

Determinación de la precipitación de Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} utilizando sus constantes de equilibrio en aguas de la presa José Antonio Alzate y sus afluentes

Barceló Quintal Icela Dagmar^{1*}, Solís Correa Hugo Eduardo¹, García Albortante Julisa¹, Vega Paz Araceli²

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

²Dirección de Investigación en Transformación de Hidrocarburos Gerencia de Desarrollo de Materiales y Productos Químicos Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas 152. Col San Bartolo Atepehuacan C.P. 07730. México.

*Autor para correspondencia: ibarceloq@gmail.com

Recibido:

04/marzo/2020

Aceptado:

10/diciembre/2020

Palabras clave:

Metales,
tendencia a precipitar,
constantes de equilibrio

Keywords:

Metals,
Precipitate tendency,
equilibrium constants

RESUMEN

Para los estudios de co-precipitación de los iones Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} con los aniones presentes en el agua de la presa J.A. Alzate, se consideraron las concentraciones de estos iones metálicos, los datos termodinámicos y los parámetros fisicoquímicos, para el modelaje mediante el software MINEQL+, esto con el fin de comprender los diferentes procesos químicos que producen las aguas residuales industriales que se incorporan al río Lerma y de ahí a la presa, así como también la relación de los precipitados con la naturaleza incrustante o agresiva del agua. Para la modelación se utilizaron las constantes de equilibrio de formación de complejos, el pH, la temperatura, el O_2 disuelto y la fuerza iónica mediante la ecuación $\Omega = \log(\text{PI}/\text{Ks})$, donde Ω es el índice de saturación, PI es el producto de las actividades de las especies disueltas y Ks es la constante de precipitación.

ABSTRACT

For co-precipitation Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Pb^{2+} ions studies with the anions present in water from José Antonio Alzate dam, total concentrations of these metal ions, thermodynamic data and physicochemical parameters were considered for modeling using the MINEQL+ software, this in order to understand the different chemical processes that produce industrial wastewater that is incorporated into the Lerma river and from there to the dam, as well as the relation of precipitates with the incrustation or aggressive nature of the water. For modeling the complexes formation equilibrium constants, pH, temperature, dissolved O_2 and ionic strength was used by the equation $\Omega = \log(\text{PI}/\text{Ks})$, where Ω is the saturation index, PI is the product of activities dissolved species and Ks is the precipitation constant.

Introducción

En este trabajo, se consideraron: el río Lerma y sus afluentes, que son el río Tejalpa, el río Temoaya, así como la presa José Antonio Alzate. Según las últimas estadísticas del INEGI (2000), el río Lerma está muy contaminado, donde la parte que corresponde a la Cuenca Alta, se encuentra en el Estado de México cerca de la ciudad de Toluca. La contaminación del alto Lerma se genera por las múltiples descargas de aguas residuales industriales y domésticas, mientras que los ríos Tejalpa y Temoaya reciben aportes de origen agrícola (Barrios, 2001; Ortega, 2004). La presa J. A. Alzate, localizada aguas abajo de la confluencia de estos tres ríos, recibe la totalidad de sus aguas contaminadas, lo que puede perjudicar su uso para riego, como se practica actualmente. El estado de contaminación, ya grave, que presentan el río Lerma y sus tributarios en el Estado de México, y la demanda creciente de agua por parte del sector industrial, generan la necesidad de la recuperación (por lo menos parcial) de este río casi desde su origen (Barceló-Quintal et al., 2013). Esto motiva que se investiguen por diferentes vías (físicoquímicas, físicas, químicas, biológicas o combinaciones de ellas), técnicas que apoyen esta recuperación. La presa José Antonio Alzate se construyó principalmente para riego agrícola y prevención de las inundaciones generadas por las aguas del río Lerma (CNA, 1994).

Debido al fuerte desarrollo industrial aguas arriba, aprovechando el agua del río, así como las descargas de aguas contaminadas domésticas provenientes de las localidades aledañas y agrícolas, compuestas de agua de escurrimiento de los campos vecinos, la calidad del agua de este embalse bajó de manera substancial (Barceló-Quintal et al., 2013; INEGI, 2000), llegando a provocar fuertes problemas de salud en las comunidades ribereñas (Barceló-Quintal et al., 2012a; Barceló-Quintal et al., 2012b). Estudios anteriores han demostrado que, a pesar de estos problemas, la presa juega un papel importante en la depuración de las aguas del río Lerma, en particular en el caso de los metales presentes en el agua (Barceló, 2000; Barceló et al., 2000). Es necesario tener en cuenta la importancia de la tendencia a precipitar de los cationes metálicos (M^{n+}) con los aniones presentes en el agua contaminada tanto de la río Lerma como de sus ríos tributarios, sobre todo en la sección donde confluyen, y de ahí a la presa José Antonio Alzate, que es el primer cuerpo receptor de estos ríos (Barceló-Quintal et al., 2013; Barceló-Quintal et al., 2012a; Barceló-Quintal et al., 2012b). Una parte de los iones metálicos disueltos principalmente los potencialmente tóxicos como Cd^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} , disminuyan en concentración, ya que un porcentaje de los mismos puede pasar a la fase sólida, es decir a los sedimentos

(Avila-Pérez et al., 2010), sobre todo por los mecanismos de precipitación, esto a su vez como control de la contaminación de los sedimentos, donde estos iones metálicos, pueden afectar a la biota del agua y de los mismos sedimentos. La determinación de la precipitación química de iones metálicos como Cd^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} , utilizando sus constantes de equilibrio con los diferentes aniones, permite conocer el mecanismo de estos procesos, su afectación hacia los sedimentos, y a su vez, comprender los diferentes procesos químicos que producen las aguas residuales industriales y agrícolas que se incorporan al río Lerma, a los ríos tributarios y de ahí a la presa, por otro lado, este tipo de estudios permite relacionar la precipitación química de estas especies con la naturaleza incrustante o agresiva de estas aguas.

Los iones metálicos en el agua están enlazados o coordinados a moléculas de agua como $M(H_2O)^{n+}$ o a otras moléculas que sean bases fuertes de Brønsted-Lowry o de Lewis (Manahan, 1991; Huheey, 1988). Los iones metálicos en solución acuosa puede alcanzar un estado de máxima estabilidad a través de reacciones ácido-base, de precipitación, de acomplejamiento y de óxido-reducción, además son los mecanismos mediante los cuales adquieren más de una forma estable (Buffle, 1988; Buffle, 1981). Los iones metálicos hidratados tienden a perder protones (hidrólisis) en solución acuosa, por lo tanto son considerados como ácidos. Considerando las reglas de Fajans (Huheey, 1988), la acidez de un ion metálico se incrementa con su aumento de carga, y decrece cuando se incrementa el radio. La tendencia de los iones metálicos hidratados a comportarse como ácidos puede tener un importante efecto sobre el ambiente acuático. El ion oxhidrilo (OH^-), por ejemplo, se puede unir a un ion metálico; además también puede funcionar como un grupo puente para unir dos iones metálicos, formando especies complejas, de tipo polimérico. Si los procesos de acomplejamiento continúan, los polímeros coloidales hidratados son formados y finalmente se puede generar un precipitado.

El objetivo de este trabajo fue la determinación de las concentraciones totales de Cd, Cu y Pb, así como cloruros, nitratos, carbonatos, sulfuros, sulfatos y fosfatos principalmente, los equilibrios termodinámicos y parámetros fisicoquímicos, para su modelación, utilizando el software MINEQL+ y de su biblioteca de constantes de equilibrio de formación de complejos (Schecher y McAvoy, 1992). A través de este paquete, se pudieron determinar las concentraciones de las especies inorgánicas disueltas de mayor influencia (Camacho, 2000), así como el cálculo de los productos de solubilidad de los cationes y aniones mencionados correspondientes a los principales precipitados que puedan existir en estos cuerpos acuáticos.

Metodología

Se colectaron muestras de agua superficial en los ríos Lerma Temoaya y Tejalpa, así como en sus confluencias, en la presa se seleccionaron nueve puntos de muestreo, como se indica en la figura 1.

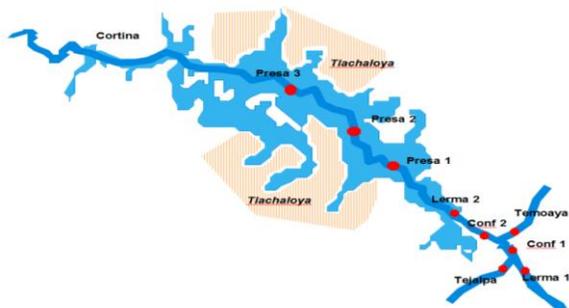


Figura 1. Sitios de muestreo en el río Lerma, ríos tributarios, confluencias y en la presa José Antonio Alzate.

De cada sitio se colectaron tres muestras a un metro de distancia y se prepararon muestras compuestas. Se realizaron dos etapas de muestreo en cada temporada, posterior al periodo a las lluvias (octubre y noviembre) en el año 2012 y en el estiaje (marzo y abril) de 2013.

Se efectuaron mediciones físicas y fisicoquímicas *in situ* en el agua de los ríos, confluencias y algunos puntos de la presa para determinar las condiciones necesarias para el estudio de las tendencias a precipitar de las especies químicas disueltas. Las mediciones fueron: temperatura y O₂ disuelto con un equipo YSI 55 Dissolved Oxygen, utilizando las normas NMX-AA-007-SCFI-2013 y NMX-AA-012-SCFI-2001 respectivamente y el instructivo de fábrica del equipo YSI. Para la conductividad se utilizó un equipo Vernier Lab Quest siguiendo la norma NMX-AA-093-SCFI-2000. Para el potencial redox, el mismo equipo Lab Quest con su correspondiente electrodo, se utilizó el instructivo del fabricante. Para el pH se utilizó un equipo Orion Star A325 y la norma NMX-AA-008-SCFI-2011. Las muestras de agua para la medición de los iones se colectaron en cada columna de agua, para los ríos a 20 cm de profundidad y para las muestras de los sitios de la presa a dos profundidades, para el agua superficial a 20 cm de profundidad y al de fondo que fue variable, cuidando de no remover el sedimento. Se prepararon las muestras compuestas de cada muestreo y de cada temporada, estas se conservaron en refrigeración. Se midieron los cationes comprometidos en este trabajo y los aniones sulfatos, cloruros fosfatos, los sulfuros se midieron utilizando el reactivo LCW053 de Hach (Dimetil-p-fenilenediamina). Los iones metálicos: Cd²⁺, Cu²⁺ y Pb²⁺, se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica en un equipo Termo Elemental, modelo Solaar M6, por el método de horno de grafito,

modelo GF95Z, con excepción del calcio que fue por flama, todas las muestras se efectuaron por triplicado. Los aniones que se determinaron por cromatografía de intercambio iónico fueron: sulfatos, cloruros y fosfatos, mediante un cromatógrafo de líquidos HPLC por conductividad, con una columna de cromatografía de intercambio aniónico phenomenex STAR-ION-A300 y una fase líquida NaHCO₃/Na₂CO₃ 1.7/1.8mM.

Para este estudio fue necesario considerar la fuerza iónica, donde las propiedades de un ion en solución siempre se verán afectadas por la presencia de los demás iones, debido a un efecto interiónico. Este efecto traduce las fuerzas de repulsión y atracción existentes entre los iones. La magnitud del efecto interiónico es función de la concentración iónica total, definida como, se calculó considerando la ecuación 1 (Barceló,2000):

$$\mu = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad (1)$$

Dónde:

μ = concentración iónica total o fuerza iónica en moles/L

z_i = valencia del ion

c_i = concentración del ion en moles/L

Por otro lado, fue importante conocer la agresividad del agua por su influencia sobre los equilibrios químicos (Barceló-Quintal et al., 2002), de las sustancias presentes entre las fases acuosa y sólida, así como las tendencias de unas especies a precipitar (de la fase acuosa a la fase sólida), o viceversa a disolverse en la fase sólida y pasar como especie disuelta a la fase acuosa. Un agua muy agresiva tenderá a favorecer a las formas disueltas, en cambio la incrustante favorecerá a las precipitadas. con las concentraciones totales de cationes y aniones disueltos, pH y temperatura, presión parcial de los gases disueltos como O₂ y CO₂ entre las variables principales, y con una base de datos de las constantes de equilibrio de formación, de las concentraciones de aniones y cationes en el agua, las condiciones fisicoquímicas, principalmente del agua del fondo en la presa, obtenidas mediante el trabajo analítico, fue posible modelar la composición del agua en función de las constantes del producto de solubilidad, de equilibrio de formación de complejos y de la fuerza iónica, para obtener las especies química que precipitaban y las que no. Como esto constituyó un trabajo muy arduo, se empleó el paquete computacional MINEQL+ (Schecher, y McAvoy, 1992). La probabilidad de encontrar esas especies, bajo estas condiciones, está dada por la función Ω , ecuación 2:

$$\Omega = \log (PI_i/K_{ips}) \quad (2)$$

K_{ips} = es el producto de solubilidad de cada catión asociado a un anión, PI viene del producto de las

actividades (a_i) de las especies disueltas, es decir: $PI =$ producto de las actividades a_i , ecuación 3

$$a_i = f_i C_i \quad (3)$$

Dónde:

a_i = es la actividad del ion

f_i = coeficiente de actividad

C_i = es la concentración molar

La actividad de una sustancia en el agua depende de su concentración, medida o calculada, y del coeficiente de actividad f_i , función de las características de esta sustancia y de la fuerza iónica del medio, para ello se utilizó la ecuación 4 (ecuación de Debye-Huckel extendida):

$$\log f_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{C + Ba_i \sqrt{\mu}} \quad (4)$$

Dónde:

f_i = factor de actividad

z = estado de oxidación del ion cuyo coeficiente de actividad se determina, para un ion monovalente $z=1$

μ = Fuerza iónica

A = parámetro que depende de la temperatura. Para 20°C C vale 0.5.

C = parámetro que depende de la temperatura y la constante dieléctrica del disolvente, en agua, para 20°C vale 1.0

B = parámetro que depende de la temperatura y del diámetro del ion cuyo coeficiente a_i se determina. Para diámetros prácticamente iguales se toma el valor promedio y para 20°C vale 0.9 al relacionarse.

Para el cálculo de electroneutralidad se consideró la ecuación 5:

$$\sum_i |z_i^+| [M_i^{z^+}] = \sum_j |z_j^-| [A_j^{z^-}] \quad (5)$$

O sea, la ecuación 6:

$$2[Ca^{2+}] + 2[Cat^{2+}] + [Cat^+] + [H^+] = 2[CO_3^{2-}] + 2[An^{2-}] + [An^-] + [HCO_3^-] + [OH^-] \quad (6)$$

Dónde:

$[Cat^{2+}]$ = conc. molar de cationes ajenos divalentes

$[Cat^+]$ = conc. molar de cationes ajenos monovalentes

$[An^{2-}]$ = conc. molar de aniones ajenos divalentes

$[An^-]$ = conc. molar de aniones ajenos monovalentes

No se consideraron los iones trivalentes, al desarrollar la ecuación de la fuerza iónica e introduciendo la ecuación de electroneutralidad, se obtiene la ecuación 7 para el cálculo de la fuerza iónica:

$$\mu = 2[Ca^{2+}] + 2[Cat^{2+}] + \frac{1}{2}[Cat^+] + \frac{1}{2}[H^+] + 2[CO_3^{2-}] + 2[An^{2-}] + \frac{1}{2}[HCO_3^-] + \frac{1}{2}[OH^-] + \frac{1}{2}[An^-] \quad (7)$$

Para calcular el pH de saturación (pH_s) y el índice de saturación IS, se tiene primero la ecuación 8 (Barceló-Quintal et al., 2002).

$$[H^+] = \frac{K''[(\mu - A) + \sqrt{(\mu - A)^2 - 12K''_{ps}}][C - 2\mu + 4\sqrt{(\mu - A)^2 - 12K''_{ps}}]}{18K''_{ps}} \quad (8)$$

Dónde:

$[H^+]$ = Es la concentración del ion H⁺ de saturación

$A = 3[Cat^{2+}] + [Cat^+] + [An^{2-}]$, relación de iones ajenos al sistema carbonato,

K'' = Segunda constante de equilibrio de H₂CO₃

K' = Primera constante de equilibrio de H₂CO₃

K'_{ps} = Constante del producto de solubilidad del CaCO₃

$C = 12[Cat^{2+}] + 5[Cat^+] - 4[An^{2-}] - 3[An^-]$

Al sacar logaritmos se tiene la ecuación: 9, donde ε se obtiene considerando la ecuación 10

$$pH_s = pK_2 - pK_{ps} - \log [Ca^{2+}] - \log [Alc] + 2.5 \varepsilon \quad (9)$$

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 0.9\sqrt{\mu}} \quad (10)$$

Para calcular el índice de saturación (IS), se utilizó el criterio de Langelier, ecuación 11:

$$IS = pH - pH_s \quad (11)$$

Dónde:

IS = Índice de saturación

pH = medido en el cuerpo de agua

pH_s = obtenido de las ecuaciones de equilibrio

Así:

IS < 0 el agua es agresiva

IS > 0 el agua es incrustante

Los resultados serán importantes, ya que con la corrección por fuerza iónica de aniones y cationes "ajenos", permiten valores cuantitativos de los índices de saturación y además con los valores de la fuerza iónica (Barceló-Quintal et al., 2002) se pueden modelar las especies químicas disueltas y los compuestos químicos

que precipitarán. La disminución de las concentraciones metálicas disueltas puede ser causada por varios mecanismos, como la adsorción de los metales sobre partículas que sedimentan y posterior a la precipitación de compuestos inorgánicos formados por estos contaminantes, y la coprecipitación de los metales con sales inorgánicas de origen geológico (Buffle, 1988). Por el contrario, los fenómenos de acomplejamiento, con moléculas inorgánicas u orgánicas disueltas, favorecen su solubilidad y prolongan su estancia en el agua. En particular, en los cuerpos acuáticos, las sustancias húmicas y fúlvicas disueltas funcionan como quelatantes de metales, que, por consecuencia quedan en la fase disuelta. Por otro lado, la presencia de ciertos complejos neutros en la fase disuelta puede ser una indicación de la existencia del precipitado correspondiente (Barceló, 2000; Barceló et al., 2000). Es importante notar que la diferencia entre el estado disuelto y el estado sólido puede ser difícil de establecer, y la definición generalmente aceptada es de naturaleza experimental, por lo que se consideran disueltos todos los compuestos que pasan al través de membranas con poro de 0.45 μm de diámetro, sin embargo, ciertas entidades, como los coloides y los microorganismos, pueden encontrarse de un lado o el otro de este límite, ya que Florence (1982) considera un intervalo de 0.001 a 1 μm para los primeros y de 0.2 a 8 μm para los segundos. El equilibrio de disolución-precipitación de una fase sólida $M_nX_{m(s)}$ con el agua se expresa por la ecuación 12:



Su capacidad de precipitación se evalúa mediante la constante de solubilidad (K_{ps}), función de las actividades a_i de los iones M^{m+} y X^{n-} en el agua (ecuación 13).

$$K_{ps} = a_{Mn+} \cdot a_{Xm-} \quad (13)$$

Las constantes de solubilidad se encuentran reportadas en la bibliografía (Sillén y Martell, 1964), y se comparan con el producto de las actividades, que se calcula a partir de las concentraciones medidas para cada especie, cuando el producto de las actividades es superior a la constante de solubilidad debe ocurrir la precipitación, mientras que si el producto de las actividades es menor a la constante de solubilidad, las concentraciones presentes en solución no son suficientes para permitir una precipitación. Como se mencionó, se compara el resultado de un cálculo (hecho a partir de mediciones experimentales) con una constante termodinámica, lo que significa que no están considerados los factores cinéticos que intervienen en el fenómeno de precipitación. En particular, de las cuatro etapas que se consideran en una precipitación: nucleación, crecimiento del cristal, aglomeración y maduración de los sólidos, la primera puede ser una etapa cinéticamente limitante por

lo que se ha reportado que una solución ligeramente sobresaturada respecto a una fase sólida puede quedarse estable en forma indefinida, la precipitación ocurre cuando el grado de sobresaturación aumenta o cuando se adicionan partículas finas, que sirven de núcleo para iniciar la precipitación de las especies químicas. Las concentraciones de material en suspensión medidas en la presa J.A. Alzate (Avila-Pérez et al., 2010) permiten suponer la existencia de núcleos potenciales para la precipitación de especies químicas. Así, se evaluó la capacidad de precipitación de las especies o de las que no precipitan y permanecen en solución mediante las constantes de solubilidad (K_{ps}), las actividades (a_i) del compuesto $M_nX_{m(s)}$ en el agua (ecuación 11), considerando todo lo indicado se puede concluir que:

$\log \Omega > 0$: se dice que la especie química ya excedió la saturación y puede encontrarse en forma de sólido suspendido o sedimentado.

$\log \Omega < 0$: la especie debe encontrarse en solución, en concentraciones que no permiten la precipitación del sólido.

Resultados y discusión

En las figuras 2a y 2b se presentan los resultados del cálculo de los índices de saturación de Langelier corregido mediante la fuerza iónica y considerando los iones ajenos, Se determinó considerando promedios del agua de los muestreos en cada temporada

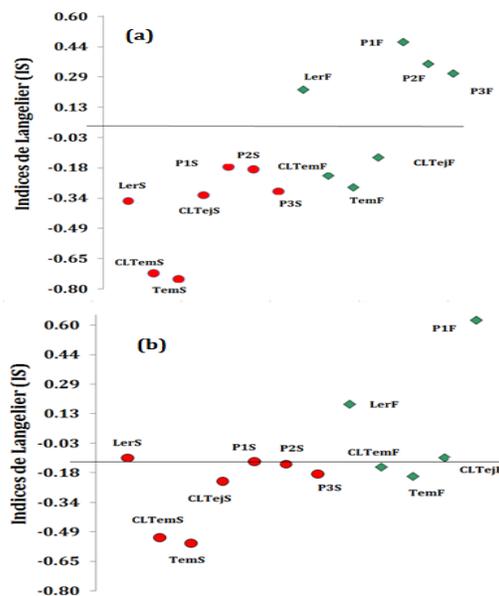


Figura 2. (a) Índices de saturación (IS) para el agua de cada sitio de muestreo después del periodo de lluvias (octubre-noviembre). **(b)** Índices de saturación (IS) para el agua de cada sitio de muestreo en el estiaje (febrero-abril)

Se observa en la figura 2a, que los sitios con índices negativos presentaron características agresivas y los positivos características incrustantes (Lerma fondo, y los tres sitios del agua de fondo de la presa, los demás presentaron características agresivas. En la figura 2b se observa que al disminuir la profundidad del agua (proceso de evaporación) la agresividad disminuye, los puntos rojos y verdes por debajo de cero se acercan más a línea cero y los de arriba presentaron valores más positivos.

En la tabla 1 se presentan los resultados promedio de los parámetros fisicoquímicos en los dos periodos de muestreo. Se observa la baja oxigenación del río Lerma y en los 3 sitios de la presa, La cantidad de oxígeno disuelto (OD) puede estar relacionada con la actividad de la microbiota y el contenido de materia orgánica presente (Manahan, 1990), lo que significa que el agua del río Lerma y, por lo tanto, de la presa están tan contaminados, que la actividad microbiológica local no alcanza a completar los procesos para su oxidación, por un lado, por otro existe un flujo hidrológico lento (tomando en cuenta la relación de la velocidad del flujo acuático y de los vientos) y puede ser que las algas presentes se encuentren sedimentadas, lo que provoca una reducción fotosintética y eso influye fuertemente en la escasez de oxígeno tanto en la superficie como en el fondo. En cuanto al pH también en estos sitios fue mayor de 8 en general, donde el efecto estabilizador por material orgánico y por el inorgánico suspendido puede regular este comportamiento.

Tabla 1. Valores de los fisicoquímicos en los sitios de muestreo.

Primer Muestreo (periodo después de lluvias)				
Sitio	pH	Temperatura	Conductividad	OD
Ler	6.81 ± 0.171	19.2 ± 0.288	354.25 ± 11.01	0.42 ± 0.017
CLTem	7.22 ± 0.203	18.55 ± 0.225	222.44 ± 11.12	3.31 ± 0.113
Tem	7.23 ± 0.171	18.15 ± 0.327	202.32 ± 8.56	4.13 ± 0.124
CLTej	7.19 ± 0.118	20.41 ± 0.296	237.18 ± 8.74	4.99 ± 0.151
Tej	7.14 ± 0.102	19.12 ± 0.283	304.34 ± 12.05	5.42 ± 0.226
P1S	8.37 ± 0.211	18.03 ± 0.307	373.11 ± 13.22	0.42 ± 0.017
P1F	8.51 ± 0.113	18.50 ± 0.346	373.40 ± 11.67	0.33 ± 0.012
P2S	8.26 ± 0.124	19.12 ± 0.318	252.22 ± 11.91	0.43 ± 0.015
P2F	8.49 ± 0.182	18.49 ± 0.274	311.05 ± 11.06	0.38 ± 0.021
P3S	8.26 ± 0.162	19.01 ± 0.228	268.00 ± 9.93	0.49 ± 0.019
P3F	8.15 ± 0.149	18.38 ± 0.278	244.33 ± 9.84	0.44 ± 0.026
Segundo Muestreo (periodo de estiaje)				
Sitio	pH	Temperatura	Conductividad	OD
Ler	6.9 ± 0.173	17.83 ± 0.235	364.15 ± 14.36	0.32 ± 0.011
CLTem	7.3 ± 0.124	15.55 ± 0.241	224.64 ± 8.56	1.38 ± 0.048
Tem	7.2 ± 0.153	17.57 ± 0.285	214.34 ± 9.75	4.38 ± 0.164
CLTej	7.2 ± 0.174	17.13 ± 0.315	247.27 ± 9.18	4.89 ± 0.186
Tej	7.4 ± 0.167	17.12 ± 0.303	321.60 ± 12.45	5.22 ± 0.214
P1S	8.4 ± 0.195	18.54 ± 0.321	377.44 ± 13.41	0.21 ± 0.009
P1F	8.8 ± 0.163	18.24 ± 0.277	388.74 ± 12.54	0.20 ± 0.007
P2S	8.3 ± 0.145	18.16 ± 0.267	382.12 ± 13.72	0.23 ± 0.008
P2F	8.5 ± 0.184	17.76 ± 0.341	378.74 ± 11.87	0.28 ± 0.011
P3S	8.3 ± 0.177	18.12 ± 0.281	328.53 ± 13.37	0.30 ± 0.013
P3F	8.5 ± 0.161	17.34 ± 0.283	324.13 ± 14.02	0.28 ± 0.012

La materia orgánica al estar constituida por materiales húmicos y proteicos contiene grupos carboxílicos y amínicos que, por efecto zwitteriónico, tiende a mantener el pH casi constante (Barceló, 2000). Respecto a la conductividad, la presencia de aniones y de cationes

disueltos pueden ser los responsables de la mayor parte de la conductividad de estas aguas. Por su presencia, debería esperarse que la variación de la conductividad fuera consistente con la variación de la temperatura, puesto que los coeficientes de actividad dependen de este parámetro y del pH que afecta los equilibrios ácido-base y de adsorción-desorción de los iones sobre los sólidos suspendidos y sedimentables (Avila-Pérez, et al., 2010; Håkanson, 1997) la cual también puede variar con la actividad biológica y la naturaleza geológica de la cuenca. En la tabla 2, se indican la concentración de los aniones determinados. Los nitratos no fueron detectados en el sitio correspondiente al río Lerma, las confluencia y los sitios de la presa, ya que por tener baja oxigenación generan un ambiente reductor donde el nitrógeno puede estar presente en forma de nitritos o incluso NH₄⁺, que no se pudo determinar, por falta de reactivos apropiados. Los iones sulfuro presentaron la concentración más alta. En cuanto a los sulfatos, estos tampoco fueron detectados, si existen sus concentraciones en los ríos Temoaya y Tejalpa deben de encontrarse en concentraciones sumamente bajas. La concentración de carbonatos fue relevante en los sitios de la presa, lo cual fue concordante con el índice de saturación y con el pH.

Tabla 2. Valores de la concentración de aniones en mol/L en los sitios de muestreo.

Primer Muestreo (periodo después de lluvias)					
Sitio	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	S ²⁻	Cl ⁻	HPO ₄ ²⁻
Ler	8.92E-02	2.92E-03	3.74E-01	1.51E-04	6.30E-05
CLTem	6.21E-02	1.21E-03	7.68E-02	1.24E-04	3.16E-05
Tem	7.12E-02	1.92E-03	3.74E-02	1.10E-04	4.05E-05
CLTej	5.72E-03	3.91E-03	6.54E-02	1.22E-04	3.23E-05
Tej	5.11E-03	2.11E-03	2.29E-02	1.01E-04	6.24E-05
P1S	8.16E-02	3.19E-02	4.94E-01	1.31E-03	4.24E-05
P1F	8.93E-02	5.73E-02	6.74E-01	1.51E-03	5.24E-05
P2S	8.11E-02	2.15E-02	4.68E-01	1.22E-03	3.65E-05
P2F	8.66E-02	4.68E-03	6.61E-01	1.44E-03	4.29E-05
P3S	7.57E-02	1.07E-02	4.43E-01	1.21E-03	3.34E-05
P3F	7.14E-03	4.20E-02	6.08E-01	1.37E-03	4.15E-05
Segundo Muestreo (periodo de estiaje)					
Sitio	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	S ²⁻	Cl ⁻	HPO ₄ ²⁻
Ler	1.39E-01	4.42E-02	4.14E-01	2.57E-04	3.54E-05
CLTem	9.15E-02	1.29E-02	7.02E-02	2.63E-04	2.46E-05
Tem	8.06E-02	1.08E-02	3.88E-02	1.12E-04	2.79E-05
CLTej	4.42E-02	9.91E-03	6.78E-02	1.27E-04	3.08E-05
Tej	6.11E-02	9.19E-03	2.99E-02	1.21E-04	3.67E-05
P1S	1.32E-01	4.30E-02	5.74E-01	2.14E-03	1.79E-05
P1F	1.44E-01	6.14E-02	7.74E-01	2.43E-03	1.69E-05
P2S	1.22E-01	4.10E-02	5.35E-01	1.68E-03	1.59E-05
P2F	1.29E-01	6.00E-02	7.44E-01	1.89E-03	2.59E-05
P3S	1.11E-01	3.28E-02	5.06E-01	1.45E-03	1.48E-05
P3F	1.17E-02	5.55E-02	6.74E-01	1.73E-03	2.08E-05

Caso del calcio

En las figuras 3a y 3b se indican las concentraciones totales de calcio disuelto, donde la simbología es: río Lerma (Ler), río Temoaya (Tem), confluencia Lerma-Temoaya (CLTem), río Tejalpa (Tej), Confluencia Lerma-Tejalpa (CLTej), Presa 1 superficie (P1S), Presa 1 fondo (P1F), Presa 2 superficie (P2S), Presa 2 fondo (P2F), Presa 3 superficie (P3S) y Presa 3 fondo (P3F).

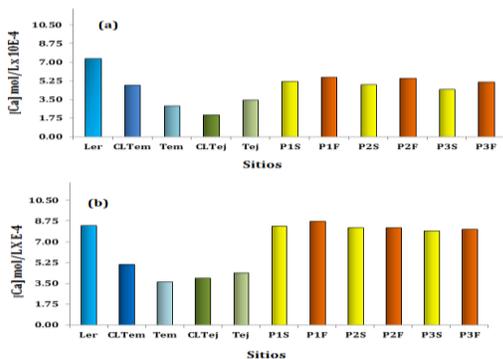


Figura 3. (a) Concentraciones en mol/L de Ca^{2+} después del periodo de lluvias. (b) Concentraciones de Ca^{2+} en el estiaje.

Se observa que en la temporada de estiaje (febrero-abril) las concentraciones son mayores, donde se hace más notorio en los sitios de la presa, principalmente en el agua del fondo donde en el sitio presa 1 (P1F), es mayor, cabe indicar que este sitio es el de mayor sedimentación, ver figura 1, ya que del canal de entrada del agua que proviene de los ríos se abre hacia la presa frenando la velocidad del flujo, dando lugar a la sedimentación, además de ser el sitio de menor profundidad (Barceló 2000). Los sitios presa2 y presa 3 son más profundos, aunque pierden profundidad en el estiaje, En las figuras 4a y 4b, se presentan las especies calculadas utilizando el software MINEQL+, se indican las más representativas. Se observa el predominio de carbonatos e hidróxidos sobre todo en los sitios de agua de fondo de la presa, donde el Ca^{2+} es un ácido de Pearson duro y el ion carbonato es una base dura, también aquí influyó el pH con valores cercanos a 8. Cuando Ω es negativa las especies químicas no precipitan y cuando es positiva tienden a precipitar.

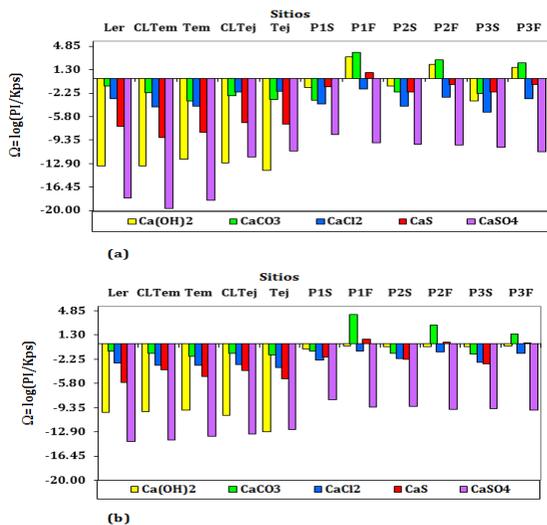


Figura 4. (a) Especies de calcio en el periodo posterior a lluvias. (b) Especies químicas en el estiaje.

Aparecieron otras formas que no se presentan en este trabajo como la especie $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, cuyo valor de Ω fue muy bajo, ($\Omega = -30.27$), el fosfato probablemente provenga de los de los aportes agrícolas. A través de los ríos Tejalpa o Temoaya Se observó un aumento en el CaCO_3 en la época de estiaje debido a la evaporación concentrándose más permitiendo que el producto de las actividades se acerque más al valor de K_{ps} , el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disminuyó y no precipitó, esto coincide con el índice de saturación donde los sitios de fondo de la presa son más incrustantes. En el caso del calcio apareció según el software sulfatos con valores de Ω muy negativos, sin embargo, no se obtuvieron analíticamente.

Caso del cadmio

En las figuras 5a y 5b se presentan las concentraciones totales de cadmio. Se observa que este ion entra por influencia del río Lerma, ya que los ríos Temoaya y Tejalpa prácticamente no influyeron para la entrada de este ion a la presa. En la presa por su bajo caudal permite que este contaminante se acumule, es importante mencionar que el sitio presa 1, es el que presenta la mayor sedimentación de la materia orgánica y es la de menor profundidad desde alrededor de 3 metros después de la lluvia hasta metro y medio en el estiaje (Barceló 2000).

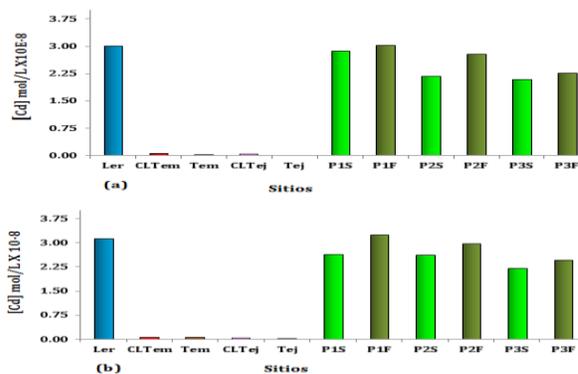


Figura 5. (a) Concentraciones en mol/L de Cd^{2+} después del periodo de lluvias. (b) Concentraciones de Cd^{2+} en el estiaje.

En las figuras 6a y 6b se presentan las especies químicas más relevantes para el cadmio, sólo dos compuestos hay de importancia en los puntos de estudio, sulfuros y carbonatos.

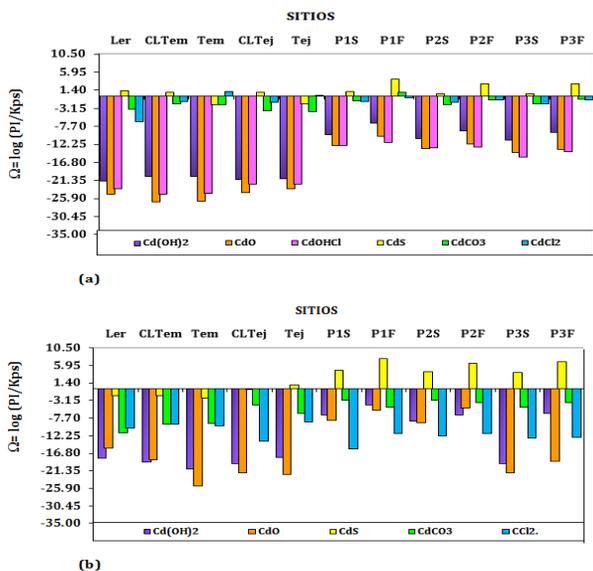


Figura 6. (a) Especies de cadmio en el periodo posterior a lluvias. **(b)** Especies químicas en el estiaje.

En los sitios río Lerma, confluencia Temoaya, confluencia Tejalpa hubo tendencia a precipitar, en los tres sitios de la presa, tanto en la superficie c y más notorio, en el agua de fondo se observa la tendencia a precipitar, ya que los valores de Ω son positivos, esto es congruente con los valores de los índices de saturación y la baja concentración de OD. En las confluencias se observa que es el río Lerma el que influye para esta tendencia, las demás especies $\text{Cd}(\text{OH})_2$, CdO , CdCl_2 tuvieron valores de Ω negativos, lo que indica que se encuentran en solución. En el periodo de estiaje el sulfuro fue la especie más importante con valores de Ω más positivos donde el cadmio tiende a precipitar en los sitios de la presa, más notorio en el agua de fondo y es más reductor el ambiente según la tabla 1 respecto al OD, debido a esto el azufre se encuentra en su mayor proporción en forma de sulfuro y si se considera que el cadmio es un ácido de Pearson suave y siendo el sulfuro una base Pearson suave (Pearson, 1972) es muy alta la probabilidad de su interacción al cumplirse, según este modelo ácido-base la relación duro-duro y suave-suave, es decir se estabilizan. Para los sulfatos era de esperarse una mayor solubilidad, pero estos no se forman en las condiciones anóxicas que prevalecen en la presa (Barceló 2000, Barceló et al., 2000).

Caso del cobre

En las figuras 7a y 7b se indican las concentraciones totales de cobre.

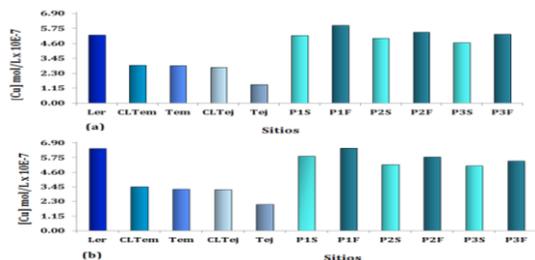


Figura 7. (a) Concentraciones en mol/L de Cu^{2+} después del periodo de lluvias. **(b)** Concentraciones de Cu^{2+} en el estiaje.

En este caso no hubo un aumento muy marcado en las dos temporadas, en el río Lerma se notó un valor un poco mayor que en los otros sitios. En las figuras 8a y 8b se presentan las especies químicas obtenidas para el cobre.

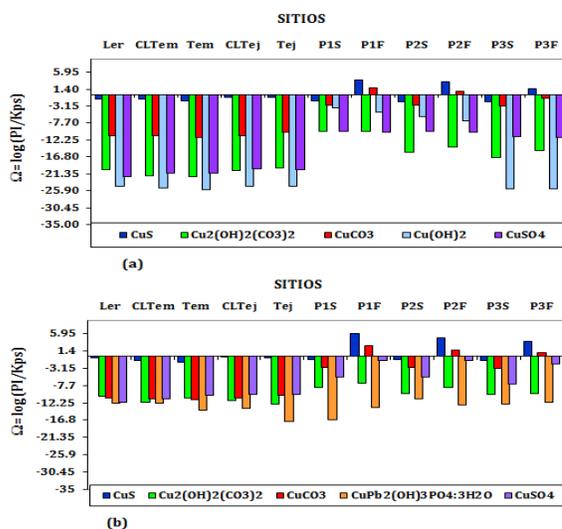


Figura 8. (a) Especies de cobre en el periodo posterior a lluvias. **(b)** Especies químicas en el estiaje.

Como en el caso del cadmio se analizó primero la temporada después de las lluvias, equivalente al otoño, en el caso de este ion se presentaron principalmente cuatro compuestos que son, el $\text{Cu}(\text{OH})_2$, un complejo $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, CuS y CuSO_4 . El cobre en su estado de oxidación +2, es considerado un ácido Pearson intermedio con tendencia a suave, esto es congruente con su interacción con el ion sulfuro, aunque también con los iones OH^- y CO_3^{2-} . Lo anterior es congruente con los resultados de pH e IS. En el caso de los sitios de la presa, se observa que, al tener una oxigenación casi nula, prevalece el ambiente reductor predominando el sulfuro y por la propiedades ácido-base del Cu^{2+} , permite un valor de Ω mucho más positivo por lo que es factible su precipitación. Los otros compuestos al encontrarse muy diluidos, no lograron sobrepasar el valor de Kps, de forma tal que la relación Ω resultó negativa. En caso de hidróxido, el cual en el estiaje se acompleja con una

especie de Pb y fosfato (con una $\Omega = -45$, muy negativa, por lo que no se presentó en el trabajo), el cual proviene principalmente del río Tejalpa (Barrios, 2001) donde se siembra papa y se utiliza de CuSO_4 como fungicida, el Pb proviene del río Lerma. En cuanto al carbonato se observa una Ω menos negativa que del sulfuro. Por último, en la presa se diluyó más el hidróxido, pero permaneció algo el carbonato, aumentando un poco más en el estiaje, lo que también es congruente con los IS y pH.

Caso del plomo

En las figuras 9a y 9b se encuentran los resultados de las concentraciones de plomo.

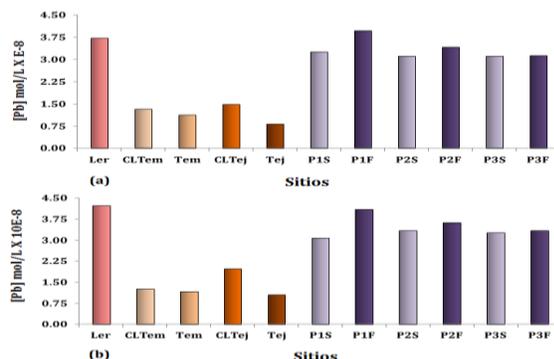


Figura 9. (a) Concentraciones en mol/L de Pb^{2+} después del periodo de lluvias. (b) Concentraciones de Pb^{2+} en el estiaje.

El plomo se encontró en menor concentración que el cobre, pero en una concentración un poco mayor que el cadmio este ion proviene del río Lerma, el cual lo transporta desde zonas donde hay épocas de cacería de patos y se dejan casquillos de las balas en los sedimentos. En las figuras 10a y 10b se encuentran los resultados de las especies predominantes obtenidas de la modelación mediante el software MINEQL+.

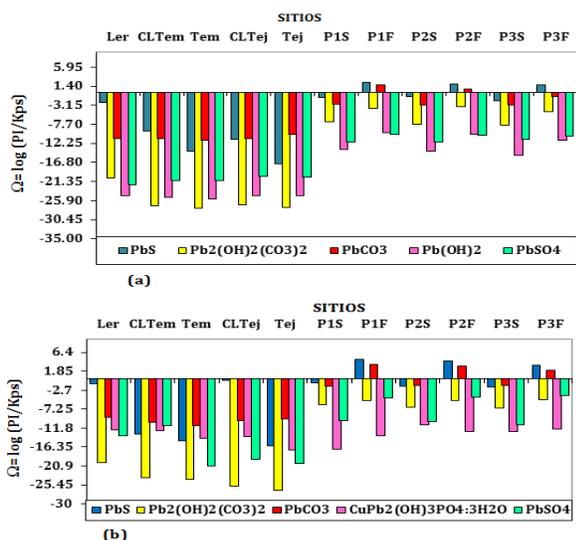


Figura 10. (a) Especies de plomo en el periodo posterior a lluvias. (b) Especies químicas en el estiaje.

Semejante al cobre, el plomo presentó valores menos negativos en el estiaje, en ambas épocas de muestreo aparece el complejo $\text{CuPb}_2(\text{OH})_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en fase acuosa, de nuevo el sulfuro fue la especie predominante, en ambos periodos tendió a la precipitación en el agua de fondo que es la interacción con el sedimento, también un poco el carbonato, principalmente en el estiaje. Tanto con el cobre como con el plomo aparecieron en la fase acuosa sin precipitar, los complejos $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ y su homólogo $\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$

Conclusiones

Es importante tomar estrictamente en cuenta las condiciones fisicoquímicas, principalmente el pH, la oxigenación del medio, la temperatura, pues son factores íntimamente relacionados con el tipo de interacción catión-anión. Otro factor es el conocimiento de las constantes del producto de solubilidad de cada posible compuesto y tener en cuenta la fuerza iónica del medio ya que se estudiaron cuerpos hídricos con metales y aniones de origen industrial y agrícola principalmente. En primer lugar, para conocer la naturaleza incrustante o agresiva del agua de la presa se hace evidente la importancia de los índices de Langelier. Con los valores obtenidos se observó que el agua de los ríos, confluencias y de la presa no es homogénea en cuanto a la propiedad agresiva o incrustante, sino todo lo contrario, existen zonas de una naturaleza y de otra. Lo que demuestra la utilidad de este concepto.

El utilizar la relación: $\Omega = \log(f_A/K_{ps})$, es un índice importante, que permite rápidamente detectar, desde el punto de vista termodinámico, las interacciones catión-anión que pueden precipitar o lo contrario que se van a mantener en solución, si bien es engorroso el realizar los cálculos uno por uno, el hecho de contar con un paquete computacional permite que los cálculos sean menos complejos, si bien es importante conocer los pasos y las estrategias de su utilización, sobre todo la interpretación de sus resultados, es aquí donde hay que tener cuidado. Esto es importante, pues en el caso de que se mantengan en solución, permitiría en los diseños de tratamiento, por ejemplo en el caso de sistemas lagunares, predecir si alguno estos compuestos puede ser en función de sus concentraciones, potencialmente tóxico hacia la biota que se requiere en el tratamiento como algas en procesos aerobios o bacterias en los anaerobios o ambos en el caso de procesos facultativos. Incluso es de gran utilidad para estudios limnológicos cuando existe biota vegetal o animal, donde pueden bioacumular estos compuestos y presentar a posteriori toxicidad. Se observó que el catión con menos capacidad de precipitar fue el ion Ca^{2+} , aunque en los sitios de la presa en el agua del fondo fue principalmente con el carbonato. Los precipitables fueron los sulfuros de los iones Cd, Cu y Pb, estos últimos

al formar un complejo con el ion fosfato puede con el tiempo pasar al estado de sólido suspendido. Respecto a la relación Ω se puede concluir que en el periodo de estiaje las tendencias a precipitar son más factibles, lo que es apoyado con el índice de saturación de Langelier. Los metales pesados como Cd, Cu y Pb son estabilizados en general por aniones sulfuro dada la anoxia de esta agua. La importancia del Ca^{2+} considerado por Pearson como ácido duro, es común que en la mayoría de los compuestos formados se mantengan en disolución, principalmente los carbonatos, lo cual es importante para mantener el estado amortiguante del sistema carbonato, tan importante para la vida acuática tanto vegetal, como animal.

Una aportación en este trabajo de investigación fue el de relacionar la fuerza iónica con el índice de saturación, y desarrollar las correspondientes ecuaciones que permitieron obtener valores cuantitativos de los índices de saturación, para las tendencias agresivas o incrustantes. Dado que las aguas de la presa reciben aportes de aguas industriales de importancia entre otros, la presencia de iones "ajenos", como se demuestra en los resultados, influyen en el valor de los índices de saturación y con el modelo corregido por fuerza iónica, permitió determinar con más precisión la naturaleza del agua en cada sitio. El conocer la naturaleza incrustante o agresiva del agua también permitió evaluar las interacciones de las especies disueltas con la fase sólida y de esta forma, determinar las zonas de mayor precipitación, como el agua de fondo de los tres sitios de la presa, donde la relación más estrecha con los sedimentos fue en el orden creciente presa 1>presa2>presa3, lo cual puede servir para los estudios de adsorción de sedimentos y de los de relación sedimento-agua, para la especiación en agua y en sedimento a través de los equilibrios químicos..

Finalmente, el utilizar el paquete MINEQL+, u otros paquetes, son de gran utilidad pues permiten agilizar los cálculos pero es necesario entender su procedimiento por lo que es importante realizar algún cálculo manualmente así como conocer la termodinámica de las constantes de equilibrio que relacionan a los compuestos que se forman y las condiciones del ambiente químico que los rodea para su formación.

Referencias

- Avila-Pérez P., Zarazúa G., L. Carapia L., Tejeda S., Barceló-Quintal I., Martínez T. (2010). Concentration of elements in suspended matter discharges to Lerma River, Mexico. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 287:2, 383-391. ISSN 0236-5731.
- Barceló-Quintal I.D., Allende-Abreu I., Solís-Correa H.E., Bussy-Beaurain A.L., González-Cortés M.C., (2002). Determinación del estado de equilibrio de un sistema hídrico. *Rev. Sociedad Química de México*, 46 (2):93-104.
- Barceló Q.I.D., (2000). Estudios de la movilidad de Ca, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn en los sedimentos de la presa José Antonio Alzate en el Estado de México. Tesis doctoral en Ingeniería-Ciencias del Agua, UAEM. Facultad de Ingeniería, Centro Interamericano de Recursos (CIRA).
- Barceló I., Solís H., González C., Avila P., García A.J. (2000). Determination of cadmium and lead species in the water column of the J.A. Alzate reservoir, Mexico. *Environ. Wat. Res.*, 72:132-140.
- Barceló-Quintal I.D., Solís-Correa H.S., Avila-Pérez P., López-Galván E., Gómez-Salazar S. García-Albortante J. (2012a). Determination of distributions of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} concentrations in sediments of a mexican reservoir to infer their environmental risk. *Biol Trace Elem Res.* 148:122-132. Doi 10.1007/s12011-012-9458-x.
- Barceló-Quintal I.D., López-Galván E., Solís-Correa H.E., Domínguez-Mariani E., Gómez-Salazar S., (2012b). Water quality assessment of Jose Antonio Alzate Dam, the Lerma river and its tributaries in the State of Mexico, Mexico. *Journal of Environmental Protection*, 3: 878-888.
- Barceló-Quintal I.D.; Salazar-Peláez M.L.; García-Albortante J.; Domínguez-Mariani E.; López-Chuken U.J.; Gómez-Salazar S., (2013). Evaluation of Water Quality Index in Lerma River Upper Basin. *Journal of Environmental Protection*, 4:98-103
- Barrios S.L.A., (2001). Modelación matemática del comportamiento del fósforo en una cuenca agrícola (río Tejalpa). Tesis doctoral en Ingeniería-Ciencias del Agua, UAEM. Facultad de Ingeniería, Centro Interamericano de Recursos (CIRA)
- Buffle J. (1988). Complexation, Reaction in Aquatic Systems, an Analytical Approach, Ellis Horwood Limited Ed., John Wiley & Sons Publ.
- Buffle J. (1981). Speciation of trace elements in natural waters. *Trends Anal. Chem.*, 1: 90-95.
- Camacho T.V.C. (2000). Simulación por computadora de las especies disueltas de Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} , provenientes del agua del presa J. A. Alzate. Proyecto terminal de Ingeniería Química, UAM- Azcapotzalco.
- CNA, Comisión Nacional del Agua, (1994) Presas de México. Gerencia de Información y Participación Ciudadana, Grupo Impergraf SA de CV., V, 1463-1474.
- Florence T.M. (1982) The speciation of trace elements in waters, *Talanta*, 29, 345-364.
- Håkanson L (1979) An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res* 14:975-1001.

Huheey J.E. (1981). Química Inorgánica, Principios de Estructura y Reactividad. Edit. Harla.

INEGI, Instituto Nacional de Estadísticas Geografía e Informática (2000). Estadísticas del medio ambiente en 1999 para México, Vol. I, 114, 118, 129-136.

Manahan S.E. (1994). Environmental chemistry, 6th Edition, Lewis, Boca Raton.

Ortega S.L. (2004). Simulación de la precipitación de las especies disueltas de Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn y Pb, mediante la modelación de equilibrios químicos termodinámicos, en aguas de los afluentes de la presa José Antonio Alzate. Tesis de Ingeniería en Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

Schecher W.D., McAvoy D.C., (1992). MINEQL+. A Software Environment for Chemical Equilibrium Modeling, *Computers, Environment and Urban Systems*, k 16 (1): 65-76.

Sillén L.G., Martell A.E., (1964). Stability constants of metal-ion complexes, Special publication no. 17, *British Chemical Society, Burlington House*.

Pearson R.G., (1972). Hard and soft acids and bases. *Inorg. Chem.*, 11: 3146-3154.