficial de la presa. El P_{sed} se determinó aplicando la Ec. 11.

$$P_{sed} = TAS \bullet [P]_{sed} \bullet A_1 \bullet 10^{-2}$$
 Ec. 11

Donde

 P_{sed} = P sedimentado (t/año)

TAS = tasa de acumulación de sedimento (g/cm²·año)

[P]_{sed} = contenido de P en sedimento (mg/kg)

 A_1 = área superficial de la presa (km²)

 10^{-2} = factor de conversión (g·mg·km²/kg·cm²·año a t/año)

4.3.1. Tasa de acumulación de sedimento

Para evaluar el fechado isotópico en la presa Valle de Bravo, un núcleo de sedimento de cada uno de los sitios 4, 7 y 21 fue analizado. Los núcleos se dividieron longitudinalmente en secciones de 1 cm y cada sección secada hasta peso constante. Los decaimientos de ²¹⁰Pb y ¹³⁷Cs son utilizados para el fechado de núcleos de sedimento. La actividad de ¹³⁷Cs, ²¹⁰Pb y ²²⁶Ra se determina por los métodos ASTM C 1402-98 y ASTM E 181-98 similar a la metodología descrita por Fuller et al. (1999), van Metre y Fuller (2009) y Corbett et al. (2009). El exceso de la actividad de ²¹⁰Pb se calcula como la diferencia entre las actividades totales de ²¹⁰Pb y ²²⁶Ra. La tasa de acumulación de sedimento se estima a partir de la regresión del logaritmo natural del exceso de ²¹⁰Pb que representa la masa de sedimento acumulado por área para cada capa de sedimento. Esta regresión lineal se conoce como modelo de flujo constante de la velocidad de sedimentación y se basa en la suposición de que el flujo de ²¹⁰Pb en la interface agua-sedimento es constante, hay un mínimo de migración de 210Pb y la velocidad de sedimentación local es constante. La tasa de acumulación de sedimento se convierte a velocidad de sedimentación al dividir por la densidad del sedimento. La cronología de ²¹⁰Pb es comparada con la historia de ¹³⁷Cs en el perfil de sedimento debido a los eventos relacionados al uso de bombas nucleares.

4.4. Análisis de la variación de P en el perfil de sedimento

El contenido de P en el perfil de sedimento se evaluó analizando tres núcleos de sedimento obtenidos en los sitios 4, 7 y 21. Cada núcleo fue cortado en secciones de cinco centímetros de sedimento hasta 25 cm de profundidad y secadas a temperatura ambiente hasta peso constante. Para cada sección se determinaron las fracciones de P en sedimento y el P total, aplicando el método de extracción secuencial Psenner *et al.* (1984). El contenido de P en los diferentes extractos fue determinado por colorimetría (Merck 2013). El desarrollo del método de extracción secuencial consta de cinco pasos, donde se analizan las diferentes fracciones de P (Tabla 4).

Tabla 4. Los cinco pasos en el procedimiento de extracción Psenner *et al.* (1984) y las fracciones correspondientes de P (PT = fósforo total; PRS = fósforo reactivo soluble; PNR = fósforo no reactivo)

Paso	Solvente de extracción	Tiempo, temperatura	Fracción de P	Formas ligadas del P
1	50 ml de agua Milli-Q libre de oxígeno	Agitación 10 min, 25°C	PT	P en gua intersticial
2	50 ml de 0.11M	30 min, baño	PRS	P unido a hidróxidos de Fe y Mn
2	$Na_2S_2O_4$	maría a 40°C	PNR	P soluble por reducción
	Ag		PRS	P unido a óxidos de Al y Fe
3 50 ml de 1M NaOł		25°C	PNR	P orgánico en sustancias húmicas
4		Agitación 16 h,	PRS	P unido a carbonatos/apatita
4		25°C	PNR	P orgánico hidrolizable
5	50 ml de agua Milli-Q y 0.5 g de K ₂ S ₂ O ₈	30 min en autoclave entre 98-137 kPa	РТ	P residual

Con los resultados del contenido de P en el perfil de sedimento se determinó el porcentaje de este nutriente que disminuye con la profundidad y con base en este porcentaje y al P_{sed} se calculó la cantidad de P que se libera. Asimismo, se determinó el contenido de P por fracción y la cantidad de P que se libera por cada fracción.

4.5. Aplicación del modelo matemático que determina la cantidad de adsorbente y la duración del saneamiento

Para determinar la cantidad de adsorbente y la duración del control de P, se aplicó el modelo desarrollado por Hansen y Márquez-Pacheco (2012), el cual es un modelo matemático que determina la duración del control P en agua y sedimento por el uso de adsorbentes insolubles (MOCONPAI). El desarrollo del modelo se encuentra descrito en el Anexo 4.

El modelo se aplicó utilizando parametros medidos en la presa Valle de Bravo (Tabla 5). La dosis optima de adsorbente para control de P es de 100:1 g de adsorbente/g de P, el cual se aplica a la columna de agua por aspersión en la superficie o por inyección en el fondo (Afsar y Groves 2009). Se estimó la cantidad de adsorbente necesario para aplicaciones anuales y multianuales. Para la aplicación anual, la cantidad de adsorbente aplicado es del 100%, mientras que para la aplicación multianual, se aplica 215%; se determinó la duración del saneamiento teniendo en cuenta que el 100% de adsorbente inmoviliza P_{pd} y el exceso de adsorbente 115% (Ads_{exc}) eliminará P_{pd} que se acumula durante los años siguientes.

Tabla 5Parámetros usados para determinar la cantidad de adsorbente de P y la
frecuencia de aplicación en la presa Valle de Bravo

Parámetro	Simbología	Unidades
Espesor de sedimento mezclado por procesos físicos y/o biológicos	x	cm
Capa de sedimento acumulado anualmente	У	cm
P potencialmente disponible	P _{pd}	mg/kg
Densidad de sedimento en el espesor "x"	ρ	g/cm ³
Área de la carga interna	А	ha
Dosis de adsorbente por unidad de P	dAds	kg/kg
Concentración inicial de P total en agua	[<i>P</i>]	mg/L
Intervalo de P para estado mesotrófico del agua	0.015 <em<0.025< td=""><td>mg/L</td></em<0.025<>	mg/L
Volumen de agua	V	Vm ³
Carga externa de P	CEP	t/año
P extraído	P _{extr}	t/año
P sedimentado	P _{sed}	t/año
Carga interna de P	CIP	t/año

5. Resultados y discusión

En este apartado se presentan y discuten los resultados del muestreo, de la evaluación experimental de la liberación de P y extrapolación a las condiciones medidas en campo, del BMP en la presa, del análisis de las variaciones de P en el perfil de sedimento y de la aplicación de un modelo matemático para regular la concentración de P en la presa.

5.1. Parámetros medidos en campo

La Figura 5 muestra la variabilidad temporal de los perfiles de temperatura en función de la profundidad de la columna de agua, en el sitio 7. Este sitio es el más profundo de la presa, con una profundidad aproximada de 35m. La temperatura fluctúa entre 17 y 24°C, registrándose la menor temperatura durante el periodo de mezcla (octubre-febrero), mientras que las más elevada se presenta de mayo a agosto. De acuerdo a los datos de temperatura la presa presenta estratificación térmica con diferencias en la temperatura del agua entre superficie y el fondo mayores a 5°C entre los meses de mayo-junio.



Figura 5. Perfil de temperatura en función de la profundidad de la columna de agua. Sitio 7, profundidad ~35m

Durante el periodo de muestreo de este estudio (Feb, 2010-Oct, 2011), se registró un aumento gradual de temperatura en el agua de fondo a medida que avanzaba la estratificación, (Febrero-Noviembre). Durante 2010 se registró una temperatura de 16.95 °C (Febrero) y alcanzó 19.7 °C (Noviembre), mientras que durante 2011, para los mismos meses la temperatura fue de 17.23°C y 20.7 °C respectivamente. Lo anterior correspondió a un aumento de aproximadamente 2.75 °C en 2010 y 3.37 °C en 2011 (Figura 6).



Figura 6. Variación de temperatura del agua de fondo de la presa. Sitio 7, profundidad ~35m

Los resultados de Eh en sedimento superficial (0-15 cm) se presentan en las Figura 7, Figura 8 yFigura 9. Se observa que el Eh en sedimento de área profunda es negativo durante todo el año (Figura 7), alcanzando valores por debajo de -150 mV durante la época de estratificación de la columna de agua, la cual coincide con la época de Iluvia (Junio-Septiembre). En cambio, para sedimento de áreas de profundidad intermedia y somera el Eh aumenta, alcanzando valores promedios positivos durante la época de estiaje (Noviembre-Marzo) (Figura 8 y Figura 9).



Figura 7. Valores promedio de Eh en sedimento de los sitios (n=13) de profundidad profunda (d>13m). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua de la presa



Figura 8. Valores promedio de Eh en sedimento de los sitios (n=5) de profundidad intermedia (d=3.5-13m). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua de la presa



Figura 9. Valores promedio de Eh en sedimento de los sitios (n=5) de profundidad somera (d<3.5m). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua de la presa

De acuerdo a los resultados observados de Eh en el 2010 y 2011 las variaciones de este parámetro en sedimento presentan comportamientos similares.

Las variaciones en los valores de Eh medidos en el sedimento durante 2010 y 2011 en el área profunda presentan comportamientos similares registrándose los valores más negativos en los meses de julio (2010) y septiembre (2011). Sin embargo, se observa que existe un desfasamiento de aproximadamente dos meses para alcanzar el Eh más bajo. Este desfasamiento en el tiempo se puede relacionar con las diferencias de temperatura en el hipolimnio entre el 2010 y 2011, donde se observa un gradiente mayor cuando el volumen de agua en la presa se ve disminuida (Figura **10**).

Durante el periodo de estratificación las concentraciones de P-PO₄ en el agua de fondo se incrementaron (Figura 11) principalmente en los meses de julio aseptiembre. Este incremento se puede relacionar con una movilización de P del sedimento.



Figura 10. Variación de la temperatura promedio en el agua de fondo y volumen del agua en la presa durante el periodo de estudio (Febrero 2010 a Octubre 2011). Se consideran todos los sitios de muestreo excepto los cercanos a los tributarios (n=18). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua en la presa

Las concentraciones de P medidas en toda la columna de agua se compararon con los límites de este nutriente establecidos por CEPIS (Salas y Martino 2001) para cuerpos de agua cálidos tropicales, lo que permite catalogar a esta presa como mesotrófica y eutrófica durante todo el año.

Las concentraciones (de 23 sitios de muestreo) de Chla en la superficie del agua (0.5m) se presentan en la Figura 12. Se observa que en el periodo de mayo a julio, cuando el agua de la presa se encuentra estratificada se presentan las mayores concentraciones de Chla, alcanzando concentraciones por arriba de 150 mg/m³ cerca de la cortina. Mientras que, en el periodo de mezcla (octubre - abril) la presencia de Chla es menor a 30 mg/m³. Comparando la concentración de Chla con lo establecido por CEPIS, la presa Valle de Bravo se clasifica como un cuerpo de agua eutrófico durante mayo a septiembre.



Figura 11. Perfil de concentración de P-PO₄ en la columna de agua. Sitio 7, profundidad ~35m



Figura 12. Concentración de Chla en la superficie del agua (0.5m). Periodo: abril a octubre del 2011

5.1.1. Caracterización del sedimento

En la Tabla 6 se muestras resultados de caracterización de sedimento por área de profundidad en la presa Valle de Bravo (Figura 13). Los valores de pH en el sedimento de la presa Valle de Bravo se encuentran en el rango de 6.8 a 9.4, con valores entre ligeramente alcalinos y neutros. Los sedimentos obtenidos en los sitios someros (d<3.5m) presentan pHs alcalinos (alrededor de 9), mientras que los obtenidos en los sitios de muestreo más profundas (d>3.5m), presentan pHs cercanos a 7. La textura del sedimento es principalmente limosa y arcillosa, con tendencia de aumentar el contenido de arcillas y disminuir el contenido de arenas con la profundidad en la presa. El contenido de MO varía entre 13 y 16%, determinándose los más altos en los sedimentos de los sitios más someras.

Tabla 6	Caracterización de sedimento. Los resultados se presentan como promedio ±
	desviación estándar por área de profundidad en la presa; n = número de sitios
	de muestreo

Profundidad (d) (m)	Somera (d<3.5m)	Intermedia (d=3.5–13m)	Profunda (d>13m)
Área (km ²)	1.3	8.5	7
n	7	10	6
MO (%)	16 ± 6	13 ± 2	13 ± 1
рН	9.0 ± 0.4	7.6 ± 1.1	6.8 ± 0.1
Al (mg/kg)	52 145 ± 17 313	41 009 ± 9 438	34 886 ± 6 119
Fe (mg/kg)	41 800 ± 2 486	37 491 ± 1 886	36 437 ± 1 456
Mn (mg/kg)	600 ± 286	412 ± 95	503 ± 95
P total (mg/kg)	597 ± 64	1 071 ± 83	1 140 ± 111
Arena (%)	15 ± 9	1 ± 0	0 ± 0
Limo (%)	67 ± 7	66 ± 3	68 ± 8
Arcilla (%)	16 ± 4	32 ± 7	32 ± 2

Los resultados de Al, Fe y Mn en sedimento muestran que la mayor concentración de estos minerales se encuentra en profundidad somera de la presa, principalmente en las desembocaduras de los afluentes. Mientras que la concentración promedio de P total en sedimento se encuentra en un rango de 597



a 1 140 mg/kg, con una tendencia a incrementar a mayores profundidades en la presa.

Figura 13. Áreas de profundidad y ubicación de sitios de muestreo en la presa Valle de Bravo. Número de sitios de muestreo, n igual a 7 para zonas someras (d<3.5m), 10 para zonas intermedias (d=3.5–13m) y 6 para zonas profundas (d>13m)

5.1.2. Correlación de parámetros

El análisis de correlación entre los parámetros medidos en agua y sedimento se presentan en la Tabla 7, donde los valores en negritas indican los parámetros para los cuales existe un grado de relación significativo (nivel de significancia p<0.05%). De las relaciones que son estadísticamente significativas podemos resaltar la correlación negativa de Eh y pH con las concentraciones de P-PO₄ (Figura 14 y Figura 15), P total, NH₄ y NO₃, indicando que a menor Eh mayor concentración de estos nutrientes en agua, por lo que a condiciones reducidas se

favorece la liberación de éstos nutrientes. La Chla presenta una correlación negativa con la concentración de $P-PO_4$ en el agua superficial (Figura 16) que sugiere la asimilación de $P-PO_4$ durante el crecimiento de algas, asimismo, la Chla presenta una correlación positiva con la temperatura y el OD, lo que indica que el aumento de temperatura favorece el crecimiento de algas y por lo tanto una generación de oxígeno.

Tabla 7 Correlación de los parámetros medidos en agua y en sedimento, en los 23 sitios durante todo el periodo de muestreo. Análisis estadístico de correlación de Spearman. Valores en negrita indican qué parámetros tienen un nivel de significancia p<0.05%

Variables	Volumen (Mm³)	Temperatura (°C)	OD (mg/L)	NH₄ (mg/L)	NO₃ (mg/L)	P-PO₄ (mg/L)	P total (mg/L)	рН	Eh _{agua} (mV)	Eh _{sed} (mV)	Chla (µg/L)
Volumen (Mm ³)	1	-0.229	-0.174	-0.024	0.386	-0.285	-0.235	-0.044	-0.008	0.059	-0.549
Temperatura (°C)	-0.229	1	0.468	0.472	-0.155	0.084	-0.023	0.606	-0.168	-0.076	0.645
OD (mg/L)	-0.174	0.468	1	0.057	-0.122	-0.075	-0.307	0.508	0.329	0.093	0.688
NH₄ (mg/L)	-0.024	0.472	0.057	1	0.035	0.366	0.093	-0.118	-0.392	-0.150	0.324
NO₃ (mg/L)	0.386	-0.155	-0.122	0.035	1	-0.269	-0.032	-0.233	-0.319	-0.217	0.121
P-PO₄ (mg/L)	-0.285	0.084	-0.075	0.366	-0.269	1	0.317	-0.398	-0.190	-0.342	-0.637
P total (mg/L)	-0.235	-0.023	-0.307	0.093	-0.032	0.317	1	-0.232	-0.268	-0.306	-0.160
рН	-0.044	0.606	0.508	-0.118	-0.233	-0.398	-0.232	1	0.247	0.349	0.783
Eh _{agua} (mV)	-0.008	-0.168	0.329	-0.392	-0.319	-0.190	-0.268	0.247	1	0.789	-0.674
Eh _{sed} (mV)	0.059	-0.076	0.093	-0.150	-0.217	-0.342	-0.306	0.349	0.789	1	0
Chla (µg/L)	-0.549	0.645	0.688	0.324	0.121	-0.637	-0.160	0.783	-0.674		1



Figura 14. Relación entre concentración promedio de P-PO₄ en agua de fondo y Eh promedio en sedimento de zonas intermedia y profunda



Figura 15. Relación entre concentración promedio de P-PO₄ en agua de fondo pH en sedimento de zonas intermedia y profunda

El volumen de agua de la presa se correlaciona negativamente con las concentraciones de P tanto en la forma de fosfatos como el P total, indicando que la concentración de éstos disminuye por el efecto de dilución al incrementar el volumen de agua en la presa. El OD y temperatura del agua presentan esta correlación negativa con el volumen, mientras que N como nitratos presenta una correlación positiva.



Figura 16. Relación entre concentración promedio de P-PO₄ en agua de superficie en todas los sitios de muestreo

5.1.3. Carga externa de P que recibe la presa Valle de Bravo

Para determinar el porqué de las diferencias entre los resultados de CEP reportados por diferentes autores para la presa Valle de Bravo, se compararon las concentraciones reportadas de P y se evaluaron las variaciones históricas en fuentes de este nutriente. En la Tabla 8 se observa que las concentraciones promedio reportadas por Ramírez-Zierold *et al.* (2010) son aproximadamente 50% más altas con respecto a las concentraciones reportadas por otros autores. Por ello, se considera que la CEP reportada por Ramírez-Zierold *et al.* (2010) puede

estar sobre estimada, por lo que el análisis del balance de masa de P no considera la CEP reportada por estos autores.

Autores	# de datos	# de sitios de muestreo	Periodo reportado	Concentración promedio de P (mg/L)
		ŀ	Río Amanalco	
1	NR	NR	Febrero-noviembre 1987	0.29 5± NR
2	NR	NR	Marzo 1992-febrero1993	0.20 ± NR
3	NR	NR	Enero-agosto 2002-2005	0.57 ± NR
4	8	NR	Julio 2009-octubre 2011	0.26 ±0.13
5	19	NR	Junio-octubre 2002-2009	0.19 ±0.18
4	3	NR	Junio-octubre 2010-2011	0.24 ±0.16
		Pres	a Valle de Bravo	
2	120	5	Marzo 1992-febrero 1993	0.06 ± 0.02
3	4 958	17	Enero 2002-agosto 2005	0.089 ± 0.001
4	858	23	Julio 2009-octubre 2011	0.06 ± 0.04
5	141	5	Junio-octubre 2002- 2009	0.07 ± 0.09

Tabla 8Concentración promedio de P en muestras de agua del río Amanalco y de la
presa Valle de Bravo

1.- Olvera-Viascán (1992); 2-. Olvera-Viascán *et al.* (1993); 3.- Ramírez-Zierold *et al.* (2010); 4.- En este trabajo; 5.- Acuagranjas-Conagua (2009). NR No se reporta

En este trabajo se calculó CEP utilizando la base de datos de Villanueva-Beltrán (2011) y los datos del inventario de fuentes para el año de 1987, extraídos de Secretaría de Pesca (1988), SIAP-SAGARPA (2013), INEGI (2013a), INEGI (2013b) y CONAPO (2013). Los resultados mostraron que los volares de CEP incrementaron desde 1987 al 2010 (Tabla 9) debido al aumento de aproximadamente 100% de la población en toda la cuenca. En el periodo incrementó también el área de suelo agrícola y de uso urbano, mientras que disminuyó el área de bosque. De acuerdo al resultado de este análisis de CEP, se decidió utilizar la CEP reportado por Villanueva-Beltrán (2011).

Tabla 9	Carga externa de P (CEP) calculada en base a los inventarios de fuentes para
	1987 y 2010

	1987	7 ¹	201	0 ²
Inventario de fuentes de P	Cantidad	Aporte de P (t/año)	Cantidad	Aporte de P (t/año)
Fuentes difusas				
Producción de trucha	316 (t/año)	6.6	485 (t/año) ^a	10.2
Ganado porcino	219 (t/año) ^b	9.4	267(t/año) ^b	12.7
Usos de suelo				
Agricultura	107.0 (km²) ^c	11.6	115.6 (km²) ^c	13.7
Bosque	348.1 (km²) ^c	3.9	332.6 (km²) ^c	5.4
Cuerpo de agua	18.4 (km²) ^c	0	18.3 (km²) ^c	0
Pastizal	48.3 (km²) ^c	1.6	47.8 (km ²) ^c	1.7
Zona urbana	2.8 (km ²) ^c	0.2	10.3 (km²) ^c	0.9
Total usos de suelo	524.6 (km²)	17.3	524.6 (km²)	21.7
Fuentes puntuales				
Población	41 082 (hab) ^{d,e}	14.8	81 832 (hab) ^{d,e}	21.0
Total		48.1		65.6

¹ Estimado en este trabajo utilizando la base de datos de Villanueva-Beltrán (2011); ² Villanueva-Beltrán (2011); ^a Secretaría de Pesca (1988); ^b SIAP-SAGARPA (2013); ^c INEGI (2013a); ^d INEGI (2013b); ^e CONAPO (2013)

5.2. Experimento en laboratorio y extrapolación a las condiciones medidas en campo

A continuación se discuten los resultados de las pruebas experimentales de liberación de P y la estimación de CIP en función de las variaciones de Eh.

5.2.1. Liberación de P desde el sedimento a la columna de agua en función de Eh

Los resultados experimentales indican, que la liberación de Fe, Mn y P en sedimento suspendido es fuertemente regida por la disminución de Eh. En la Figura 17, Figura 18 y Figura 19 se observa, que las concentraciones medidas de Fe, Mn y P en la solución fueron inversamente proporcionales a Eh. Las condiciones reducidas en sedimento dan lugar a la reducción de FeOOH y MnO₂ como se describe en las ecuaciones ec. 12 y 13 y la consecuente liberación de P adsorbido a estos minerales (ec. 14 y 15).

$$FeOOH + 3H^+ + e^- \rightarrow Fe^{2+} + 2H_2O \qquad Ec. 12$$

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{+2} + 2H_2O$$
 Ec. 13

$$Fe(OH)_{3}-PO_{4} + 3H \rightarrow Fe^{2+} + PO_{4}^{3-} + 3H_{2}O$$
 Ec. 14

$$MnO_2 - PO_4 + 4H \rightarrow Mn^{2+} + PO_4^{3-} + 2H_2O$$
 Ec. 15

Se observó que a partir de valores de Eh por debajo de 50 mV se presenta la liberación de P y de Mn en el sedimento, mientras que el Fe se libera a valores de Eh por debajo de 200 mV (Figura 17, Figura 18 y Figura 19). Los sedimentos de profundidad intermedia y profunda, liberan más P, Fe y Mn que los de profundidad somera.

La producción de CO_2 por mineralización de MO en sedimento es mayor en profundidad somera (Figura 20), coincidiendo con el mayor contenido de MO (Tabla 6). El CO₂ producido aumenta conforme se incrementa el Eh hasta 50 mV, debido a la mayor mineralización de MO y consecuente transformación a CO_2 .

La semejanza de las curvas de P, Fe y Mn y la diferencia con las de CO₂ sugieren que la liberación de P en el corto plazo se debe en mayor grado a la disolución reductiva de óxidos de Fe y Mn que a la degradación de la MO. Sin embargo, considerando mayores tiempos de equilibrio, es posible que esta situación cambie.



Figura 17. Liberación de P en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad (d) somera (s<3.5m, n=7), intermedia (i=3.5-13m, n=10) y profunda (p>13m, n=6). [Sed]=125 g/L, T=24.9±0.8°C, pH=4-7, t_{equil}=2d en cada valor de Eh



Figura 18. Liberación de Fe en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad (d) somera (d< 3.5m, n=7), intermedia (d=3.5-13m, n=10) y profunda (d>13m, n=6). [Sed]=125 g/L, T=24.9±0.8°C, pH=4-7, t_{equil}=2d en cada valor de Eh



Figura 19. Liberación de Mn en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad (d) somera (s<3.5m, n=7), intermedia (i=3.5-13m, n=10) y profunda (p>13m, n=6). [Sed]=125 g/L, T=24.9±0.8°C, pH=4-7, t_{equil}=2d en cada valor de Eh



Figura 20. Generación de CO₂ por mineralización de MO. Sedimento combinado de profundidad (d) somera (d< 3.5m, n=7) y profunda (d>13m, n=6). [Sed]=125 g/L, T=24.9±0.8°C, pH=4-7, t_{equil}=2d en cada valor de Eh

Cuando el Eh se incrementó de -200 a 400 mV, el pH en sedimento disminuyó aproximadamente de 7.0 a 3.8. (Figura 21). La pendiente Eh/pH fue de -0.005 mV por unidad de pH, siendo mayor que la pendiente teórica de -59 mV por unidad de pH cuando el potencial es controlado por los sistemas de hidrógeno u oxígeno. El Eh medido en el sistema agua-sedimento es una combinación de todos las pares redox presentes; sin embargo, en este estudio la pendiente Eh/pH es controlada principalmente por el Fe (De Laune y Smith 1985).



Figura 21. Valores promedio de pH determinado en los experimentos de liberación de P en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad somera (d<3.5m, n=7), intermedia (d=3.5-13m, n=10) y profunda (d>13m, n=6). [Sed]=125 g/L, T=24.9±0.8°C, t_{equil}=2d en cada valor de Eh.

5.2.2. Espesor de sedimento donde se lleva cabo la liberación de P

La Figura 22 muestra la relación entre masa de P liberado y la porosidad del sedimento. Se observa que la porosidad de los sedimentos varía con la profundidad de la presa, los sedimentos con mayor porosidad corresponden al sitio más profundo (sitio 7). En este sitio la porosidad disminuye originando que la

liberación de P ocurra en un espesor de 5 a 15 cm de sedimento. En cambio en los sitios con profundidad somera e intermedia la porosidad de sedimento a partir de 10 cm de espesor no presenta cambios considerables, presentándose liberación de P en al menos 25 cm de profundidad.





5.2.3. Extrapolación de liberación de P a las condiciones de campo

Los resultados obtenidos del experimento de liberación de P en función de Eh, utilizando muestras combinadas de diferentes sitios (n) para representar profundidad somera (d<3.5m), intermedia (3.5<d<13m) y profunda (d>13m) se presentan en el Anexo 1.1. Al graficar estos resultados de liberación de P (Figura 23) se obtuvieron las Ecs. 16 y 17 las cuales representan líneas de tendencia que se ajustaron a los datos de liberación de P por unidad de área del fondo de la

presa y permiten determinar el flujo de P en función del Eh medido en campo. Aplicando estas ecuaciones por cada valor de Eh medido en la presa durante todos los eventos de muestreo con su respectiva área de influencia (Tabla 10, Figura 24, Anexo 2.) se calculó el flujo de P en la presa Valle de Bravo.



Figura 23. Modelamiento de los datos experimentales de liberación de P en función de Eh, para obtener las ecuaciones que permiten determinar el flujo de P en función del Eh medido en campo

$$FP = \frac{\sum_{i=1}^{n} (0.2425 \ Eh_i + 9.1015) A_i}{A \cdot t}$$
Ec. 16
$$\sum_{i=1}^{n} (0.0013 \ Eh_i + 5.555) A_i$$

$$FP = \frac{i=1}{A \cdot t}$$
 Ec. 17

Donde:

 $FP = flujo de P (mg/m^2 \cdot d)$

 Eh_i = potencial redox medido en sedimento (mV)

 A_i = área de influencia para cada Eh medido (m²)

A = área total de la presa (m^2)

t = días entre un muestreo y otro (d)

Tabla 10.	Áreas con dife	erentes valores	de Eh durar	nte los even	itos de	muestreo	(km²). L	as áreas	fueron	calculadas	con	un
interv	valo de 10 mV y	son presentada	as aquí en in	tervalos de	50 mV							

Año	2010										2011				
Fecha de muestreo	Mar 23	Abr 27	Jun 03	Jul 22	Ago 25	Sep 30	Nov 10	Dic 14	Ene 25	Mar 02	Abr 06	May 17	Jul 06	Ago 25	Oct 10
Rango de Eh (mV)															
-300250	0.00	0.00	0.00	0.00	2.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
-250200	1.53	0.00	0.00	8.26	8.14	0.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.99	10.28	5.14	0.00
-200150	1.96	0.00	0.00	4.85	3.11	6.99	0.03	0.00	0.00	0.49	0.84	11.89	4.17	7.69	0.76
-150100	2.50	0.00	0.68	2.21	1.71	4.52	9.48	1.22	1.59	6.49	10.57	2.07	1.85	1.95	11.19
-10050	6.61	0.00	3.89	1.13	1.13	2.33	5.63	9.28	5.44	6.35	2.79	1.10	0.57	1.06	3.44
-50 - 0	4.38	2.43	11.31	0.42	0.39	1.01	1.42	4.13	6.80	2.34	1.21	0.45	0.03	0.68	1.20
0 - 50	0.07	9.48	0.54	0.00	0.08	1.05	0.35	1.12	2.75	0.85	0.81	0.19	0.00	0.36	0.21
50 - 100	0.00	4.74	0.17	0.00	0.05	0.19	0.01	0.65	0.24	0.39	0.48	0.11	0.00	0.00	0.06
100 - 150	0.00	0.18	0.07	0.00	0.00	0.13	0.00	0.37	0.00	0.08	0.28	0.07	0.00	0.00	0.00
150 - 200	0.00	0.09	0.02	0.00	0.00	0.08	0.00	0.13	0.00	0.00	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00
200 - 250	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
250 - 300	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Área total	17.04	16.91	16.69	16.87	16.91	17.02	16.93	17.04	16.82	17.00	17.03	16.91	16.91	16.88	16.86



Figura 24. Ejemplo de la distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 25 de agosto, 2011. El área de influencia para Eh por cada sitio de muestreo se estimó utilizando el *software* Surfer v.8

El flujo de P en la presa Valle de Bravo se muestra en la Figura 25. Se observa que para el periodo de estudio el flujo oscila entre -7.5 y 7.8 mg/m²·d, presentándose mayor flujo positivo hacia la columna de agua en los meses de mayo a agosto, coincidiendo con la época de estratificación de la columna de agua. Mientras que, en los meses de mezcla del agua en la presa (octubre-febrero) el flujo es negativo. Analizando estos flujos de P para periodos anuales, se determinó una CIP-Eh de 24.2 ± 2.5 t/año. De acuerdo a estudios reportados en literatura se ha encontrado que el flujo de P en cuerpos de agua con condiciones reducidas es positivo, mientras que, a condiciones aerobias este flujo es negativo o cercano a cero (Miao *et al.* 2006b; Haggard *et al.* 2005; Holmes 2004; Malecki *et al.* 2004). Atribuyendo la CIP a la reducción de Fe y Mn en el sedimento debido a las condiciones redox en la interface agua (Mortimer 1971).


Figura 25. Flujo de P (FP) estimado en función de las variaciones de Eh en sedimento (FP-Eh). Determinadas durante el periodo (Abril 2010 - Octubre 2011). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua

5.3. CIP a partir de balance de masa de P

Los resultados del BM de P (Anexo 3) muestran que el flujo de P en sedimento oscila entre -12.1 a 11.2 mg/m²·d. Al igual que el flujo estimado en función de Eh, éste es positivo en los meses de mayo-agosto, coincidiendo con la época de estratificación de la columna de agua. Mientras que, en los meses de mezcla del agua en la presa (octubre-febrero) el flujo es negativo. Analizando el BM de P por periodos anuales resultó en una CIP-BM de 26.4 ± 4.9 t/año (Figura 26), la cual es cercana al resultado obtenido en función de Eh (Tabla 11). Sin embargo, al comparar los flujos de P por periodo de muestreo (Figura 27) se observa mayor flujo de P estimado con MB que con Eh cuando el agua de la presa esta estratificada (de marzo a septiembre) y menor flujo con MB que con Eh durante periodos de mezcla del agua (de octubre a febrero).



Figura 26. Carga interna de P estimada por balance de masa (CIP-BM). Los datos se presentan en la Tabla 17 del anexo 3

Para explicar estas diferencias, se analizaron las formas químicas de Fe en el diagrama Pourbaix para Eh y pH medidos en el experimento de liberación de P y en campo (Figura 28). Se observa que para Eh arriba de 300 mV el pH experimental disminuye hasta alrededor de 4, mientras que en las mediciones de campo pH se mantiene alrededor de 8. Bajo estas condiciones de Eh=300 mV y pH=8, Fe forma Fe(OH)₃, que adsorbe P del agua. Estas diferencias explican el menor flujo de P por BM que por Eh debido a los valores más bajos de pH en el experimento cuyos resultados se aplican para determinar CIP-Eh. Asimismo, cuando Eh es menor a -200 mV, el pH medido en campo es ligeramente más alcalino (pH~8) que el pH medido en el laboratorio (pH~7). La disminución de pH en el experimento de laboratorio se debe a la reacción de oxidación de hierro, que produce protones que se quedan en la solución:

$$Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow FeOOH + 3H^+ + e^-$$
 Ec. 18

Evento de muestreo	Fecha de muestreo	FP-Eh (mg/m ^{2.} d)	FP-MB (mg/m ^{2.} d)
3	Abr 27, 2010	3.1	9.0
4	Jun 03, 2010	3.7	5.9
5	Jul 22, 2010	5.2	10.5
6	Ago 25, 2010	1.9	-7.2
7	Sep 30, 2010	-7.5	-12.1
8	Nov 11, 2010	-3.1	1.3
9	Dic 14, 2010	-3.2	1.2
10	Ene 25, 2011	-0.3	2.6
11	Mar 02, 2011	2.9	2.7
12	Abr 06, 2011	1.5	-8.7
13	May 17, 2011	7.8	11.2
14	Jul 06, 2011	5.8	-1.9
15	Ago 25, 2011	-1.2	-10.3
16	Oct 26, 2011	-3.7	0.5
Periodo anual			
3-12	Abr 27, 2010 – Abr 06, 2011	3.3	4.7
4-13	Jun 03, 2010 – May 17, 2011	3.8	5.0
5-14	Jul 22, 2010 - Jul 06, 2011	3.9	4.9
6-15	Ago 08, 2010 - Ago 25, 2011	4.0	3.8
7-16 Sep 30, 2010 - Oct 26, 2011		4.5	3.2
Flujo promedio dia	3.9 ± 0.4	4.3 ± 0.8	
CIP promedio anua	24.2 ± 2.5	26.4 ± 4.9	

Tabla 11	Flujo de P (FP) por evento de muestreo
----------	--

Debido a la limitada capacidad buffer en el experimento por la falta de entrada de materia orgánica y minerales, los protones formados acidifican el sistema. Cuando se presentan las condiciones de Eh=-200 mV y pH=8 en campo, el Fe se disuelve como Fe^{2+,} liberando el P adsorbido. Esto puede explicar por qué el flujo de P por MB es mayor que el flujo de P por Eh, ya que la liberación de P tiene lugar al convertirse los compuestos de Fe a sulfuro de hierro a través de la reducción bacteriana del sulfato durante la estratificación térmica del agua y consecuente anoxia (Roden y Edmonds 1997).



Figura 27. Flujo de P (FP) estimado por variaciones de Eh en sedimento (FP-Eh) y por balance de masa (FP-BM). (Periodo: abril de 2010 a octubre de 2011). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua



Figura 28. Diagrama Pourbaix del sistema Fe-H₂O-S ; pFe = 6 y pS = 3. Las reacciones y constantes de equilibrio son obtenidas de Kehew (2001), citado en Hansen et al. (2013)

Asimismo, estudios anteriores han reportado que en condiciones alcalinas aumenta la liberación de P por el intercambio entre el P-PO₄, que se encuentra ligado a óxidos de Fe y de Al con iones de OH⁻(Wu *et al.* 2014; Solim y Wanganeo 2009).

5.4. CIP obtenida con el análisis de la variación de las concentraciones de este nutriente en el perfil de sedimento

Se calculó la disminución de P total en los perfiles de sedimento en porcentaje de la concentración determinada en la primera sección, que es la más reciente. Los resultados de concentración de P total en sedimento muestran una disminución de aproximadamente 30% en la primera sección (0-5 cm), tanto para los sedimentos en la profundidad intermedia como en los sedimentos del área profunda de la presa (Figura 29).



Figura 29. Variación de P total en el perfil de sedimento de la presa. Los sedimentos corresponden a núcleos colectados en el sitio 4 (somera: d<3.5m), sitio 7 (profunda: d>13m) y sitio 21 (intermedia: d=3.5-13m. Los números en el eje x indican espesor de la sección (en centímetros)

La concentración de P disminuye en un 35% en los 20 cm más superficiales del sedimento. El núcleo de sedimento del sitio más somero de la presa muestra un patrón diferente en la concentración de P total, probablemente debido a una mayor influencia de la CEP en este sitio. Dado que la profundidad somera de la presa tiene un área relativamente pequeña (Tabla 6) y la liberación de P es menor (Figura 17), se considera que el P liberado del sedimento de profundidad intermedia y profunda tiene la mayor contribución sobre la CIP en la presa.

De acuerdo al porcentaje de diminución de P en el espesor de 0-5 cm de sedimento y a la sedimentación de 67.3 t/año se estima una CIP-NS de 23.5 \pm 1.4 t/año con un flujo promedio de 3.8 \pm 0.1 mg/m²·d.



Figura 30. Variación del contenido de P por fracción en el perfil de sedimento. Promedio de núcleos de sedimento colectados en el sitio 7 (profunda: d>13m) y sitio 21 (intermedia: d=3.5-13m)

En el Anexo 5 se presentan los resultados de especiación de P en el perfil de sedimento. La disminución de P en función de la profundidad del perfil de sedimento (Figura 30), confirma que el P unido a óxidos de Al/Fe es la fracción

que liberan P a la columna de agua (Figura 31), causando la CIP. Esta liberación de P se puede explicarse por las condiciones reducidas en sedimento que podrían causar la liberación de P unidos a óxidos de Fe en sedimento. Además, esta disminución en el contenido de P unido a Al/Fe con la profundidad podría explicarse por la disminución de pH con la profundidad, lo que mejora la desorción de P (Gonsiorczyk *et al.* 1998).



Figura 31. P liberado por fracción en el perfil de sedimento. Promedio de núcleos de sedimento colectados en el sitio 7 (profunda: d>13m) y sitio 21 (intermedia: d=3.5-13m)

Las especies de P unidas a óxidos de Al/Fe, hidróxidos de Fe/Mn y P orgánico representa el P débilmente adsorbido en el sedimento y son las especies que liberan P en forma biodisponible al agua como ortofosfato (Zhou *et al.* 2001), siendo directamente asimilable por algas y, por tanto, contribuye fuertemente a la eutrofización (Yalcin *et al.* 2012).

5.5. Validación de los resultados de CIP en la presa Valle de Bravo

Los resultados de CIP-Eh, CIP-BM y CIP-NS son comparados entre sí (Figura 32). Se observa que la CIP-Eh y la CIP-NS se encuentran dentro de la desviación estándar de la CIP-BM, validando el resultado de CIP-Eh. Se concluye que la CIP anual en el embalse, puede ser evaluada en función de las variaciones de Eh en sedimento.



Figura 32. Promedio de carga interna de P determinada por balance de masa (CIP-BM=26.4 ± 4.9), Eh (CIP-Eh=24.2 ± 2.5) y por disminución de P en núcleos de sedimento (CIP-NS=23.5 ± 1.4)

5.6. Aplicación de modelo matemático para evaluar la cantidad de adsorbente y la duración del control de P en la presa Valle de Bravo

Los valores de los parámetros utilizados en el modelo matemático para determinar la duración del control de P en la presa Valle de Bravo se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12Valores de parámetros usados para determinar la cantidad de adsorbente de Py la frecuencia de aplicación en la presa Valle de Bravo

Parámetro	Simbología	Unidades	Cantidad
Espesor de sedimento mezclado por procesos físicos y/o biológicos	X	cm	5.5
Capa de sedimento acumulado anualmente	У	cm	1.1
P potencialmente disponible	P _{pd}	mg/kg	d(i)=348 d(p)=385
Densidad de sedimento en el espesor "x"	ρ	g/cm ³	d(i)=0.14 d(p)=0.11
Área de la carga interna	А	ha	d(i)=850 d(p)=700
Dosis de adsorbente por unidad de P	dAds	kg/kg	100
Concentración inicial de P total en agua	[<i>P</i>]	mg/L	0.083
Concentración de P en el agua en estado mesotrófico	0.015 <em<0.025< td=""><td>mg/L</td><td>0.015<em<0.025< td=""></em<0.025<></td></em<0.025<>	mg/L	0.015 <em<0.025< td=""></em<0.025<>
Volumen de agua	V	Vm ³	344.9
Carga externa de P	CE	t/año	65.5 ¹
P extraído	P _{extr}	t/año	19.1
P sedimentado	P _{sed}	t/año	67.3
Carga interna de P	CI	t/año	24.2

d(i) = profundidad intermedia; d(p) = área profunda; ¹Villanueva Beltrán (2011)

La distribución del adsorbente de P en *x*, *y* y Ads_{capa} son presentados en la Tabla **13**. Sin sombreado se presenta Ads_{capa} para cada año después de la aplicación y con sombreado claro, los valores de Ads_{exc} que son las sumas de Ads_{capa} . Con sombreado obscuro, se presentan los porcentajes de adsorbente, que quedan sepultados debajo de la zona de mezcla (capa "*x*"), de donde aún se genera CIP por difusión debido a procesos cinéticos lentos en el espesor de 20 cm de sedimento.

Se observa que *Ads_{capa}* sigue siendo positivo hasta cinco años después de la aplicación del adsorbente en la superficie del sedimento, por lo que de acuerdo a

la Ec. 12, el control de P en sedimento tiene una duración de cinco años y debe aplicarse nuevamente el adsorbente al 60. año, ya que continua el aporte de P al sedimento por CEP. La CIP desde la capa *x* representa 60% de CI total de P y el 40% restante se libera en aproximadamente hasta una profundidad de 20 cm de sedimento. Dado que la cantidad total de adsorbente enterrado debajo de *x*, es de 65%, esta cantidad puede inmovizar el 40% de CIP que se libera por debajo de x, pero el adsorbente restante sería enterrado debido a la sedimentación y de ninguna utilidad para el control de P en el sedimento. Por lo tanto, para el control de la CIP se recomiendan aplicaciones anuales del adsorbente.

Tabla 13. Distribución de adsorbente en las capas de sedimento. Adsorbente aplicado: 100% para P_{pd} y 115% para P_{pd} que se acumula en los siguientes años, *x*=5.5 cm

V	Distribución de adsorbente en cada capa (%)						
(cm)	año 0	1er año	2do año	3er año	4to año	5to año	6to año
6.6							-0.83
5.5						2.50	-0.83
4.4		,			5.83	2.50	-0.83
3.3				9.17	5.83	2.50	-0.83
2.2			12.50	9.17	5.83	2.50	-0.83
1.1		15.83	12.50	9.17	5.83	2.50	-0.83
0.0	19.17	15.83	12.50	9.17	5.83	2.50	-5.00
-1.1	19.17	15.83	12.50	9.17	5.83	15.00	
-2.2	19.17	15.83	12.50	9.17	35.00		
-3.3	19.17	15.83	12.50	55.00			
-4.4	19.17	15.83	75.00				
-5.5	19.17	95.00					
-6.6	115.02						
adsorbente que queda sepultado abajo de la capa "x" (total 65%)	19.17	15.83	12.50	9.17	5.83	2.50	-0.83

Aplicando las ecuaciones del control de P en agua, se determinó la reducción de CEP necesaria para mantener la concentración de P en estado estacionario en la columna de agua de la presa. Por prueba y error, se estimó que una reducción del 36% de CEP y una sola aplicación de adsorbente en agua permitirían mantener

las concentraciones de P en estado estacionario dentro de los límites del Estado Mesotrofico y teniendo que controlar únicamente la CIP en aplicaciones posteriores.

Basado en esto, se determinó la cantidad de adsorbente requerido para controlar P en el agua, teniendo en cuenta los siguientes escenarios:

- Sin variación en CEP (CEP=65.5 t/año) y
- Con una reducción en CEP de 36% (CEP = 41,9 t/año)

Con el ultimo escenario se consideró, que tanto P_{sed} como CI disminuyen en la misma proporción que la CEP. Los resultados se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14.	Cantidades de adsorbente para regular P en agua y en sedimento de la
	presa Valle de Bravo

Escenario	Aplicación en agua (t)	Aplicación en sedimento (t)			
CEP actual de 65.5 t/año		L			
Aplicación anual					
Inicio	1 825	3 911			
Aplicaciones posteriores	770 cada año	652			
Aplicación cada seis años					
Inicio	1 825	8 409			
Aplicaciones posteriores	770/año	4 498			
CEP reducida de 41.9 t/año					
Aplicación anual					
Inicio	1 653	2 503			
Aplicaciones posteriores	0	417			
Aplicación cada seis años					
Inicio	1 653	5 382			
Aplicaciones posteriores	0	2 879			

Teniendo en cuenta la CEP actual, se necesitan aplicaciones constantes de adsorbente en agua y sedimentos para mantener las concentraciones de P dentro de los límites de EM. La reducción del 36% de CEp (41.9 t/año) y una sola aplicación del adsorbente en la columna de agua permite limitar el control de P solamente a CIP, con aplicaciones de cantidades pequeñas de adsorbente.

6. Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

Las concentraciones medidas de $P-PO_4$ en agua de fondo de la presa son inversamente proporcionales al Eh en sedimento ya que a menor Eh mayor concentración de este nutriente en agua, debido a la disolución reductiva de minerales de Fe y Mn en sedimento.

De acuerdo a los resultados de liberación de P en núcleos de sedimento y al contenido de P en el perfil de sedimento, el espesor de sedimento donde se lleva a cabo la liberación de P varía entre 15 y 20 cm, liberándose alrededor del 30% del P total en los primeros 5 cm para luego disminuir ésta con la profundidad.

Se encontró que la CIP en el cuerpo de agua, puede ser evaluada en función de las variaciones de Eh en sedimento, al ser ésta validada con el balance de P y con la disminución del contenido de P en el perfil de sedimento. El resultado de CIP sugiere que ésta ocurre principalmente durante el periodo de mayo a agosto con un flujo promedio de 3.9 ± 0.4 mg/m² d, coincidiendo con la época de estratificación de la columna de agua y resultando en una carga anual de 24.2 ± 2.5 t/año de P.

Se demostró a través de un modelo matemático que se puede determinar la duración y la cantidad de adsorbente de P necesaria para remover e inmovilizar P proveniente de CEP y CIP en cuerpos de agua. Este modelo permite evaluar diferentes escenarios de CEP y encontrar la carga óptima para mantener las concentraciones de P, dentro del cuerpo de agua equivalentes al estado mesotrófico.

La aplicación de este modelo a la presa Valle de Bravo sugiere que bajo las condiciones actuales de CEP, se requieren realizar aplicaciones periódicas de adsorbente para controlar P. Sin embargo, reduciendo 36% la CEP se puede alcanzar y mantener la concentración de P en el intervalo que clasifica el agua en estado mesotrófico, siendo entonces necesario controlar solo la CIP.

Recomendaciones

La medición de las concentraciones de Fe y SO_4 en agua y sedimento permitiría entender los mecanismos de liberación de P bajo condiciones reducidas. Dado que una reducción de sulfatos en sedimento podría tener una influencia importante en la liberación de P, dada la formación de sulfuro de hierro (FeS₂).

De acuerdo a las especies de P en sedimento, el P en óxidos de Fe/Al es la especie más importante de la liberación de P a pH alto y a condiciones reducidas, por lo que, para futuras estimaciones de CIP es necesario el monitoreo de las concentraciones de Al y de pH, tanto en agua como en sedimento.

7. Referencias

- Acuagranjas-Conagua (Acuagranjas Consultores en Acuacultura, S.A. de C.V.-Comisión Nacional del Agua). 2009 Seguimiento de la calidad del agua de la presa Valle de Bravo, Villa victoria y el Bosque del sistema Cutzamala. Informe final. México.
- Afsar A. y S. Groves. 2009. Comparison of P-inactivation efficacy and ecotoxicity of alum and Phoslock. Report Number: IR 015/09. July 2009. Phoslock Water Solutions Limited
- APHA (American Public Health Association). 2005. Standard Methods for examination of water and wastewater. 21st Edition. APHA. Washington, DC. USA.
- ASTM (American Society for Testing and Materials). 2000. D2974-00 Standard test method for moisture, ash, and organic matter of peat and other organic soils Disponible en World Wibe Web: http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D2974-00.htm.
- ASTM (American Society for Testing and Materials). 2007. D422-63 Standard test method for particle-size analysis of soils. Disponible en World Wibe Web: <u>http://www.astm.org/Standards/D422.htm</u>.
- Berg U., T. Neumann, D. Donnert, R. Nusch y D. Stuben. 2004. Sediment capping in eutrophic lakes: efficiency of undisturbed barriers to immobilize phosphorus. Applied Geochemistry. 19: 1759–1771.
- CCVB-A (Comisión de Cuenca Valle de Bravo-Amanalco). 2014. Presa de Valle de Bravo. Estado de México. Disponible en World Wibe Web: <u>http://www.cuencaamanalcovalle.org/index.php.</u>
- CEPIS (Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente). 1996. Curso de eutroficación en lagos cálidos tropicales. Editado por la CEPIS, Lima Perú. Septiembre 1996. Disponible en World Wibe Web: <u>http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd33/sala13/041477-enfoqueeurotificacion.pdf</u>.
- Chowdhury M. y D.A. Bakri. 2006. Diffusive nutrient flux at the sediment-water interface in Suma Park Reservoir, Australia. Hydrological Sciences-Journal-des Sciences Hydrologiques, 51(1): 144-156.
- CONAGUA (Comisión Nacional del Agua). 2012. Proyectos Estratégicos de agua potable, drenaje y saneamiento. Disponible en World Wide Web: <u>http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/SeguimientoPNI.pdf</u>.

Carga interna de fósforo y su regulación mediante inmovilización en sedimento

- Conagua-IMTA (Comisiona Nacional del Agua-Instituto Mexicano de Tecnología del Agua). 2007. Banco Nacional de Datos de Aguas Superficiales (BANDAS), (CD-ROM), ver. 2007, México, Hidrometría y Sedimentos/IMTA.
- Conagua-IMTA (Comisiona Nacional del Agua-Instituto Mexicano de Tecnología del Agua). 2009. Caracterización de sedimentos en la presa Valle de Bravo, Estado de México y evaluación de diferentes técnicas de control de nutrientes. Proyecto TH0919. Jiutepec, Mor. p. 202.
- Conagua-IMTA (Comisiona Nacional del Agua-Instituto Mexicano de Tecnología del Agua). 2011. Caracterización de sedimentos en la presa Valle de Bravo, Estado de México y evaluación de diferentes técnicas de control de nutrientes. 3a. Etapa. Proyecto TH1126.3. Jiutepec, Mor. p. 148.
- CONAPO (Concejo Nacional de Población). 2013. Indicadores demográficos básicos 1990-2010. Disponible en World Wibe Web: http://www.conapo.gob.mx/es/CONAPO/Proyecciones de la Poblacion 2010-2050
- Cooke G.D., E.B. Welch, S.A. Peterson y S.A. Nichols. 2005. Restoration and management of lakes and reservoirs. Taylor and Francis Group, 3a. Ed. Nueva York
- Corbett D., J. Walsh y K. Marciniak. 2009. Temporal and spatial variability of trace metals in sediments of two adjacent tributaries of the Neuse River Estuary, North Carolina, USA. Marine Pollution Bulletin. 58. 1739-1765.
- DeLaune R.D. y C.J. Smith. 1985. Release of nutrients and metals following oxidation of freshwater and saline sediment. Journal Environment Quality.14(2):164–8.
- DOF (Diario Oficial de la Federación). 1989. Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89. México. p. 17.
- DOF (Diario Oficial de la Federación). 2002. Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis: México, 31 de diciembre, p 85.
- Douglas G.D., J.A. Adeney y L.R. Zappia. 2000. Sediment remediation project: 1998/9 laboratory trial report. CSIRO Land and Water Technical report no. 6/00. CSIRO, Clayton South, Australia.
- EPA (Environmental Protection Agency). 1996. Method EPA 6010 B Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Disponible en World Wide Web: <u>http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-6010B.pdf</u>.
- 68 Carga interna de fósforo y su regulación mediante inmovilización en sedimento

- EPA (Environmental Protection Agency). 2001. Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses. Technical Manual. EPA-823-B-01-002. Washington, D.C.
- Fuller C., A. van Geen, M. Baskaran y R. Anima. 1999. Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by 210Pb, 234Th, 137Cs, and 239, 240Pu. Marine Chemistry. 64: 7-27.
- Gächter R. y B. Müller. 2003. Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen supply to their sediment surface Limnology Oceanography. 48(2): 929–933.
- Gibbs M. y D. Özkundakci. 2010. Effects of a modified zeolite on P and N processes and fluxes across the lake sediment–water interface using core incubations. Hydrobiologia, 661(1): 21-35.
- Gibbs M.M., C.W. Hickey y D. Özkundakci. 2011. Sustainability assessment and comparison of efficacy of four P-inactivation agents for managing internal phosphorus loads in lakes: sediment incubations. Hydrobiologia. 658: 253–275.
- Gonsiorczyk T., P. Casper y R. Koschel. 1998. Phosphorus binding forms in the sediment of an oligotrophic and an eutrophic hard water lake of the Baltic district (Germany). Water Science Technology. 37: 51–58.
- Haggard B., P. Moore y P. De Laune. 2005. Phosphorus Flux from Bottom Sediments in Lake Eucha, Oklahoma. Journal of Environmental Quality. 34. 724-728.
- Hansen A.M. y H. Márquez-Pacheco. 2012. MOCONPAI Modelo que determina la duración del control de fósforo en cuerpos de agua mediante remoción e inmovilización con adsorbente insoluble. Modelo matemático registrado por el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Registro público del derecho de autor no. 03-2012-092610424400-01, Ciudad de México.
- Hansen A.M., F. Mahé, F. y C.E. Corzo-Juárez. 2013. Metodología para determinar la liberación de metales del sedimento al agua en lagos y embalses. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 29(3): 179-190.
- Heggie D.T., G.A. Logan, C.S. Smith, D.J. Fredericks y D. Palmer. 2008. Biogeochemical processes at the sediment–water interface, Bombah Broadwater, Myall Lakes. Hydrobiologia. 608: 49–67.

- Holmes M. 2004. Relation of phosphorus release and sediment oxygen uptake to sediment characteristics in Big Platte Lake, Benzie Co., MI. Central Michigan University, Illinois, USA.
- Huang T., X. Ma, H. Cong y B. Chai. 2008. Microbial effects on phosphorus release in aquatic sediments. Water Science and Technology. 58(6): 1285-1289.
- Hupfer M., S. Gloess y H. Grossart. 2007. Polyphosphate accumulating microorganisms in aquatic sediments. Aquatic Microbial Ecology. 47:299–311.
- Hupfer M. y Lewandowski J. 2008. Oxygen Controls the Phosphorus Release from Lake
 Sediments a Long-Lasting Paradigm in Limnology. International Review of
 Hydrobiology. 93(4–5): 415–432
- IMTA (Instituto Mexicano de Tecnología del Agua). 2007. ERIC III (Extractor Rápido de Información Climatológica v.1.0). Jiutepec, Morelos.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática). 2013a. Carta de uso del suelo y vegetación. Disponible en World Wide Web: <u>http://www.inegi.org.mx/geo/contenidos/recnat/usosuelo/default.aspx</u>
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática). 2013b. Censo general de población y vivienda 1990. Disponible en World Wide Web: <u>http://www.inegi.org.mx/sistemas/consulta_resultados/iter1990.aspx?c=27439&s=est</u>
- Jensen H.S., P. Kristensen, E. Jeppesen y A. Skytthe. 1992. Iron:phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. Hydrobiologia. 235/236: 731-743.
- Juárez-Badillo E. y A. Rico-Rodríguez. 2005. Mecánica de sedimentos I: Fundamentos de la Mecánica de Sedimentos. México. Limusa. 644 p.
- Kou S. 1996. Phosphorus. In: Sparks DL (ed) Methods of soil analysis: part 3—chemical methods. Book series 5. American Society of Agronomy, Soil Science Society of America.
- Lim B., K. Bomin y J. Choi. 2011. Evaluation of Nutrient Release from Sediments of Artificial Lake.. Journal of Environmental Engineering. 137(5): 347-254.
- Liu B., X. Liu, J. Yang, D.E.J. Garman, K. Zhang y H. Zhang. 2012. Research and application of in-situ control technology for sediment rehabilitation in eutrophic water bodies. Water Science and Technology. 1190-1199. DOI: 10.2166/wst.2012.927

- Łukawska-Matuszewska K., D. Vogt y R. Xie. 2013. Phosphorus pools and internal loading in a eutrophic lake with gradients in sediment geochemistry created by land use in the watershed. Hydrobiologia. 713: 183–197.
- Malecki L.M., J.R. White y K.R. Reddy. 2004. Nitrogen and Phosphorus Flux Rates from Sediment in the Lower St. Johns River Estuary. J. Environ. Qual. 33:1545–1555.
- Marie S.J., D.D.Jean-Marie y N.G. Bertrand. 2014. Speciation of phosphorus in the sediments of Lake Bini (Ngaoundere-Cameroon). Environmental Technology. DOI: 10.1080/09593330.2014.884171
- Márquez-Pacheco H., A.M. Hansen y A. Falcón-Rojas. 2013. Phosphorous control in a eutrophied reservoir. Environmental Science and Pollution Research. 20(12). 8446-8456.
- Martino P. 1989. Curso básico sobre eutroficación. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambeinte. CEPIS. Disponible en World Wide Web: <u>http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/scan/020465.pdf</u>
- Meis S., B.M. Spears, S.C. Maberly, M.B. O'Malley y R.G. Perkins. 2012. Sediment amendment with Phoslock[®] in Clatto Reservoir (Dundee, UK): investigating changes in sediment elemental composition and phosphorus fractionation. Journal Environmetnal. Management. 93: 185–193.
- Meis S., B.M. Spears, S.C. Maberly y R.G. Perkins. 2013. Assessing the mode of action of Phoslock[®] in the control of phosphorus release from the bed sediments in a shallow lake (Loch Flemington, UK). Water Research. 47: 4460–4473.
- Merck 2013. Merck-chemicals base-parameters-from-a-to-z. Disponible en World Wide Web:

http://www.merckmillipore.com.mx/chemicals/phosphate/c_mWGb.s1LS8cAAAEWkelf VhTI.

- Miao S., R.D. De Laune y A. Jugsujinda. 2006a. Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake. Science of the Total Environment. 371(1-3): 334-343.
- Miao S., R.D. De Launa y A. Jugsujinda. 2006b. Sediment nutrient flux in a coastal lake impacted by diverted Mississippi River water. Chemistry and Ecology. 22(6): 437–449.
- Mortimer C.H. 1971. Chemical exchanges between sediments and water in the Great Lakes—Speculations on probable regulatory mechanisms. Limnol. Oceanogr., 16: 387–404.

- Nürnberg G. 1984. The prediction of internal phosphorus load in lakes with anoxic hypolimnia. Limnology and Oceanography. 29(1): 111-124.
- Nürnberg G. 1987. A comparison of internal phosphorus loads in lakes with anoxic hypolimnia: Laboratory incubation versus in situ hypolimnetic phosphorus accumulation. Limnology and Oceanography.32(5): 1160-1164.
- Nürnberg G. 2009. Assessing internal phosphorus load Problems to be solved. Lake and Reservoir Management. 24(4): 419-432.
- Nürnberg G., M. Tarvainen, A.M. Ventelä y J.S. Sarvala. 2012. Internal phosphorus load estimation during biomanipulation in a large polymictic and mesotrophic lake. Inland Waters. 2: 147-162.
- OECD (Organization for Economic Co-operation and Development). 1982. Eutrophication of waters: monitoring, assessment and control, OECD 971982031P1, París. ISBN 9264122982.
- Olvera-Viascán V. 1988. Biología y ecología de lirio acuático *Eichhornia crassipesi*. Seminario-Taller: Control y aprovechamiento del lirio acuático. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, enero 18–20, Cuernavaca, Morelos.
- Olvera-Viascán V. 1992. Estudio de eutroficación de la presa Valle de Bravo, México. Ingeniería Hidráulica en México. 7(2-3): 148-161.
- Olvera-Viascán V.;L.A. Bravo-Inclán y J.J. Sanchez Chávez. 1993. Limnologia, Monitoreo de Vibrio cholerae y manejo de cuenca de la presa Valle de Bravo, México. Proyecto IC-9207. Instituto Mexicano de Tecnologia del Agua. p. 64
- Ozkundakci D. y D. Hamilton D. 2006. Recent studies of sediment capping and flocculation for nutrient stabilization. CBER report 53. The University of Waikato New Zealand.
- Perrone U., A. Facchinelli y E. Sacchi. 2008. Phosphorus Dynamics in a Small Eutrophic Italian Lake. Water Air and Soil Pollution. 189: 335–351.
- Psenner R., R. Puesko y M. Sager. 1984. Die Fractionierung Organischer and Anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten Versuch einer Definition Okologisch Wichtiger Fractionen. Archiv für Hydrobiologie. 10: 115–155.
- Qing-Man L., Z. Wen, W. Xing-Xiang, Z. Yi-Yong, Y. Hao y J. Guo-Liang. 2007. Phosphorus in Interstitial Water Induced by Redox Potential in Sediment of Dianchi Lake, China. Pedosphere. 17(6): 739-746.

72

- Ramírez-Zierold J.A., M. Merino-Ibarra, E. Monroy-Ríos, M. Olson, F.S. Castillo, M.E. Gallegos y G. Vilaclara. 2010. Changing water, phosphorus and nitrogen budgets for Valle de Bravo reservoir, water supply for Mexico City Metropolitan Area: Lake and Reservoir Management. 26: 23-34.
- Rasmussen T. y E. Ceballos. 2009. The effects of sediment removal on internal nutrient cycling and eutrophication in Lake Allatoona. Proceedings of the 2009 Georgia Water Resources Conference. University of Georgia.
- Redfield A.C. 1958. The biological control of chemical factors in the environment. American Scientist. 46: 205–221.
- Reitzel K., J. Ahlgren, A. Gogoll y E. Rydin. 2006. Effects of aluminium treatment on phosphorus, carbon, and nitrogen distribution in lake sediment: a ³¹P NMR study. Water Research. 40: 647–654.
- Robb M., B. Greenop, Z. Goss, G. Douglas y J.A. Adeney. 2003. Application of Phoslock[™], an innovative phosphorus binding clay, to two Western Australian waterways: preliminary findings. Hydrobiologia. 494: 237–243
- Roden E. y J. Edmonds. 1997. Phosphate mobilization in iron-rich anaerobic sediments: microbial Fe(III) oxide reduction vs iron-sulfide formation. Archiv fuer Hydrobiologie. 139(2): 347-378.
- Ruiz M. y A. Sánchez. 2006. Apuntes de estadística. Disponible en World Wide Web: http://www.eumed.net/libros/2006a/rmss/index.htm
- Salas H. y P. Martino. 2001. Metodologías simplificadas para la evaluación de eutroficación en lagos cálidos tropicales. Programa Regional CEPIS/HPE/OPS. 1981-1990. Lima, Perú. p. 63.
- Sawyer C. P. McCarty y G. Parklin. 1994. Chemistry for environmental engineering. New York: McGraw-Hill.
- Schauser I., J. Lewandowski y M. Hupfer. 2003. Decision support for the selection of an appropriate in-lake measure to influence the phosphorus retention in sediments. Water Research. 37: 801–812.
- Secretaría de Pesca. 1988. Anuario estadístico de pesca 1987. Disponible en World Wide Web: <u>http://aquaticcommons.org/2644/1/1987.pdf</u>
- SIAP-SAGARPA (Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera-Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación). 2013. Resumen

- municipal pecuario. Disponible en World Wide Web: http://www.siap.gob.mx/index.php?option=com_wrap.
- Solim S.U. y A. Wanganeo. 2009. Factors influencing release of phosphorus from sediments in a high productive polymictic lake system. Water Science and Technology. 60(4): 1013-1023.
- Søndergaard M. 2007. Nutrient dynamics in lakes with emphasis on phosphorus, sediment and lake restoration. Doctor's dissertation (DSc). p 74.
- Song J., Y. Luo, Q. Zhao y P. Christie. 2004. Microcosm Studies on Anaerobic Phosphate Flux and Mineralization of Lake Sediment Organic Carbon. Journal of Environmental Quality. 33: 2353–2356.
- Spears B.M., S. Meis, A. Anderson y M. Kellou. 2013. Comparison of phosphorus (P) removal properties of materials proposed for the control of sediment P release in UK lakes. Science of the Total Environment. 442: 103–110.
- Spears B y L. May. 2009. Proposal for the restoration of Loch Flemington using controlled application of a lanthanum bentonite clay (Phoslock[®]). Centre for Ecology and Hydrology. Natural Environment Research Council, United Kingdom. Disponible en World Wide Web:

http://www.ceh.ac.uk/sci programmes/water/documents/RA 30 11 2009.pdf.

- Steinman A., X. Chu y M. Ogdahl. 2009. Spatial and temporal variability of internal and external phosphorus loads in Mona Lake, Michigan. Aquaitic Ecology. 43: 1-18.
- Sterner R. y N. George. 2000. Carbon, nitrogen, and phosphorus stoichiometry of Cyprinid fishes. Ecology. 81(1): 127–140.
- Temporetti P., K. Snodgrass y F. Pedrozo. 2013. Dynamics of phosphorus in sediments of a naturally acidic lake. International Journal of Sediment Research. 28: 90-102.
- van Afferden M. A.M. Hansen y C. Kaiser. 2006. Laboratory test system to measure microbial respiration rate. International Journal of Environment and Pollution. 26(1-2-3): 220-233.
- van Metre P. y C. Fuller. 2009. Dual-core mass-balance approach for evaluating mercury and 210Pb atmospheric fallout and focusing to lakes. Environmental Science and Technology. 43: 26–32.

- Villanueva-Beltrán J.T. 2011. Evaluación de la carga externa de fósforo y nitrógeno en la Presa Valle de Bravo y propuesta de solución. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental. Facultad de Ingeniería. México. UNAM, 134 p.
- Wang C.H., S.J. Gao, Y.S. Pei y Y.Q. Zhao. 2013a. Use of drinking water treatment residuals to control the internal phosphorus loading from lake sediments: Laboratory scale investigation. Chemical Engineering Journal. 225: 93–99.
- Wang C.H., L.L. Bai y Y.S. Pei. 2013b. Assessing the stability of phosphorus in lake sediments amended with water treatment residuals. Journal of Environmental Management. 122: 31–36.
- Wang C.H., J.C. Liang, Y.S. Pei y L.A. Wendling. 2013c. A method for determin-ing the treatment dosage of drinking water treatment residuals for effective phosphorus immobilization in sediments. Ecol. Eng. 60: 421–427.
- Welch E.B. 1980. Ecological effects of waste water: Cambridge, Cambridge University Press. 87 pp.
- Wu Y., Y. Wen, J. Zhou y Y. Wu. 2014. Phosphorus Release from Lake Sediments: Effects of pH, Temperature and Dissolved Oxygen. Journal of Civil Engineering. 18(1): 323-329.
- Xu D., S.M. Ding, Q. Sun, J.C. Zhong, W. Wu y F. Jia. 2012. Evaluation of in situ capping with clean soils to control phosphate release from sediments. Science of the Total Environment. 438: 334–341.
- Yalcin S., A. Demirak y F. Keskin. 2012. Phosphorus fractions and its potential release in the sediments of Koycegiz Lake. Turkey Lakes Reserv Ponds. 6: 139–153.
- Yamada H., M. Kayama, K. Saito y M. Hara. 1987. Suppression of phosphate liberation from sediment by using iron slag. Water Research. 21: 325–333.
- Yuan G. y L. Wu. 2007. Allophane nanoclay for the removal of phosphorus in water and waste water. Science and Technology of Advanced Materials. 8: 60–62.
- Zhou F. Y. Liu y H. Guo. 2007. Application of multivariate statistical method to water quality assessment of the watercourses in Northwestern New Territories, Hong Kong. Environmental Monitoring and Assessment. 132: 1-13.
- Zhou Q., C.E. Gibson y Y. Zhu. 2001. Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three contrasting lakes in china and UK. Chemosphere. 42: 221–225.

- Zhu M., G. Zhu, L. Zhao, X. Yao, Y. Zhang, G. Gao y B. Qin. 2013a. Influence of algal bloom degradation on nutrient release at the sediment–water interface in Lake Taihu, China. Environmental Science and Pollution Research. 20: 1803–1811.
- Zhu M., G. Zhu, W. Li, Y. Zhang, L. Zhao y Z. Gu. 2013b. Estimation of the algal-available phosphorus pool in sediments of a large, shallow eutrophic lake (Taihu, China) using profiled SMT fractional analysis. Environment. Pollution. 173: 216-223.

Anexo 1. Resultados experimentales de liberación de hierro y fósforo en función de Eh

Tabla 15.	Liberación de P en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad
	somera (d<3.5m, n=7), intermedia (d=3.5-13m, n=10) y profunda (d>13m,
	n=6). [Sed]=125 g/L, T=24.9±0.8°C, pH=4-7, t _{equil} =2d en cada valor de Eh

d=somera		d=in	termedia	d=profunda		
Eh (mV)	P (mg/m²)	Eh (mV) P (mg/m²)		Eh (mV)	P (mg/m²)	
-177.8	52.2	-165.1	64.8	-170.7	42.1	
-96.6	18.6	-147.4	43.8	-149.2	40.0	
-46.7	17.4	-102.8	32.4	-101.0	32.8	
1.3	17.4	-55.0	27.8	-58.5	17.2	
53.4	9.3	3.4	13.8	-4.1	6.8	
105.5	12.8	50.9	3.0	58.5	5.7	
153.4	11.6	102.4	6.0	102.4	4.7	
207.3	9.3	155.2	3.6	159.5	5.2	
248.9	7.0	198.5	3.6	203.3	5.2	
293.5	8.1	250.6	4.2	250.5	5.7	
358.4	8.1	303.4	4.2	304.2	6.2	
400.9	8.1	355.6	4.2	353.3	6.2	
448.6	8.1	397.2	3.6	394.9	6.2	

Tabla 16. Liberación de Fe en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad (d) somera (d<3.5m, n=7), intermedia (d=3.5-13m, n=10) y profunda (d>13m, n=6). [Sed]=125 g/L, T=24.9±0.8°C, pH=4-7, t_{equil}=2d en cada valor de Eh

d=somera		d=in	termedia	d=profunda		
Eh (mV)	Fe (mg/m²)	Eh (mV)	Fe (mg/m²)	Eh (mV)	Fe (mg/m²)	
-177.8	3375.6	-165.1	2304.0	-170.7	2225.6	
-96.6	3220.2	-147.4	2113.8	-149.2	1991.6	
-46.7	3013.7	-102.8	1380.0	-101.0	1814.8	
1.3	2858.2	-55.0	1221.0	-58.5	1263.6	
53.4	2640.2	3.4	978.0	-4.1	793.0	
105.5	1542.8	50.9	1110.0	58.5	858.0	
153.4	1206.4	102.4	900.0	102.4	624.0	
207.3	1212.2	155.2	654.0	159.5	858.0	
248.9	33.6	198.5	75.0	203.3	676.0	
293.5	34.8	250.6	90.0	250.5	319.8	
358.4	30.2	303.4	85.8	304.2	306.8	
400.9	53.4	355.6	70.8	353.3	291.2	
448.6	36.0	397.2	73.2	394.9	263.1	

Anexo 2. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo



Figura 33. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 2 de junio, 2010



Figura 34. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 20 de julio, 2010



Figura 35. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 25 de agosto, 2010



Figura 36. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 30 de septiembre, 2010)



Figura 37. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 10 de noviembre, 2010



Figura 38. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 14 de diciembre, 2010



Figura 39. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 25 de enero, 2011



Figura 40. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 2 de marzo, 2011



Figura 41. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 6 de abril, 2011



Figura 42. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 17 de mayo, 2011



Figura 43. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 6 de julio, 2011



Figura 44. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 25 de agosto, 2011


Figura 45. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 26 de octubre, 2011

Anexo 3. Carga interna de P determinada con balance de masa

Tabla 17. Carga interna de P estimada con balance de masa para cada periodo de muestreo. CE=base de datos de Villanueva-Beltrán (2011). Biomasa extraída=1 909 t/año de lirio acuático en base seca y 20 t/año de peces en peso seco. Contenido de P=lirio acuático 0.45% en peso seco (Olvera-Viascán 1988) y peces 1.5% en peso seco (Sterner y George 2000). [P] en agua de lluvia=0.017 mg/L de P (Sawyer et al. 1994). P_{sed}=67.3±4 t/año

Muestreo	Días trascurridos	CEP (t)	[P] en el efluente (mg/L)	Caudal efluente (m ³ /s)	P _{extr} en el efluente (t)	P _{prec} * (t)	P _{sed} (t)	P _{extr} por biomasa (t)	P en agua (t)	ΔΡ (t)	CIP (t)	Área presa (km²)	CIP (mg/m ² ·d)
1	0	-	0.055	5.0	-	0.002	0.00	-	14.35	-	-	16.77	
2	35	7.78	0.035	2.4	0.25	0.002	6.45	0.85	10.23	-4.21	-	16.79	
3	35	5.41	0.043	0.9	0.11	0.004	6.45	0.85	13.78	3.30	5.31	16.91	9.0
4	36	7.81	0.058	6.5	1.17	0.055	6.64	0.88	16.39	2.76	3.57	16.69	5.9
5	48	12.70	0.091	4.3	1.64	0.061	8.85	1.17	19.84	9.63	8.53	16.88	10.5
6	36	10.51	0.088	2.4	0.65	0.061	6.64	0.88	17.34	-1.96	-4.37	16.91	-7.2
7	36	8.05	0.058	2.9	0.53	0.050	6.64	0.88	16.58	-7.36	-7.43	17.02	-12.1
8	41	8.59	0.040	9.6	1.36	0.006	7.56	1.00	16.45	-0.42	0.90	16.87	1.3
9	34	2.34	0.023	10.6	0.70	0.003	8.56	0.83	16.70	-7.09	0.69	16.87	1.2
10	41	5.40	0.075	0.9	0.24	0.005	6.67	1.00	25.74	-0.73	1.78	16.93	2.6
11	37	6.20	0.100	1.1	0.35	0.003	5.60	0.90	28.56	1.02	1.67	17.00	2.7
12	35	2.57	0.070	1.9	0.40	0.003	6.45	0.85	15.66	-10.33	-5.20	17.04	-8.7
13	41	7.56	0.128	3.4	1.54	0.028	7.56	1.00	18.82	5.16	7.66	16.69	11.2
14	50	15.91	0.093	5.5	2.21	0.059	9.22	1.22	19.81	1.70	-1.62	16.88	-1.9
15	50	22.59	0.105	2.7	1.23	0.084	9.22	1.22	23.91	2.34	-8.67	16.91	-10.3
16	63	24.80	0.095	5.9	3.06	0.058	11.61	1.53	28.67	9.17	0.51	17.02	0.5

* Pprec P que entra por precipitación atmosférica en agua de lluvia

Anexo 4. Modelo matemático que determina la cantidad de adsorbente y la duración del saneamiento

CERTIFICADO Registro Público del Derecho de Autor

Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

AUTORES:	HANSEN ANNE M. MARQUEZ PACHECO HENRI
TITULO:	MOCONPAI: MODELO QUE DETERMINA LA DURACION DEL CONTROL DE FOSFORO EN CUERPOS DE AGUA MEDIANTE REMOCION E INMOVILIZACION CON ADSORBENTE INSOLUBLE
RAMA:	LITERARIA
TITULAR:	INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGIA DEL AGUA (VIGENCIA 5 AÑOS A PARTIR DEL 31 DE AGOSTO DE 2012, CON FUNDAMENTO EN EL ARTICULO 33 DE LA L.F.D.A.)

Con fundamento en el artículo 3° de la Ley Federal del Derecho de Autor el presente certificado ampara única y exclusivamente la obra original Literaria.

Con fundamento en lo establecido por el artículo 14 fracciones I, II y III de la Ley Federal del Derecho de Autor, el presente certificado no ampara las ideas en sí mismas, las fórmulas, soluciones, conceptos, métodos, sistemas, principios, descubrimientos, procesos e invenciones de cualquier tipo; el aprovechamiento industrial o comercial de las ideas contenidas en las obras; los esquemas, planes o reglas para realizar actos mentales, juegos o negocios.

El presente certificado se expide con fundamento en el artículo 9° fracción I del Reglamento Interior del Instituto Nacional del derecho de Autor.

L.F.D.A.- Artículo 168.- Las inscripciones en el registro establecen la presunción de ser ciertos los hechos y actos que en ellas consten, salvo prueba en contrario. Toda inscripción deja a salvo los derechos de terceros. Si surge controversia, los efectos de la inscripción quedarán suspendidos en tanto se pronuncie resolución firme por autoridad competente.

Número de Registro: 03-2012-092610424400-01

EL SUBDIRECTOR DE REGISTRO DE OBRAS Y CONTRATOS

NDAUTOR

ARTUBO NOE CALDERON AGUILAR

México D.F., a 10 de octubre de 2012

ERETARIA DE EDUCACION PUBLIC INSTITUTO NACIONAL VEL DERECHO DE AUTOR REGISTRO PUBLICO

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Gobierno Federal

SEP

México

En este anexo se describe el desarrollo y aplicación de un modelo para estimar la duración del saneamiento en cuerpo de agua, que considera la CEP, P_{sed} , la concentración de P en agua y el P que se libera del sedimento. Este modelo considera que, una vez aplicado, el adsorbente de P se distribuye uniformemente por procesos físicos y biológicos en "*x*" cm de sedimento y reacciona con el P potencialmente disponible a liberar en sedimento (P_{pd}) en esta capa. Cada año, el espesor de sedimento aumenta una nueva capa anual causado por la sedimentación de "*y*" cm y, dado que una capa del mismo espesor se está sepultando, *x* se mantiene constante.

Control de P en sedimento

La cantidad de adsorbente necesario para controlar P_{pd} en sedimento es de 100%. Si se agrega una cantidad en exceso de adsorbente (Ads_{exc}) el control de P_{pd} puede ocurrir en futuras capas y la distribución de Ads_{exc} en cada capa anual (Ads_{capa}) puede ser calculada como:

$$Ads_{capa} = [Ads_{exc} - \frac{100 \ y}{x}] \frac{1}{(x+y)/y}$$
 Ec. 19

Donde:

Mientras que Ads_{capa} sea positivo, persiste la capacidad de inmovilizar P_{pd} en el sedimento de manera que el tiempo de duración del control de P en sedimento es igual al periodo que cumple con la siguiente condición:

$$t = t (Ads_{capa} \ge 0)$$
 Ec. 20

La cantidad de adsorbente necesario para control de P en la primera aplicación anual ($Ads_{1. anual}$) es calculada con la Ec. 14. Para ello se considera la concentración de P_{pd} , la densidad promedio de sedimento, " ρ ", en el espesor "x", el área donde ocurre la carga interna, "A", y la dosis de adsorbente por unidad de P a remover (dAds).

$$Ads_{1,anual} = x \cdot \rho \cdot A \cdot [P_{pd}] \cdot dAds \cdot 10^{-4}$$
 Ec. 21

Donde $x \cdot \rho \cdot A \cdot [P_{pd}]$ es la masa de P_{pd} en el espesor x en el área donde ocurre la CIP y 10⁻⁴ es el factor para convertir "cm g ha mg/cm³ kg a toneladas métricas (t)". La Ec. 15 determina la cantidad de adsorbente a aplicar anualmente (Ads_{anual}) después de la primera aplicación anual:

$$Ads_{anual} = Ads_{1.anual} \cdot y / (x + y)$$
 Ec. 22

La cantidad de adsorbente necesario para controlar P_{pd} en la primera aplicación multianual ($Ads_{1.multianual}$) es calculada por la Ec 16, mientras que, la Ec. 17 calcula la cantidad de adsorbente necesario en las siguientes aplicaciones multianuales ($Ads_{multianual}$).

$$Ads_{1. multianual} = Ads_{1. anual} (1 + Ads_{exc})$$
 Ec. 23

$$Ads_{multianual} = Ads_{1.anual} \cdot Ads_{exc}$$
 Ec. 24

Control de P en agua

La cantidad de adsorbente (Ads_{agua}) necesario para alcanzar la concentración de P en el agua, que la clasifica en estado mesotrófico (*EM*), se calcula con la siguiente ecuación:

$$Ads_{aqua} = ([P] - EM) V \cdot dAds$$
 Ec. 25

Donde *V* es el volumen de la presa, ([*P*]-*EM*) *V* es la cantidad de P a remover y *dAds* la dosis de adsorbente por unidad de P a remover. Para determinar la variación de masa de P en agua (ΔP), se aplicó un BM de P (Ec. 19), donde CEP y CIP son las cargas externas e internas de P, *P*_{extr} es el P extraído por el efluente y biomasa, *P*_{sed} es el P sedimentado y ([*P*]-*EM*) *V*, es la cantidad de P a remover:

$$\Delta P = CEP + CIP - P_{extr} - P_{sed} - ([P] - EM)V \qquad Ec. 26$$

Donde:

ΔP	=	variación en masa de P a la siguiente de aplicación (t)
CEP	=	carga externa de P en la presa (t/año)
CIP	=	carga interna de P en la presa (t/año) (=0 por estar controlado
		mediante la aplicación del adsorbente en sedimento)
P _{extr}	=	P extraído por el efluente y biomasa (t/año)
P _{sed}	=	P sedimentado (t/año)
([<i>P</i>]- <i>EM</i>)	V=	P a remover con el adsorbente (t/año)

Para calcular la concentración de P en agua ($[P]_{n+1}$) un año después de la aplicación del adsorbente, ΔP es dividido por el V y sumado a la concentración inicial de P:

$$[P]_{n+1} = [P]_n + \frac{\Delta P}{V}$$
 Ec. 27

Cuando $[P]_{n+1}$ rebasa *EM*, se requiere de una nueva aplicación de adsorbente, de manera que el tiempo que dura el control de P en agua es igual al periodo donde:

$$t = t ([P] < EM)$$
 Ec. 28

Anexo 5. Fracciones de P en el perfil de sedimento

		P soluble bajo condiciones reducidas		P soluble en ambientes básicos		P soluble en ambientes ácidos			P total	
Profundidad promedio (cm)	P soluble en agua	P soluble en agua P en P soluble hidróxidos por de Fe y Mn reducción P en óxidos orgánico de Al y Fe P en apatita orgánico Fe		P en apatita y carbonatos	P orgánico hidrolizado	P residual				
	(mg/kg)									
2.5	3.4	72.7	30.7	364.7	161.9	71.1	11.9	58.1	774.3	
7.5	2.3	55.6	12.2	346.7	168.1	75.5	11.7	31.5	703.7	
12.5	2.4	54.1	18.5	326.9	178.1	88.5	14.4	9.1	692.1	
17.5	1.8	46.0	11.8	259.7	127.0	39.0	4.4	9.0	498.7	
22.5	2.1	53.1	12.1	343.6	197.2	64.9	15.5	13.5	701.9	

Tabla 18. Fracciones de P en el perfil de sedimento. Núcleo de sedimento sitio 4, profundidad (d) somera (d<3.5m)

		P soluble bajo condiciones reducidas		P soluble en ambientes básicos		P soluble en ambientes ácidos				
Profundidad promedio (cm)	P soluble en agua	P en hidróxidos de Fe y Mn	P soluble por reducción	P orgánico	P en óxidos de Al y Fe	P en apatita y carbonatos	P orgánico hidrolizado	P residual	P total	
	(mg/kg)									
2.5	2.9	34.4	9.4	625.5	226.0	55.8	13.9	35.9	1003.7	
7.5	2.9	36.4	6.9	409.3	197.1	27.5	6.5	28.3	714.9	
12.5	1.9	21.7	8.3	294.8	144.0	118.6	27.1	87.5	703.9	
17.5	4.6	15.6	5.0	289.9	167.3	96.6	17.8	36.5	633.4	
22.5	1.6	9.3	2.8	203.4	110.9	94.8	32.4	38.2	493.3	

Tabla 19. Fracciones de P en el perfil de sedimento. Núcleo de sedimento sitio 21, profundidad (d) intermedia (d=3.5-13m)

		P soluble bajo condiciones reducidas		P soluble en ambientes básicos		P soluble en ambientes ácidos			P total	
Profundidad promedio (cm)	P soluble en agua	P soluble en agua P en hidróxidos por de Fe y Mn reducción P orgánico P en orgánico de Al y Fe		P en apatita y carbonatos	P orgánico hidrolizado	P residual				
	(mg/kg)									
2.5	3.1	140.1	33.9	440.4	195.1	114.1	27.1	38.3	992.0	
7.5	2.9	80.6	25.7	308.0	139.1	83.5	17.5	38.7	696.0	
12.5	2.7	58.0	17.1	331.9	150.5	47.8	10.6	11.6	630.2	
17.5	3.3	34.1	12.3	340.3	139.6	65.9	17.1	40.8	653.4	
22.5	3.2	35.0	10.1	305.1	142.4	22.6	4.1	30.5	553.0	

Tabla 20. Fracciones de P en el perfil de sedimento. Núcleo de sedimento sitio 7, profundidad (d) profunda (d>13m)

Anexo 6. Descripción del adsorbente de P y comparación con sulfato de aluminio

Phoslock[®] es una arcilla de bentonita modificada con el ingrediente activo lantano, se utiliza para reducir P presente en la columna de agua e inmovilizarlo en sedimento. Este adsorbente generalmente se encuentra disponible de forma granular y puede ser aplicado a los cuerpos de agua de forma líquida o en gránulos. La eficiencia de adsorbente no está regida por el pH del agua. La eliminación de P se atribuye al lantano, que adsorbe las moléculas de fosfato y forma un mineral altamente estable (LaPO4.nH₂O).

El adsorbente se aplica a la columna de agua por aspersión en la superficie o por inyección en el fondo. Adsorbe eficientemente el P disuelto en el agua; precipitándose en el fondo del cuerpo de agua y formando una capa que evita que el P sea liberado del sedimento. El rango de operación es en un pH de 4 a 11, siendo el óptimo de 6 a 9, incluso actúa en condiciones anóxicas. Douglas et al. (2000) han demostrado que el adsorbente elimina hasta 99% de P a pH de 6 a 8, a pH mayores de 9 obtuvieron una eficiencia de 40% después de 1 h y 60% en 24 h. Asimismo describen que es posible obtener el 99% de eficiencia en un periodo de 4 d a pH>9. A diferencia de la alúmina, no presenta liberación de fosfatos por fluctuaciones de pH. En la Tabla 21 se presentan una comparación entre Phoslock[®] y sulfato de aluminio.

	Phoslock [®]	Sulfato de aluminio
Descripción	Phoslock [®] es una arcilla (bentonita) que, basado en peso seco, se compone 95% de bentonita y 5% de lantano	$Al_2(SO_4)_3.14H_2O$ es una sal, que se disocia en el agua, formando Al^{3+} , que se hidrata: $Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O = Al(H_2O)_6^{3+} + 3SO_4^{2-}$ El aluminio hidratado actúa como ácido, que reacciona con las bases en el agua (alcalinidad). Cuando toda la alcalinidad es consumida, el aluminio hidratado remanente reacciona con el agua mediante reacciones de hidrólisis, formando flóculos de hidróxido de aluminio [Al(OH)_3]
Mecanismo de remoción de P	Adsorción mediante formación de enlace con lantano: $La^{3+} + H_n PO_4^{n-3} = LaPO_{4(s)} + nH^+$ conduce a la formación de un compuesto parecido al Rhabdophane (LaPO ₄ .nH ₂ O), que es insoluble en agua. Se deposita y se incorpora en el sedimento.	 Remoción por dos mecanismos principales: Adsorción y captura en el floc de hidróxido de aluminio. Formación de AIPO₄ mediante la siguiente ecuación: Al³⁺ + H_nPO₄ⁿ⁻³ = AlPO_{4(s)} + nH⁺ Se deposita y se incorpora en el sedimento.
Intervalo de pH	El intervalo de mayor eficiencia de Phoslock [®] en la remoción de P es de 6 a 9	El intervalo de mayor eficiencia de $AI(OH)_3$ en la remoción de P, es de 6 a 8
Solubilidad	En cuerpos de agua Phoslock [®] es un producto altamente insoluble y estable para diferentes valores de potencial redox, temperatura, pH (en cuerpos de agua con baja alcalinidad no se reduce el pH) y no forma compuestos tóxicos	Se disuelve el aluminio a pH menor a 6 (común en sedimento) y mayor a pH 8 (común en cuerpos de agua eutroficados) formando iones de aluminio, que presentan toxicidad a la vida acuática

Tabla 21.	Comparación	de Phoslock®	y de	Sulfato de Aluminio
-----------	-------------	--------------	------	---------------------

	Phoslock®	Sulfato de aluminio			
Ventajas y desventajas	 Ventajas: No se disuelve después de su depositación en el sedimento No cambia el pH y su uso no requiere de amortiguación de pH Desventajas: Mayor costo de aplicación 	 Ventajas: Menor costo de aplicación Desventajas: Se disuelve a pH menor a 6 y mayor a 8, formando iones tóxicos de aluminio y liberando nuevamente P y otros contaminantes removidos Disminuye pH en el agua durante la aplicación, por lo que requiere de amortiguación de pH 			
Toxicidad	En la dosis sugerida, Phoslock [®] no es tóxico para la vida acuática	A pH menor a 6 (común en sedimento) y mayor a 9 (común en agua eutroficada) se encuentra el aluminio en forma disuelta, aumentando la toxicidad para la vida acuática			
Duración	Puede permanecer activo y adsorber P ya que no es afectado por cambio en pH; sin embargo, con cargas externas de fosforo y velocidad de sedimentación alta se requiere realizar aplicaciones con mayor frecuencia	Es afectado por cambios en pH; asimismo, con cargas externas de fosforo y velocidad de sedimentación alta, se requiere realizar aplicaciones con mayor frecuencia			
Dosis	100 g Phoslock [®] /1 g P	100 g de Al ₂ (SO ₄) ₃ .14H ₂ O/1 g de P*			
Recomendación para el uso en el tratamiento de cuerpos de agua	Se recomienda el uso de Phoslock [®] para reducir el P en cuerpos de agua e inmovilizar P en sedimento, ya que forma un compuesto insoluble y no es afectado por cambios de pH en el agua. Asimismo, no presenta riesgo de toxicidad para la vida acuática	No se recomienda el uso de sulfato de aluminio para reducir P en cuerpos de agua, ya que se disuelve a pH menor a 6 (común para sedimento) y mayor a 9 (común en cuerpos de agua eutroficados), formando iones tóxicos de aluminio			

Anexo 7. Artículo en revista

Márquez-Pacheco H, AM Hansen y A Falcón-Rojas. 2013. Phosphorus control in a eutrophied reservoir. Environmental Science and Pollution Research. 20: 8446–8456. DOI: 10.1007/s11356-013-1701-2. ISSN: 0944-1344
Anexo 8. Artículo en revista

Hansen AM y H Márquez-Pacheco. 2012. Procedimientos para evaluar cargas internas de nutrientes en cuerpos de agua. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. 29: 265-275. ISSN: 1026-8774

Anexo 9. Artículo de divulgación

Hansen AM, A Falcón-Rojas y H Márquez-Pacheco. 2012. Messocosm trial on the Valle de Bravo reservoir in Mexico. Phoslock Europe Newsletter. Diciembre, 2012. www.phoslock.eu y www.phoslock.com.au

Anexo 10. Resumen en congreso

Márquez-Pacheco H y AM Hansen. (2013). Evaluación de la carga interna de fósforo en un cuerpo de agua. XXIII Congreso Nacional de Geoquímica (INAGEQ). Cuernavaca, Morelos. Del 14 al 17 de octubre del 2013.

Anexo 11. Resumen en congreso

Márquez-Pacheco H y AM Hansen. (2012). Phosphorus control in a eutrophied lake: Results from a mesocosm trial with Phoslock. 1st. International Conference: Contaminated Land, Ecological Assessment and Remediation (CLEAR). Hangzhou, China. Del 4 al 8 de noviembre 2012
Anexo 12. Resumen en congreso

Márquez-Pacheco H y AM Hansen. (2011). Estimation of internal phosphorus loading in water bodies. Congreso internacional: Pollutants in the Environment: Fate and Toxicity. Mérida, México. Del 24 al 27 de agosto del 2011

Anexo 13. Resumen en extenso

Hansen AM y H Márquez-Pacheco. (2010). Estimación de la carga interna de nutrientes en cuerpos de agua. Conferencia invitada. XX Congreso Nacional de Geoquímica (INAGEQ). Temixco, Morelos. Del 11 al 15 de octubre del 2010