



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



PROGRAMA MULTIDISCIPLINARIO DE POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES
(Programa con Registro PNPC de SEP-CONACYT)

PRESENTACIÓN DE TESIS DE MAESTRIA

Desarrollo conceptual para el modelado matemático de una biobarrera reactiva permeable para la remoción de sulfatos y estabilización de plomo y arsénico.

presenta:

I.Q. OFELIA LANDETA ESCAMILLA

Estudiante de Maestría "Área de Prevención y Control"
Becario CONACYT No. 198454

SINODALES:

Dr. Roberto Briones Gallardo (Presidente)

Dr. Elias Razo Flores (Secretario)

Dr. Roel Cruz Gaona (Vocal)

Febrero del 2008

Tesis realizada en:

El laboratorio de Restauración ambiental del Instituto de Metalurgia de la UASLP

Y financiada por los proyectos:

- ❖ Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT). Beca nacional: 2005 – 2007, con número de becario: 198454.
- ❖ Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT). Beca mixta: Abril – Julio 2007, con número de becario: 198454. Para estancia en University of British Columbia bajo la supervisión del Dr. Ulrich Mayer.
- ❖ Proyecto FOSEMARNAT-2004-01-123. “Diseño de una barrera sulfato-reductora permeable, para la remediación de suelos no saturados impactados por metales tóxicos y arsénico”.
- ❖ Proyecto FMSLP-2005-C01-32. “Desarrollo biotecnológico para la inmovilización de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en suelos y aguas del altiplano potosino”.

A Dios por iluminar siempre mi camino

A mis padres por sus enseñanzas y amor

A mis 3 hermanas por su apoyo y compañía

Agradecimientos

A mis padres, Gonzalo y Ofelia, por estar en todos los momentos claves de mi vida, sus consejos, fortaleza y sobre todo, su amor incondicional.

A mis hermanas, Cristi, Ana y Mil, por ser amigas y cómplices. Gracias por formar parte de esa fuerza que me impulsa siempre.

A mis abuelitos (as), tíos (as) y primos (as) por estar en mi historia y ser siempre tan amorosos y caritativos conmigo; por sus consejos y apoyo en los momentos más difíciles de mi vida.

Al Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales de la UASLP, por haberme dado la oportunidad de ampliar mis conocimientos por parte de los investigadores que lo componen.

Al Instituto de Metalurgia de la UASLP por el espacio de trabajo y equipos prestados.

A los miembros de mi comité tutelar Dr. Elías Razo Flores, Dr. Antoni Escalas Cañellas y muy especialmente al Dr. Roberto Briones Gallardo, por sus enseñanzas, aportaciones, consejos y tiempo que dedicó durante este trabajo de investigación. Así como al Dr. Roel Cruz Gaona por sus comentarios para enriquecer este documento.

Al Dr. Ulrich Mayer de la University of British Columbia por su apoyo y autorización para el uso del código MIN3P, así como sus comentarios en el desarrollo del proyecto de investigación.

A mis compañeros del posgrado por los momentos de relajación compartidos y sus consejos en mi estancia en San Luis.

A mis compañeros de laboratorio, Bianca, Mariana, Israel, Adriana, Mariano y Roberto por hacer placentera mi estancia en el lugar de trabajo.

A Bianca, Betza, Haydee, Laura, Beatriz, Maritza, Melina, Verónica y Cecilia por escucharme, aconsejarme y darme un lugar en su corazón. Por su amistad en todo momento.

A Juan Manuel por los momentos compartidos, las risas, el apoyo y esta esperanza que trajiste a mi vida.

A mis amigos de Harmon Hall por los consejos y ser parte de mi desarrollo personal.

A Dios porque sin su guía no habría llegado hasta este momento de mi vida.

Conceptual development for the mathematical modeling of a permeable reactive biobarrier for sulphates removal and lead and arsenic stabilization.

Abstract

Permeable reactive barriers (PRB) are used for intercepting plumbs of organic and/or inorganic pollutants with the purpose of inducing their mineralization or transformation to more stable solid phases respectively. Designing these barriers involves the exact geometric location in the reactive zone. Its efficiency is defined according to the soluble concentration of the pollutant agent that goes through the reactive zone with respect to the inlet flow.

This work contains the mathematical description of the theoretical behavior of a PRB, with the purpose of establishing the parameters that control its design as a control and prevention measure of the arsenic and lead dispersion in an underground flow.

At the beginning, it is considered that the PRB is formed by two sections; the first layer involves a sulphate reducing activity region for degradation of the organic matter. This section has the goal of promoting sulphates reduction and therefore producing a more stable phase as the metallic sulfides precipitates. The second section is formed of iron hydroxides with the aim of having them react with the remaining concentration of sulfide present in the flow and form the corresponding iron sulfides.

The mathematical model design specifically refers to the reactive zone in two ways of operation, saturated and no saturated, besides the numeric resolution of a combined operation is formulated. The physicochemical reactions, in *a priori* and *a posteriori* zones, mainly consider the sorption/desorption and dissolution/precipitation reactions, taking the iron oxi-hydroxides as the main compounds to form surface complexes with lead and arsenic. These balances establish the boundary conditions in the design of biological reactive section. To obtain it, the mass balance for the lead, arsenic, iron, sulphates and carbonates, the transport about advection, the kinetics degradation of the electron donor and the sulphate reduction were taken into account. Since the work includes

microorganisms, it was necessary to consider the increment of alkalinity by the organic matter degradation.

The variation of the hydraulic conductivity by biomass increment in the bulk of the reaction and the *in situ* precipitation reactions were also considered. The numerical resolution of the mass differential equations for volumetric water, arsenic and lead distributions were done with the VADOSE/W, CTRAN/W and MIN3P software.

The filling materials in the barrier were put in according to their hydraulic characteristics at the saturation point, to make sure that there was an anoxic zone. The preliminary results were correlated with the redox potential evolution in the biological reactive zone to establish the mineral sulphides stabilization according to the Pourbaix diagrams. Consequently, the barrier thickness was determined for a redox potential in such a way that the correspondent mineral sulphides were formed.

Desarrollo conceptual para el modelado matemático de una biobarrera reactiva permeable para la remoción de sulfatos y estabilización de plomo y arsénico.

Resumen

Las Barreras reactivas permeables (BRP) se utilizan para interceptar plumas de contaminantes orgánicos e inorgánicos con el propósito de inducir su mineralización o transformación a fases sólidas más estables respectivamente. Describir estas barreras requiere de conocer la ubicación geométrica exacta de la zona de reacción. Su eficiencia se define de acuerdo a la concentración soluble del contaminante que atravesará la zona de reacción con respecto a la concentración de flujo de entrada.

Este trabajo contiene la descripción matemática del comportamiento teórico de una BRP, con el propósito de establecer los parámetros que controlan su diseño como una medida de control y prevención de la dispersión de plomo y arsénico en un flujo subterráneo.

En el comienzo, se considera que la BRP este formada por dos secciones; la primera capa incluye bacterias sulfato reductoras para la degradación de materia orgánica. Esta sección tiene el objetivo de promover la reducción de sulfatos y, precipitación de una fase más estable como sulfuros metálicos. La segunda sección está formada por hidróxidos de hierro con el propósito de que reaccione con la concentración de sulfuro remanente en el flujo formando el sulfuro correspondiente.

El diseño matemático del modelo se refiere específicamente a la zona de reacción en dos formas de operación, saturada y no saturada, además se formula la resolución numérica de una operación combinada. Las reacciones fisicoquímicas, en las zonas *a priori* y *a posteriori*, consideran principalmente las reacciones de adsorción/desorción y precipitación/disolución, siendo los oxi-hidróxidos los compuestos principales para formar complejos con el plomo y arsénico. Estos balances establecen las condiciones de frontera el diseño de la sección reactiva biológica. Para obtenerlo, se consideraron los balances de masa para plomo, arsénico, hierro, sulfatos y carbonatos, el transporte por advección, las cinéticas de degradación del donador de electrones y la reducción de sulfatos. Ya que

este trabajo de tesis incluye microorganismos fue necesario considerar el incremento en alcalinidad por la degradación de materia orgánica.

También fue necesario considerar la variación de la conductividad hidráulica por el incremento de la biomasa en el seno de la zona de reacción y las reacciones de precipitación *in situ*. La resolución numérica de estas ecuaciones diferenciales de masa para el contenido volumétrico de agua y las distribuciones de plomo y arsénico fue realizada con los programas VADOSE/W, CTRAN/W y MIN3P.

Por último, los materiales de soporte en la barrera fueron colocados de acuerdo a sus características hidráulicas en su punto de saturación, para asegurar la zona anóxica. Los resultados preliminares fueron correlacionados con la evolución del potencial redox en la zona reactiva biológica para establecer la estabilización de los sulfuros formados de acuerdo a los diagramas de Pourbaix. Consecuentemente, el espesor de la barrera fue determinado para un potencial redox de tal forma que se formaran los sulfuros correspondientes.

Abreviaturas y nomenclatura

BRP	Barrera reactiva permeable
EPT	Elemento potencialmente tóxico
EPA	Agencia de Protección Ambiental
SPAS	Sistemas Productores de Alcalinidad Sucesiva
CVA	Contenido volumétrico de agua
MO	Materia orgánica
pH	Potencial de hidrógeno
Eh	Potencial normal de óxido reducción
ZVI	Hierro metálico
BSR	Bacterias sulfato reductoras
bio-BRP	Biobarrera reactiva permeable
RTDF	Foro de Desarrollo de Tecnologías de Remediación
URS	Unidad de servicios de investigación
TRH	Tiempo de retención hidráulico
COD	Demanda química de oxígeno
DAM	Drenaje ácido de mina
CNA	Comisión Nacional de Agua
NOM	Norma Oficial Mexicana
UFS	Arena fina uniforme
WG	Arcilla graduada
SSC	Arcilla arenosa
SS	Arena arcillosa
US	Arena uniforme
RCP	Relación conductividad hidráulica-porosidad
IAI	Índice de actividad iónica
SI	Índice de saturación

Sección hidráulica

Símbolo	Definición
\bar{q}	Vector de velocidad de Darcy
h	Carga hidráulica
ψ	Columna de líquido
$K_r(\psi)$	Conductividad hidráulica relativa
K_s	Tensor de la conductividad hidráulica saturada
θ	Contenido volumétrico de agua
V	Flujo hidráulico
V_V	Volumen vacío
V_T	Volumen total
ρ_w	Densidad del fluido
q_i	Vector de velocidad de Darcy
K_{ij}	Componente del tensor de conductividad hidráulica
K_{iz}	Componentes hidráulicos en dirección z
C_m	Capacidad específica de CVA
s	Saturación
S_s	Almacenamiento específico
C_{o_2}	Concentración de oxígeno disuelto
R_{o_2}	Consumo de oxígeno por reacción química
$\bar{\mathbf{v}} \cdot C_{o_2}$	Flux de aire por procesos de convección
ϕ_a	Porosidad en la fase de aire
D_{ef}	Difusividad efectiva del aire

Sección orgánica

Símbolo	Definición
K_s	Conductividad hidráulica de la BRP en operación con medio saturado
K_{so}	Conductividad hidráulica de la BRP al inicio de operación
a	Parámetro de ajuste
b	Parámetro de ajuste
θ_{biof}	Espacio de poro ocupado por la producción de biomasa
ϕ_a	Porosidad de la fase de aire
ϕ	Porosidad de la BRP
θ_m	Humedad del suelo
D_0	Difusión molecular en espacio libre
$\mu_{max, COD}$	Velocidad máxima de crecimiento específico de bacterias heterótrofas
Y_{COD}	Coefficiente de producción de biomasa
K_{COD}	Constante de saturación de Michaelis para COD
K_{oxy}	Constante de saturación de oxígeno
$\rho_{biof, COD}$	Densidad de la biomasa heterótrofa
$K_{d,a}$	Velocidad de decaimiento microbiano en condiciones aerobias
γ_{COD}	Coefficiente de consumo de oxígeno por reacción de asimilación
β_{COD}	Coefficiente de consumo de oxígeno por reacción endógena
$\mu_{max, COD-SO_4}$	Velocidad máxima de crecimiento específico de BSR
Y_{COD-SO_4}	Coefficiente de producción de biomasa en la reacción de reducción de sulfatos
K_{SO_4}	Constante de saturación de sulfatos
K_{COD-SO_4}	Constante de saturación de Michaelis para COD-sulfatos
$K_{d,an}$	Velocidad de decaimiento microbiano en condiciones anaerobias

Sección inorgánica

Adsorción	Nomenclatura	Definición
	C_j^c	Concentración de componentes como especies en solución.
	C_j^s	Concentración de especies disueltas con intercambio iónico
	ϕ	Porosidad
	N_s	Número de especies con intercambio iónico en el sistema
	v_{ij}^s	Coefficientes estequiométricos de los componentes en las especies con intercambio iónico
	K_i^s	Coefficiente de selectividad para la i esima reacción con intercambio iónico
	T_j^s	Concentraciones sorbidas de los componentes
	A_i^s	Especies con intercambio iónico
	A_k^s	Especies con intercambio iónico en la i esima reacción
	v_j^s	Coefficiente estequiométrico de las especies con intercambio iónico
	A_j^c	Especies en solución participantes
	β_i	Actividades de las especies con intercambio iónico
	β_k	Actividades de las especies con intercambio iónico en la i esima reacción
	γ_i^c	Coefficiente de actividad para el j esimo componente como especies en solución
	Q_j^{aa}	Producción o consumo para reacciones de adsorción-desorción
	R_i^a	Velocidad de reacción de las reacciones adsorción-desorción
Óxido reducción	N_c	Número de reacciones intra-acuosas
	v_{ij}^a	Coefficientes estequiométricos en las reacciones
	A_j^c	Especies participantes en solución
	T_j^a	Concentración total de compuestos acuosos
	C_j^a	Concentración de las especies disueltas de compuestos acuosos
	v_{ij}^x	Coefficientes estequiométricos de las especies con complejos
	C_j^x	Concentración de los compuestos con complejos
	N_x	Número de complejos acuosos

	Nomenclatura	Definición
Precipitación- disolución	A_j^x	Especies con complejos acuosos
	N_x	Número de especies con complejos
	v_{ij}^x	Coefficientes estequiométricos del componente j en el i esimo complejo acuoso
	C_i^x	Concentración de especies con complejos disueltos
	K_i^x	Constante de equilibrio para la disociación de los complejos acuosos i
	γ_i^x	Coefficiente de actividad para los i esimos complejos acuosos
	X_i^x	Coefficiente de actividad para el complejo i acuoso
	C_j^c	Concentración de componentes como especies en solución
	N_c	Número de reacciones intra-acuosas
	A_i^m	Especies que precipitan o disuelven
	N_m	Número de minerales participando
	v_{ij}^m	Coefficientes estequiométricos de los componentes como especies en solución que forman parte de cada mineral
	A_i^c	Especies en solución
	Q_j^{am}	Producción o consumo del componentes precipitando o disolviendose
	R_i^m	Velocidad de precipitación-disolución de especies
	T_j^a	Concentración de compuestos acuosos
	C_j^a	Concentración de componentes como especies disueltas
	v_{ij}^x	Coefficiente estequiométrico del compuesto j en el i complejo acuoso
	C_j^x	Concentración de componentes como especies en solución
	T_j^a	Concentraciones totales de los componentes acuosos
	R_i^m	Velocidad de reacción de las reacciones precipitación-disolución en el i esimo material
	ϕ_i	Fracción volumétrica del mineral i esimo
	V_i^m	Volumen molar del i esimo mineral
	$k_k^{m d}$	Constante de velocidad de disolución
	$k_k^{m p}$	Constante de velocidad de precipitación
	D_k^m	Coefficientes de difusión de las especies reactivas primarias
	r_k^p	Radio de partícula del mineral
	r_k^r	Espesor de la capa pasivante de la superficie
	S_k	Área superficial reactiva del mineral
	K_k^m	Constantes de equilibrio de la reacción

INDICE

ABSTRACT.....	XI
RESUMEN.....	XIII
ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA	XV
INDICE.....	XXI
ÍNDICE DE TABLAS	XXIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XXIV
1. ANTECEDENTES.....	1
1.1 FLUJO HIDRÁULICO EN MEDIO POROSO	3
1.2 ZONAS ANTERIOR Y POSTERIOR A LA BRP	6
1.3 ZONA DE REACCIÓN	13
1.3.1 BARRERAS INORGÁNICAS	14
1.3.2 BIOBARRERAS ORGÁNICAS.....	22
1.4 HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES EXISTENTES PARA RESOLVER EL MODELO MATEMÁTICO POR SIMULACIÓN NUMÉRICA.....	30
2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	33
2.1 JUSTIFICACIÓN	33
2.2 OBJETIVO GENERAL	35
2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
3. METODOLOGÍA.....	36
3.1 VADOSE/W.....	37
3.1.1. DESCRIPCIÓN	37
3.1.2 VENTAJAS	40

3.1.3 LIMITACIONES.....	41
3.1.4 DISEÑO DE LA MALLA	41
3.2 CTRAN/W	43
3.2.1 DESCRIPCIÓN	43
3.2.2 VENTAJAS	45
3.2.3 LIMITACIONES.....	46
3.2.4 DISEÑO DE LA MALLA	46
3.3 MIN3P	46
3.3.1 DESCRIPCIÓN	46
3.3.2 VENTAJAS	53
3.3.3 LIMITACIONES.....	53
3.3.4 DISEÑO DE LA HOJA DE ENTRADA	54
3.4 CONDICIONES INICIALES Y DE FRONTERA	55
3.5 ESCENARIOS	58
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	62
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL SITIO	62
4.1.1 ANÁLISIS DE LAS CONDUCTIVIDADES HIDRÁULICAS, CVA Y VOLÚMENES DE PORO	62
4.1.2 CARACTERIZACIÓN HIDRÁULICA DEL SITIO PARA LA BRP	69
4.1.3 COMPORTAMIENTO DE UNA BRP ANTE CONDICIONES HIDRÁULICAS EXTREMAS	75
4.2 MATERIAL DE RELLENO Y CONCENTRACIÓN DE CONTAMINANTES	78
4.2.1 REACCIONES PRESENTES EN UN SISTEMA CON ZVI.....	79
4.2.2 REACCIONES TENIENDO MATERIA ORGÁNICA COMO MEDIO REACTIVO	88
5. CONCLUSIONES.....	107
6. BIBLIOGRAFÍA.....	110
7. APÉNDICES	120
7.1 BALANCES DE MASA DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA.....	120

7.1.1 MATRIZ ESTEQUIOMÉTRICA DE LOS BALANCE DE MATERIA DE LAS ESPECIES CON HIERRO	120
7.1.2 ECUACIONES DE BALANCE DE MASA PARA LAS ESPECIES CON HIERRO	121
7.1.3 MATRIZ ESTEQUIOMÉTRICA DE LOS BALANCES DE MATERIA DE LAS ESPECIES CON CARBONO	121
7.1.4 ECUACIONES DE BALANCES DE MASA DE LAS ESPECIES CON CARBONO.....	121
7.1.5 MATRIZ ESTEQUIOMÉTRICA DE LOS BALANCES DE MATERIA DE LAS ESPECIES CON ARSÉNICO	122
7.1.6 ECUACIONES DE BALANCE DE MASA PARA LAS ESPECIES CON ARSÉNICO	124
7.1.7 MATRIZ ESTEQUIOMÉTRICA DE LOS BALANCES DE MATERIA DE LAS ESPECIES CON PLOMO	126
7.1.8 ECUACIONES DE BALANCE DE MASA PARA LAS ESPECIES CON PLOMO	128
7.2 BASE DE DATOS TERMODINÁMICOS DE ESPECIES Y REACCIONES	129
7.2.1 BASE DE DATOS PARA REACCIONES DE COMPLEJACIÓN.....	129
7.2.2 BASE DE DATOS DE LAS REACCIONES DE PRECIPITACIÓN-DISOLUCIÓN	135
7.2.3 BASE DE DATOS DE LAS REACCIONES DE ÓXIDO – REDUCCIÓN.....	137
7.2.4 BASE DE DATOS DE LOS CAMBIOS DE FASE	141
7.2.5 BASE DE DATOS DE LAS ESPECIES PRESENTES	141
7.3 BASE DE DATOS CLIMÁTICOS UTILIZADOS EN EL PROBLEMA DE ESTUDIO.....	148
7.4 COMPILACIÓN DE SITIOS EN EL MUNDO DONDE SE UTILIZAN LAS BRP COMO TECNOLOGÍA PARA ESTABILIZAR CONTAMINANTES INORGÁNICOS.	156
7.5 BASE DE DATOS DE LOS MATERIALES UTILIZADOS COMO SOPORTE EN EL SISTEMA Y LAS CORRESPONDIENTES CARACTERÍSTICAS HIDRÁULICAS.	157

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Compuestos tratados por ZVI (EPA, 1998).	15
Tabla 2. Procesos de remoción de arsénico (Modificado de Lien <i>et al.</i> , 2005).....	18
Tabla 3. Constantes del producto de solubilidad de algunos sulfuros metálicos a 25° C...28	
Tabla 4. Archivos generados al resolver un problema en el MIN3P (Mayer 2002)	47
Tabla 5. Condiciones iniciales utilizadas en las simulaciones realizadas en el VADOSE..55	

Tabla 6. Datos climatológicos para un mes cálido en clima húmedo.	55
Tabla 7. Concentraciones iniciales de los componentes del sistema.....	57
Tabla 8. Condiciones frontera para los sistemas analizados en el MIN3P.....	57
Tabla 9. Materiales con mayor porcentaje de retención de agua seleccionada de diferentes combinaciones evaluadas.	64
Tabla 10. A) Características hidráulicas de los materiales a utilizar en la BRP y B) porcentajes promedio de retención de los materiales colocados en la columna.	65
Tabla 11. Condiciones de frontera evaluadas en los diferentes sistemas.....	70
Tabla 12. Concentraciones en volumen de la materia orgánica y el tiempo de vida que tienen las BRP.....	91
Tabla 13. Conductividades hidráulicas simuladas en el VADOSE/W.....	96
Tabla 14. Características de los materiales de soporte a utilizar en la zona de reacción. .	97
Tabla 15. Características hidráulicas óptimas para el correcto funcionamiento de una bio-BRP	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación de una BRP (A) tipo canal – compuerta (EPA 1998) y (B) continua (EPA 2002).	1
Figura 2. Clasificación y número de las BRP existentes, de acuerdo a la operación y manejo de flujo hidráulico (EPA 2002).	2
Figura 3. Clasificación de BRP de acuerdo al material de relleno colocado en la zona de reacción (EPA 2002).	14
Figura 4. Diagrama de especiación de As-S-Fe a 25° C y 1 atm. (A) Con una concentración equimolar de $1e^{-6}$ mol/L. (B) Con una concentración para As y Fe de $1e^{-5}$ mol/L y para S $1e^{-4}$ mol/L (EPA 2000 y Craw <i>et al.</i> 2003).	17

Figura 5. Diagrama de solubilidad de la arsenopirita (Modificado de Craw <i>et al.</i> , 2003) ...	18
Figura 6. Diagrama de flujo del diseño de una BRP.....	36
Figura 7. Esquematización de resultados del programa VADOSE/W (Geo-Slope 2004) ..	38
Figura 8. Esquemas de la realización de una malla. A) Elementos y nodos, y B) Regiones.	39
Figura 9. Esquema de la malla vertical utilizada en las simulaciones de la columna en el VADOSE.....	42
Figura 10. Esquema de la malla horizontal utilizada en el VADOSE.	43
Figura 11. Representación gráfica de una simulación en CTRAN/W (Geo-Slope 2004). ..	44
Figura 12. Esquema de la trayectoria de partículas en el CTRAN/W.....	45
Figura 13. Representación gráfica de la hoja de entrada del programa MIN3P.....	51
Figura 14. Diagrama de los escenarios analizados con diferente material reactivo.....	59
Figura 15. Escenarios analizados simultáneamente..	59
Figura 16. Diagrama de escenarios realizados con bi-capa en la zona de reacción.	60
Figura 17. Esquema de los escenarios estudiados e interconexión de las etapas de decisión para el diseño final de la BRP propuesta.	61
Figura 18. A) Configuración final de los materiales contenidos en la columna, B) Contenido Volumétrico de Agua almacenado por los materiales empacados	66
Figura 19. Esquema del patrón del orden de colocación de los materiales en una BRP ...	67
Figura 20. Esquema de una BRP con cubierta en una región con clima árido..	68
Figura 21. Concentración de oxígeno presente en la zona de reacción de la BRP	69
Figura 22. Dirección de flujo en un sistema con clima seco.....	71

Figura 23. Dirección de flujo en un sistema con clima húmedo..	71
Figura 24. Diagramas en estado estacionario con variación en la carga hidráulica, en metros. A) 4m en clima húmedo. B) 4m en clima seco. C) 2m en clima húmedo. D) 2m en clima seco.....	73
Figura 25. Diagrama de CVA para un sistema con una carga hidráulica mínima (1m) y un nivel freático constante (3.18 – 2.06m)..	74
Figura 26. Representación de los contenidos volumétricos de agua en un sistema con una carga hidráulica de 8m y un nivel freático constante (3.18 – 2.06m)..	74
Figura 27. Diagrama de las variaciones de las cargas totales en una biobarrera en un caso de sequía.	76
Figura 28. Esquematación de los cambios en el CVA ocasionados por una sequía.....	76
Figura 29. Contenido volumétrico de agua presente en el sitio de estudio cuando hay un incremento en la precipitación.....	77
Figura 30. Representación gráfica de una Biobarrera en caso de inundación.....	78
Figura 31. Índices de saturación de posibles precipitados formados en una BRP con ZVI como material reactivo a lo largo de la BRP en un periodo de 365 días.....	80
Figura 32. Diagramas de a) pH y b) Eh para los sistemas donde se espera la precipitación de especies con arsénico.	81
Figura 33. Modificación de la Velocidad de flujo calculada en el código MIN3P al incluir las condiciones hidráulicas establecidas en el VADOSE/W.	82
Figura 34. Cambios en la velocidad de flujo en MIN3P al modificar las condiciones hidráulicas.	82
Figura 35. Índices de saturación del arseniato de calcio durante un año.....	83
Figura 36. Complejos formados entre el arsénico (V) y los oxi-hidróxidos de hierro	85

Figura 37. Complejos solubles de As(V) e oxi-hidróxidos de hierro.....	85
Figura 38. Comportamiento de las variables pH y Eh en un sistema con adsorción de contaminantes a oxi-hidróxidos de hierro.....	86
Figura 39. Complejos formados entre el ZVI con oxígeno y arsénico en una BRP.....	87
Figura 40. Concentración de arsénico (V) a través de una BRP en un periodo de 365 días.	87
Figura 41. Precipitación de sulfuro de arsénico (oropimente) en el sistema con materia orgánica.....	89
Figura 42. Comportamiento de los contaminantes arsénico (V) y plomo en el sistema con materia orgánica en la zona de reacción.....	89
Figura 43. Potencial redox obtenido en el sistema con actividad sulfato reductora.	90
Figura 44. Consumo de los contaminantes y materia orgánica en una BRP a lo largo del tiempo.....	91
Figura 45. Comportamiento de arsénico y plomo en un sistema con materia orgánica con una concentración de sulfatos de $5 \text{ e}^{-5} \text{ mol/L}$	92
Figura 46. Comportamiento de contaminantes después de incrementar la concentración de sulfatos en el sistema.	93
Figura 47. Sustitución de las conductividades hidráulicas, obtenidas en el VADOSE, en el MIN3P.....	93
Figura 48. Consumo de la materia orgánica y reducción de sulfatos en un tiempo de 30 años y una concentración de sustrato orgánico de 0.1% v/v.	94
Figura 49. Reacciones de los contaminantes en presencia de materia orgánica como material reactivo en una BRP.....	95

Figura 50. Contenido volumétrico de agua y dirección de flujo en el sistema con las características de la tabla 13.....	97
Figura 51. CVA obtenido en la zona de reacción de la BRP.....	97
Figura 52. Consumo de la materia orgánica a través del tiempo con las nuevas conductividades hidráulicas.....	98
Figura 53. Disminución de la concentración de los contaminantes.....	98
Figura 54. Precipitación de galena.....	99
Figura 55. Precipitación de oropimente.....	99
Figura 56. Generación de sulfuro.....	100
Figura 57. Esquema de una BRP con bi-capa.....	101
Figura 58. Comportamiento de ion sulfuro en presencia de la capa de hidróxidos ferrosos.....	101
Figura 59. Consumo de las capas presentes en la zona de reacción.....	102
Figura 60. Esquema que muestra la dirección de flujo y CVA para una bio-BRP con menor espesor.....	103
Figura 61. Concentraciones de los contaminantes y los sulfuros formados en un sistema con mezcla.....	104
Figura 62. Sistema con mezcla de a) materia orgánica e b) hidróxidos ferrosos.....	104
Figura 63. Concentraciones de sulfatos y de sulfuro presentes en la zona de reacción en un sistema con mezcla.....	105

1. Antecedentes

Las Barreras Reactivas Permeables (BRP) son emplazamientos subterráneos de materiales reactivos que se instalan de manera transversal al flujo hidráulico, para interceptar una pluma de contaminantes solubles. La ventaja de estos sistemas en el control de la contaminación, orgánica e inorgánica, radica en la definición exacta sobre la posición geométrica de la zona de reacción. Para el caso de contaminación inorgánica (iones metálicos, aniones y oxianiones) se induce la transformación de elementos potencialmente tóxicos (EPT) a fases sólidas más estables (Powell, 1998).

Hay dos configuraciones de BRP, la primera es de canal y compuerta (Figura 1.A) y la segunda de flujo continuo (Figura 1.B). De acuerdo con un reporte realizado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés) (1998) ambas requieren cierto grado de excavación y han sido limitadas a profundidades entre 15 y 21m. El diseño de canal y compuerta usa paredes impermeables como un canal subterráneo para dirigir la pluma del contaminante a la entrada, que contiene el medio reactivo, que opera de manera intermitente a través de una compuerta. En el segundo caso, BRP de flujo continuo, el flujo de la pluma del contaminante atraviesa el medio reactivo de manera continua. En ambos diseños es necesario mantener la permeabilidad de la zona reactiva igual o mayor a la permeabilidad del acuífero para evitar la dispersión del flujo de agua alrededor de la zona reactiva.

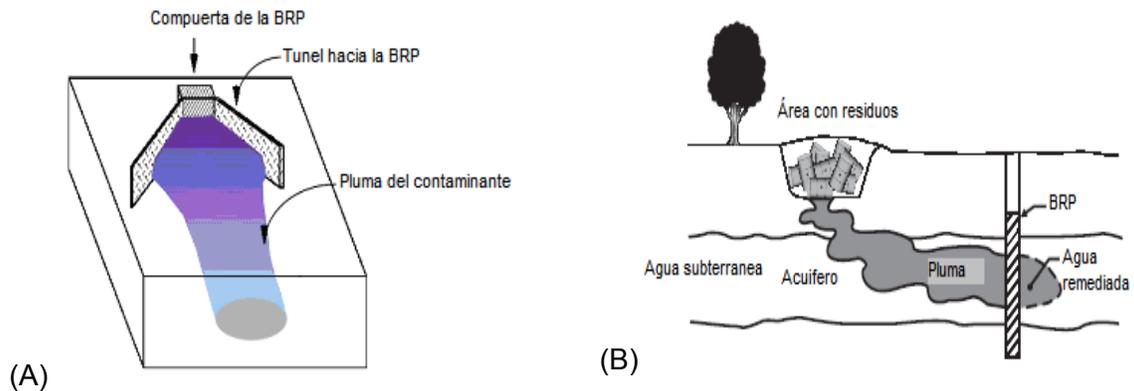


Figura 1. Representación de una BRP (A) tipo canal – compuerta (EPA 1998) y (B) continua (EPA 2002).

Las ventajas potenciales de este sistema de control y otros tratamientos pasivos son: el bajo costo, menos visitas al sitio, disponibilidad para trabajar en áreas remotas, oportunidades para usar material reciclado o desperdicios y una apariencia natural. Entre sus desventajas están: la vulnerabilidad a elevados flujos y concentraciones de contaminantes, cambios en su reactividad asociada a modificaciones meteorológicas incluyendo eventos puntuales extraordinarios (inundación, sequía, etc.), necesidad de un sistema permanente de monitoreo, requerimientos de espacio y la relativa falta de experiencia en estos sistemas por su escasa implementación a nivel nacional e internacional.

Según un reporte realizado por la EPA hasta enero de 2002 existían 31 BRP en diferentes sitios en Estados Unidos, Canadá y Europa.

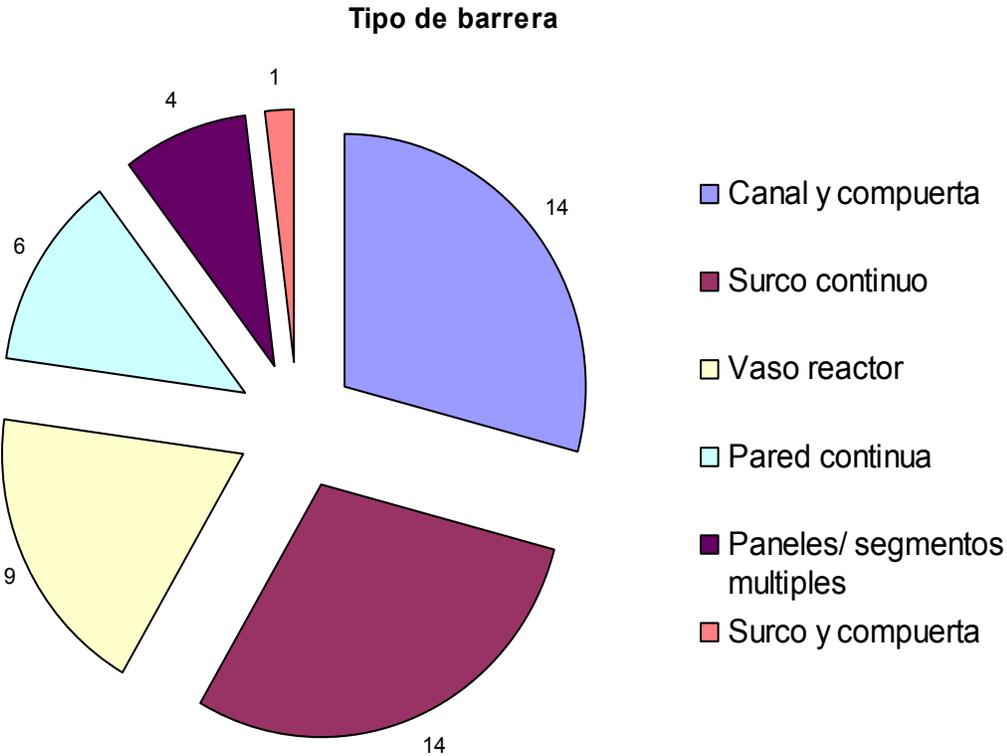


Figura 2. Clasificación y número de las BRP existentes, de acuerdo a la operación y manejo de flujo hidráulico (EPA 2002).

Debido a la existencia de diversos contaminantes y ambientes, se requieren tratamientos específicos para operar las zonas de reacción de las BRP en los diversos sitios de implementación. Entre las tecnologías más utilizadas están: los sistemas de tratamiento aerobios, canales abiertos de calcita, drenajes anóxicos de calcita, sistemas anaerobios y tecnologías mixtas, como son los Sistemas Productores de Alcalinidad Sucesiva (SPAS), biorreactores y las mismas BRP. Una alternativa de pasar el agua a través de cualquiera de los sistemas anteriormente descritos, es tener un tratamiento *in situ* agregando compuestos al agua, suelo, jales, o superficies expuestas. Estos compuestos pueden incluir incluso medidas para la re-vegetación, la estabilización del suelo, la neutralización ácida, la estimulación microbiológica, la inmovilización del contaminante o su remoción.

En general, el desarrollo conceptual de las BRP debe de tomar en cuenta la descripción de flujo en medio poroso, así como las reacciones implicadas. Esta descripción, debe considerar 3 secciones, las cuales pueden ser definidas como (1) anterior a la BRP, (2) posterior a la BRP y (3) zona central de reacción (BRP). Aún cuando en las tres secciones se presenta un número considerable de reacciones asociadas a la atenuación natural, la zona central se diferencia por ser la sección de reacción en la que se induce la mayor proporción de cambio del contaminante en el flujo de agua.

1.1 Flujo hidráulico en medio poroso

En las tres secciones es necesaria la descripción de flujo hidráulico (V) y el contenido volumétrico de agua (CVA) (θ), los cuales son función de la conductividad y carga hidráulica (K y h) que se presenta a continuación.

Para medios porosos saturados la ecuación de Darcy esta expresada como:

$$\bar{q} = -K(\psi)\nabla h \quad \text{Ec. 1}$$

Donde \bar{q} es el vector de velocidad de Darcy, h es la carga hidráulica ($h = z + \psi$) y $K(\psi)$ es el tensor de conductividad hidráulica como una función de la presión atribuida a la columna del líquido (ψ).

El tensor de conductividad hidráulica esta definido por (Shwartz, 2003):

$$K(\psi) = K_r(\psi)K_s \quad \text{Ec. 2}$$

Donde $K_r(\psi)$ es la conductividad hidráulica relativa, que es una función de la presión de succión (adimensional), y K_s es el tensor de la conductividad hidráulica saturada.

Una propiedad importante en medios no saturados es el CVA (θ), que se define como el cociente del volumen vacío (V_v) y el volumen total (V_T):

$$\theta = \frac{V_v}{V_T} \quad \text{Ec. 3}$$

Para definir la ecuación de flujo en un sistema no saturado es necesario, además de conocer las funciones anteriores, recordar el principio de conservación de masa, que expresa que la velocidad de entrada de la masa menos la velocidad de salida de masa será igual a la acumulación.

Por lo tanto para un sistema saturado tenemos que:

$$-\left[\frac{\partial(\rho_w q_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho_w q_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho_w q_z)}{\partial z} \right] = \frac{\partial(\rho_w \phi)}{\partial t} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde ρ_w es la densidad del fluido, ϕ es la porosidad en el volumen elemental representativo y q_i ($i = x, y, z$) es el componente del vector de velocidad de Darcy (Ec. 1). Al asumir que la densidad del fluido no varía en el espacio, el término de densidad puede ser considerado como constante; por lo tanto:

$$-\left[\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right] = \frac{1}{\rho_w} \frac{\partial(\rho_w \phi)}{\partial t} \quad \text{Ec. 5}$$

Si se reemplaza la porosidad, ϕ , con el CVA, θ , en la ecuación anterior, se obtiene la ecuación de conservación de agua en zonas no saturadas:

$$-\left[\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right] = \frac{1}{\rho_w} \frac{\partial(\rho_w \theta)}{\partial t} \quad \text{Ec. 6}$$

Sustituyendo las Ec. 1 y Ec. 2 en la Ec. 6, obtenemos la ecuación de flujo para zonas no saturadas:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[K_r(\psi) \left(K_{ij} \frac{\partial h}{\partial x_j} + K_{iz} \right) \right] = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde: x_i representa las coordenadas espaciales, K_{ij} los componentes del tensor de conductividad hidráulica y K_{iz} son los componentes hidráulicos en dirección z .

La Ec. 7 es una modificación de la ecuación de Richards (Schwartz 2003). Si las direcciones de conductividad hidráulica principales son x, y, z , los términos de la diagonal en esta ecuación son cero. Comparado con la ecuación de flujo para zona saturada, la conductividad hidráulica en la zona no saturada es una función de los cambios de presión, y el cambio en el almacenamiento es el cambio del CVA. Por lo tanto, el lado derecho de la ecuación puede ser re-escrito de la siguiente forma:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = [C_m + sS_s] \frac{\partial h}{\partial t} \quad \text{Ec. 8}$$

Siendo C_m la capacidad específica de CVA, s la saturación y S_s el almacenamiento específico. Combinando esta ecuación con la ecuación de flujo para zonas no saturadas tenemos que:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_r(\psi) K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_r(\psi) K_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_r(\psi) K_z \frac{\partial h}{\partial z} \right) = [C_m + sS_s] \frac{\partial h}{\partial t} \quad \text{Ec. 9}$$

Las soluciones a las expresiones de balance hidráulico y CVA son necesarias para determinar los equilibrios químicos correspondientes en cada una de las tres secciones de la BRP en función de las reacciones de complejación, adsorción/desorción, cinéticas de reacción (oxidación de materia orgánica, oxidación química) y precipitación de nuevas fases, como serán los sulfuros metálicos y disolución de fases carbonatadas, para sistemas biológicos con actividad sulfato reductora.

1.2 Zonas anterior y posterior a la BRP

En las secciones anterior y posterior a la BRP, se presenta la atenuación natural, la cual implica la redistribución de EPT en equilibrio entre el agua intra-partícula y los componentes de la matriz porosa del suelo. En la tercera sección ó zona central de reacción, se presentan las reacciones que involucran la transformación de las fases solubles de EPT a formas más estables por reacciones biológicas inducidas de oxidoreducción, condición que puede ser regulada en función del tipo de materia orgánica (mo) involucrada dentro del material de relleno.

Entre los EPT que se encuentran más comúnmente en suelos están el plomo, cobre, arsénico y cadmio. Todos los suelos contienen trazas de estos elementos por naturaleza, su presencia no necesariamente significa que existe contaminación. Ésta dependerá principalmente de la forma geoquímica con que se presenten en el suelo (Lichtner, 1985; Sevougian *et al.*, 1993; Steefel y Lasaga, 1994)

Las expresiones generales de velocidad para las reacciones de precipitación y disolución en superficie, controladas por transporte, pueden ser definidas como una función de las constantes de velocidad de disolución y precipitación (k_k^{md} y k_k^{mp}), de los coeficientes de difusión de las especies reactivas primarias a través de una superficie (D_k^m), de los parámetros geométricos tales como el radio de partícula del mineral representativo (r_k^p), del espesor de la capa pasivante de la superficie (r_k^r), y del área superficial reactiva del mineral (S_k). La expresión de velocidad dependerá además, de las actividades de los componentes como especies en solución y complejos acuosos, concentraciones solubles

totales, y constantes de equilibrio de la reacción (k_k^m). La expresión de velocidad para la disolución de la “ i ” ésima fase mineral k^{th} , puede ser expresada como:

$$R_k^m = f(k_k^{md}, k_k^{mp}, D_k^m, r_k^p, r_k^r, S_k, a_j^c, a_i^x, T_j^a, K_k^m) \quad \text{Ec. 10}$$

Por lo tanto, de manera general se puede definir la ecuación de conservación de masa para el “ j ” ésimo componente del sistema C_j^c , como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\phi C_j^c] + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij}^x \frac{\partial}{\partial t} [\phi C_i^x] + \sum_{i=1}^{N_s} v_{ij}^s \frac{\partial C_i^s}{\partial t} + \nabla \cdot [\bar{q} C_j^c] - \nabla \cdot [\phi D_a \nabla C_j^c] \\ + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij}^x \nabla \cdot [\bar{q} C_i^x] - \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij}^x \nabla \cdot [\phi D_a \nabla C_i^x] - Q_j^{a,m} - Q_j^{a,a} = 0 \end{aligned} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde t define el tiempo y ϕ la porosidad del medio sólido. Las concentraciones de las especies disueltas están definidas por C_j^c (concentraciones solubles del j -ésimo elemento químico) y C_j^x (concentraciones de los complejos solubles del j -ésimo elemento químico), C_j^s define las concentraciones de las especies con intercambio iónico del “ j ” ésimo elemento químico. N_x define el número total de complejos acuosos, y N_s identifica el número total de especies con intercambio iónico en el sistema, v_{ij}^x y v_{ij}^s son los coeficientes estequiométricos de los componentes en las especies con intercambio iónico y complejos respectivamente. Los términos $Q_j^{a,m}$ y $Q_j^{a,a}$ definen la producción o consumo de una especie química debido a reacciones de precipitación–disolución controladas cinéticamente, adsorción–desorción, las reacciones intra-acuosas también controladas cinéticamente respectivamente y por último \bar{q} define la velocidad de Darcy.

La producción o consumo de una especie química en particular se describe por la ecuación de conservación global de masa a través del término de consumo $Q_j^{a,a}$, que esta definido por:

$$Q_j^{a,a} = \phi \sum_{i=1}^{N_c} v_{ij}^a R_i^a \quad i = 1, N_c \quad \text{Ec. 12}$$

Existen aniones de compuestos inorgánicos que no son susceptibles de reducirse u oxidarse y por lo tanto deben removerse por otros medios. Estos aniones, igual que las especies sensibles a reacciones redox pueden ser removidas por precipitación, adsorción o co-precipitación en superficies minerales. El conjunto de estos aniones y cationes presentes en solución se puede expresar matemáticamente en términos de las concentraciones totales de los componentes acuosos, T_j^a [mol/L agua], existentes (Kirkner y Reeves, 1988; Steefel y Lasaga, 1994; Lichtner, 1996):

$$T_j^a = C_j^a + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij}^x C_j^x \quad \text{Ec. 13}$$

La presencia de complejos en el suelo puede afectar significativamente el transporte de los EPT a través de la matriz del mismo en relación con los iones libres. Por su complejación, las especies resultantes pueden estar cargadas positiva o negativamente o bien ser eléctricamente neutras. Estos complejos pueden ser débil o fuertemente adsorbidos a las superficies de suelos. La especiación no sólo afecta la movilidad de los EPT, si no también su biodisponibilidad y toxicidad.

Los EPT pueden precipitar para formar una fase sólida, las cuales pueden ser sólidos puros o mezclas (co-precipitación). Hay varios tipos de co-precipitación, inclusión, adsorción y formación de soluciones de sólidos, distinguidos por el tipo de asociación entre el elemento traza y el mineral huésped (Sposito, 1989). Una relación estequiométrica general, que describe la disolución o precipitación de un mineral en términos de los componentes como especies en solución puede escribirse de la siguiente forma:

$$A_i^m = \sum_{j=1}^{N_m} v_{ij}^m A_j^c \quad \text{Ec. 14}$$

Donde A_i^m define el “ i ” *ésimo* mineral, v_{ij}^m son los coeficientes estequiométricos de los componentes como especies en solución que constituyen el mineral A_i^m , y N_m define el número de especies participando activamente en reacciones de precipitación y disolución.

La formulación también permite la consideración de trayectorias de reacciones paralelas. El término que describe la producción o consumo de componentes debido a las reacciones de disolución y precipitación puede ser escrito como sigue:

$$Q_j^{a,m} = -\sum_{i=1}^{N_m} v_{ij}^m R_i^m \quad j = 1, N_c \quad \text{Ec. 15}$$

Además las superficies de los suelos pueden tener carga, y puede ser negativa o positiva, dependiendo de la naturaleza de la superficie y del pH del suelo.

Las superficies con óxidos, pueden generar un número significativo de cargas positivas conforme el pH disminuye generando sitios de retención por debajo del punto de carga cero, para los aniones. Los contaminantes aniónicos incluyen: el arsénico ($H_nAsO_4^{n-3}$ y $H_nAsO_3^{n-1}$), selenio (SeO_3^{2-} y SeO_4^{2-}) y cromo hexavalente ($Cr_2O_7^{2-}$ CrO_4^{2-}).

La consideración de las reacciones de intercambio iónico se empleará bajo las convenciones de Gapon y Gaines Thomas (Appelo y Postma, 1993). Estas pueden describirse como sigue:

$$A_i^s = v_i^s A_k^s \sum_{j=1}^{N_c} v_{ij}^s A_j^c \quad i = 1, N_s \quad \text{Ec. 16}$$

Donde A_k^s en la “ i ” *ésima* reacción, que es definida por el radio de la carga de los dos cationes participantes.

Basadas en la estequiometría definida en la Ec. 16, la ley de acción de masas puede ser utilizada para obtener una relación que defina las actividades de las especies de intercambio iónico A_i^s en términos de fracciones equivalentes:

$$\beta_i = (K_i^s)^{-1} (\beta_k)^{v_i^s} \prod_{j=1}^{N_c} (\gamma_j^c C_j^c)^{v_{ij}^s} \quad i = 1, N_s, i \neq k \quad \text{Ec. 17}$$

Donde β_i y β_k son las actividades de las especies A_i^s y A_k^s (meq/meq) y K_i^s es el coeficiente de selectividad para la “ i ” ésima reacción de intercambio iónico.

En los complejos de esfera interna, el EPT se une directamente a la superficie del suelo, y las moléculas de agua no intervienen. Las uniones son de tipo iónico y/o covalente, y dependerá de la configuración electrónica tanto del grupo de la superficie como del EPT, esta unión se denomina adsorción específica.

Las reacciones de equilibrio de complejación pueden ser descritas por la ley de acción de masas. Para establecer las ecuaciones algebraicas, se debe señalar la disociación de complejos acuosos A_i^x en componentes como especies en solución:

$$C_i^x = (K_i^x \gamma_i^x)^{-1} \prod_{j=1}^{N_c} (\gamma_j^c C_j^c)^{v_{ij}^x} \quad i = 1, N_x \quad \text{Ec. 18}$$

Donde K_i^x es la constante de equilibrio para la disociación del “ i ” ésimo complejo acuoso en sus componentes como especies de ion libre solubles, γ_i^x es el coeficiente de actividad para los “ i ” ésimos complejos acuosos y γ_j^c es el coeficiente de actividad para el “ j ” ésimo especie de los iones solubles.

La reacción estequiométrica para la disociación de los complejos acuosos A_i^x en componentes como especies en solución puede ser formulado como:

$$A_i^x = \sum_{j=1}^{N_c} v_{ij}^x A_j^c \quad i = 1, N_x \quad \text{Ec. 19}$$

Las reacciones de complejación y oxido-reducción también pueden ser descritas como reacciones controladas cinéticamente. La ecuación estequiométrica para la reacción en la fase acuosa controlada cinéticamente puede ser expresada en términos de las especies en solución presentes (Lichtner, 1996b):

$$0 = \sum_{j=1}^{N_c} \nu_{ij}^a A_j^c \quad i = 1, N_a \quad \text{Ec. 20}$$

Donde ν_{ij}^a son los números estequiométricos de las especies participantes en la reacción y N_a define el número de reacciones que tienen lugar en la fase acuosa y son controladas cinéticamente.

La adsorción de cationes de EPT ha sido correlacionada con propiedades de suelos como el pH, el potencial redox (Eh), arcilla, materia orgánica, óxidos de hierro y manganeso y contenido de carbonato de calcio (McLean y Bledsoe, 1992). La dependencia de las reacciones de adsorción de EPT catiónicos es debido, en parte, a la adsorción preferencial de las especies hidrolizadas en comparación con los iones libres como ha sido reportado por diversos autores (EPA, 1992). Existe una relación correspondiente definida por las especies adsorbidas en términos de las concentraciones sorbidas de los componentes T_j^s [mol/L]:

$$T_j^s = \sum_{i=1}^{N_c} \nu_{ij}^s C_j^s \quad \text{Ec. 21}$$

La proporción de especies hidrolizadas incrementa con el pH. Conforme el pH disminuye, el número de sitios negativos para la adsorción de cationes disminuye mientras que el número de sitios para la adsorción de aniones se incrementa, es en esta condición donde los cationes enfrentan una mayor competencia con H^+ para sitios cargados permanentemente disponibles.

Todas las trazas de hidróxidos, óxidos, carbonatos y fosfatos de EPT precipitan sólo bajo condiciones alcalinas (Lindsay, 1979). Por debajo de pH 4, los óxidos de hierro y

manganeso se disuelven, liberando EPT adsorbidos a la solución (Essen y El Bassam, 1981). Por esto también es necesario definir las ecuaciones de conservación de masa, que describen el cambio de las cantidades del mineral en el tiempo (Steeffel y Lasaga, 1994):

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = 10^{-3} V_i^m R_i^m \quad i = 1, N_m \quad \text{Ec. 22}$$

Donde ϕ_i es la fracción volumétrica del “*i*” *ésimo* mineral [m^3 mineral / m^3], V_i^m es el volumen molar del “*i*” *ésimo* mineral [cm^3/mol], R_i^m es la velocidad de disolución–precipitación del “*i*” *ésimo* mineral [mol/L soln] y el 10^{-3} es un factor de conversión de unidades [L/cm^3].

Los coeficientes de actividad γ_i^d para las especies disueltas cargadas A_i^d , donde este puede ser una especie en solución o un complejo acuoso, pueden ser calculados basados en la ecuación modificada de Debye-Hückel, dada por:

$$\log \gamma_i^d = \frac{-A_d Z_i^2 I^{1/2}}{1 + B_d a_i I^{1/2}} + b_i I \quad \text{Ec. 23}$$

Donde A_d y B_d son constantes, a_i es el parámetro de tamaño de ion, b_i es el parámetro específico del ion que cuenta para los decrementos en la concentración del solvente en soluciones concentradas. Si a_i esta disponible pero b_i no, la ecuación anterior es usada con $b_i = 0$.

Para la mejor comprensión del problema y las reacciones que toman lugar en el sistema fue necesario elaborar bases de datos que contienen todas las posibles reacciones de complejación, precipitación y adsorción así como sus datos termodinámicos. De igual manera, se describieron los balances de masa para los contaminantes considerados en el sistema. Estas tablas se localizan al final del documento en los apéndices 1 y 2.

1.3 Zona de reacción

En lo que respecta al material de la zona de reacción intermedia; este tiene que ser compatible con el ambiente subterráneo, no causar reacciones químicas adversas, ni actuar como posible fuente de contaminantes, debe ser insoluble y biológicamente reactivo, minimizar la obstrucción de flujo de agua subterránea, es decir, evitar partículas excesivamente pequeñas y un amplio rango de tamaño de partícula que pudiera provocar el bloqueo de los espacios entre partículas.

Existen cinco mecanismos que se utilizan para la construcción de las BRP (Naftz *et al.*, 2002): reducción abiótica, reducción biótica, precipitación química, intercambio iónico y reacciones de sorción. En el primer mecanismo, el material más ampliamente referido en la literatura corresponde al hierro metálico o de hierro de metálico (ZVI por sus siglas en inglés). En la reducción biótica, se emplean como inóculo de la zona reactiva las bacterias sulfato reductoras (BSR) que utilizan el ion sulfato (SO_4^{2-}) como aceptor de electrones y sustratos orgánicos como donadores de electrones. En los materiales orgánicos, para remediar biológicamente ciertos contaminantes, tales como nitratos y sulfatos, destacan: la hojarasca, los lodos de aguas residuales, desechos de animales, composta vegetal, trozos de madera, composta de hongos, suero de leche, centeno y otros residuos de comida y agrícolas (Gibert *et al.*, 2003).

Para la precipitación química se utiliza comúnmente el carbonato de calcio ($CaCO_3$). Este, incrementa la alcalinidad y el pH dando lugar a la precipitación de carbonatos e hidróxidos. Por último, están los adsorbentes en donde se encuentran referenciados como materiales de relleno a las zeolitas (Lee *et al.*, 2007). Entre los materiales utilizados hasta el momento, se encuentran la cal, silicio y aluminio pulverizado, concreto, material volcánico con gran contenido de zeolitas, calcita y escorias de hierro reducido (Golab *et al.*, 2006).

Hasta enero de 2002 la EPA tenía contabilizados 17 combinaciones diferentes de materiales en la zona de reacción, en la Figura 3 se muestran los casos implementados y las combinaciones correspondientes.

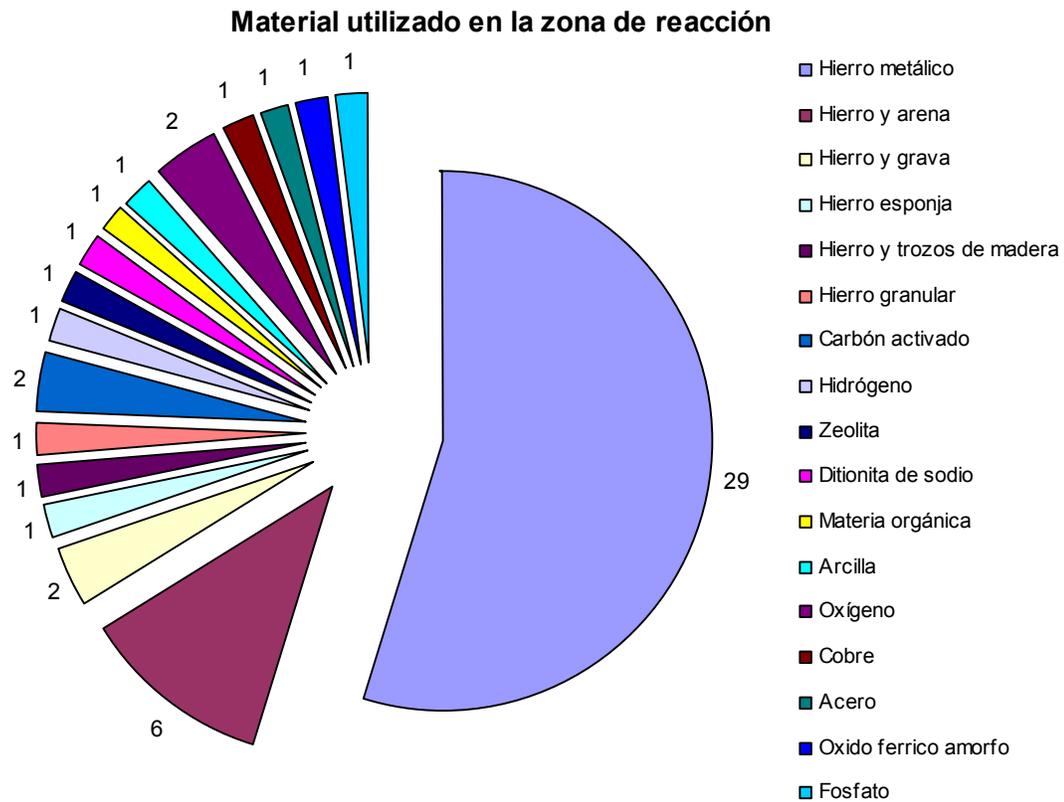


Figura 3. Clasificación de BRP de acuerdo al material de relleno colocado en la zona de reacción (EPA 2002).

1.3.1 Barreras inorgánicas

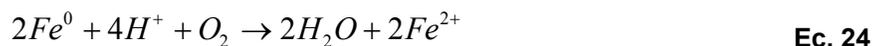
La mayoría de la BRP instaladas usa ZVI, como medio reactivo para convertir los contaminantes (Tabla 1) a especies no tóxicas o inmóviles ya que induce una disminución del potencial de oxidación que en lo general conlleva a la precipitación de minerales de baja solubilidad que remueven algunos contaminantes sensibles al cambio en el potencial redox.

La grava se utiliza en las zonas corriente arriba y es colocado para extender la vida de una BRP. Esto, debido a que, la longevidad de ZVI se ve reducida debido a 3 fenómenos: (1) disolución del hierro, (2) reducción de la permeabilidad y (3) pasivación del ZVI debido a la alteración de la superficie de los granos del hierro (EPA, 2002). Los elementos traza ya tratados por ZVI, y reportados por la EPA (1998), se muestran a continuación:

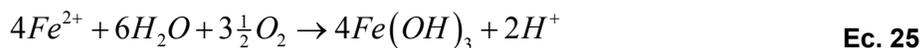
Tabla 1. Compuestos tratados por ZVI (EPA, 1998).

metales traza	aniones
Cromo	sulfatos
níquel	nitratos
plomo	fosfatos
uranio	arsénico
tectonio	
hierro	
manganeso	
selenio	
cobre	
cobalto	
cadmio	
zinc	

El ZVI se oxida en presencia del oxígeno disuelto en el agua mediante la siguiente reacción:



Una oxidación posterior del ion ferroso en solución forma una mezcla de oxi-hidróxidos o hidróxidos férricos, que al momento de depositarse sobre la superficie metálica puede inducir una superficie pasivante sobre la misma.



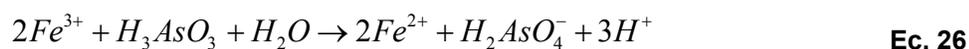
Jenne (1968) concluyó que los óxidos de hierro y de manganeso son las principales superficies que controlan la movilidad de metales en suelos y aguas naturales. En suelos áridos, los minerales carbonatados pueden inmovilizar EPT debido a que cuentan con una superficie de adsorción y nucleación (EPA, 1998).

En esta tesis el interés principal se enfoca sobre el control de la movilidad de plomo y arsénico. Así; sabemos que el arsénico que existe en aguas subterráneas se encuentra predominantemente como arsenito ($H_3AsO_3, H_2AsO_3^-, HAsO_3^{2-}$) y arseniato ($H_3AsO_4, H_2AsO_4^-, HAsO_4^{2-}$). El primero generalmente no tiene carga en un pH cercano al neutro mientras que el segundo permanece preferentemente como anión.

Se ha reportado en varios estudios (Lackovic *et al.*, 2000 y Manning *et al.*, 2002) que el arseniato se puede remover más fácilmente que el arsenito, y de igual manera, que tanto la reducción de arseniato a arsenito y la oxidación de arsenito a arseniato tienen lugar en un sistema con ZVI. También se ha encontrado, que ciertos aniones (fosfatos, nitratos, carbonatos, silicatos, etc.) actúan como inhibidores de inmovilización debido a reacciones de competencia por los sitios de adsorción de las fases secundarias de hierro, sin embargo; en condiciones anaerobias la remoción de arsénico es mayor cuando hay sulfatos en el medio, esto se ha atribuido a la formación de arsenopirita (FeAsS) (Sun *et al.*, 2005).

En los estudios realizados por Sun *et al.* (2006) y Lien *et al.* (2005) se señala que tanto el proceso de remoción de arseniato y de arsenito tienen cinéticas de primer orden y que el arseniato es removido más eficientemente (95%) en los sistemas aerobios, mientras que en los anaerobios la remoción más rápida corresponde al arsenito. De la misma manera, se observó una disminución del arsénico (III) soluble en condiciones aerobias, y esto, puede ser evidencia de la oxidación de arsenito a arseniato por las especies de hierro. Es por esto que los autores proponen un esquema que considera la oxidación hipotética del arsénico (III) al arsénico (V) con reducción del ion férrico, concluyen que la eficiencia de remoción de arsénico disminuye cuando el pH es cercano a 6.5 debido a que los hidróxidos de hierro se forman a un pH menor.

Sin embargo, la reacción involucrada sería la siguiente:



En donde se puede observar que para pH menores a 6.5 las especies de arsenito no presentan carga y el arseniato tiene carga negativa (Figura 4), lo cual explicaría las observaciones realizadas por Sun *et al.* (2006).

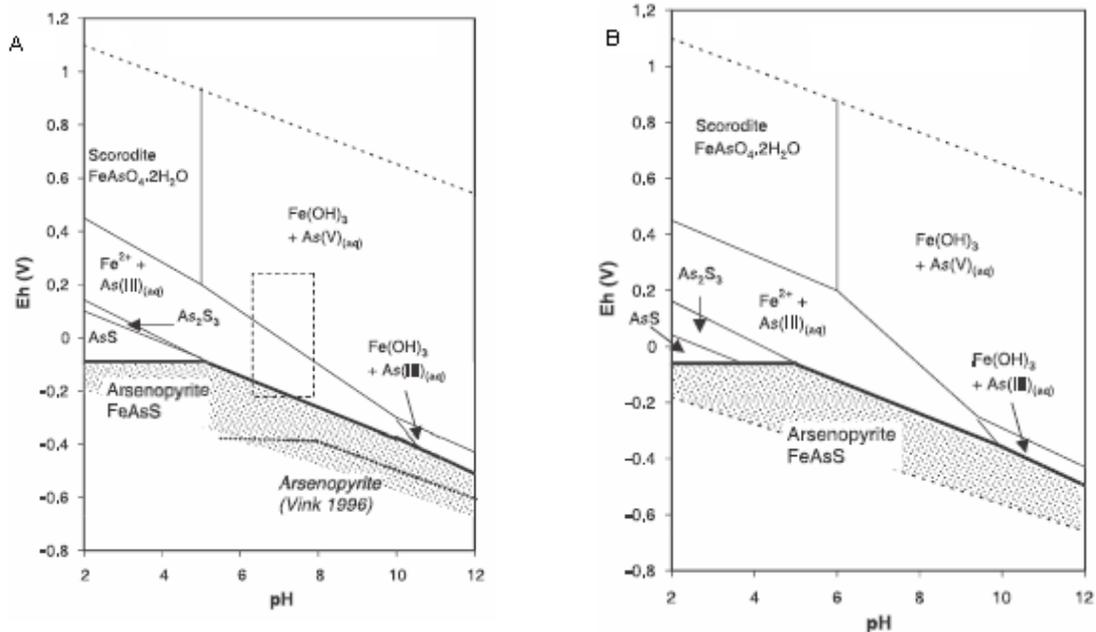


Figura 4. Diagrama de especiación de As-S-Fe a 25° C y 1 atm. (A) Con una concentración equimolar de $1e^{-6}$ mol/L. (B) Con una concentración para As y Fe de $1e^{-5}$ mol/L y para S $1e^{-4}$ mol/L (EPA 2000 y Craw *et al.* 2003).

Por otro lado, en condiciones relativamente anaerobias el arsenito fue removido con mayor eficiencia a un pH alcalino (Sun *et al.*, 2006), debido a su adsorción a las fases presentes de hidróxidos de hierro. Además, se observa que la presencia de sulfatos incrementa la remoción de arseniatos debido probablemente a la aceleración de precipitación de acuerdo con la siguiente ecuación:



Sin embargo, para que la reacción de formación de arsenopirita se presente (Ec. 27) el sistema tendría que alcanzar potenciales redox menores a -100 mV y un pH superior a 4.5. Una vez logradas estas condiciones, la reacción con mayor importancia es la disolución de arsenopirita en el medio (Ec. 27), ya que estarán presentes el ion ferroso y especies de arsénico (III) lo cual ocurre en un amplio rango de pH (4 -10). Debido a que la especie de arsénico con mayor estabilidad es $H_3AsO_3(ac)$ y se encuentra en sistemas con $pH < 9$ (Vink, 1996); los cambios más importantes en la solubilidad del arsénico, nuevamente, se van a presentar en función de pequeños cambios en el potencial redox

(Craw, *et al.*, 2003). Esto lo podemos confirmar en la fFigura 5, donde se observa que la disolución de arsénico es mayor (1000 ppm) cuando el potencial redox es mayor a -100mV mientras que por debajo de este punto es extremadamente estable (10^{-5} ppm).

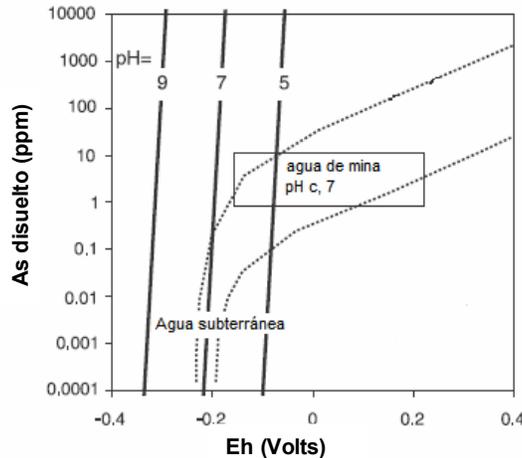


Figura 5. Diagrama de solubilidad de la arsenopirita (Modificado de Craw *et al.*, 2003)

De acuerdo a lo reportado por Sun *et al.* (2006) y Su *et al.* (2003) la presencia de nitratos acelera la remoción de arsénico debido a su capacidad para acelerar la corrosión de ZVI. En cuanto a los fosfatos, estos autores concluyeron que su presencia inhibe la remoción debido a la competencia por sitios activos en los oxi-hidróxidos de hierro formados.

En la Tabla 2 se muestran los posibles procesos de remoción de arsénico en sistemas con ZVI (Lien *et al.*, 2005):

Tabla 2. Procesos de remoción de arsénico (Modificado de Lien *et al.*, 2005)

Procesos de remoción	Ejemplos
Adsorción a la superficie	Adsorción en ZVI (Fe^0) y en productos de corrosión de este que pueden darse mediante la formación de complejos de esfera interna y bidentados.
Precipitación	Simplexita $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ Rejalgar As_4S_4
Co-precipitación	Con hidróxidos férricos carbonatados $Fe_{4(u)}Fe_{2(w)}OH_{12}CO_3 \cdot XH_2O : AsO_4^{3-}$ Con sulfuros o disulfuros ferrosos $FeS : AsO_3^{3-}$ $Fe_3S_4 : AsO_3^{3-}$ $FeS_2 : AsO_3^{3-}$
Reacciones redox	Reducción $As^{5+} + 2e^- \rightarrow As^{3+}$ $As^{3+} + 3e^- \rightarrow As^0$ Insignificante poco probable Oxidación $As^{3+} \xrightarrow{\text{Oxidantes}} As^{5+}$

En este estudio, Lien *et al.* (2005) establecen que el potencial redox y el pH son gobernados principalmente por las velocidades de reacción de la corrosión del ZVI. Además de sugerir que el arsénico (III) presente en el medio se está oxidando a arsénico (V) (Ver Ec. 26), adsorbiéndose éste en la superficie de hidróxidos de hierro y especies carbonatadas (Ec. 28).



Además de los estudios realizados a escala piloto y laboratorio; a la fecha existen 8 BRP monitoreadas (Foro de Desarrollo de Tecnologías de Remediación, RTDF) para remediar metales y compuestos inorgánicos (vease apéndice 4), colocadas en los siguientes sitios:

En Hanford Site, Washington se estableció una BRP con ditionita de sodio como agente reactivo, para la remediación de un flujo de cromo hexavalente en el Área 100D del Departamento de Energía de EUA en el año de 1997-1998. Esta tiene de profundidad 30.5 m, una longitud de 44.7 m y un espesor de 15.3 m. Como resultado; el efluente contiene menos de $8 \mu\text{g/L}$.

En los laboratorios de Chalk River en Ontario Canadá se colocó una BRP, para mitigar una descarga de estroncio radioactivo. Se utilizó una zeolita (Clinoptilolita) como material reactivo en una cortina granulada de 5.5m de profundidad, 2m de longitud, 11m de espesor. Desde su instalación se ha tenido un 100% de retención del contaminante.

Se estableció una BRP con ZVI, en 1999, en Superfund, Monticello Utah de tipo canal compuerta con grava en las secciones anterior y posterior a la barrera para remediar uranio, arsénico, manganeso, selenio y vanadio. En la sección anterior se colocó 13% (en volumen) de hierro y 0.5% de grava, en la barrera el material de relleno fue 100% hierro y después de la barrera es 0.5% de grava y se incluyó un sistema esparcidor de aire hecho de cloruro de polivinilo perforado. Mezcla que resultó efectiva para la reducción de los contaminantes.

Otra BRP con ZVI como material de relleno fue instalada, en el mismo año en Kolding Dinamarca, para remediar un flujo con cromo, níquel, zinc y

tricloroetileno. La BRP tiene 50m de largo, de 1 a 3m de profundidad y 1m de espesor. El diseño resultó no ser efectivo para controlar los contaminantes, actualmente se está trabajando en resolver los problemas.

Una de las barreras más estudiada hasta la fecha es la establecida en 1995 en la mina de Nickel Rim en Sudbury, Ontario, Canadá. Contiene materia orgánica y se colocó para remediar un efluente de níquel, hierro y sulfatos. Mide 15.2m de largo, 4.3m de espesor y 3.7m de profundidad, se adicionó grava (50% vol) para aumentar la conductividad hidráulica de la BRP y en las secciones anterior y posterior a la barrera se colocó arena así como una capa de arcilla de 0.3m en la superficie para minimizar la entrada de agua de la superficie y el oxígeno a la BRP. Como resultado, se ha neutralizado la acidez y hay un decremento en la concentración de todos los contaminantes.

Existen otras 2 BRP en el sitio de tecnología ambiental de planicies rocosas en Golden Colorado EUA, conteniendo ZVI y madera. Estas BRP fueron colocadas para depurar flujos contaminados por nitratos y uranio. La primera mide 9.8m de largo, 5.2m de espesor y 6 – 9m de profundidad y contiene una mezcla de materia orgánica con 10% de ZVI, y la segunda mide 3.4m de largo, 5.2m de espesor y de 6-9 m de profundidad, esta última fue rellena sólo con ZVI. Aunque el sistema no colecta y trata toda la pluma de contaminantes, el agua cumple con los estándares establecidos.

En Tonolli Superfund, Nesquehoning, Filadelfia, se construyó una BRP de piedra caliza para limpiar un flujo de plomo, cadmio, arsénico, zinc y cobre en 1998. Sus dimensiones son: 0.9m de espesor, 6m de profundidad y 335.3m de largo. Sin embargo, no se sabe mucho sobre su funcionamiento ya que no hay reporte de ésta.

Por otro lado, de acuerdo con el trabajo realizado en el Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Waterloo en Canadá, está reportada otra BRP, sus características son las siguientes:

En la ciudad de Elizabeth, en Carolina del Norte EUA en 1996 se instaló una barrera de 46m de largo, 7.3m de profundidad, 0.6m de espesor y 450tons de

partículas de hierro Peerless para remediar el sitio impactado con cromo hexavalente y tricloroetileno. 5 años después de su colocación se evaluó la efectividad de la misma reportando la remoción total de ambos contaminantes.

En el desarrollo conceptual de una BRP con ZVI se deben considerar factores claves para su correcto desempeño. Como se expresó en la Ec. 24, el oxígeno es un factor de interés en el correcto desarrollo de una BRP. Por lo tanto, resulta necesario describir el transporte de este elemento considerando el balance de masa dentro del CVA (θ) del material poroso, el cual está definido por:

$$\frac{\partial(\phi_a C_{o_2})}{\partial t} = \nabla \cdot [D_{ef} \cdot \nabla C_{o_2} - \bar{v} \bullet C_{o_2}] - R_{o_2} \quad \text{Ec. 29}$$

Siendo C_{o_2} la concentración de oxígeno disuelto, R_{o_2} el término de consumo por reacción química y $\bar{v} \bullet C_{o_2}$ es el flux de aire en el suelo asociado al arrastre por procesos de convección, ϕ_a es la porosidad en la fase de aire y D_{ef} es la difusividad efectiva del aire en el suelo.

Otras reacciones importantes son la corrosión del hierro, tanto aerobia como anaerobia; sabiendo que las cinéticas del segundo mecanismo son lentas en comparación con la del primero (Powell *et al.*, 1994; Powell *et al.*, 1995). La corrosión puede generar grandes cantidades de óxidos de hierro y precipitados de oxi-hidróxidos de los mismos, que pueden adicionar efectos químicos y físicos significativos en el sistema reactivo.

Como resultado de ambas reacciones de corrosión, se induce una disminución en el pH en sistemas débilmente amortiguados, generando la formación de nuevas fases de hidróxidos férricos, en sistemas aerobios (Ec. 30) e hidróxidos ferrosos en sistemas anaerobios (Ec. 31).



1.3.2 Biobarreras orgánicas

Los procesos biológicos afectan los ciclos de numerosos elementos, incluidos el nitrógeno, azufre, hierro y manganeso. Las estrategias de tratamiento que emplean las BRP pueden ser realizadas por reacciones mediadas biológicamente y han sido propuestas para tratamiento directo de nitratos (Robertson y Cherry, 1995; Vogan 1993; Till *et al.*, 1998), sulfatos (Blowes *et al.*, 1994; Waybrant *et al.*, 1995) y para remoción indirecta de otros aniones.

Cuando se utilizan este tipo de Biobarreras Reactivas Permeables (bio-BRP) es necesario considerar las variaciones sobre la conductividad hidráulica atribuidas principalmente al crecimiento microbiano y en menor proporción a la precipitación de nuevas fases sólidas. De tal forma que:

$$K_s = K_{so} a(\theta_{biof})^b \quad \text{Ec. 32}$$

Donde K_s es la conductividad hidráulica de la barrera en operación cuando el medio poroso esta saturado con agua, K_{so} es la conductividad hidráulica de la barrera al inicio de operación, a y b son parámetros de ajuste, θ_{biof} es el espacio de poro ocupado por la producción de biomasa y puede definirse en función del consumo del sustrato orgánico, como se describe a continuación (Brissaud, 2006).

De igual manera cuando existe una obstrucción, la difusión de gas disminuye y de acuerdo a Brissaud (2006) puede ser aproximado con la siguiente expresión:

$$\phi_a = \phi - \theta_m \quad \text{Ec. 33}$$

$$D_{ef} = aD_0 (\phi_a)^b \quad \text{Ec. 34}$$

Donde ϕ_a y ϕ son la porosidad de la fase de aire y porosidad de la bio-BRP respectivamente y θ_m es la humedad del suelo. En la Ec. 34 tenemos que D_0 es la difusión molecular en espacio libre (Brissaud, 2006).

Es generalmente aceptado que la precipitación de sulfuros metálicos ocurre al menos después de 3 a 5 días de contacto del flujo con la zona de reacción (Reporte de United Research Services, URS, 2003), por lo que; un tiempo de retención hidráulico (TRH) por debajo de esta puede no permitir a las BSR neutralizar la acidez, precipitar los metales o bien, lavar el sustrato con el flujo. Un tiempo mayor puede implicar la utilización completa de la materia orgánica o la fuente de sulfatos (Dvorak *et al.*, 1992).

Un factor que influye en el TRH es la conductividad hidráulica (K), es por esto que, se han llevado a cabo diversos estudios para evaluar el efecto del crecimiento microbiano y la acumulación de la biomasa en la porosidad y permeabilidad de medio poroso saturado. Taylor y Jaffe (1990) colocaron una columna empacada con arena, empleando metanol como sustrato y BSR, como resultado obtuvieron un decremento en la conductividad hidráulica de 3 órdenes de magnitud. De acuerdo con Benner *et al.* (2002) una variación pequeña en la conductividad hidráulica producirá cambios en los tiempos de residencia que pueden generar resultados con menor eficiencia. En el reporte de URS (2003) se establece que un biorreactor eficiente con composta como sustrato tiene una conductividad hidráulica de cerca de $1e^{-4}$ cm/s y un mínimo de 0.6m de espesor y un límite máximo de 0.9 – 1.2m de otra manera, el sustrato tiende a compactarse con la profundidad y la permeabilidad disminuye.

Cuando se emplean reacciones mediadas biológicamente es necesario establecer la oxidación de la materia orgánica, expresada en términos de la demanda química de oxígeno (COD por sus siglas en ingles), mediante las reacciones de asimilación y desasimilación, las cuales pueden ser representadas considerando la expresión modificada de la ecuación de Monod, la cual se presenta a continuación para una oxidación aerobia:

$$\frac{\partial COD}{\partial t} = \frac{\mu_{\max,COD}}{Y_{COD}} \cdot \frac{COD}{K_{COD} + COD} \cdot \frac{C_{O_2}}{K_{oxy} + C_{O_2}} \rho_{biof,COD} = P_{COD} \quad \text{Ec. 35}$$

En donde $\mu_{\max,COD}$ es la velocidad máxima de crecimiento específico de bacterias heterótrofas; Y_{COD} es el coeficiente de producción de biomasa; K_{COD} y K_{oxy} son las constantes de saturación de Michaelis para COD y oxígeno respectivamente, C_{O_2} es el contenido de oxígeno disuelto (Ec. 29) y $\rho_{biof,COD}$ es la densidad de la biomasa heterótrofa definida por unidad de volumen en el medio poroso. Las consideraciones de oxidación de materia orgánica también deben tomar en cuenta aquellas reacciones relacionadas con la respiración endógena:

$$R_{d,COD} = K_{d,a} \frac{C_{O_2}}{K_{O_2} + C_{O_2}} \rho_{biof,COD} \quad \text{Ec. 36}$$

Donde $K_{d,a}$ es la velocidad de decaimiento microbiano en condiciones aerobias.

Por lo tanto, el crecimiento de la biopelícula en estas condiciones puede ser aproximada por:

$$\frac{\partial \rho_{biof,COD}}{\partial t} = Y_{COD} P_{COD} - R_{COD} \quad \text{Ec. 37}$$

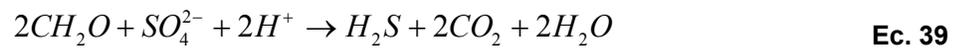
El consumo de oxígeno por oxidación de materia orgánica en condiciones aerobias queda entonces definido por:

$$P_{O_2} = \gamma_{COD} P_{COD} Y_{COD} + \beta_{COD} R_{d,COD} \quad \text{Ec. 38}$$

Siendo γ_{COD} y β_{COD} los coeficientes de consumo de oxígeno por reacción de asimilación y reacción endógena respectivamente.

En asentamientos naturales la reducción de sulfatos es mediada por BSR, las cuales utilizan una variedad de rutas bioquímicas que involucran la oxidación de carbono orgánico y promueven la precipitación de sulfuros metálicos. Estos sulfuros metálicos poseen constantes de solubilidad muy baja con respecto a otras fases y por lo tanto, los EPT pueden ser estabilizados en la BRP con BSR.

El proceso de reducción de sulfatos puede ser representado por la ecuación:



Donde CH_2O es una representación general de un sustrato orgánico. El sulfuro de hidrógeno puede reaccionar con los metales presentes y precipitar en forma de sulfuro metálico.



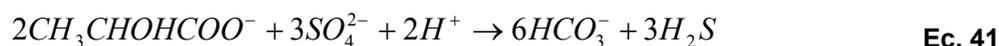
Este proceso conduce a un incremento en la alcalinidad y pH debido a que la masa involucrada en la Ec. 39 es generalmente mayor que la masa de los metales involucrados en la Ec. 40.

Patrick y Mahapatra (1968) establecen que se pueden encontrar 4 tipos de suelos con un pH de 7. Estos son: los oxidados (más de +400mV), los moderadamente reducidos (de +400 a +100mV), los reducidos (+100 a -100mV) y finalmente; los altamente reducidos (de -100 a -300mV).

Para que las BSR se desarrollen se deben establecer condiciones específicas en el medio, estas son: ambiente anaerobio y altamente reducido (-200mV en potencial redox), valores de pH mayores a 5, presencia de un sustrato orgánico y una fuente de sulfatos. Hao *et al.* (1996) consideran que las aguas ácidas (pH menor a 5) pueden consumir la alcalinidad generada y limitar la capacidad de las BSR para promover la secuencia de las reacciones de precipitación. Sin embargo, se han encontrado bacterias sulfato reductoras en ambientes con un pH menor a 3 (Kolmert y Johnson, 2001).

Para estimular las BSR se requiere de una fuente de carbono, como donador de electrones, que asegure su crecimiento. En algunos casos la sintrofia con otras bacterias aerobias pueden inducir condiciones reductoras mediante el consumo del oxígeno disuelto e inducir el sustrato necesario para la actividad de las BSR. Éstas utilizan la fracción fácilmente degradable de la materia orgánica como los compuestos de bajo peso molecular con estructuras simples (metanol, etanol, lactato entre otros) (Dvorack *et al.*, 1992), ácidos poli-lácticos (Edenborn, 2004), monómeros simples de carbohidratos (glucosa o sacarosa) (Mizuno *et al.*, 1998), trigo (Christensen *et al.*, 1996) o H_2 (Chapelle, 1993) para reducir el SO_4^{2-} .

De los sustratos orgánicos, mencionados anteriormente, el etanol parece ser la fuente de carbono más económica (Girbert *et al.*, 2005), sin embargo; el lactato es el mejor donador de electrones en términos de energía y biomasa producidas comparado con el etanol, el ácido acético, propionato y acetato (Nagpal *et al.*, 2000). En términos de moles de bicarbonato producidos por mol de sustrato consumido, los procesos con lactato son superiores a los que utilizan etanol (3:2) (Kaksonen *et al.*, 2004), siendo representado por la ecuación siguiente:



Por otro lado, hay fuentes más económicas como el material de desecho de las industrias de comida y agrícolas. De estos, se pueden seleccionar dos grupos de materiales; los desperdicios lignocelulósicos y los orgánicos. Los materiales lignocelulósicos incluyen alfalfa, heno y madera mientras que los desperdicios orgánicos más utilizados son el excremento de distintos animales de ganado. (Neculita *et al.*, 2007)

Se han realizado estudios para evaluar la eficiencia de las mezclas de sustrato: Reisman *et al.* (2003), concluyeron que las mezclas que contienen un elevado contenido de aserrín (40%), madera (10%), alfalfa (10%), excremento de vaca (10%), roca caliza (29%) y cemento (1%) dieron la mejor eficiencia.

De manera similar, se han analizado las mismas fuentes orgánicas en diferentes proporciones, Waybrant *et al.* (1998) concluyeron que el excremento de oveja (100%) no

producía las condiciones reducidas necesarias para la actividad bacteriana. Mientras que Gibert *et al.* (2004) indicaron que este mismo excremento utilizado en 15% de la mezcla reactiva era el mejor material ya que se obtuvieron condiciones reducidas y una remoción de sulfato en un 99% en un experimento en lote. Similarmente, Amos y Younger (2003) al utilizar excremento de ganado en un 100% tuvieron problemas con las permeabilidades de la zona de reacción, mientras que Zaluski *et al.* (2003) al utilizar una mezcla de excremento de vaca (80%) y paja (20%) obtuvieron resultados satisfactorios.

Neculita *et al.* (2007) reportaron que un estudio realizado por Cocos *et al.* (2002), donde se encontró una degradación limitada de los sustratos lignocelulósicos en un estudio de 41 días, es contradictorio con los análisis realizados por Waybrant *et al.* (1998), que concluyeron que el material celulósico por si solo podría tener una actividad satisfactoria después de un periodo de aclimatación de 20 a 65 días. En el estudio realizado por Cocos *et al.* (2002) fue necesario utilizar una proporción de excremento de aves de corral para promover la eficiencia en la remoción de sulfatos. Waybrant *et al.* (1998) concluyeron que el material celulósico tenía una diferencia muy pequeña en la eficiencia comparada con otros sustratos evaluados (lodos activados, hojarasca, madera, excremento de oveja y aserrín) solos o en mezclas. Resultados similares fueron obtenidos por Chang *et al.* (2000) quienes observaron el mismo comportamiento en un periodo de 20 semanas.

La eficiencia de los sustratos celulósicos para el tratamiento de drenaje ácido de mina ha sido confirmada por otros estudios (Waybrant *et al.*, 1998 y Chang *et al.*, 2000). Con aserrín como único sustrato, una mezcla de cultivos bacterianos que contenía bacterias degradadoras de celulosa y BSR fue capaz de reducir sulfato a un pH de 3.0 mientras que cultivos puros de BSR no redujeron el sulfato por debajo de un pH de 5.5 (Neculita *et al.* 2007).

Por lo anterior, y porque están más disponibles (Girbert *et al.*, 2003); es mejor utilizar fuentes naturales o mezclas de bacterias que cultivos puros.

Entre los contaminantes que pueden reaccionar con sulfuros para formar minerales sulfurosos escasamente solubles y a un pH bajo (3 – 6) (Neculita *et al.*, 2007) están: As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn (Tabla 3).

Tabla 3. Constantes del producto de solubilidad de algunos sulfuros metálicos a 25° C.

Nombre	Fórmula	Kps
Sulfuro de cadmio	CdS	1.00E-27
Sulfuro de cobre (II)	CuS	8.00E-37
Sulfuro de hierro (II)	FeS	8.00E-19
Sulfuro de plomo (II)	PbS	3.00E-28
Sulfuro de níquel (II)	NiS	1.30E-25
Sulfuro de zinc	ZnS	3.00E-23

Para la actividad de las BSR tenemos que la cinética de oxidación de materia orgánica y la respiración endógena podría ser representada por la reducción de sulfatos mediante la cinética modificada de Monod:

$$\frac{\partial COD}{\partial t} = \frac{\mu_{\max, COD-SO_4}}{Y_{COD-SO_4}} \cdot \frac{COD}{K_{COD-SO_4} + COD} \cdot \frac{C_{SO_4}}{K_{SO_4} + C_{SO_4}} \rho_{biof, COD} = P_{COD-SO_4} \quad \text{Ec. 42}$$

$$R_{d, COD-SO_4^{2-}} = K_{d, an} \frac{C_{SO_4}}{K_{SO_4} + C_{SO_4}} \rho_{biof, SO_4^{2-}} \quad \text{Ec. 43}$$

En donde $\mu_{\max, COD-SO_4}$ es la velocidad máxima de crecimiento específico de BSR; Y_{COD-SO_4} es el coeficiente de producción de biomasa en la reacción de reducción de sulfatos; K_{COD-SO_4} y K_{SO_4} son las constantes de saturación de Michaelis para COD-sulfatos y sulfatos respectivamente; y $K_{d, an}$ es la velocidad de decaimiento microbiano en condiciones anaerobias.

El crecimiento de la biopelícula en condiciones anaeróbicas puede ser aproximado por:

$$R_{d, SO_4^{2-}} = K_d \frac{C_{SO_4}}{K_{SO_4} + C_{SO_4}} \rho_{biof, SO_4^{2-}} \quad \text{Ec. 44}$$

$$\frac{\partial \rho_{biof, SO_4^{2-}}}{\partial t} = Y_{SO_4^{2-}} P_{COD-SO_4^{2-}} - R_{COD-SO_4^{2-}} \quad \text{Ec. 45}$$

A la fecha, se han analizado los mecanismos para la remoción de metales (Fe, Cu, Zn y Mn) y el comportamiento de las BSR en biorreactores; y se ha encontrado que; al

comienzo hay adsorción de metales disueltos en sitios orgánicos en el sustrato (Machemer y Wildeman, 1992; Gibert *et al.*, 2005). Además, en un rango de pH de 4 a 7, las bacterias retienen metales vía biosorción debido al estado neutro y/o deprotonado de los ligandos en la pared celular, y puede ser independiente del metabolismo (adsorción a la pared celular) o relacionada con éste (transporte interno y precipitación extracelular por metabolitos) (Chen *et al.*, 2000).

Sin embargo, la presencia o duración de estos procesos dependen de factores como disponibilidad de nutrientes durante el crecimiento, edad y estado fisiológico de las células bacterianas, condiciones ambiente (pH, fuerza iónica y temperatura), presencia de iones competitivos y la concentración de la biomasa (Chen *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2004). De acuerdo con un estudio realizado por Waybrant *et al.* (1998) se encontraron periodos de 3 a 8 semanas mientras que para Zaluski *et al.* (2003) tuvo lugar hasta la saturación de los sitios de adsorción (4 a 8 meses).

Por otro lado, en el comienzo los parámetros críticos son el pH, las condiciones reducidas, la velocidad de flujo, la composición del flujo contaminado, los nutrientes y la temperatura (Neculita *et al.*, 2007). Una vez adaptadas las BSR, los factores más limitantes para su crecimiento son la concentración de sulfatos y el tipo de sustrato utilizado (García *et al.*, 2001).

De acuerdo con Neculita *et al.* (2007) las bacterias sulfato reductoras requieren un soporte sólido (arena o grava), en el cual puedan establecer microambientes para su supervivencia en la presencia de condiciones extremas como cambios en el pH o en la concentración de oxígeno.

En lo que respecta a las bio-BRP existentes que contienen materia orgánica, según Gibert *et al.* (2003) además de la colocada en la mina de Nickel Rim (vease página 19) por Benner y colaboradores, están instaladas otras dos que se describen a continuación:

En Aznalcóllar España en el 2000 para tratar un flujo con sulfatos, zinc y cobre. Sus dimensiones son: 4.5m de profundidad, 110m de largo y 1.4m de espesor y fue dividido en 3 módulos, cada uno de 30m de largo, con diferentes proporciones de piedra caliza, composta y hierro metálico. El módulo 1 contiene 50% de piedra caliza, 30% de composta municipal y 20% de lodos de aguas

residuales, el módulo 2 contiene 50% de piedra caliza y 50% de composta y una pequeña cantidad de hierro y el módulo 3, 66% de piedra caliza y 33% de composta. En el 2001, Carrera *et al.* hicieron un estudio del funcionamiento de esta BRP y concluyó que el módulo 1 no había sido totalmente permeable al flujo mientras que en los módulos 2 y 3 se corrigió la acidez a valores cercanos al neutro y la reducción de metales fue mayor al 90% aunque la reducción de sulfatos no fue significativa.

Por último, Ludwing *et al.* (2002) reportó la instalación de una bio-BRP, en Vancouver, BC, Canadá para tratar un flujo con cobre y cobalto. La biobarrera tiene 6.5m de profundidad, 2.5m de espesor y 10m de largo. La mezcla utilizó 15% de hojarasca, 84% de grava y 1% de roca caliza. De acuerdo con los estudios realizados 21 meses después de su instalación, el pH del agua tratada fue de 6.86 y la remoción de metales fue mayor al 80%.

1.4 Herramientas computacionales existentes para resolver el modelo matemático por simulación numérica

Como se ha podido observar, existe una multitud de procesos físicos, químicos, mineralógicos, geológicos y biológicos complejos que afectan el flujo de los contaminantes. Además, los cambios en la composición, el pH o en el potencial redox de la solución del suelo, debidos a fluctuaciones en la superficie freática, o la saturación temporal de ciertas capas de suelos durante periodos de lluvia por las variaciones en los ciclos de precipitación y evaporación, que puede impactar la retención de los contaminantes en la zona de reacción de una BRP.

La simulación de estos procesos interrelacionados requiere un código de transporte reactivo que integre los procesos físicos del flujo de agua y transporte advectivo-dispersivo con un rango de procesos biogeoquímicos (Jaques *et al.*, 2006).

De acuerdo con la clasificación de Jaques *et al.* (2006) muchos códigos con geoquímica general están limitados al transporte reactivo y a las reacciones biogeoquímicas, mientras que la hidrodinámica del flujo tiene que ser calculada fuera del código de transporte reactivo, ejemplo de este son: CRUNCH (Steeffel, 2000), PHREEQC (Parkhurst y Appelo,

1999), PHT3D (Prommer *et al.*, 2003). Otros códigos, como el HYTEC (Van der Lee *et al.*, 2003) calcula la velocidad del flujo internamente dependiendo de la permeabilidad del suelo. Otros modelos han acoplado ambos con flujo saturado; TBC (Schäfer *et al.*, 1998), PHAST (Parkhurst *et al.*, 2004) o flujo no saturado; HYDRUS-2D-CW2D (Langergraber y Simunes, 2005). Los códigos más avanzados integran modelos de bio-geoquímica general con modelos de transporte reactivo y flujo no saturado transitorio. Entre estos están 3DHYDROGEOCHEM (Yeh y Cheng 1999), CORE2D (Samper *et al.*, 2000), MIN3P (Mayer *et al.*, 2002) y RETRASO (Saaltink *et al.*, 2004)

Sin embargo, Hemsí *et al.* (2005) establecieron que aunque se han desarrollado muchos modelos para describir la influencia de la degradación de materiales orgánicos en la eficiencia de la reducción de sulfatos en biorreactores pasivos y BRP (Benner *et al.*, 2002; Mayer *et al.*, 2002; Amos *et al.*, 2004), todos simplifican la reducción de sulfatos ya que no consideran el crecimiento y decaimiento bacteriano.

En esta tesis se utilizó el programa MIN3P debido a que integra el transporte reactivo con los cambios con respecto a la descripción del flujo hidráulico, considera el estado transitorio, y contiene una amplia base de datos de especies, complejos y fases minerales permitiendo incluso el manejo de variaciones en las características de los materiales de soporte.

Por lo tanto, sólo se cuenta con los resultados en estado estacionario del flujo hidráulico en el MIN3P y éste no considera las modificaciones de las condiciones de frontera relacionadas a la descripción hidráulica de flujo. Por lo que es necesario utilizar un segundo programa que permita observar dichos cambios, estas consideraciones son tomadas en cuenta por el programa VADOSE/W de Geo-slope.

El código anterior permite incluir otras condiciones de frontera que pudieran modificar la dirección de flujo, además de observar las diferencias en la retención de agua al utilizar diversos materiales.

Finalmente, se utilizó un tercer programa también de Geo-slope denominado CTRAN/W con el objetivo de observar el comportamiento de las partículas a lo largo de la bio-BRP y las posibles trayectorias de estas en el sistema, atribuido específicamente al arrastre de las fases minerales formadas.

Es importante mencionar que ninguno de los programas descritos anteriormente considera los cambios de Eh por la presencia de diferentes aceptores de electrones presentes en los sistemas biológicos, por lo que no se puede simular la variación de este parámetro en función de cambio en el aceptor de electrones.

2. Justificación y objetivos

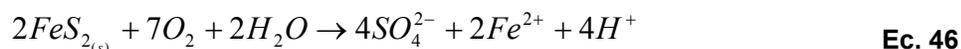
2.1 Justificación

Uno de los problemas más amplios en la actualidad es la contaminación de suelos y aguas subterráneas ocasionada por los residuos mineros, que contienen EPT; como son el arsénico, cadmio y plomo entre otros.

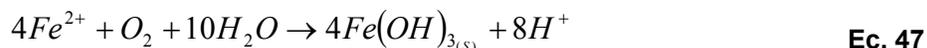
El transporte de los EPT asociado a la dispersión (hídrica o eólica) es una función de su especiación en fase acuosa y de su distribución en el suelo, gobernadas por diversos tipos de reacciones que incluyen aquellas de complejación, óxido-reducción, precipitación-disolución, y adsorción-desorción. Su distribución es función del equilibrio entre los estratos que conforman el suelo y las variaciones en la conductividad hidráulica.

Por otro lado, su estabilidad, movilidad y bioaccesibilidad están relacionadas con las propiedades fisicoquímicas de las diversas fases minerales portadoras, pH local y condiciones de oxidación-reducción del suelo (Stumm, *et al.*, 1996, Sparks, 2003).

Uno de los procesos que influyen sobre la presencia excesiva de EPT en suelos, y su dispersión, se presenta con el drenaje ácido de mina (DAM) en donde la acidez se genera debido a la oxidación de sulfuro de hierro (Ec. 46).



En condiciones aerobias, se presenta la oxidación de ion ferroso a ion férrico y la subsiguiente precipitación de oxi-hidróxidos férricos pueden provocar condiciones ácidas (Ec. 47), movilizandando incluso metales trazas potencialmente tóxicos (Me^{2+}) que se encuentren en fases susceptibles de disolución ácida (Ec. 48).



Además, está la presencia de aniones y oxianiones, productos de disociación de ácidos de Lewis formados por la hidrólisis de cationes, que son importantes contaminantes de agua subterránea. Debido a su carga negativa, las especies aniónicas no son atraídas a superficies minerales negativamente cargadas, las cuales son usualmente predominantes en acuíferos bajo condiciones de pH neutro.

Es por esto que se han propuesto diversos tipos de tecnologías (*ex situ* o *in situ*), para remover estos iones metálicos de su fase acuosa, antes de que puedan ser infiltrados a los acuíferos subterráneos o alcancen la cadena trófica. Entre estas se incluyen procesos físicos, químicos, biológicos o mixtos.

Los tratamientos *in situ*, sistemas desarrollados para mantener los metales en suelo reduciendo los riesgos relacionados con su presencia, pueden utilizarse tanto en zonas saturadas como no saturadas de EPT y consisten fundamentalmente en una reducción en la biodisponibilidad por procesos de inmovilización en el sitio donde se localizan. En general se presentan dos disyuntivas de tratamiento, la primera se basa en la introducción de aditivos al suelo para inmovilizar los metales y el segundo es el uso de zonas de tratamiento reactivo orientado a interceptar y remediar una pluma de contaminantes. Estas últimas son conocidas como BRP.

En el primer caso, la aplicación *in situ* de modificadores del suelo (silicatos, zeolitas, fosfatos, etc.) hace que cambien las propiedades fisicoquímicas de los EPT (Vangronsveld *et al.*, 1996), siendo esta una alternativa a las técnicas al lavado *ex situ* de suelos. Estos modificadores inducen la co-precipitación de metales, la adsorción, el intercambio iónico, la humidificación y las transformaciones redox haciendo a los EPT menos solubles y disponibles para la biota. Sin embargo, entre los principales inconvenientes que presenta, se encuentran tiempos de estabilización muy largos y condiciones de remediación heterogénea que se traducen en elevados grados de incertidumbre sobre su eficiente aplicación. Además, en algunos casos, la introducción de un agente estabilizante para un contaminante específico, puede inducir la movilidad de algún otro elemento. Por ejemplo, se ha reportado que la estabilización de plomo con fosfatos puede inducir la movilidad de arsénico, en suelos con contaminación mixta (EPA 2002).

En el caso de las BRP, las cuales son emplazamientos subterráneos de materiales reactivos que interceptan una pluma de contaminantes solubles, la eficiencia de estabilización se define en función de la concentración soluble del contaminante que atraviesa la zona de reacción. La ventaja de estos sistemas radica en la definición exacta sobre la posición geométrica de la zona de reacción, en donde se induce la transformación de EPT a fases sólidas más estables (Powell, 1998).

Debido a esto, en este trabajo, se optó por establecer la descripción matemática que detalla el comportamiento teórico de una BRP, a fin de definir los parámetros que controlan el diseño de esta como medida de previsión y control de la dispersión de contaminantes inorgánicos a cuerpos de agua.

2.2 Objetivo general

Definir las condiciones de operación y diseño de una biobarrera reactiva permeable para la estabilización de plomo y arsénico en suelos no saturados en climas semiáridos.

2.3 Objetivos específicos

Describir la hidrodinámica en suelos no saturados de las tres secciones que componen una biobarrera reactiva permeable.

Establecer los balances de masa de plomo (Pb) y arsénico (As) y del contenido volumétrico de agua en el sustrato.

Establecer las condiciones de frontera para cada una de las ecuaciones de variación.

Establecer las reacciones involucradas en cada sección de la Biobarrera Reactiva Permeable.

Definir el espesor de la zona de reacción en función de las propiedades hidráulicas del material de relleno, del contenido volumétrico de agua y de las cinéticas de reacción.

3. Metodología

El diseño de una bio-BRP consta de diferentes etapas, las cuales se esquematizan en la Figura 6. Con respecto al desarrollo del modelo matemático que permita una primera aproximación al diseño y escalamiento de una medida de control de este tipo, el esquema propuesto considera en primer lugar la definición del problema y las consideraciones sobre cada una de las reacciones implicadas dentro de un volumen de control, así como las condiciones que limitan o acotan la complejidad del problema. El modelo propuesto puede ser reforzado con la caracterización fisicoquímica y microbiana del sitio en el cual se pretende establecer éste dispositivo de control así como de las consideraciones climatológicas e información de campo que puede ser obtenida, de manera paralela, a nivel experimental sobre las cinéticas bióticas y abióticas del sistema propuesto.

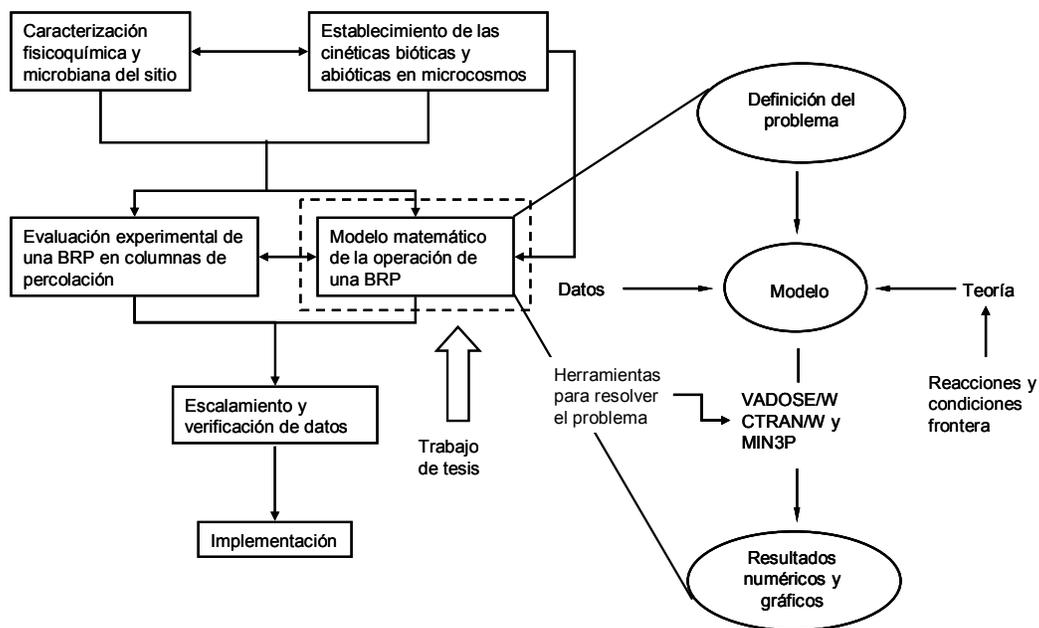


Figura 6. Diagrama de flujo del diseño de una BRP

Una vez realizada la descripción matemática del problema (cf. Antecedentes) propuesto es necesario evaluar experimentalmente en columnas el comportamiento de algunas variables que permitan validar las simulaciones del modelo propuesto determinando así la funcionalidad de una bio-BRP que posteriormente puede ser escalada utilizando los datos obtenidos experimentalmente. Finalmente, si los resultados experimentales del

escalamiento concuerdan satisfactoriamente con los calculados teóricamente se procede a la implementación en campo de la biobarrera.

En el capítulo uno se definió el problema y se establecieron las ecuaciones diferenciales que comprenden el modelo matemático para describir el comportamiento hidráulico, el CVA, así como el transporte de contaminantes a través de una BRP.

Debido a la complejidad analítica del sistema de ecuaciones diferenciales que describen cada uno de los procesos implicados en este tipo de medidas de control, se decidió realizar una aproximación numérica del conjunto de ecuaciones diferenciales utilizando 3 códigos computacionales que son: VADOSE/W (Geo-slope 2004), CTRAN/W (Geo-slope 2004) y MIN3P (Mayer U. 2000). En consecuencia, en las siguientes secciones se presenta la descripción del modo de operación, las ventajas, inconvenientes y restricciones de cada uno de los códigos empleados, como herramienta computacional, en esta tesis.

3.1 VADOSE/W

3.1.1. Descripción

Este programa está diseñado para describir la hidrodinámica a través del suelo, desde la fuente de la fuerza motriz o del flujo a través de sitios saturados o no saturados, considerando procesos físicos tales como la evaporación y la transpiración originados por radiación solar y la presencia o ausencia de vegetación en el sitio de interés.

VADOSE/W utiliza una solución numérica mediante el método de elementos finitos, en donde por medio de iteraciones hace una aproximación simple de variables desconocidas transformando las ecuaciones diferenciales parciales a ecuaciones algebraicas.

Para obtener un resultado numérico, se utilizan diferentes condiciones iniciales y de frontera. Las cuales involucran datos de los materiales de relleno de la bio-BRP tales como la conductividad hidráulica y porosidad de los mismos, así como datos climatológicos de precipitación pluvial, temperatura, humedad y velocidad de vientos.

El análisis del sistema se puede realizar ya sea en estado estacionario o transitorio. El código cuenta con una interfase de salida que permite visualizar los resultados del análisis en gráficos como el mostrado en la Figura 7, el cual muestra vectores de flujo que representan la velocidad y dirección de éste, calculado a través de una sección específica, permitiendo además visualizar la información de cada nodo o elemento finito.

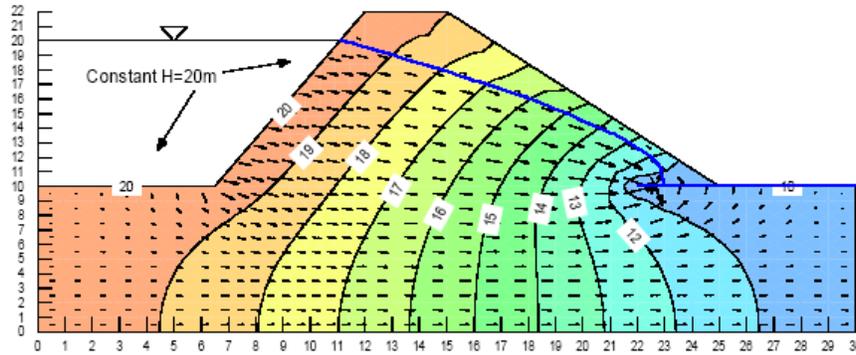


Figura 7. Esquemática de resultados del programa VADOSE/W (Geo-Slope 2004)

Algunas de las aplicaciones que se han dado a las simulaciones de este programa son:

Diseño de cubiertas de suelo sobre residuos de mina o sitios de disposición de residuos municipales.

Obtención de presiones de poro de suelo controladas por el clima en escenarios naturales o artificiales para análisis de estabilidad.

Determinación de la filtración, evaporación y transpiración de vegetación.

Simulación en escenarios donde se desconoce alguna condición de frontera y es requerida.

El presente proyecto utilizó el código VADOSE/W para establecer las condiciones hidráulicas de los materiales de soporte que se utilizarían en una BRP con el fin de observar y analizar el comportamiento de esta bajo características similares a las del sitio de estudio en condiciones normales (ambiente) y extremas (eventos extraordinarios).

En general, hay tres secciones principales que considerar al utilizar VADOSE/W. La primera es la discretización, la cual consiste en dividir el dominio en pequeñas áreas

llamadas elementos, la segunda es asignar las propiedades de los materiales, la tercera es especificar y aplicar las condiciones de frontera.

La discretización o formación de la malla, es importante porque incluye la definición de la geometría, la distancia, el área y el volumen. Es decir, es el componente que establece las dimensiones del dominio. Establecido este último, se subdivide en secciones llamadas elementos de volumen de control donde, en los puntos de intersección se ubican los nodos (Figura 8A); que describirán la distribución de las variables primarias (presión agua-poro y temperatura).

Posteriormente se establecen las regiones o conjunto de elementos con características similares (Figura 8B). Cuando una región es definida, se restringe a un tipo de material, un tipo de patrón en la división de elementos, un tipo de orden (primario o secundario) de los elementos y un orden de integración.

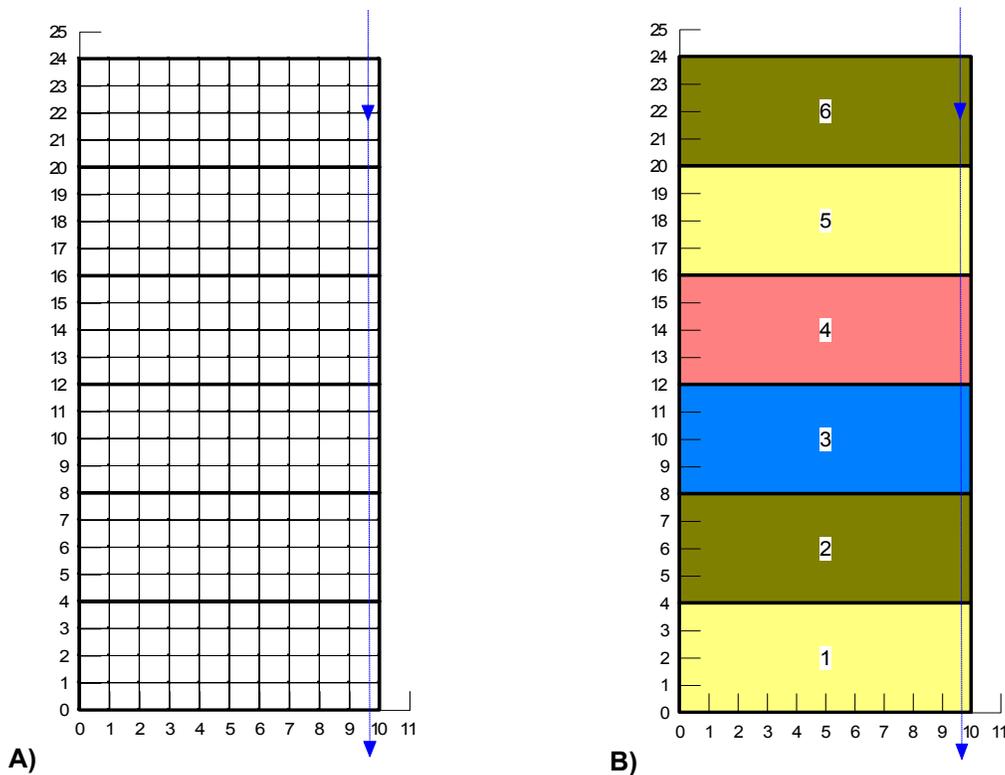


Figura 8. Esquemas de la realización de una malla. A) Elementos y nodos, y B) Regiones.

Finalmente, de manera automática se forma una región en la superficie, que simula la presencia de la capa del suelo con presencia de vegetación que analiza los cambios en

función a las condiciones climáticas establecidas y de los diversos procesos que tienen lugar en la superficie como los de evapotranspiración. En la Figura 10 se puede observar esta capa como condición frontera de la malla empleada en la simulación numérica.

Una vez diseñada la malla se procede a la segunda sección, la definición de las propiedades de los materiales. Aquí se establecen la conductividad hidráulica (K), el CVA (θ), el calor específico volumétrico (H_s) y las funciones de conductividad térmica (K_T). En seguida, se introducen al programa los datos climatológicos que se utilizarán para definir una de las condiciones de frontera del sistema.

Lo último por establecer en un sistema en VADOSE/W son las condiciones iniciales y de frontera. Las primeras son nivel freático, temperatura y concentración de gas (oxígeno) y las segundas son la carga hidráulica y el clima, ya para finalizar hay que dibujar las secciones y dirección de flujo.

En estado estacionario hay dos opciones para las condiciones de frontera: presión o carga constante y flujo constante; sin embargo, no existe una para el clima. Para las simulaciones en estado transitorio es necesario establecer las condiciones iniciales en todos los nodos; de lo contrario, el programa asume que son cero. Para establecer las condiciones hidráulicas, la temperatura y la concentración de oxígeno iniciales VADOSE/W puede leer los datos de algún archivo cuando se especifica el tipo de análisis a realizar o en su defecto, estableciendo el nivel freático para las condiciones hidráulicas, y para la temperatura y concentración de oxígeno se pueden indicar al momento de realizar la malla.

En este estudio en cada simulación se señaló el nivel freático para definir las condiciones hidráulicas y para las demás variables al momento de realizar la malla se especificó para cada nodo.

3.1.2 Ventajas

La solución numérica presenta diversas ventajas como son:

Simulación de una amplia variedad de escenarios.

Proporciona información y resultados en cualquier punto de la sección transversal del sistema en estudio.

Versatilidad en la selección de diversas condiciones de frontera.

Le permite al analista comparar alternativas ya que, al modificar un parámetro, se puede evaluar su relevancia en el sistema.

Es posible simular escenarios con situaciones extremas como las inundaciones y sequías.

El diseño de los escenarios es simple y rápido.

Su representación gráfica facilita el análisis de resultados.

3.1.3 Limitaciones

La limitación del programa es que solo es posible evaluar las condiciones hidráulicas del sistema y en esta investigación es necesario, como se expuso en el primer capítulo, simular las reacciones químicas y biológicas que se llevan a cabo entre el flujo de contaminantes y las zonas de la bio-BRP.

3.1.4 Diseño de la malla

En el VADOSE se trabajaron dos mallas (vertical y horizontal), esto por la dirección de flujo que se utilizó. La malla vertical (Figura 9) constó de elementos cuadrados de orden de integración 4, que definen el número de regiones Gaussianas que existirán en el elemento. Consta de 240 elementos, 275 nodos y 6 regiones con 3 materiales diferentes, escogidos en función de sus conductividades hidráulicas, CVA y tamaño de grano. Sus características hidráulicas se describirán más adelante en este capítulo.

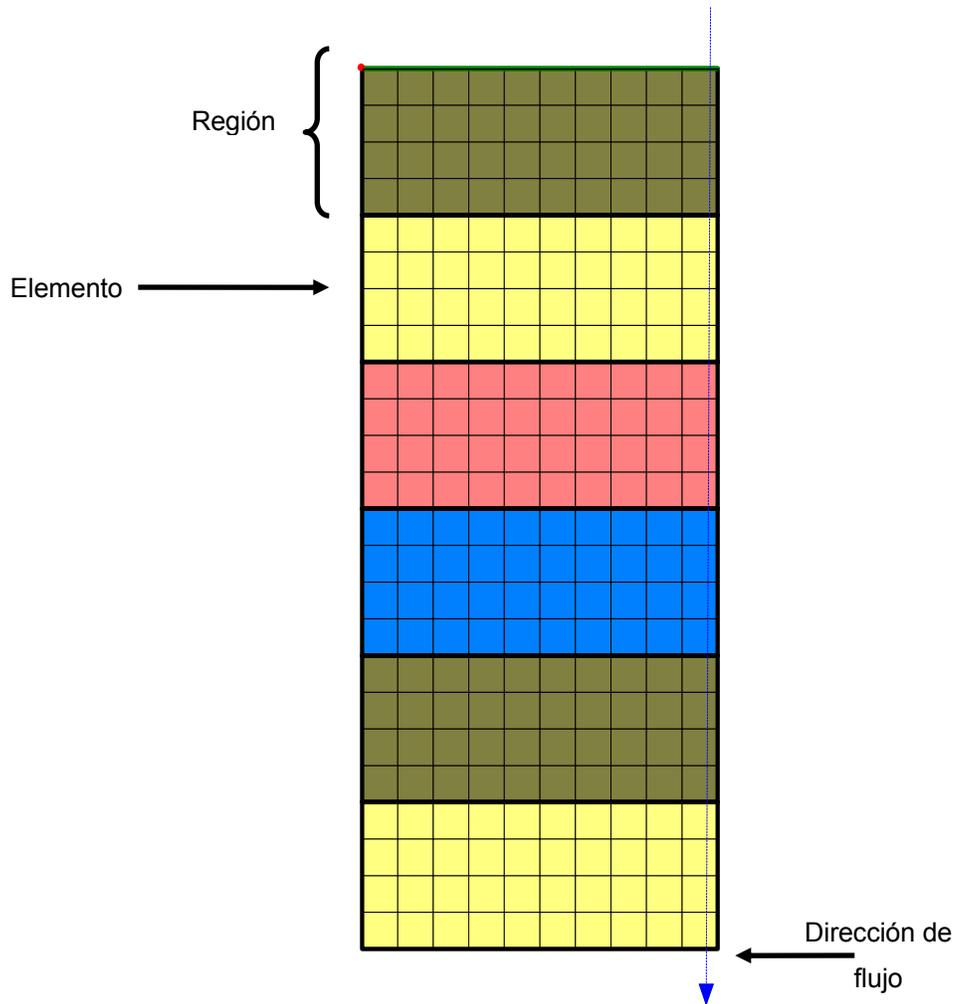


Figura 9. Esquema de la malla vertical utilizada en las simulaciones de la columna en el VADOSE.

Para la malla horizontal que se observa en la Figura 10 se utilizaron elementos triangulares rectangulares y trapezoidales, estos se modificaron de la malla vertical considerando el área delimitada para cada región. Además, en este caso se propuso el uso de una cubierta en la parte superior de la BRP y la cubierta vegetal en el terreno. A diferencia de la malla anterior, esta cuenta con 1408 nodos y 2101 elementos.

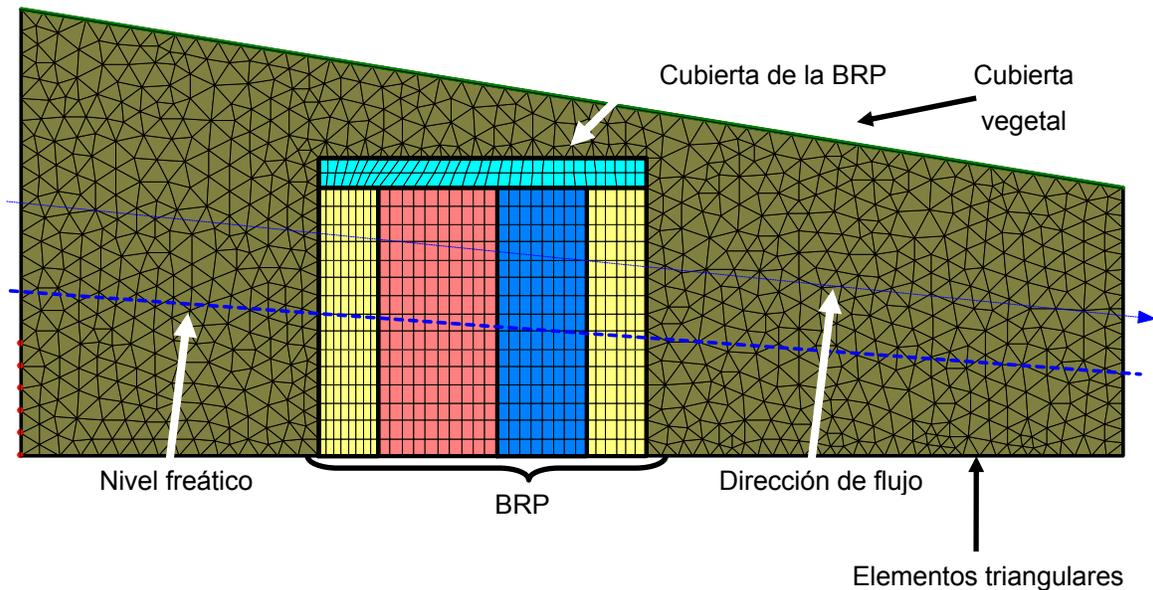


Figura 10. Esquema de la malla horizontal utilizada en el VADOSE.

3.2 CTRAN/W

3.2.1 Descripción

Es un software de elemento finito que se puede utilizar para modelar el movimiento de contaminantes a través de materiales porosos como el suelo y roca. Se pueden analizar problemas que van desde el movimiento de partículas en respuesta al movimiento del agua a procesos complejos de difusión, dispersión, adsorción, decaimiento radioactivo y debidos a cambios en la densidad.

Este programa se utiliza conjuntamente con el VADOSE/W porque utiliza las velocidades de flujo de este para determinar el movimiento de los constituyentes disueltos en el agua de poro.

De la misma manera que el VADOSE/W, el CTRAN/W presenta sus resultados de manera gráfica (Figura 11), siendo más fáciles de interpretar para el analista.

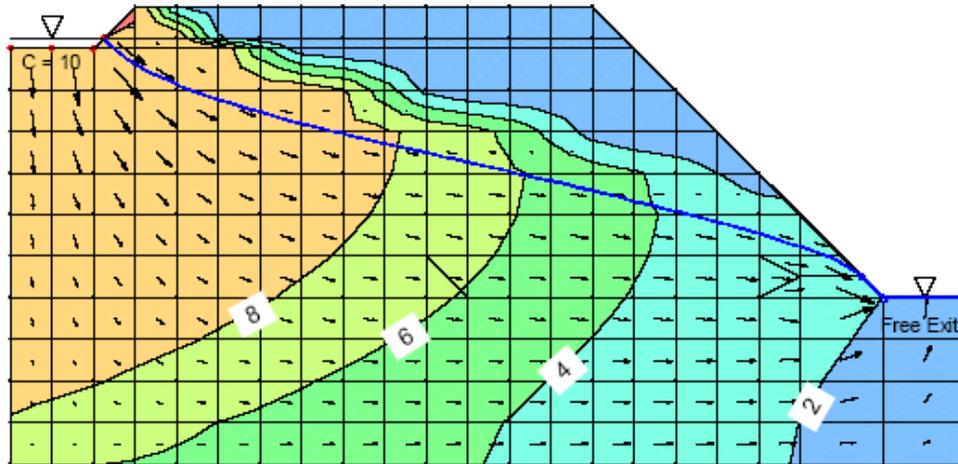


Figura 11. Representación gráfica de una simulación en CTRAN/W (Geo-Slope 2004).

Tiene varias aplicaciones, las típicas son:

Procesos de transporte (advección y dispersión) y de atenuación, estos últimos, relacionados a la adsorción y decaimiento radioactivo y, representados matemáticamente por ecuaciones basadas en las leyes de flujo.

Descripción y cuantificación del transporte del contaminante por advección utilizando las trayectorias de la partícula.

Estudio del efecto de la dispersión hidrodinámica, que causa disolución de los contaminantes tanto longitudinal como transversalmente.

Transporte de contaminantes debidos a la densidad del soluto disuelto.

Debido a que este programa se utiliza conjuntamente con el VADOSE/W no es necesario diseñar la malla ya que hace el análisis sobre la malla previamente diseñada para el estudio de las condiciones hidráulicas.

Sin embargo, es necesario establecer primeramente el tipo de transporte que se quiere simular (advección-dispersión, trayectoria de partículas o densidad). Si se trabaja con la opción de "trayectoria de partículas" es necesario dibujar las partículas e indicar la dirección de estas en el sistema (Figura 12).

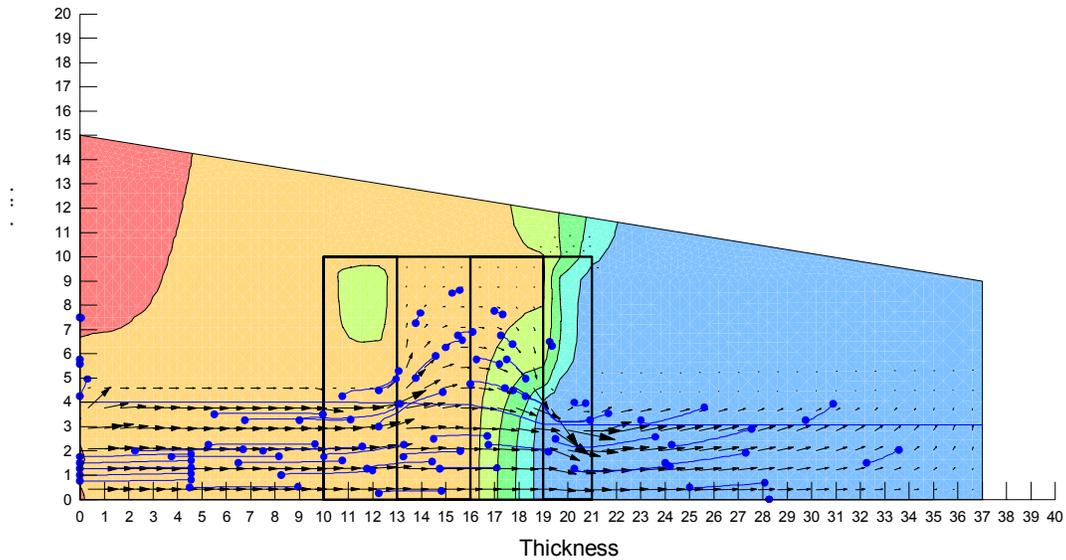


Figura 12. Esquema de la trayectoria de partículas en el CTRAN/W.

Si por el contrario, se analiza la advección-dispersión es necesario especificar las propiedades de los materiales, estos serán los mismos que los empleados en el VADOSE/W pero se incluyen las propiedades de: difusión molecular, decaimiento, adsorción, dispersión longitudinal y transversal.

Para finalizar, se requiere especificar las condiciones de frontera del sistema; en primer lugar hay que establecer la concentración o el flux del los contaminantes, en seguida hay que establecer el flux de masa en la superficie y finalmente la condición de salida, que define el flux de dispersión, o el flux de advección y dispersión, a través de la frontera de salida.

3.2.2 Ventajas

Entre las ventajas destacan las siguientes:

Es posible observar la velocidad, la trayectoria y dirección de las partículas de los contaminantes en cualquier punto del sistema en estudio.

Proporciona información y resultados en cualquier punto de la sección transversal del sistema en estudio.

El diseño de los escenarios es simple y rápido.

Su representación gráfica facilita el análisis de resultados.

3.2.3 Limitaciones

Debido a que el problema que se pretende analizar en este estudio incluye cambios en los contaminantes por reacciones de transformación biológica se considera que esta es la principal limitación del CTRAN/W, ya que no es posible hacer un análisis de los cambios en la trayectoria de los contaminantes por reacciones de transformación química ni biológica sobre el volumen de control.

3.2.4 Diseño de la malla

Se utilizó una malla con las mismas características que la utilizada en las simulaciones de flujo horizontal en el VADOSE (Figura 10).

3.3 MIN3P

3.3.1 Descripción

Este código es un modelo de transporte reactivo con multicomponentes para medios porosos saturados y no saturados. Facilita la investigación de las interacciones de los procesos de transporte y reacción, ya que considera un balance global de masa entre especies sólidas, de superficie, disueltas y gaseosas.

Debido a su alto grado de flexibilidad con respecto a la definición de las reacciones geoquímicas se puede aplicar a un amplio rango de problemas hidrogeológicos y geoquímicos. Los procesos químicos incluidos son:

Reacciones homogéneas en fase acuosa como: reacciones de complejación y oxido-reducción.

Reacciones heterogéneas como: intercambio iónico, complejación en la superficie, disolución-precipitación de minerales y reacciones de intercambio gaseoso.

Este modelo fue diseñado principalmente para problemas con química inorgánica, sin embargo se pueden incluir reacciones con compuestos orgánicos si es necesario. Las reacciones mediadas microbiológicamente pueden ser descritas utilizando la aproximación de Monod multiplicativa.

El programa contiene 5 archivos con bases de datos de las diferentes reacciones presentes; de precipitación y disolución de minerales (mineral.dbs), de intercambio gaseoso (gases.dbs), de complejación (complex.dbs), de oxido-reducción (redox.dbs), de intercambio catiónico (sorption.dbs) y 1 archivo con la lista de los compuestos acuosos y no acuosos (comp.dbs). Además requiere de un archivo denominado "hoja de entrada", que contenga la información general del problema a resolver; este se explicará con detalle posteriormente.

Por otro lado, genera 37 archivos de salida que describen la salida general del modelo y el flujo, el transporte reactivo y la geoquímica local del sistema especificado. A continuación en la Tabla 4 se señalan cada uno de los archivos y su función. Cabe señalar que se genera un archivo para cada corte de tiempo especificado en la hoja de entrada al programa, y este está representado por una "x" en la tabla.

Tabla 4. Archivos generados al resolver un problema en el MIN3P (Mayer 2002)

Archivo	Descripción
Salida general del modelo y de la solución de flujo.	
prb_o.gen	Retroalimentación del archivo de entrada y resultados de simulaciones generadas en lote.
prb.log	Información específica sobre los problemas en la convergencia y la resolución del problema.
prb_x.gsp	Conductividad hidráulica, la presión, las saturaciones de gas y agua, humedad y contenidos de gas en el tiempo de salida.
prb_x.vel	Velocidades interfaciales en el tiempo de salida.
Transporte reactivo en el tiempo de salida.	

Continuación de la tabla 4...

prb_x.gst	Concentraciones de los componentes acuosos totales.
prb_x.gsc	Concentraciones de las especies acuosas.
Archivo	Descripción
prb_x.gsi	Velocidades de reacción de las reacciones cinéticas intra-acuosas.
prb_x.gsm	Variables maestras (pH, pe, Eh, fuerza iónica, alcalinidad, temperatura).
prb_x.gsg	Presiones parciales de los gases.
prb_x.gsgr	Velocidades de desgasificación.
prb_x.gsv	Fracciones de volumen mineral.
prb_x.gsb	Especies en la superficie.
prb_x.gss	Índices de saturación de minerales.
Datos transitorios del transporte reactivo.	
prb_x.gsd	Velocidades de precipitación-disolución de minerales en tiempos de salida.
prb_x.gsx	Índices de saturación de minerales excluidos en tiempos de salida.
prb_x.gbt	Concentraciones de componentes acuosos totales en ubicación de salida.

Continuación de tabla 4...

Archivo	Descripción
prb_x.gbc	Concentraciones de especies acuosas en la ubicación de salida.
prb_x.gbi	Velocidades de reacción de cinéticas intra-acuosas en la ubicación de salida.
prb_x.gbm	Variables maestras (pH, pe, Eh, fuerza iónica, alcalinidad, temperatura) en la ubicación de salida.
prb_x.gbg	Presiones parciales de gases en la ubicación de salida.
prb_x.gbgr	Velocidades de desgasificación en la ubicación de salida.
prb_x.gbv	Fracciones de volumen de minerales en la ubicación de salida.
prb_x.gbb	Especies en la superficie en la ubicación de salida.
prb_x.gbs	Índices de saturación de los minerales presentes en la ubicación de salida.
prb_x.gbd	Velocidades de disolución-precipitación de minerales en la ubicación de salida.
prb_x.gbx	Índices de saturación de los minerales excluidos en la ubicación de salida.
Geoquímica local.	
prb_x.lbt	Componentes totales acuosos.
prb_x.lbc	Concentraciones de las especies acuosas

Continuación de tabla 4...

Archivo	Descripción
prb_x.lbi	Velocidades de reacción de las reacciones cinéticas intra-acuosas.
Archivo	Descripción
prb_x.lbm	Variables maestras (pH, pe, Eh, fuerza iónica, alcalinidad, temperatura)
prb_x.lbg	Presiones parciales de gas.
prb_x.lbgr	Velocidades de desgasificación.
prb_x.lbv	Fracciones de volumen mineral.
prb_x.lbb	Especies de superficie.
prb_x.lbs	Índices de saturación de minerales
prb_x.lbd	Velocidades de precipitación-disolución de minerales.
prb_x.lbx	Índices de saturación de minerales excluidos.

Para cada simulación realizada en el MIN3P se utilizaron los archivos: prb_x.gst, prb_x.gsm, prb_x.gsb, prb_x.gss y prb_x.gsx. Para las simulaciones donde hubo problemas con la información especificada en el archivo de entrada se revisó además el archivo prb.log. Los demás se utilizaron en función de las necesidades de cada simulación.

En la hoja de entrada se tienen que definir 16 bloques en donde cada uno contiene información específica relacionada con los siguientes aspectos: (1) los parámetros de control globales, (2) el sistema geoquímico, (3) la discretización espacial, (4) el control del tiempo que utilizará el código para resolver el problema especificado, (5-7) los parámetros de control (química local, los de flujo variablemente saturado y el transporte reactivo), (8) el control de salida, (9-11) los parámetros físicos (medio poroso, flujo variablemente saturado, transporte reactivo), (12) condiciones iniciales, (13) de frontera para el flujo variablemente saturado, (14) condiciones iniciales, (15) de frontera para transporte reactivo y (16) condiciones iniciales para la química local. En la Figura 13 se muestra la apariencia de una sección de la hoja de entrada.

```

! Data Block 3: spatial discretization
! -----
!
'spatial discretization'
6                ;number of discretization intervals in x
30               ;number of control volumes in x
0. 1.00         ;xmin,xmax
50               ;number of control volumes in x
1.00 1.20       ;xmin,xmax
50               ;number of control volumes in x
1.20 1.50       ;xmin,xmax
50               ;number of control volumes in x
1.50 1.80       ;xmin,xmax
50               ;number of control volumes in x
1.80 2.00       ;xmin,xmax
30               ;number of control volumes in x
2.00 3.00       ;xmin,xmax
1                ;number of discretization intervals in y
1                ;number of control volumes in y
0. 1.00         ;ymin,ymax
1                ;number of discretization intervals in z
1                ;number of control volumes in z
0. 1.00         ;zmin,zmax

'done'

! Data Block 4: time step control - global system
! -----
!
'time step control - global system'
'days'          ;time unit
0.0             ;time at start of solution
5475            ;final solution time
10.0            ;maximum time step
1.0d-8          ;minimum time step

'done'

! Data Block 5: control parameters - local geochemistry
! -----
!
'control parameters - local geochemistry'

'newton iteration settings'
1.d-4           ;factor for num. differentiation
1.d-6           ;convergence tolerance

'maximum ionic strength'
4.d0            ;max. ionic strength

'minimum activity for h2o'

```

Figura 13. Representación gráfica de la hoja de entrada del programa MIN3P.

El programa puede trabajar con cuatro tipos de simulaciones: lote, flujo en estado estacionario, flujo en estado transitorio y flujo con transporte reactivo. De estas, se forman los siguientes escenarios: (1) lote, (2) flujo saturado en estado estacionario o (3) transitorio, (4) flujo no saturado en estado estacionario o (5) transitorio, (6) flujo saturado con transporte reactivo en estado estacionario o (7) transitorio y (8) flujo no saturado con transporte reactivo en estado estacionario o (9) transitorio.

Una vez establecido el escenario en el bloque 1, en el bloque 2 se definen los componentes a considerar en el sistema, las especies acuosas secundarias, los pares redox, gases, especies adsorbidas, minerales, minerales excluidos, reacciones cinéticas intra-acuosas, alcalinidad, unidades de entrada, temperatura y variaciones en temperatura. Cabe destacar que la materia orgánica y sus reacciones están incluidas en el sector de los minerales.

En el bloque 3 se diseña la malla del sistema, sus dimensiones y el número de elementos en el que se dividirá cada sección. El bloque 4 es necesario para escenarios en estado transitorio y con transporte reactivo, en él, se establecen las unidades de tiempo, el tiempo inicial y final, y número de pasos de tiempo, para integración, que se llevaran a cabo en la simulación.

Los bloques 5 al 7 se emplean para especificar los parámetros de control, que incluyen: Ajuste de las iteraciones, unidad de salida de tiempo, fuerza iónica máxima, actividad mínima para el agua, unidades de entrada para condiciones iniciales y de frontera, ajuste de actividad, corrección de tortuosidad, desgasificación y ajuste de permeabilidad.

En el bloque 8 se establece como se reportarán los datos de salida. Esto puede ser a un tiempo específico o bien en una ubicación determinada. Los bloques 9 al 11 están relacionados con las características de los materiales presentes en el sitio; porosidad, conductividad hidráulica, coeficiente de almacenamiento específico, parámetros de las funciones hidráulicas del suelo, los coeficientes de difusión y los de dispersión. Como en el VADOSE, en este programa también es necesario delimitar las zonas o regiones que se requieren.

En los bloques para las condiciones iniciales y de frontera para los flujos no saturados (12 y 13) se establecen el número de zonas, la carga hidráulica o la presión inicial, el tipo de frontera y las dimensiones de la zona en donde se aplicaran estas.

Si se trabaja con una simulación en lote es necesario detallar el bloque 14, que contiene las condiciones iniciales para estas reacciones. Estas son: el número de zonas, información sobre las reacciones de precipitación y disolución controladas cinéticamente, y la concentración de entrada de las especies, pO_2 , pN_2 , pCO_2 , pH, Eh, pe, carga, capacidad de intercambio catiónico, densidad en peso seco, nombre de los sitios en la superficie, masa y área de estos, áreas en la superficie y densidad del sitio.

En los últimos dos bloques (15 y 16) se establecen las condiciones iniciales y de frontera del transporte reactivo y de la misma manera que en la delimitación de las zonas de los materiales, es necesario delimitar las zonas de acción de las condiciones establecidas.

3.3.2 Ventajas

Su ventaja principal es que MIN3P busca una aproximación de la solución global; que considera reacciones físicas, químicas y biológicas simultáneamente. También tiene un alto grado de flexibilidad en lo que se refiere a la definición del problema; ya que contiene en sus bases de datos una variada lista de especies y componentes.

Por otro lado, se pueden simular los problemas uni, di o tridimensionalmente; lo que hace más fácil el análisis de los resultados. Al grabar sus resultados en diferentes archivos, de acuerdo con las necesidades del problema, es más fácil encontrar los resultados, analizarlos y contrastarlos.

3.3.3 Limitaciones

Las principales limitantes de este código son una vez definido el perfil hidrodinámico dentro de las zonas de simulación a través del estado transitorio, el estado estacionario no reajusta el tiempo por lo que no permite la simulación de situaciones preestablecidas de flujo en un sistema real. La segunda y más grande desventaja es que no es posible ajustar la variable de potencial de oxidación-reducción con el avance de los diferentes cambios de aceptor de electrones en el sistema, sobrestimando el valor y determinando

mayor estabilidad de fases minerales que pueden ser reducidas y disueltas, tal es el caso de los oxi-hidróxidos de hierro y la coexistencia de reacciones de sulfato reducción a potenciales muy óxicos, los cuales no concuerdan con las observaciones experimentales, correspondientes a -200 mV.

3.3.4 Diseño de la hoja de entrada

Las simulaciones realizadas en el MIN3P fueron con transporte reactivo en estado estacionario y transitorio, dependiendo de los escenarios a analizar (bloque 1).

En el bloque correspondiente al sistema geoquímico se incluyeron 13 componentes (H^{+1} , $O_{2(ac)}$, CO_3^{-2} , SO_4^{-2} , HS^{-1} , Ca^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Pb^{+2} , H_3AsO_3 , H_3AsO_4 , $H_{2(ac)}$, Na^{+1}), 53 especies secundarias formadas a partir de estos, 26 minerales (entre los que destacan el oropimente, el rejalgar, los hidróxidos de hierro y la materia orgánica), 6 minerales excluidos (los cuales no participan en las reacciones pero si se calcula su índice de saturación) y se les requirió en el cálculo de la alcalinidad.

En el bloque siguiente (3) se especificaron las dimensiones de la barrera, en esta sección al igual que en el VADOSE se trabajó en metros. Posteriormente (bloque 4), se definió la unidad de tiempo (días o años) y el tiempo de solución final siendo los más utilizados: 110 días, 365 días, 15 años y 100 años con el objetivo de observar su comportamiento en el comienzo de la actividad de la BRP y su tiempo máximo de operación.

En seguida hay que definir los CVA y las conductividades hidráulicas de los materiales a utilizar, y fueron establecidos de acuerdo con los resultados observados de las mallas en el VADOSE, de tal forma que se tenga una zona reducida en oxígeno y saturada en la biobarrera.

Por último hay que especificar las condiciones de entrada y frontera del sistema, que se refieren a las concentraciones de los componentes [mol/L] y los minerales [% vol/vol].

3.4 Condiciones iniciales y de frontera

Para los escenarios con columna realizados en el VADOSE/W la condición inicial utilizada para la temperatura fue de 25°C y como condición de frontera una carga hidráulica de 0.01m.

En las simulaciones realizadas con la bio-BRP las condiciones utilizadas fueron las que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5. Condiciones iniciales utilizadas en las simulaciones realizadas en el VADOSE.

Variable	Condición inicial
Temperatura	25° C
Flujo	1.25 e ⁻³ m ³ /día
Nivel freático	5 m

Para las condiciones de frontera se trabajó con dos tipos de climas (húmedo y seco) extraídos de la base de datos que contiene el programa. En la Tabla 6 se muestran los datos para un mes con temperaturas cálidas (Ver apéndice 3). Para los casos extremos se modificaron las precipitaciones de tal manera que fuera posible tener sequía e inundación

Una carga hidráulica (h) de 5m fue utilizada como segunda condición de frontera para estos sistemas. De igual forma, para simular escenarios con inundación se trabajó con cargas hidráulicas más grandes y para el caso de sequía se modificó, además de las cargas, la precipitación.

Tabla 6. Datos climatológicos para un mes cálido en clima húmedo.

Dia	Temperatura (°C)		Hum Rel (%)		Viento (m/s)	Precipitación (mm)	Periodo de precipitación	
	Max	Min	Max	Min			Inicio (hr)	termino (hr)
1	25.1	12.0	43.5	19.1	1.8	0.0	0.0	24.0
2	29.2	13.9	56.0	21.9	1.5	0.0	0.0	24.0
3	28.5	13.0	65.0	25.0	2.7	0.8	0.0	24.0
4	28.6	13.0	56.6	21.6	1.8	8.6	0.0	24.0
5	29.2	12.9	77.1	28.3	2.0	7.9	0.0	24.0
6	28.8	15.0	50.8	21.8	2.0	0.0	0.0	24.0
7	30.3	15.0	44.7	17.6	1.3	0.0	0.0	24.0
8	31.5	15.2	43.5	16.2	2.0	0.0	0.0	24.0
9	31.5	16.0	49.3	19.4	1.7	0.0	0.0	24.0
10	29.7	15.5	56.1	23.6	1.2	0.5	0.0	24.0

Continuación de tabla 6...

11	30.8	15.5	52.0	20.6	1.4	0.0	0.0	24.0
12	30.4	15.2	55.2	21.9	2.2	0.0	0.0	24.0
13	30.4	14.7	57.8	22.2	4.3	0.0	0.0	24.0
14	30.8	14.7	53.6	20.1	1.0	0.0	0.0	24.0
15	30.4	17.4	53.9	24.7	2.5	0.0	0.0	24.0
16	30.7	16.6	57.9	24.7	3.3	0.0	0.0	24.0
17	29.6	16.2	64.9	28.8	2.6	0.0	0.0	24.0
18	29.4	16.1	60.6	27.0	1.4	0.0	0.0	24.0
19	30.3	14.5	67.6	25.8	1.5	0.5	0.0	24.0
20	25.8	14.5	62.8	31.2	3.5	0.0	0.0	24.0
21	29.6	14.8	62.8	25.5	1.8	0.3	0.0	24.0
22	28.0	12.7	75.0	29.1	1.8	0.0	0.0	24.0
23	24.6	12.7	88.8	42.1	1.2	0.5	0.0	24.0
24	26.7	12.6	90.6	37.7	2.3	1.3	0.0	24.0
25	25.4	12.6	83.6	37.5	3.2	0.8	0.0	24.0
26	25.8	12.9	83.1	37.1	2.8	0.0	0.0	24.0
27	27.0	12.9	61.5	25.6	1.8	0.0	0.0	24.0
28	27.4	13.3	52.5	21.9	2.3	0.0	0.0	24.0
29	29.3	12.1	54.4	18.8	3.0	0.0	0.0	24.0
30	28.6	12.1	64.4	23.2	2.0	0.0	0.0	24.0

Ya que el programa CTRAN/W trabaja con la malla generada en el VADOSE/W solo fue necesario especificar una concentración de 100 Kg/m³ con la cual se trabajó en el análisis del transporte por convección.

Por último, en el MIN3P fue necesario establecer las concentraciones iniciales para las tres zonas de la BRP tanto de los contaminantes como de las fases minerales presentes en el sistema.

Mientras que para las zonas anterior y posterior a la zona de reacción los valores utilizados fueron los mismos. Para la zona de reacción hubo que variar el porcentaje en volumen de la materia orgánica y los porcentajes de los minerales de acuerdo a las necesidades del sistema. En la Tabla 7 se observa un ejemplo de esto.

Tabla 7. Concentraciones iniciales de los componentes del sistema.

componente	concentración (mol/L)	componente	Porcentaje en volumen
CO ₃ ⁻²	1.95e-3	CH ₂ O_O ₂	0.10d0
SO ₄ ⁻²	1.44e-8	CH ₂ O_SO ₄	0.10d0
HS ⁻¹	1.00e-20	calcita	0.00d0
Ca ⁺²	5.32e-4	siderita	0.00d0
Fe ⁺²	2.53e-13	Fe(OH) _{2(s)}	0.10d0
Fe ⁺³	4.72e-12	mackinawita	0.00d0
Pb ⁺²	9.84e-8	ferrihidrita	0.00d0
H ₃ AsO ₃	1.52e-6	oropimente	0.00d0
H ₃ AsO ₄	1.98e-10	galena	0.00d0
H _{2(aq)}	1.98e-31	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	0.00d0
Na ⁺¹	1.52e-6	larnaquita	0.00d0
pH		cerusita	0.00d0
h ⁺¹	6	anglesita	0.00d0
po₂ (atm)		Pb(OH) ₂	0.00d0
O _{2(aq)}	0.21	hidrocerusita	0.00d0
		Pb ₂ O(OH) ₂	0.00d0
		Pb ₄ (OH ₆)SO ₄	0.00d0
		litharge	0.00d0
		PbO ₃ H ₂ O	0.00d0
		Pb ₂ OCO ₃	0.00d0
		Pb ₃ O ₂ SO ₄	0.00d0
		Pb ₄ O ₃ SO ₄	0.00d0
		Pb ₃ O ₂ CO ₃	0.00d0
		platnerita	0.00d0
		Pb ₂ O ₃	0.00d0
		minium	0.00d0

Las condiciones de frontera se modificaron para los contaminantes presentes en el flujo problema (Datos reportados por la Comisión Nacional del Agua, CNA), estos fueron los que se muestran a continuación en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones frontera para los sistemas analizados en el MIN3P.

componente	concentración (mol/L)
CO ₃ ⁻²	1.95e-3
SO ₄ ⁻²	5.00e-3
HS ⁻¹	1.00e-20
Ca ⁺²	5.32e-4
Fe ⁺²	2.53e-13
Fe ⁺³	4.72e-12
Pb ⁺²	1.00e-5
H ₃ AsO ₃	5.00e-5
H ₃ AsO ₄	1.67e-5
H _{2(aq)}	1.98e-31
Na ⁺¹	1.00e-5
pH	
h ⁺¹	6
po₂ (atm)	
O _{2(aq)}	0.21

Estas concentraciones tomadas como base de cálculo en los escenarios simulados, tomó como referencia las concentraciones reportados para un sitio de estudio ampliamente caracterizado ubicado en la población de Cerrito Blanco, en el distrito minero de Villa de la Paz-Matehuala, San Luis Potosí, S.L.P. México, una zona impactada por la actividad minera de mas de 200 años de operación.

3.5 Escenarios

Primeramente se trabajó con los programas VADOSE/W y CTRAN/W para la caracterización hidráulica, en esta se analizó:

El comportamiento de una bio-BRP con diversas condiciones de frontera así como de eventos extraordinarios (inundación y sequía).

El comportamiento de los cambios en las conductividades hidráulicas, el CVA y el tamaño de poro en la combinación de materiales a utilizar.

El comportamiento de las partículas en diferentes puntos del sistema.

La reestructuración de las conductividades hidráulicas y los espesores de la BRP conforme a los resultados obtenidos en la simulación del transporte reactivo.

A continuación se trabajó con una barrera con ZVI como material reactivo con el objetivo de observar las especies precipitadas y adsorbidas, y la disminución en las concentraciones de los contaminantes presentes. Simultáneamente, se definió la biobarrera con materia orgánica en la zona de reacción con el fin de contrastar la estabilización de los contaminantes a lo largo de la BRP.

En la Figura 14 se pueden observar los escenarios realizados para ambas BRP.

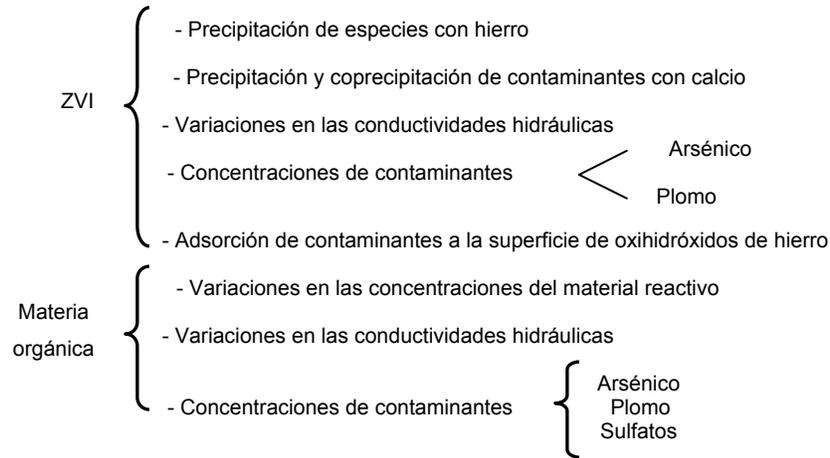


Figura 14. Diagrama de los escenarios analizados con diferente material reactivo.

Además, se estudió la posibilidad de tener ambos materiales en la BRP en una bi-capa (Figura 15) y en este caso fue necesario revisar nuevamente las conductividades hidráulicas, los espesores y las reacciones llevadas a cabo en ambas capas retroalimentando los resultados en el programa que correspondiera de tal modo que, después de obtener una respuesta en un programa se contrastó con un análisis en los otros programas.

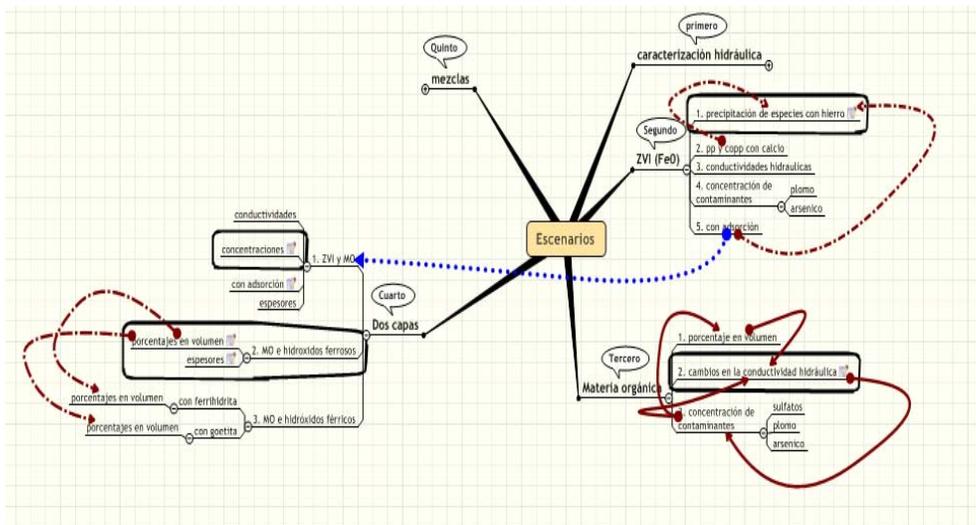


Figura 15. Escenarios analizados simultáneamente. Se observa que hubo 5 grupos en donde se evaluó el comportamiento de diferentes variables y sus interconexiones se muestran en rojo mientras que las conexiones entre grupos se marcan en azul para indicar los escenarios que llevaron a trabajar con otro grupo.

Mientras que en la bio-BRP se continuó con simulaciones en las variaciones de las conductividades y después de establecerlas, en función del transporte reactivo (MIN3P), fue necesario simular estas en el VADOSE para re-caracterizar hidráulicamente la BRP y determinar los nuevos espesores (Figura 15).

Una vez finalizado el análisis en la bio-BRP en ambos programas, se estudió la posibilidad de tener dos capas en la zona de reacción y se trabajó con hidróxidos ferrosos y férricos para contrastar los resultados y utilizar la mejor opción. En cada uno se analizaron las variaciones de los porcentajes en volumen de los materiales y los espesores de cada capa (Figura 16) con el objetivo de establecer el mínimo espesor y cantidad de sustrato con el que la biobarrera funcionará adecuadamente. Por lo mismo, estas variables se modificaron en función de los resultados obtenidos.

De igual manera que en casos anteriores, fue necesario realizar simulaciones en el programa VADOSE para observar las diferencias en el CVA por los cambios en los espesores. Por último, se trabajó con mezclas para los escenarios de bi-capa con el propósito de observar los cambios entre ellos.

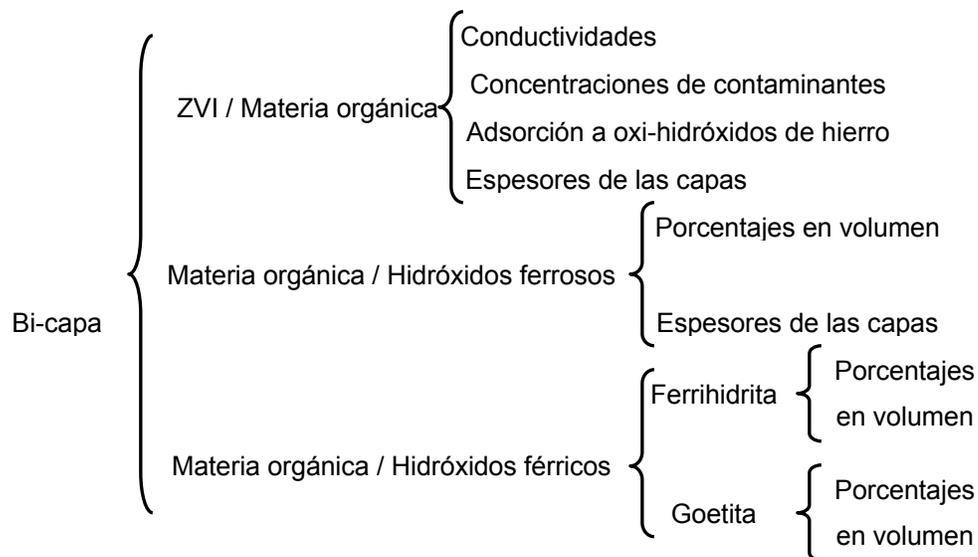


Figura 16. Diagrama de escenarios realizados con bi-capa en la zona de reacción.

En la Figura 17 se pueden observar gráficamente todos los escenarios estudiados y sus conexiones entre ellos, esto debido a que, las modificaciones en la hidrodinámica del flujo

realizadas en el MIN3P tuvieron que analizarse en el VADOSE para incluir los cambios con las variables de precipitación y evapotranspiración. Por otro lado, en los escenarios analizados de manera simultánea (ZVI y materia orgánica) existen vínculos ya que, en algunos de estos fue necesario analizar si los cambios estaban en función de una o más variables y en que porcentaje estaban teniendo efecto las variables participantes.

Por último, con el objetivo de establecer el mínimo espesor que permita que el flujo tenga una concentración de contaminantes a la salida de la BRP por debajo de las establecidas en la Norma Oficial Mexicana (NOM), en las simulaciones realizadas para el análisis de los escenarios con bi-capa y mezclas fue necesario evaluar la eficiencia de la combinación de materiales y las ventajas de colocar una mezcla o una bi-capa.

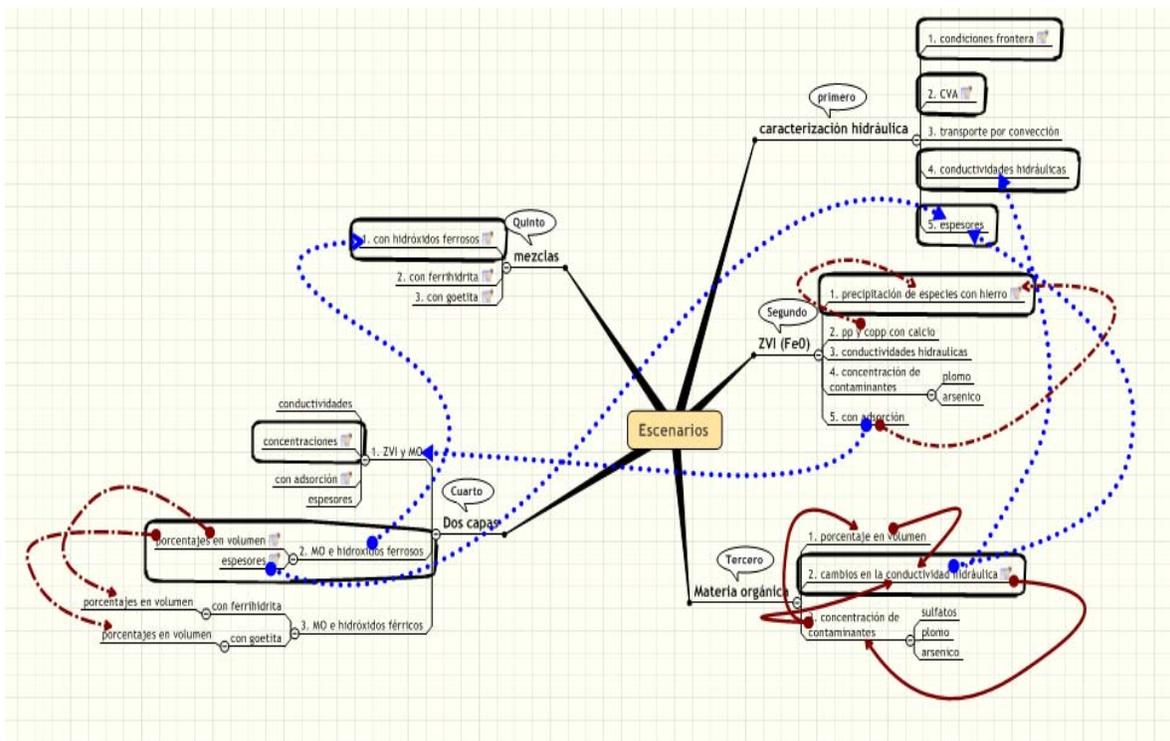


Figura 17. Esquema de los escenarios estudiados e interconexión de las etapas de decisión para el diseño final de la BRP propuesta.

4. Resultados y discusión

Como se mencionó en las secciones anteriores, el correcto funcionamiento de una bio-BRP depende de la caracterización del sitio, material de relleno y las concentraciones de los contaminantes. A continuación se describe como se tomaron en cuenta cada uno estos factores para obtener, las dimensiones óptimas de una bio-BRP y las condiciones de operación que permitan obtener la estabilización de los contaminantes presentes en el flujo de estudio (i.e. plomo, arsénico y sulfatos).

4.1 Caracterización del sitio

4.1.1 Análisis de las conductividades hidráulicas, CVA y volúmenes de poro

De las ecuaciones establecidas en el capítulo 1 se sabe que las BSR requieren de sulfato para llevar a cabo sus reacciones metabólicas, por lo tanto a mayor TRH del flujo de contaminantes en la zona de reacción mayor reducción de los sulfatos presentes.

Por lo anterior, una de las variables principales en la caracterización del flujo es la conductividad hidráulica ya que un cambio en ella provocará un cambio en la velocidad de flujo que resultará en un cambio en el tiempo de residencia. Además el CVA es factor importante para que las comunidades microbianas puedan desarrollarse de manera favorable en función de que la retención de agua se encuentre al 100 % (saturado) o muy próximo a este valor, de tal forma que se asegure la actividad biológica en el material empacado. Otra característica significativa del material de empaque relacionado no solamente con la velocidad de flujo y el control de los TRH es el tamaño de poro o volumen vacío, el cual debe ser adecuado para permitir el desarrollo de la biopelícula sin disminución considerable de la conductividad hidráulica asociada al taponamiento de la bio-BRP.

Actualmente se conocen varios tipos de suelos formados con distintas proporciones de arenas, arcillas y gravas; por lo tanto, este trabajo comenzó analizando las variaciones en permeabilidad de diferentes combinaciones de conductividades hidráulicas presentes en

la base de datos del programa VADOSE/W. Además, debido a que simultáneamente con este estudio se llevó a cabo el análisis experimental en columnas de percolación, el análisis se comenzó con una malla en forma de columna con flujo vertical descendente.

Primeramente se analizaron diferentes tipos de arenas colocando el material con menor conductividad hidráulica en el centro, el cual generó un gradiente de velocidades de flujo de agua en todo el perfil de flujo en la columna vertical, de tal forma que las condiciones óptimas quedaron establecidas a partir de la siguiente configuración: las conductividades hidráulicas mayores quedaron en la parte inferior y superior de la columna y en la sección intermedia el material de menor conductividad hidráulica con una diferencia de 1 y 2 ordenes de magnitud del compartimiento central comparado con los dos extremos. Sin embargo, algunas de las desventajas observadas, considerando como único parámetro de diseño la conductividad hidráulica de los materiales de soporte, fueron el taponamiento en los sistemas por la abrupta disminución de la velocidad de flujo, cambio en la dirección de flujo y una baja retención de agua (30%) en la zona media donde se esperaba formar una zona saturada.

Por lo tanto, se seleccionaron los materiales con mayor porcentaje de retención de agua, descritos en la Tabla 9, y que comprenden diferentes tipos de arenas y arcillas obtenidos de diferentes configuraciones evaluadas. De las primeras combinaciones analizadas los materiales con mayor retención de agua fueron la arena fina uniforme 2 (UFS 2 por sus siglas en ingles), la grava con distribución en el tamaño de partícula 2 (WG 2 por sus siglas en ingles) y la arena uniforme (US por sus siglas en ingles) con las siguientes conductividades hidráulicas (m/s): 1.13×10^{-6} , 1.50×10^{-8} y 1.00×10^{-4} respectivamente.

Sin embargo, fue necesario evaluar nuevas configuraciones de materiales de tal forma que permitiese establecer el valor óptimo del CVA en la zona de reacción.

Las características hidráulicas de estos materiales se encuentran señalados en la Tabla 9 y corresponden a: arcilla arenosa (SSC por sus siglas en ingles), barro arcilloso (SCT por sus siglas en ingles), arcilla con distribución en el tamaño de partícula 3 (WG 3 por sus siglas en inglés) y barro arenoso (SS por sus siglas en inglés)

Estos materiales, aparte de diferenciarse en el orden de magnitud de la conductividad hidráulica también difieren en el CVA; por lo tanto, en función de estos dos parámetros, se

analizaron diferentes arreglos de los materiales re-estableciendo el gradiente de las conductividades con porosidades similares para observar las diferencias en el CVA. De igual forma los resultados fueron taponamiento en la base de la columna o bien en la zona media debido a las combinaciones entre las arenas y arcillas utilizadas.

Tabla 9. Materiales con mayor porcentaje de retención de agua seleccionada de diferentes combinaciones evaluadas.

Procedencia	Material	Conductividad hidráulica (m/s)	CVA
De las primeras combinaciones	Arena Fina Uniforme 2 (UFS 2)	1.13 e^{-6}	0.38
	Arcilla WG 2	1.50 e^{-8}	0.40
	Arena Uniforme (US)	1.00 e^{-4}	0.35
De las segundas combinaciones	Arcilla Arenosa (SSC)	1.40 e^{-7}	0.42
	Arcilla SCT	3.00 e^{-8}	0.50
	Arcilla WG 3	7.00 e^{-10}	0.35
	Arena SS	5.00 e^{-7}	0.51

Sin embargo, a pesar de este taponamiento, en varios escenarios se observó una mayor acumulación con algunos de estos materiales (Tabla 9) que se utilizaron en posteriores configuraciones con el objetivo de asegurar una zona media con un porcentaje de retención óptimo necesario para el desarrollo de las BSR que, en el mejor escenario, correspondió a un 82.5 % del CVA en la sección central.

Como resultado de estas combinaciones se obtuvieron varios sistemas satisfactorios que se diferencian de otros porque las arenas (con mayores conductividades) se encuentran en la parte inferior y superior de la columna, y las arcillas (con menores conductividades) se localizan en la zona media.

La decisión final estuvo en función del tamaño de grano, la disponibilidad y costo en el mercado de cada uno de los materiales empleados. El primero controla la adsorción de la materia orgánica sobre el material de soporte en función del área de adsorción expuesta, y además esta área permite una mayor retención de EPT asociada a los procesos de atenuación natural en el material de relleno. En cuanto a los otros factores, disponibilidad y costo, fue necesario excluir materiales demasiado finos y con costos excesivos como la

arcilla WG3; costos asociados al procesamiento por molienda de estos materiales; y la mayor inducción de taponamiento en el sistema de percolación. Finalmente, los materiales óptimos seleccionados como soporte para la bio-BRP son: las arenas finas uniformes 1 y 2 (USF 1 y USF 2 por sus siglas en ingles), la arcilla arenosa SSC y la arcilla WG 2 cuyas características se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. A) Características hidráulicas de los materiales a utilizar en la BRP y B) porcentajes promedio de retención de los materiales colocados en la columna.

A)

Material	CVA (m ³ /m ³)	K (m/s)	Tamaño de grano (mm)
UFS 1	0.3	2.15 e-5	0.074-2.0
UFS 2	0.38	1.13 e-6	0.002-2.0
SSC	0.42	1.40 e-7	0.001-0.42
WG 2	0.4	1.50 e-8	0.075-150
UFS 1	0.3	2.15 e-5	0.074-2.0
UFS 2	0.38	1.13 e-6	0.002-2.0

B)

Material	CVA (m ³ /m ³)	Retención (m ³ /m ³)	Porcentaje de retención (%)
UFS 1	0.3		
UFS 2	0.38		
SSC	0.42	0.31	73.8
WG 2	0.4	0.33	82.5
UFS 1	0.3		
UFS 2	0.38		

De tal forma que, colocando los materiales en el orden que se expresa en la Tabla 10, se obtiene una retención en la región 3 (Figura 18A), la cual contiene la arcilla WG 2, del 82.5% y en la región 4, conformada por la arcilla SSC, del 73.8% en promedio. En la Figura 18B se pueden observar los cambios en los porcentajes de retención de agua, La zona media (en colores rojo y naranja) presenta mayor CVA mientras que la región superior e inferior (en tonalidades de azul) tienen muy poco almacenamiento de agua, entre estas regiones se encuentran dos fronteras con CVA intermedios debidos a la vecindad con los otros materiales, los cuales al tener una conductividad diferente, aceleran la velocidad de flujo generando esos gradientes.

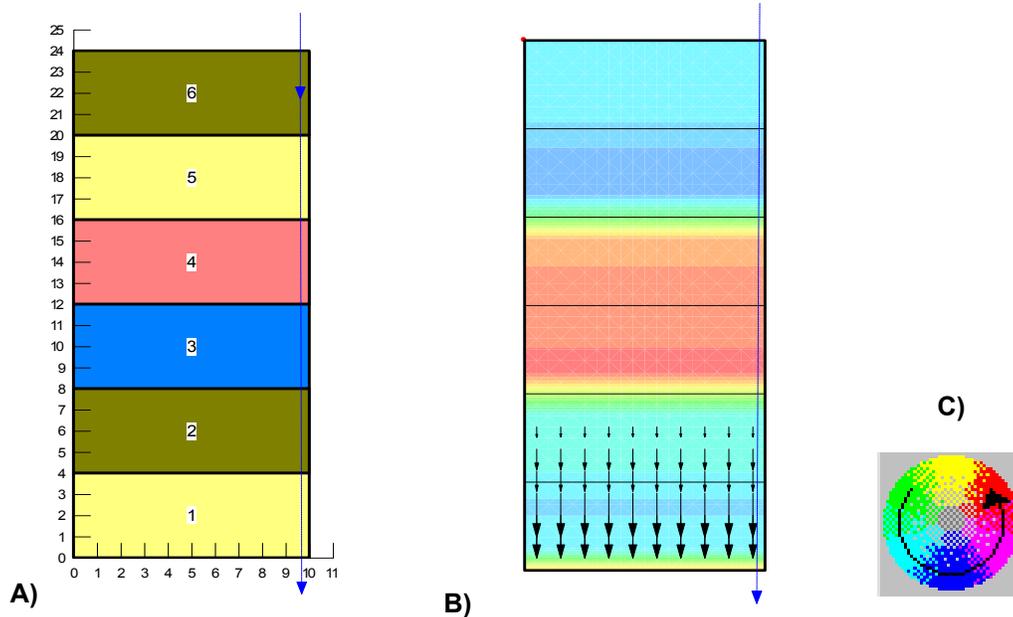


Figura 18. A) Configuración final de los materiales contenidos en la columna, B) Contenido Volumétrico de Agua almacenado por los materiales empacados, donde la zona con mayor porcentaje de retención se observa en rojo y la de menor en azul, habiendo un perfil en las fronteras de las regiones. C) Representa la escala de magnitud de la variable observada desde un valor menor en amarillo hasta un máximo con rojo.

Una vez establecida la mejor configuración dentro de la columna de percolación vertical, tanto en el CVA como en el gradiente de flujo, se procedió a elaborar un escenario horizontal, esto es; se colocó la configuración obtenida en la columna en forma de una bio-BRP en un sitio con condiciones climatológicas y características estructurales específicas (vease cap. 4 Figura 10)

Para esto se consideró que la zona con mayor retención de agua sería la zona media o de reacción de una bio-BRP y los materiales empacados en la base y superficie de la columna serían los considerados como el material del sitio de estudio, esto con el fin de contrastar los resultados de este con los obtenidos en la columna con respecto a los porcentajes de retención de agua.

Debido a lo anterior, los materiales propuestos para el sitio serán UFS 1 como material del sitio en estudio y UFS 2 en las zonas anterior y posterior a la zona de reacción que se consideran como de atenuación ya que en esta puede haber reacciones de adsorción, precipitación y disolución entre otras de forma natural y que permiten un control de flujo hidráulico progresivo antes de entrar a la sección biológica (Figura 19). Los materiales de

soporte de la sección biológica que es la zona central donde se colocará el sustrato orgánico reactivo pertenecen a SSC en la región en color rojo y WG 2 en la región en azul.

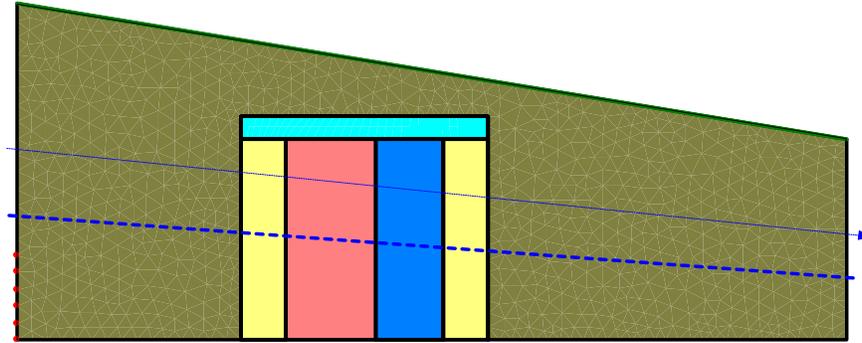


Figura 19. Esquema del patrón del orden de colocación de los materiales en una BRP.

Además, se observa la presencia de un quinto material en la parte superior a la BRP; este pertenece a un material fino (0.008 – 0.07mm) con una conductividad hidráulica pequeña (1.00×10^{-7} m/s) y su función es actuar como cubierta de la biobarrera, es decir; evitar la entrada de oxígeno por difusión a la zona de reacción. Cabe señalar que la utilización de esta cubierta implica que se presenten escenarios con condiciones particulares de operación, que son considerando los resultados que contrastan con otros sistemas evaluados sin la presencia de ella.

En general, se obtuvieron cambios en los porcentajes de retención en la región que contiene la arcilla WG 2 debido a que en estos sistemas se consideran los cambios asociados a evaporación y transpiración, además de los ocasionados por la precipitación en el sitio entre otras variables que se analizarán más adelante (cf. Sección 4.1.2).

También hubo cambios en la dirección de flujo en el estado estacionario debidos a la intercepción del flujo con materiales con distintas conductividades hidráulicas. Estos cambios generan un desbordamiento del flujo que es totalmente inconveniente debido a que esta sección del flujo no reaccionará con el material de la zona media por completo y es posible que no se disminuya la concentración de los EPT en el flujo a concentraciones por debajo de la NOM, como se observó en los resultados de operación de la presa de Aznalcollar (Cf. Antecedentes).

Por lo tanto, se propuso colocar la cubierta a la bio-BRP, descrita anteriormente, en la parte superior con la finalidad de que además de disminuir el paso de oxígeno por difusión de la superficie a la biobarrera evitara el desbordamiento del flujo (Figura 19).

La presencia de una cubierta no elimina el desbordamiento del flujo pero si lo disminuye considerablemente y funciona como el sistema de canal y compuerta ya que direcciona parte del flujo, por otro lado, es necesario considerar la presencia de material reactivo en esta zona para lograr estabilizar el mayor porcentaje de contaminantes presentes en el flujo.

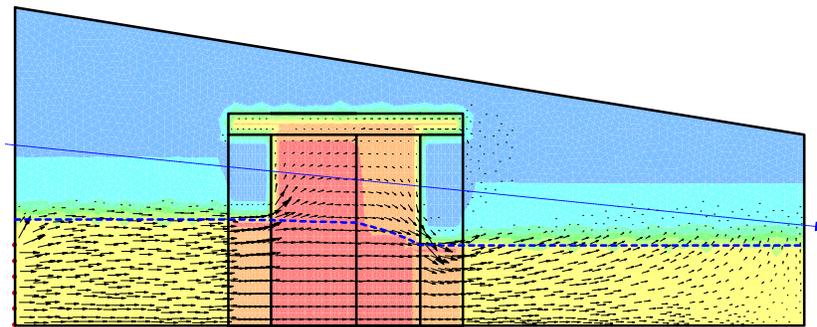


Figura 20. Esquema de una BRP con cubierta en una región con clima árido. El espesor de la BRP se especifica en el eje de las ordenadas y la altura del sistema y BRP en las abscisas, la línea azul denota el nivel freático, el vector en el mismo color la dirección de flujo y que los vectores de velocidad de flujo se observan en las flechas en color negro.

En la Figura 20 se puede observar, además de los vectores de dirección de flujo, que los diferentes CVA de la zona de reacción son mayores (87.5 – 100%) que los obtenidos en la columna debido a la carga hidráulica, el nivel freático, las consideraciones climatológicas que contemplan la evaporación y las precipitaciones pluviales.

Debido a que se trabaja en condiciones de clima árido se observa que en la zona no saturada hay mayor porcentaje de volumen vacío y no se observa el mismo gradiente que en la columna. Además cabe hacer la observación que hay una disminución en el nivel freático en la zona media (línea azul continua) debido a la retención de flujo en la región que contiene la arcilla SSC lo cual asegura la saturación de la barrera aún en la zona no saturada del sitio. (Figura 20)

Resulta de igual importancia asegurarse de tener una zona reducida en oxígeno debido a que las BSR tienen dificultad para desarrollarse de manera óptima en presencia de este.

Por lo tanto, es importante asegurarse que como límite máximo se cuenta solo con la concentración que está disuelta en el agua (8ppm). En este sentido, la concentración de oxígeno es de 2ppm en la región en color azul que se observa en la Figura 21, también se puede observar una mayor concentración de oxígeno en las secciones con menor CVA que pertenecen a los sitios de atenuación, esto sucede porque el oxígeno queda atrapado en esta zona, Asimismo se constata la importancia de la simulación numérica de los balances de masa de oxígeno, la cual permite definir la posición espacial en el cual se podría incorporar alguna sustancia que consuma el oxígeno para mantener condiciones anóxicas en la zona central de reacción, como podrían ser compuestos de hierro metálico.

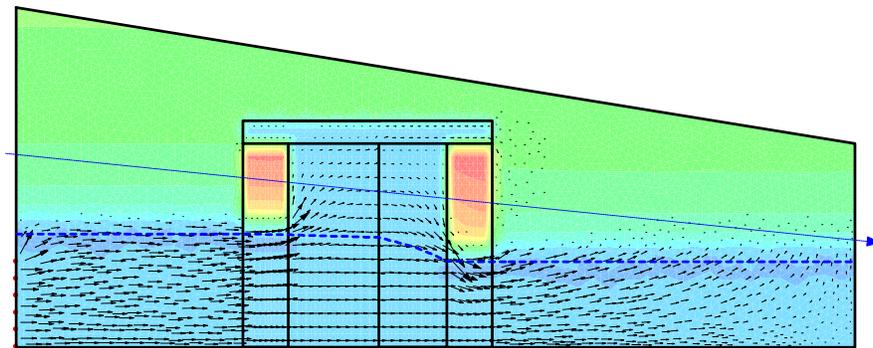


Figura 21. Concentración de oxígeno presente en la zona de reacción de la BRP. El espesor de la BRP se especifica en el eje de las ordenadas y la altura del sistema y BRP en las abscisas, la línea azul denota el nivel freático, el vector en el mismo color la dirección de flujo y que los vectores de velocidad de flujo se observan en las flechas en color negro.

4.1.2 Caracterización hidráulica del sitio para la BRP

A continuación se necesita evaluar el comportamiento de la bio-BRP en situaciones hidráulicas extremas (i.e. inundación o sequía) para lo cual primero es necesario describir este comportamiento en ausencia de la bio-BRP.

Como consecuencia, el siguiente paso es evaluar el comportamiento del material del sitio en diferentes situaciones. Para esto se analizaron varios escenarios variando las cargas hidráulicas y el tipo de clima en estado estacionario con el objetivo de observar y estudiar los cambios en la dirección de flujo de las zonas saturada y no saturada, las variaciones en el CVA y los procesos de evaporación-transpiración. A continuación se resumen las características de estos escenarios (Tabla 11).

Tabla 11. Condiciones de frontera evaluadas en los diferentes sistemas.

Escenario	Estado	Carga hidráulica (m)	Clima	Nivel freático (m)	Figura
MH_7	Transitorio	5	Húmedo	5.68 – 2.9	No se muestra
MH_8	Transitorio	5	Seco	5.68 – 2.9	No se muestra
Continuación de tabla 11...					
MH_10	Estacionario	4	Húmedo	4.06 – 2.5	Figura 24A
MH_13	Estacionario	4	Seco	4.18 – 2.44	Figura 24B
MH_11	Estacionario	3	Húmedo	3.18 – 2.06	No se muestra
MH_14	Estacionario	3	Seco	3.18 – 2.06	No se muestra
MH_12	Estacionario	2	Húmedo	2.12 – 1.26	Figura 24C
MH_15	Estacionario	2	Seco	2.12 – 1.26	Figura 24D
MH_16	Transitorio	4	Húmedo	4.06 – 2.46	No se muestra
MH_17	Transitorio	3	Húmedo	3.18 – 2.06	No se muestra
MH_18	Transitorio	2	Húmedo	2.06 – 1.26	No se muestra
MH_19	Transitorio	4	Seco	4.18 – 2.44	No se muestra
MH_20	Transitorio	3	Seco	3.18 – 2.06	No se muestra
MH_21	Transitorio	2	Seco	2.18 – 1.26	No se muestra
MH_22	Transitorio	2.5	Seco	3.18 – 2.06	No se muestra
MH_23	Transitorio	2	Seco	3.18 – 2.06	No se muestra
MH_24	Transitorio	1	Seco	3.18 – 2.06	Figura 25
MH_25	Transitorio	4	Seco	3.18 – 2.06	No se muestra
MH_26	Transitorio	5	Seco	3.18 – 2.06	No se muestra
MH_27	Transitorio	8	Seco	3.18 – 2.06	Figura 26

Primeramente se evaluaron las variaciones con respecto al tipo de clima en estado transitorio y con una carga hidráulica y nivel freático específicos (5m y 5.68 – 2.9m respectivamente).

En ambos sistemas el nivel freático se mantiene con la misma elevación; sin embargo, en el clima árido hay menor retención de agua en la zona no saturada (Figura 22) que en los escenarios para el clima húmedo (Figura 23) esto debido a que en el primero las pérdidas por evaporación son más representativas, y en el segundo las precipitaciones permiten que el sitio contenga un mayor CVA, esto se comprueba con las direcciones del flujo.

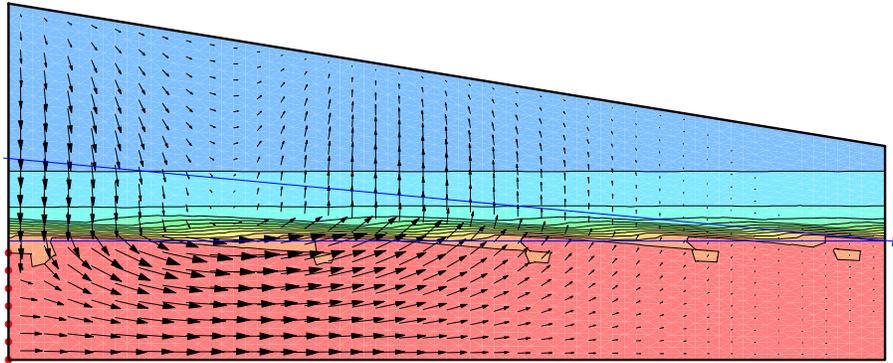


Figura 22. Dirección de flujo en un sistema con clima seco. La línea azul denota el nivel freático, el vector en el mismo color la dirección de flujo y que los vectores de velocidad de flujo se observan en las flechas en color negro.

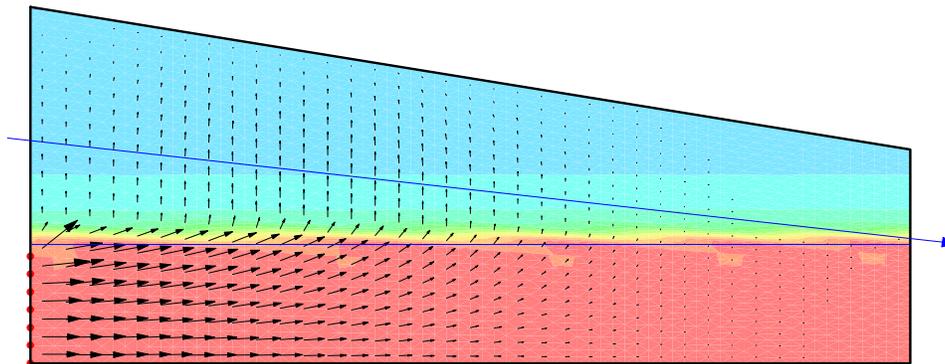


Figura 23. Dirección de flujo en un sistema con clima húmedo. La línea azul denota el nivel freático, el vector en el mismo color la dirección de flujo y que los vectores de velocidad de flujo se observan en las flechas en color negro.

En seguida, se contrastaron los cambios con respecto a las variaciones en la carga hidráulica con un nivel freático directamente proporcional a la carga; en estado estacionario y para cada uno de los climas establecidos.

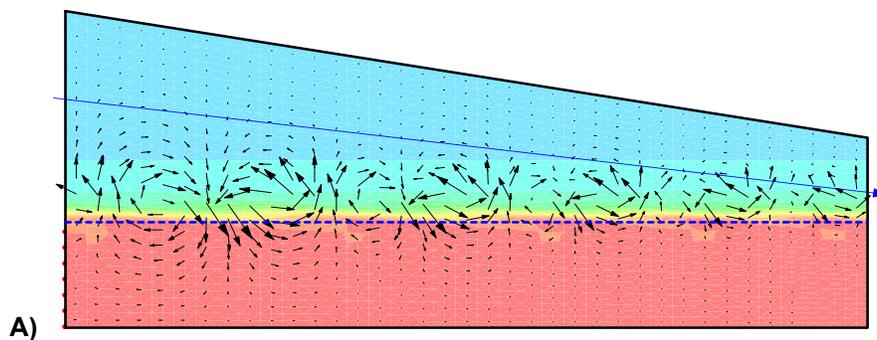
En los escenarios con una carga hidráulica de 4m solo existe una diferencia en los porcentajes de retención de agua en la zona no saturada hacia la superficie del terreno (Figura 24 a y b), estas superficies se incrementan en ambos climas al disminuir las cargas hidráulicas.

Los cambios más representativos se observan en la dirección de flujo ya que al disminuir la carga hidráulica y el nivel freático, los remolinos de flujo que se observan en la frontera de la zona saturada con la no saturada, debidos a las diferencias en el volumen vacío del poro, se dispersan conforme se disminuyen la carga y nivel freático (Figura 24) ya que se incrementa el flujo por evaporación, siendo predominantes en clima seco para una carga hidráulica de 2m (Figura 24D).

Al finalizar con el estudio de los sistemas en estado estacionario se evaluaron los mismos casos para el estado transitorio con el propósito de observar si existe una diferencia significativa con el estado estacionario.

El único cambio observado es la disminución de la zona saturada y el incremento de las zonas con baja retención de agua. Además, en los vectores de dirección de flujo se puede observar un ligero incremento en el transporte de flujo por succión, capilaridad y evaporación para cada sistema sin provocar un cambio significativo en los porcentajes de retención de agua de cada sistema (cf. Apéndice 5).

A continuación se estudiaron los cambios posibles al incrementar o disminuir la carga hidráulica manteniendo un nivel freático constante (3.18 – 2.06m) en clima árido y estado transitorio con el objetivo de evaluar que tan significativas son las variaciones de la zona saturada y si hay algún cambio en la dirección de flujo.



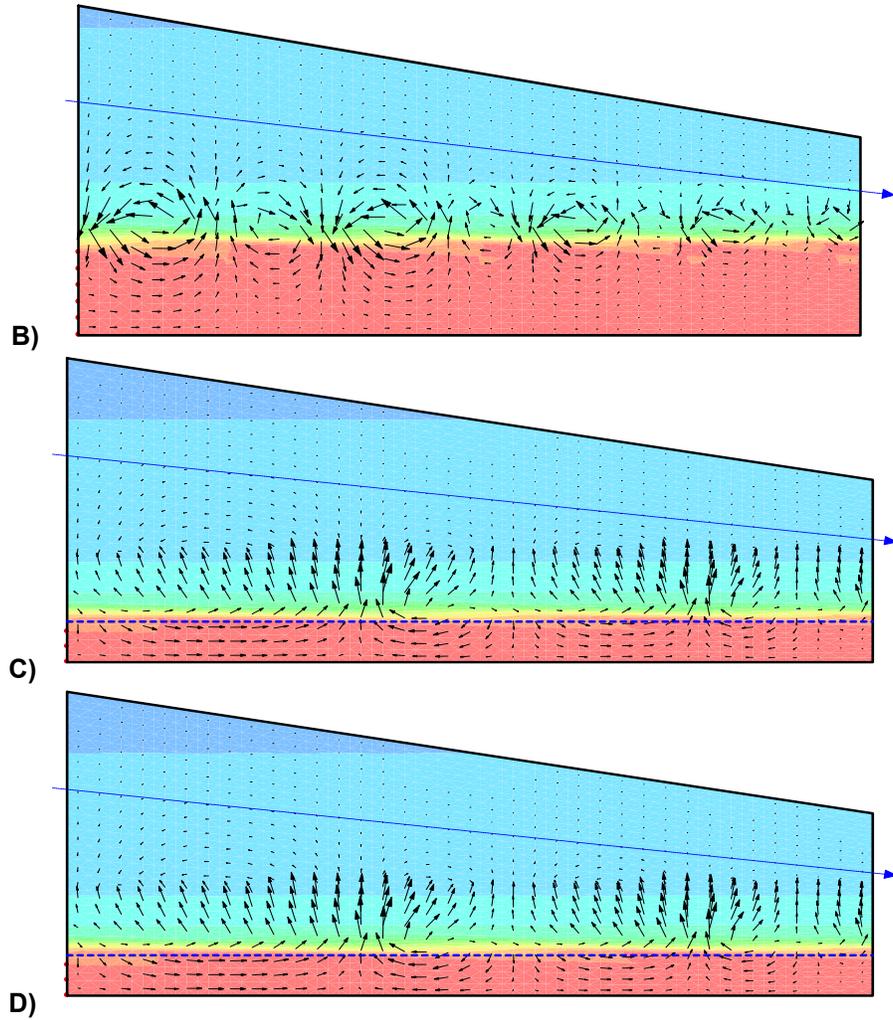


Figura 24. Diagramas en estado estacionario con variación en la carga hidráulica, en metros. A) 4m en clima húmedo. B) 4m en clima seco. C) 2m en clima húmedo. D) 2m en clima seco. La línea azul denota el nivel freático, el vector en el mismo color la dirección de flujo y que los vectores de velocidad de flujo se observan en las flechas en color negro.

En los escenarios en donde se colocaron cargas hidráulicas por debajo del nivel freático se observó que no hay una disminución significativa en la zona saturada de los sistemas estudiados, aunque si existe un decremento en la cantidad de flujo que viaja a la zona saturada por succión al igual que el que va a la superficie por capilaridad (Figura 25).

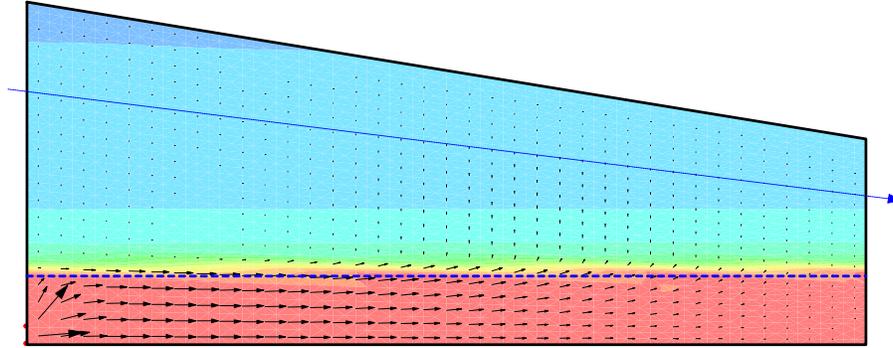


Figura 25. Diagrama de CVA para un sistema con una carga hidráulica mínima (1m) y un nivel freático constante (3.18 – 2.06m). La línea azul denota el nivel freático, el vector en el mismo color la dirección de flujo y que los vectores de velocidad de flujo se observan en las flechas en color negro.

Los escenarios con una carga hidráulica superior al nivel freático presentan un incremento en el nivel freático dependiendo de la carga establecida (Figura 26) y un cambio en la dirección de flujo ocasionado por los cambios en la presión del sistema.

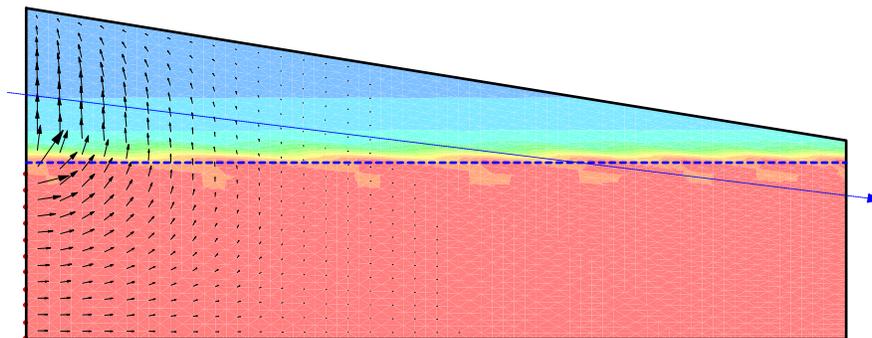


Figura 26. Representación de los contenidos volumétricos de agua en un sistema con una carga hidráulica de 8m y un nivel freático constante (3.18 – 2.06m). La línea azul denota el nivel freático, el vector en el mismo color la dirección de flujo y que los vectores de velocidad de flujo se observan en las flechas en color negro.

Hasta el momento se sabe que: los materiales colocados en un sitio pueden modificar las características del sitio significativamente por lo tanto se requiere de un estudio de las condiciones del sitio y su comportamiento en condiciones naturales y ante diferentes eventos extraordinarios.

Después de evaluar los materiales se concluye que la configuración del orden de los materiales está en función de una combinación de variables igualmente importantes, de

tal modo que; colocar un material con una conductividad hidráulica muy pequeña causa taponamiento y cambio en la dirección de flujo, sin embargo si el gradiente no es superior a 2 órdenes de magnitud se logra la retención deseada y sin alteraciones importantes. En este estudio se encuentra al combinar las arcillas con arenas (Tabla 10).

4.1.3 Comportamiento de una BRP ante condiciones hidráulicas extremas

Una vez estudiado el sitio en donde se colocará la BRP y establecidos los materiales de soporte de la misma, es necesario analizar las variaciones de esta en presencia de condiciones extremas ya que es necesario considerar los posibles cambios producidos, si estos afectan significativamente su funcionamiento y las posibles soluciones.

Para lograr esto se plantearon tres escenarios (sequía, incremento en la precipitación e inundación) y se revisan en una bio-BRP sin y con cubierta con el objetivo de evaluar que tan efectiva resulta la cubierta en cada uno de estos sistemas.

4.1.3.1 Sequía

Este evento es considerado ya que dentro de las características del sitio de estudio existe un clima semiárido, en el cual pueden presentarse este tipo de situaciones. Para lograr esto se colocó una carga hidráulica de 2m y se disminuyeron los milímetros de precipitación en ambas biobarreras y después de sus simulaciones se observa que en ambas hay un cambio en la dirección de flujo, debido a los cambios en la presión del sistema (Figura 27), ocasionados por la disminución en el CVA del sistema producido por la falta de precipitación, las características hidráulicas del material de relleno y el arreglo geométrico dentro de la constitución de la biobarrera.

Por otro lado, la biobarrera con cubierta (Figura 28) mantiene mayor área de la zona media con un 100% de retención del flujo mientras que en el escenario sin cubierta esta área es menor. Esto se debe a la presencia de la cubierta la cual, debido a las características del material utilizado, disminuye la velocidad de flujo en esa sección ocasionando una mayor retención.

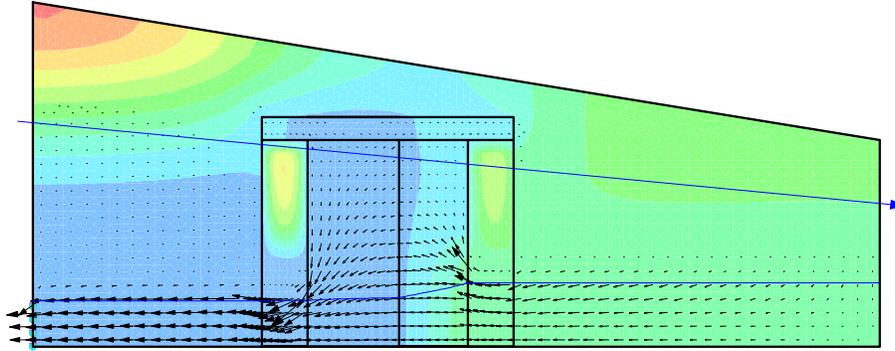


Figura 27. Diagrama de las variaciones de las cargas totales en una biobarrera en un caso de sequía. El espesor de la BRP se especifica en el eje de las ordenadas y la altura del sistema y BRP en las abscisas, la línea azul denota el nivel freático, el vector en el mismo color la dirección de flujo y que los vectores de velocidad de flujo se observan en las flechas en color negro.

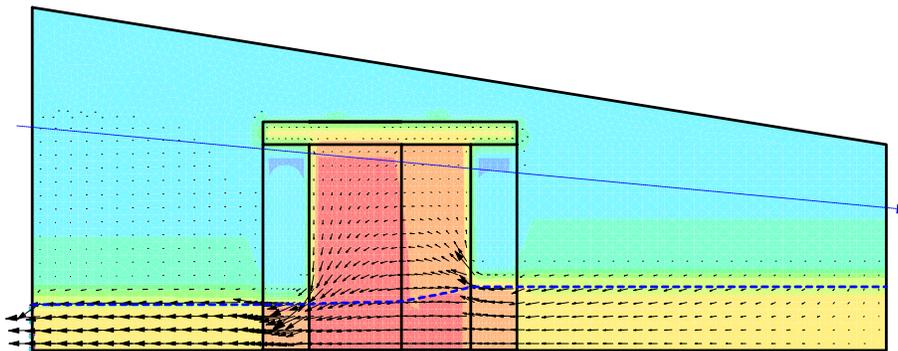


Figura 28. Esquematización de los cambios en el CVA ocasionados por una sequía. El espesor de la BRP se especifica en el eje de las ordenadas y la altura del sistema y BRP en las abscisas, la línea azul denota el nivel freático, el vector en el mismo color la dirección de flujo y que los vectores de velocidad de flujo se observan en las flechas en color negro.

4.1.3.2 Incremento en la precipitación

En el segundo caso extremo, se simuló numéricamente incrementando los milímetros de precipitación en la base de datos para lograr el efecto deseado en los sistemas. Para ambos escenarios se mantiene la dirección de flujo (Figura 29), ya que caso contrario al sistema con sequía, hay un incremento en el nivel freático de los sistemas que genera se incremente la zona saturada en la zona media aunque; en la BRP con cubierta existe desbordamiento ocasionado por este incremento de flujo y de retención en la zona de reacción.

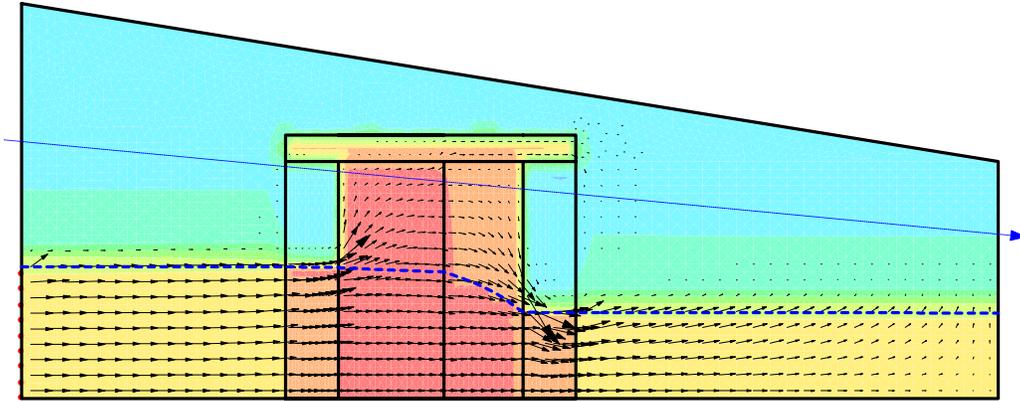


Figura 29. Contenido volumétrico de agua presente en el sitio de estudio cuando hay un incremento en la precipitación. El espesor de la BRP se especifica en el eje de las ordenadas y la altura del sistema y BRP en las abscisas, la línea azul denota el nivel freático, el vector en el mismo color la dirección de flujo y que los vectores de velocidad de flujo se observan en las flechas en color negro.

4.1.3.3 Inundación

Para obtener el último escenario se incrementó la carga hidráulica y se continuó trabajando con la base de datos utilizada en los escenarios de incremento de precipitación.

Al analizar los resultados se observa que hay un incremento en el nivel freático (8m) generando una mayor área saturada en la zona de reacción en ambos escenarios, y de igual forma, en los dos, hay desbordamiento por la parte superior de la bio-BRP (sin cubierta) y de la cubierta (Figura 30).

Este desbordamiento se debe, además del incremento en el nivel freático, a la presión ejercida por el flujo. Dado que uno de los objetivos de la bio-BRP es disminuir la velocidad de flujo en la zona de reacción cuando se colocan los materiales de relleno se modifican las características del sitio y puede originar una disminución de flujo en la bio-BRP causando una acumulación progresiva hasta su desbordamiento.

En estos casos hay que evaluar la cantidad de flujo en exceso y considerar el incremento de la altura de la bio-BRP o bien de las conductividades hidráulicas. Además en los casos donde el flujo en exceso solo considere la saturación de la cubierta superior, éste puede ser tratado colocando material reactivo mezclado en dicha sección. Evidentemente, cada una de las acciones a tomar, serán función de los resultados obtenidos sobre la cantidad

de los flujos en exceso obtenidos para cada uno de los casos particulares que se hayan simulado,

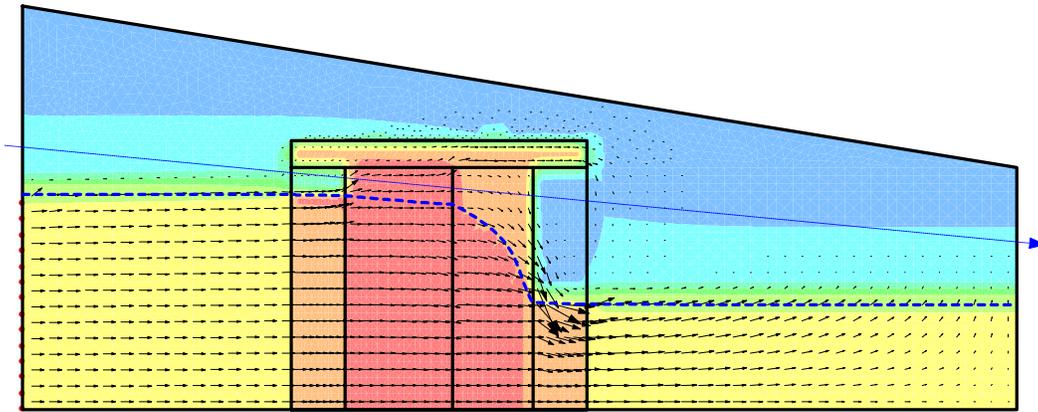


Figura 30. Representación gráfica de una Biobarrera en caso de inundación. El espesor de la BRP se especifica en el eje de las ordenadas y la altura del sistema y BRP en las abscisas, la línea azul denota el nivel freático, el vector en el mismo color la dirección de flujo y que los vectores de velocidad de flujo se observan en las flechas en color negro.

4.2 Material de relleno y concentración de contaminantes

En el diseño de una bio-BRP se debe tener especial cuidado al escoger el material reactivo a utilizar porque este no debe reaccionar con el suelo, debe ser compatible con el ambiente subterráneo, no debe causar reacciones químicas adversas, ni actuar como posible fuente de contaminantes, debe ser insoluble y reactivo, minimizar la obstrucción de flujo de agua subterránea, es decir, evitar partículas excesivamente pequeñas y un amplio rango de tamaño de partícula que pudiera provocar el bloqueo de los espacios entre partículas.

Por esto, a continuación se describen los resultados obtenidos de las rutas establecidas en el capítulo 3, Figura 17, para obtener la combinación óptima teórica de los materiales reactivos de relleno de acuerdo con los contaminantes y las concentraciones de estos presentes en el flujo estudiado.

En principio se desarrollaron cuatro escenarios base para evaluar el comportamiento de los materiales reactivos más utilizados en las BRP que son el ZVI y la materia orgánica. Para el primero, ZVI, se establecieron dos sistemas diferentes; precipitación de compuestos que contienen As y Pb y formación de complejos con los oxi-hidróxidos de

hierro; con el objetivo de evaluar individualmente las reacciones reportadas en la literatura y de esta forma establecer cuales participan primordialmente en la estabilización de contaminantes. Para el segundo se realizó un sistema base en donde se evaluaron las reacciones de precipitación, cada uno de estos escenarios se describen y analizan en secciones posteriores (cf. sección 4.2.2).

Ya que el sistema es complejo y resulta poco conveniente modificar más de una variable en la simulación numérica, debido a que si se presenta algún cambio significativo en algunos de los escenarios puede no establecerse correctamente el origen de las diferencias observadas; los primeros sistemas tienen datos pre-establecidos para las características de los materiales de soporte y las concentraciones de los contaminantes presentes en el flujo. De tal forma que en los primeros sistemas evaluados sólo se modificaron los minerales a incluir, los contaminantes presentes en el medio y las concentraciones de material reactivo.

En el capítulo 3, Tabla 7 y Tabla 8, se señalan los valores pre-establecidos en el programa y se indican en color los valores que se modificaron con más frecuencia en los diversos sistemas, de tal modo que en la descripción de estos se especificarán solamente los valores modificados y los que resulten con algún efecto significativo en el resultado obtenido.

4.2.1 Reacciones presentes en un sistema con ZVI

4.2.1.1 Precipitación con arsénico

En el primer sistema estudiado con ZVI se establecieron concentraciones elevadas de arseniato y plomo solubles; 1.98×10^{-6} y 9.84×10^{-6} mol/L respectivamente; en un sitio con una relación conductividad hidráulica: porosidad (RCP) de 8.10×10^{-5} m/s : 0.35 en las zonas anterior y posterior y una RCP de 1.20×10^{-3} : 0.5 en la zona de reacción, analizada en un periodo de 365 días.

Como el objetivo de estos escenarios es establecer si se forma algún precipitado, se colocaron en la sección de minerales los siguientes compuestos, que pueden precipitar dependiendo de las condiciones de pH-Eh y del índice de actividad iónica (IAI): rejalgar

(AsS), oropimente (As_2S_3), óxido de arsénico (As_2O_5), arseniato de hierro o escoradita ($FeAsO_4 \cdot 2(aq)$) y arseniato de plomo ($Pb_3(AsO_4)_2$).

Para asegurar que existe la presencia de alguna de las fases mineralógicas consideradas anteriormente se graficaron sus índices de saturación (SI, por sus siglas en inglés), sin embargo, todos los valores obtenidos, estuvieron por debajo de cero en la zona de reacción, lo cual indica que no se encuentran condiciones propicias para que se presente la precipitación de alguna de las fases señaladas anteriormente (Figura 31).

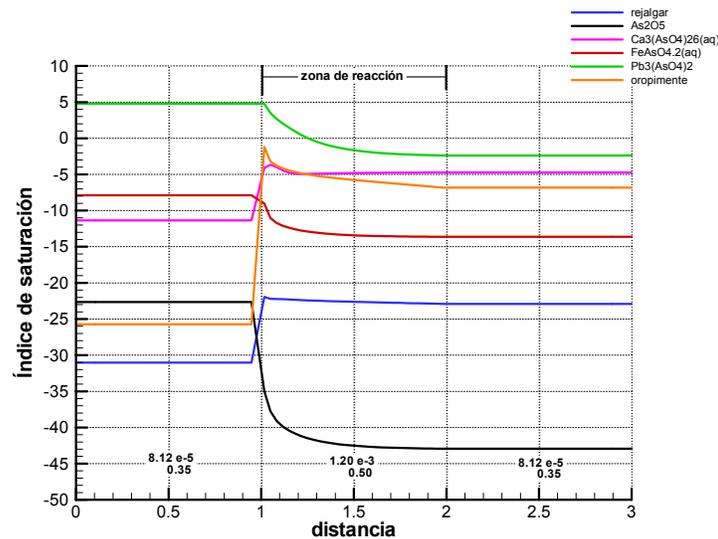


Figura 31. Índices de saturación de posibles precipitados formados en una BRP con ZVI como material reactivo a lo largo de la BRP en un periodo de 365 días.

Además de ese primer escenario se realizaron otros que incluyeron cada uno de los compuestos, dentro de un análisis de 365 días, sin observar condiciones favorables para la precipitación química. En todos los casos analizados no se observó precipitación de las fases mineralógicas consideradas. Lo anterior está asociado a que no existen condiciones de pH y Eh que induzcan la formación de estos compuestos. Es decir, que no se logran las condiciones necesarias para observar la aparición de especies minerales que impliquen arsénico reducido (rejalgar u oropimente) ó coexistencias de hierro (III) y arsénico (V). Esto está sustentado por los perfiles de pH y Eh que se observan en la Figura 32. En ésta se puede observar que se alcanza un pH de 10.6 y un Eh de 420 mV. Si se contrastan estos resultados con el diagrama de Pourbaix (cf. Figura 4) para el sistema As-Fe-S, se puede observar que con los datos obtenidos del MIN3P se tendría la

presencia de hidróxidos férricos y arsénico III acuoso y los compuestos esperados de escoradita, arseniato de calcio, arseniato de plomo y óxido de arsénico, que requieren arsénico V, no coexisten en el sistema de acuerdo a la simulación numérica.

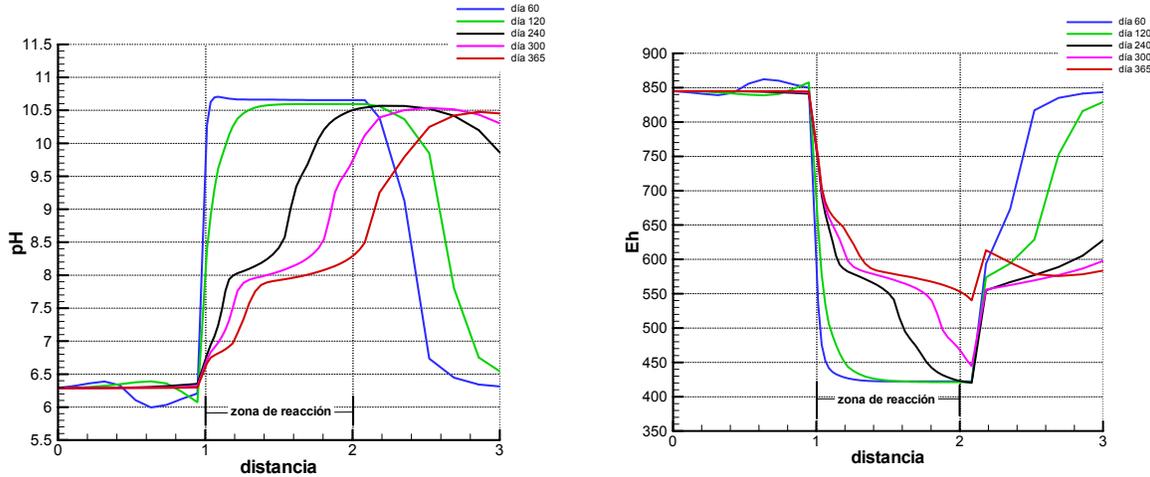


Figura 32. Diagramas de a) pH y b) Eh para los sistemas donde se espera la precipitación de especies con arsénico.

Asimismo de acuerdo con el mismo diagrama Eh-pH, para la precipitación de rejalgar y oropimente se necesitan condiciones más reducidas, por lo cual resulta lógico que no se encuentren presentes en los sistemas analizados con ZVI.

Posteriormente se modificaron las conductividades hidráulicas, en el código MIN3P, establecidas por la simulación numérica efectuada con la herramienta de VADOSE/W, y se observó una considerable disminución en la velocidad de flujo, que en el transcurso de un año se vio reflejado en un atraso por parte de los contaminantes para alcanzar la zona de reacción, reaccionando solamente la cantidad de contaminantes preestablecida en la condición inicial (Figura 33).

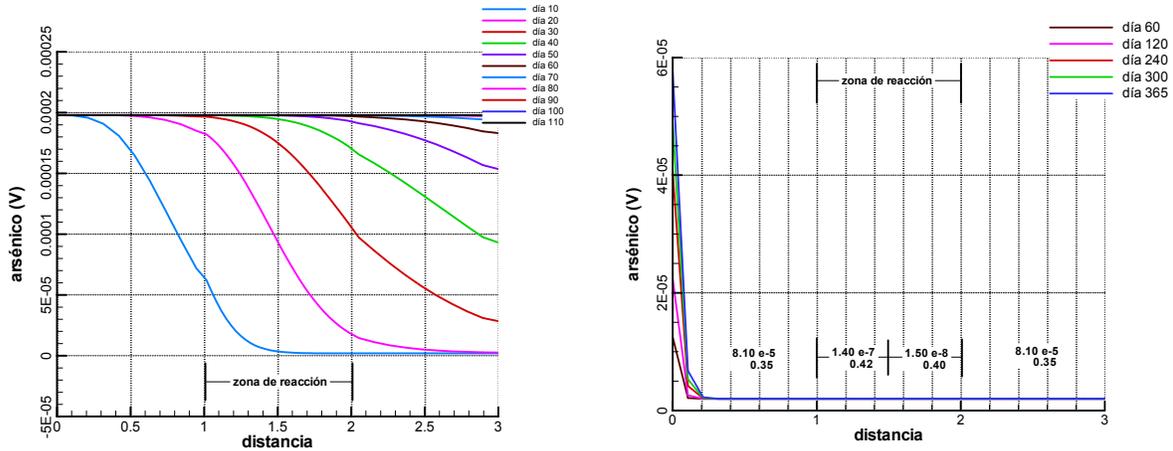


Figura 33. Modificación de la Velocidad de flujo calculada en el código MIN3P al incluir las condiciones hidráulicas establecidas en el VADOSE/W.

Con el objetivo de restablecer el flujo en la zona de reacción en el código MIN3P, y establecer el tiempo en que alcanza la zona central de reacción de la BRP; así como las modificaciones en la velocidad de flujo debido al uso de dos materiales de soporte en la zona media; se realizaron cambios en las conductividades hidráulicas con una diferencia de dos órdenes de magnitud en los sistemas posteriores (Figura 34).

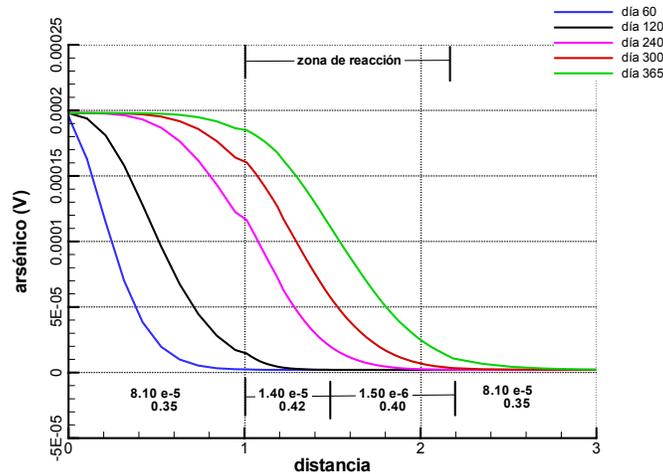


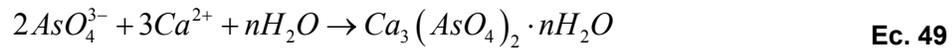
Figura 34. Cambios en la velocidad de flujo en MIN3P al modificar las condiciones hidráulicas.

Así, después de las variaciones con respecto a los órdenes de magnitud de los materiales de relleno se obtuvo la configuración óptima, Figura 34, en la cual se observa que una parte del flujo entra a la zona de reacción en el día 120 y alcanza el estado estacionario en la entrada de la zona central de reacción a los 365 días de simulación. Asimismo no se

observó un cambio significativo en la velocidad de flujo. Las ventajas de estas modificaciones se analizarán con más detalle en secciones posteriores en este capítulo (cf. Sección 4.2.2.2).

4.2.1.2 Precipitación de arsénico con calcio

Una de las posibles reacciones que se pueden presentar en una BRP con ZVI es la precipitación de arsénico con calcio mediante la siguiente reacción:



Por lo tanto, con el objetivo de observar si existe precipitación de este, se estableció el segundo escenario. En la elaboración de este se incluyó el compuesto ($Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 6_{(aq)}$) como uno de los minerales que se espera precipiten, se trabajó con un pH inicial de 6.29 y con 0.5% en volumen de ZVI en la zona de reacción. En cuanto a las RCP utilizadas se dejaron las establecidas en el sistema, que son: $8.10 \cdot 10^{-5} \text{ m/s} : 0.35$ en la zonas anterior y posterior a la BRP y $1.20 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} : 0.50$ en la zona de reacción.

Como resultado, se grafica el compuesto en función a los cambios en su SI para confirmar si precipita o no y; se observa que el compuesto se encuentra por debajo de 0 (Figura 35). Por lo tanto no existen las condiciones de pH-Eh y temperatura necesarias para que el compuesto precipite.

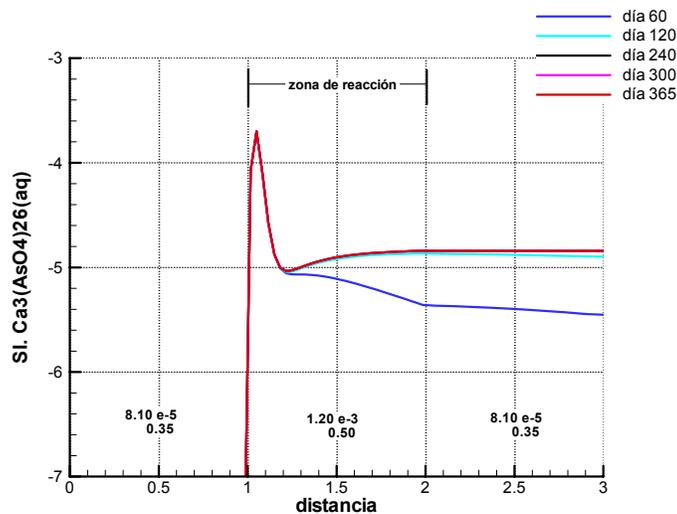


Figura 35. Índices de saturación del arseniato de calcio durante un año.

Y por esto se establece un segundo sistema en donde se modifican las RCP, quedando: $8.10 \times 10^{-5} \text{ m/s} : 0.35$ para las zonas anterior y posterior de la BRP y $1.40 \times 10^{-5} \text{ m/s} : 0.42$, $1.50 \times 10^{-6} \text{ m/s} : 0.40$ en la zona de reacción de la BRP y se incrementa la concentración de calcio soluble contenido en el flujo en 2 ordenes de magnitud a $5.32 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ con la finalidad de observar si hay reacción con el arsénico.

Sin embargo, tampoco existe precipitación del arseniato de calcio lo que comprueba que el ion arseniato no se encuentra disponible en solución y que probablemente el equilibrio de calcio se mantiene para conformar la estabilidad del mismo en forma de calcita, por condiciones de pH.

Después de este estudio de los precipitados que se pueden formar en una BRP con ZVI se concluye que no existen condiciones favorables de pH-Eh en los sistemas, que permitan la retención de arsénico en una BRP que solamente funcione con ZVI. Lo anterior concuerda con lo reportado en literatura (Soren *et al.*, 2005 y Leupin *et al.*, 2005), en donde se establece que la estabilización de arsénico en una BRP con ZVI como material reactivo se debe a la adsorción de los contaminantes a la superficie de los oxi-hidróxidos de hierro que se forman al oxidar el ZVI, más que a reacciones de precipitación y coprecipitación, por lo que las consideraciones del primer escenario, considerado hasta este momento en una BRP con ZVI, aun no han sido tomadas en cuenta para simular la retención de arsénico por reacciones de adsorción. Por lo tanto, el siguiente escenario considera, dentro de la simulación numérica en el MIN3P, los procesos de adsorción de arsénico sobre los oxi-hidróxidos de hierro.

4.2.1.3 Adsorción a la superficie de oxi-hidróxidos de hierro

Simultáneamente a los escenarios presentados anteriormente (cf. precipitación con hierro y precipitación con calcio) se estableció un sistema para evaluar la adsorción de los EPT a los oxi-hidróxidos de hierro formados al reaccionar el oxígeno disuelto en el flujo con el ZVI y poder así llevar a cabo la comparación de los resultados respectivos.

En el diseño de estos sistemas se incluyeron los complejos de adsorción que pueden presentarse para el arsénico, estos son: $FeOH_{(aq)}$, $FeOH^{2+}_{(aq)}$, $FeO^{-}_{(aq)}$, $FeH_2AsO_{4(aq)}$, $FeHASO_{4(aq)}^{-}$ y $FeOHASO_{4(aq)}^{-3}$.

El primer caso presentó las mismas condiciones que los escenarios base, pH inicial de 6.29, con 0.5% en volumen vacío de ZVI en la zona central de reacción y una RCP de $8.10 \times 10^{-5} \text{ m/s} : 0.35$ en la zonas anterior y posterior a la BRP y una de $1.20 \times 10^{-3} \text{ m/s} : 0.5$ en la zona central de reacción.

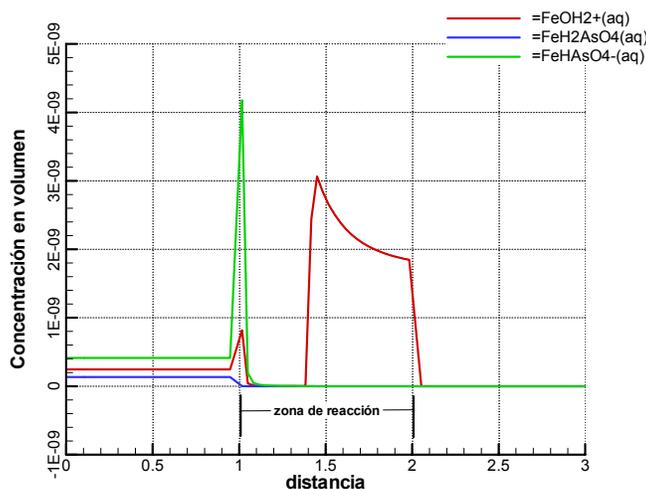


Figura 36. Complejos formados entre el arsénico (V) y los oxi-hidróxidos de hierro

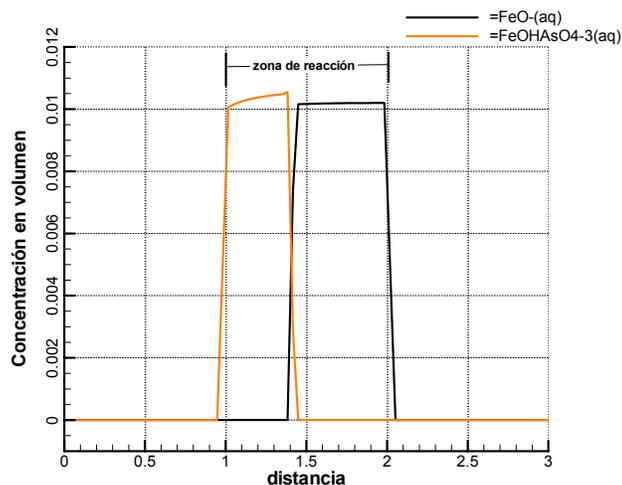


Figura 37. Complejos solubles de As(V) e oxi-hidróxidos de hierro.

En las Figura 36 y Figura 37 se observan los complejos formados en este sistema, $\text{FeH}_2\text{AsO}_4(\text{aq})$, $\text{FeHAsO}_4^-(\text{aq})$, $\text{FeOHAsO}_4^{3-}(\text{aq})$; siendo el último el más predominante en el medio con una concentración de 0.01 mol/L . Esto se debe principalmente a las condiciones de potencial redox y pH que imperan en la solución, de acuerdo a la simulación numérica, y que corresponden a 400 mV y 10.7 respectivamente (Figura 38);

en las que los compuestos presentes preferentemente en el sistema, son el hidróxido férrico y el arsénico (v).

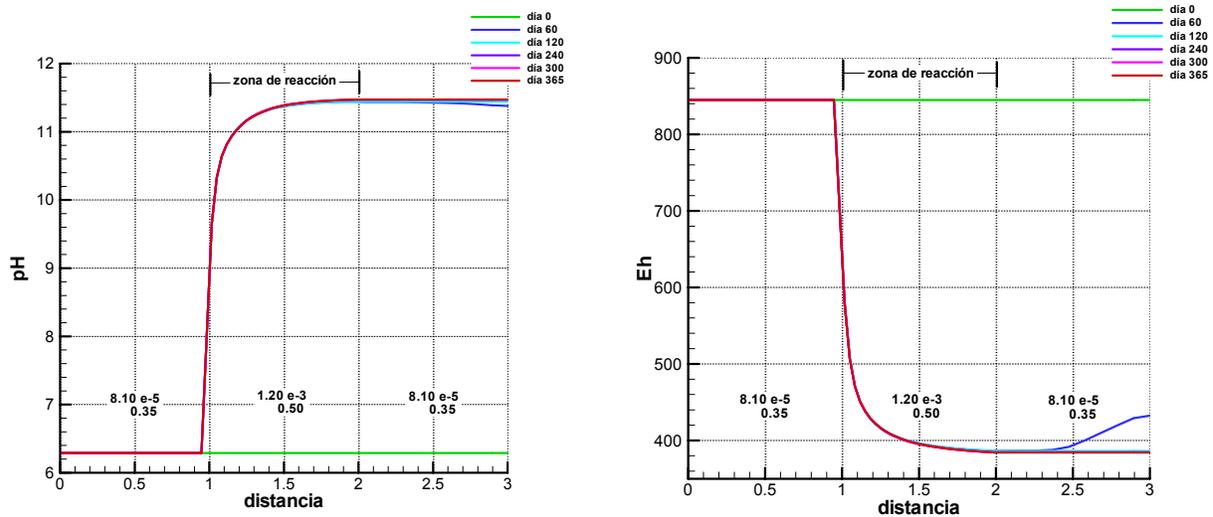


Figura 38. Comportamiento de las variables pH y Eh en un sistema con adsorción de contaminantes a oxi-hidróxidos de hierro.

Posteriormente, se estudiaron escenarios variando el tiempo de análisis y las conductividades hidráulicas del material de relleno de igual manera que en los escenarios realizados para los sistemas con precipitados de hierro con arsénico. Los resultados no se modificaron significativamente a los descritos anteriormente, sin embargo, resulta interesante presentar el sistema con las RCP especificadas en los sistemas anteriores, $8.10 \text{ e}^{-5} \text{ m/s} : 0.35$, $1.40 \text{ e}^{-5} \text{ m/s} : 0.42$ y $1.5 \text{ e}^{-6} \text{ m/s} : 0.40$.

Nuevamente se observa la formación de complejos de hidróxidos de hierro con arsénico (V) en forma de $FeOHAsO_4^{-3} (aq)$ con una concentración de $5.00 \text{ e}^{-3} \text{ mol/L}$ después de un periodo de 365 días. Si se compara con el obtenido en la primera simulación; tenemos que al reducir las conductividades en un orden de magnitud e incrementar los CVA del material de soporte hay una disminución del 50% en la formación de los complejos de arsénico con los oxi-hidróxidos de hierro. Además, la formación de óxidos de hierro se da al principio de la zona de reacción mientras que en el sistema anterior se da después en los primeros 50cm de esta zona (Figura 39).

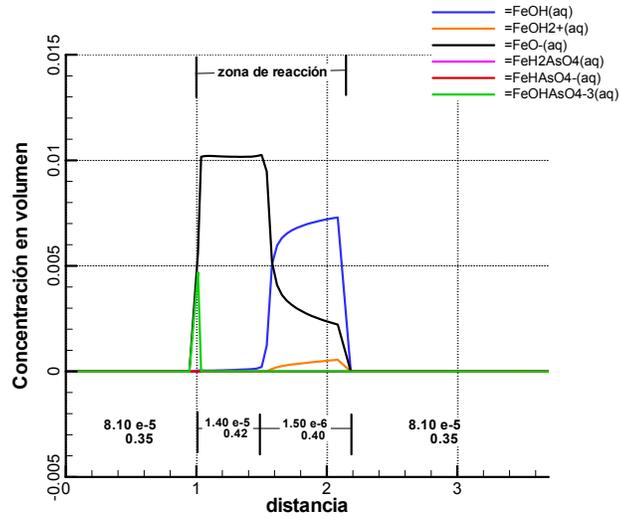


Figura 39. Complejos formados entre el ZVI con oxígeno y arsénico en una BRP.

La reducción en la concentración de arsénico (V) se da al contacto del flujo con la zona media de la BRP (Figura 40) y se presenta solo el esquema del arsénico (V) porque debido a las condiciones del sistema este será el componente predominante y que reaccionará en el volumen de control.

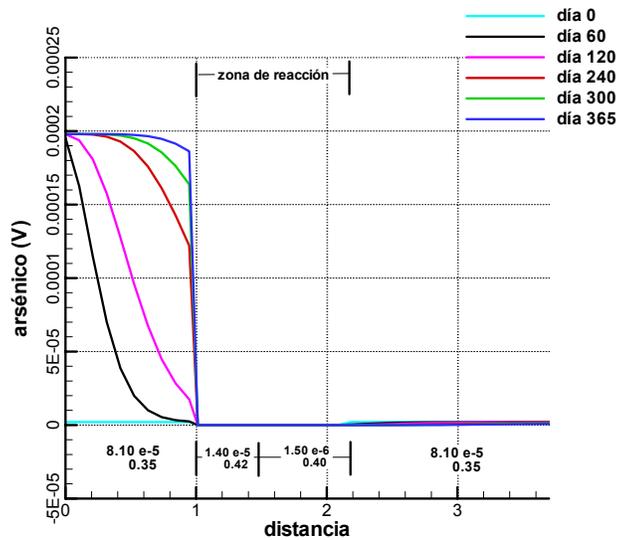


Figura 40. Concentración de arsénico (V) a través de una BRP en un periodo de 365 días.

Sin embargo, hay que resaltar que el flujo contiene otros contaminantes (As(III), Pb y SO_4^{4-}) que también es necesario estabilizar, para el caso del arsénico (III) como se señaló anteriormente (cf. Antecedentes, Tabla 2) varios autores establecen que en los sistemas

con ZVI el arsénico (III) se oxidará a arsénico (V). Dado que se observó experimentalmente una disminución del primero en los sistemas estudiados hay que poner especial énfasis en las condiciones de óxido-reducción del sistema ya que cambios en estas condiciones pueden re-movilizar el arsénico.

De igual forma se ha propuesto que los cationes inorgánicos (plomo) se traten con ZVI mediante la reducción y co-precipitación con precipitados secundarios de hierro. Pero para que esto se lleve a cabo se requieren condiciones fuertemente reducidas.

Por último están los sulfatos, en donde también se ha propuesto la reducción química de estos con las condiciones que se tienen en la zona de reacción sin embargo las condiciones de redox que se alcanzan en un sistema que solamente conste de hierro metálico, no son suficientemente reducidas para que esta reacción se lleve a cabo (Briones 2007. Comunicación personal)

4.2.2 Reacciones teniendo materia orgánica como medio reactivo

El último escenario de los 4 establecidos, fue con materia orgánica como material reactivo, debido a que como se describió en los antecedentes, las BRP con BSR, las cuales mediante su actividad biológica sulfato reductora permiten la remediación de sitios contaminados con sulfatos y EPT por medio de la precipitación biogénica de sulfuros metálicos.

Las características de este sistema con respecto a la conductividad hidráulica y la porosidad se mantuvieron como las RCP definidas por los escenarios base de las simulaciones numéricas de los balances hidráulicos e iguales a una RCP de 8.10×10^{-5} m/s : 0.35 en las zonas anterior y posterior y una RCP de 1.20×10^{-3} : 0.5 en la zona central de reacción, el pH inicial se estableció en 6.29 y se analizó el comportamiento simulando un periodo de 365 días. Asimismo, se incrementaron las concentraciones de los contaminantes en 2 ordenes de magnitud para el arsénico (III) y el plomo quedando en: 1.52×10^{-4} mol/L y 9.84×10^{-4} mol/L respectivamente. Esto último con el objetivo de observar las diferencias en los resultados de manera más evidente con respecto a la concentración de los contaminantes.

Al finalizar la simulación se observó, tal como se esperaba, la reducción de sulfatos cuando el flujo entra en contacto con la sección conteniendo la materia orgánica, la reducción de arsénico (III) y precipitación del sulfuro correspondiente (que en este caso fue en forma de oropimente) (Figura 41). Sin embargo, no fue posible observar reducción en la concentración de plomo y arsénico (V) (Figura 42).

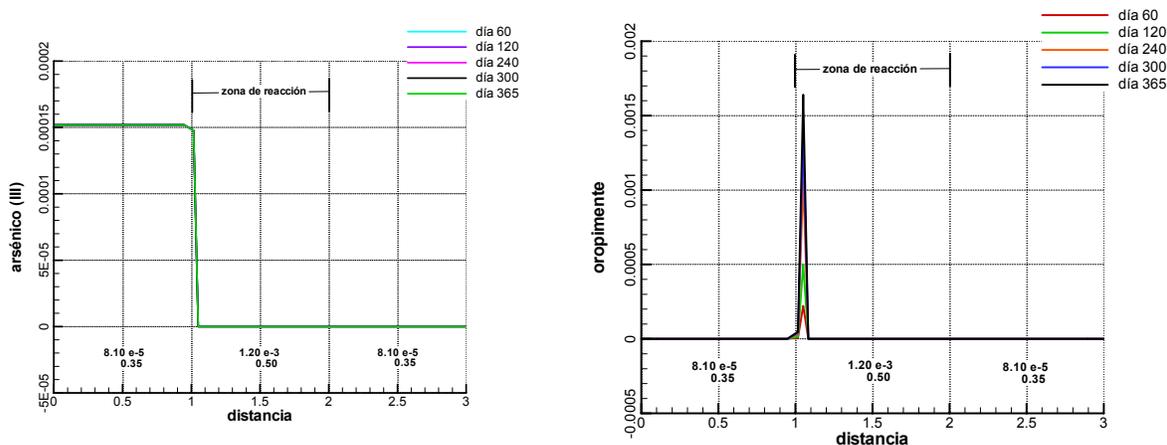


Figura 41. Precipitación de sulfuro de arsénico (oropimente) en el sistema con materia orgánica.

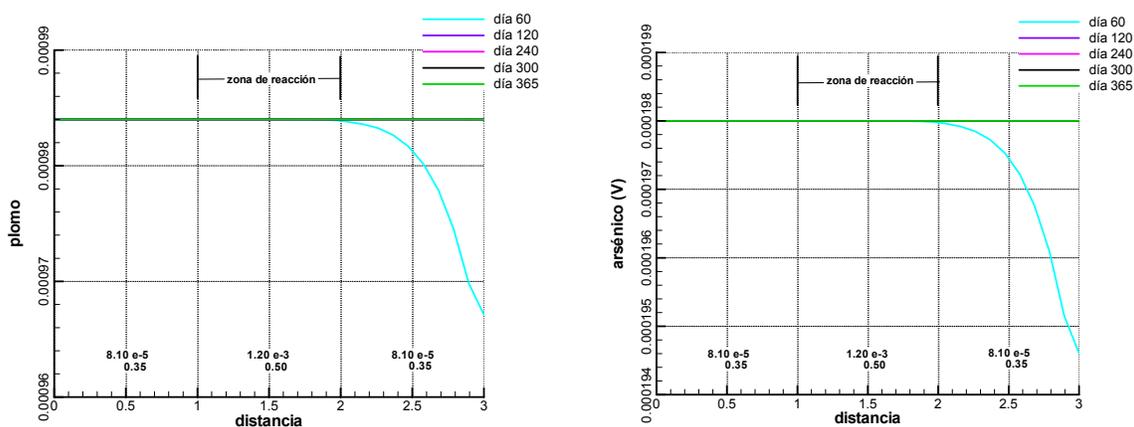


Figura 42. Comportamiento de los contaminantes arsénico (V) y plomo en el sistema con materia orgánica en la zona de reacción.

Por otro lado, al graficar los cambios en el potencial redox se reporta un valor de 690mV (Figura 43), mismo que varía considerablemente con los valores obtenidos experimentalmente (-400mV), y es así como se explica que en el escenario simulado no

haya estabilización del plomo y arsénico (V) ya que bajo estas condiciones estos contaminantes no se reducen.

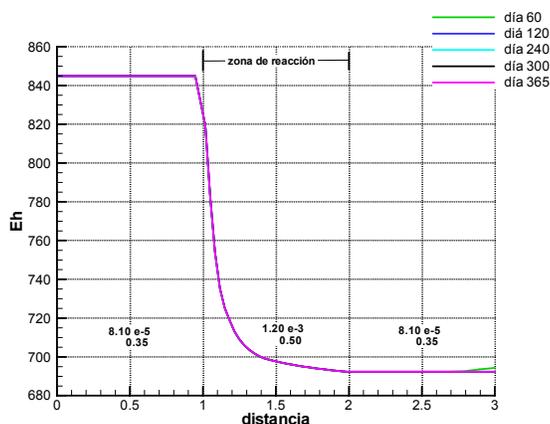


Figura 43. Potencial redox obtenido en el sistema con actividad sulfato reductora.

Cabe resaltar que la presencia de BSR en el medio se presenta en sistemas con potenciales redox de -200mV y de la misma forma, la precipitación de sulfuro de arsénico es en medios con condiciones totalmente reducidas, factores que no concuerdan con los resultados obtenidos en este escenario. Por esto, se concluye que la variable del potencial redox no considera los cambios de este debido a las reacciones metabólicas de la actividad biológica de las BSR.

Igual que en los escenarios estudiados anteriormente, en este sistema también se modificaron variables de tal forma que pueda describirse el comportamiento de una BRP. A continuación se describen estas modificaciones para las cuales, debido a la interacción de las variables en los cambios observados, fue necesario primero evaluar los cambios con respecto a dos de ellas.

4.2.2.1 Modificaciones en los porcentajes de materia orgánica en la zona de reacción

Uno de los objetivos establecidos originalmente contempla el analizar el tiempo de vida de la BRP en función del sustrato orgánico total suministrado con respecto a la concentración de contaminantes presentes en el flujo de agua.

Las condiciones que se variaron en estos escenarios fueron: la concentración del sustrato orgánico en la zona de reacción de: 0.01 a 0.5 % vol/vol y la concentración de sulfatos a $3.21 \text{ e}^{-2} \text{ mol/L}$. Al contrastarlos se observó que el consumo de los sistemas con 0.5% tienen un tiempo de vida de hasta 35 años en función del consumo de materia orgánica porque la precipitación de sulfuros se da hasta 3 años después (Figura 44). Mientras que los sistemas de 0.01 presentan una reducción de sulfatos hasta 2 años después de instalada la BRP pero sin una reducción significativa en la concentración de los contaminantes. (Tabla 12)

Tabla 12. Concentraciones en volumen de la materia orgánica y el tiempo de vida que tienen las BRP

concentración (vol)	tiempo de vida (años)
0,1	10
0,2	15
0,3	25
0,4	30
0,5	40
0,01	2
0,02	2
0,03	2
0,04	2
0,05	3
0,06	3
0,07	3
0,08	3
0,09	4
0,1	5

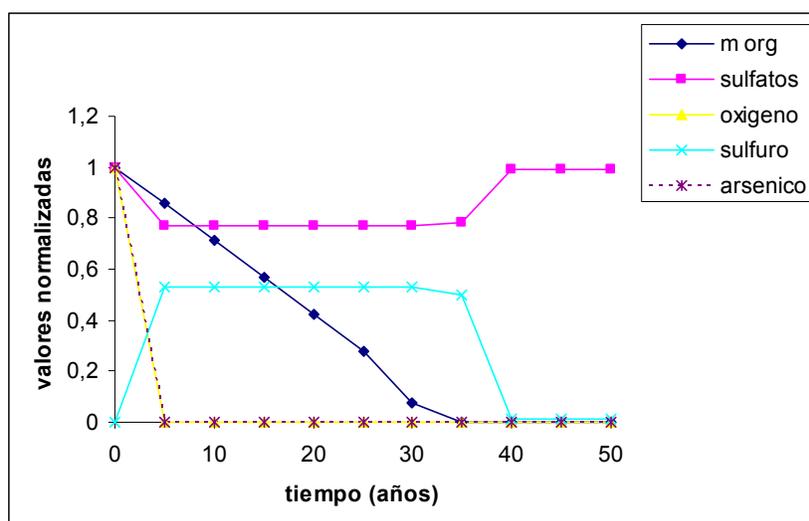


Figura 44. Consumo de los contaminantes y materia orgánica en una BRP a lo largo del tiempo.

4.2.2.2 Cambios en las concentraciones y características hidráulicas de los contaminantes y materiales de soporte del sistema

A continuación se evaluaron las concentraciones de los contaminantes y sus reacciones con el sulfuro biogénico. Para lograr esto se disminuyó la concentración de sulfatos a $5e^{-5}$ mol/L y se observó el comportamiento de concentraciones de plomo y arsénico de $1e^{-5}$ mol/L y $5e^{-5}$ mol/L respectivamente. Se observa que con respecto al perfil de concentraciones de plomo soluble antes de entrar a la barrera el plomo se encuentra asociado a sulfato soluble, probablemente en forma coloidal de anglesita. Esta fase al ingresar a la zona biológica, en donde se lleva a cabo la reducción de sulfatos genera la fase más estable de galena. Con respecto a la distribución de arsénico en la trayectoria de flujo, se observa que en la bio-BRP se estabiliza el 42% de arsénico (III) en una relación estequiométrica correspondiente al oropimente. El resto del arsénico permanece en solución, al encontrarse en sulfato como un reactivo limitante en este escenario.

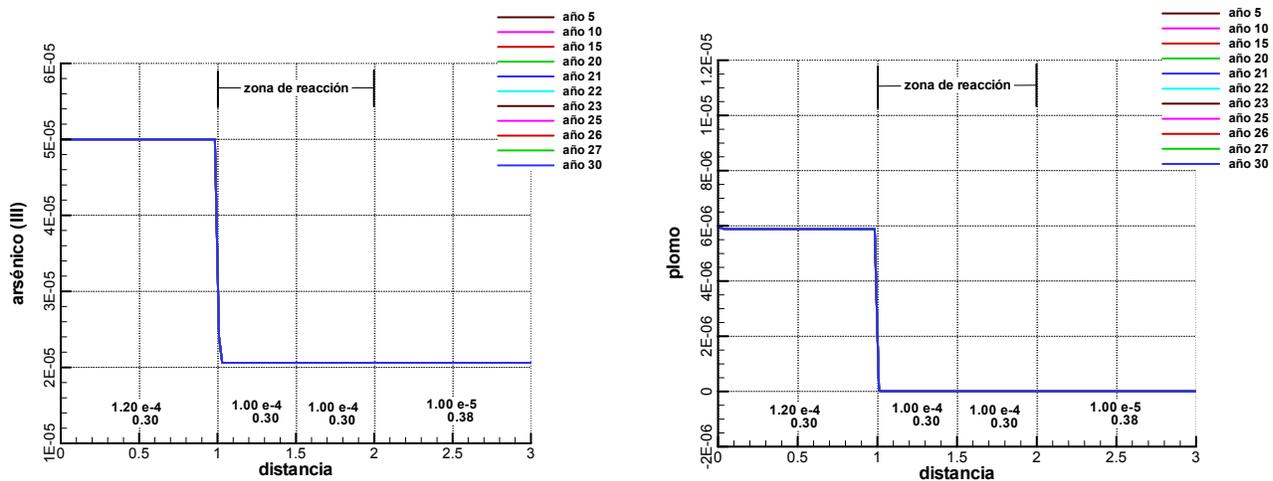


Figura 45. Comportamiento de arsénico y plomo en un sistema con materia orgánica con una concentración de sulfatos de $5 e^{-5}$ mol/L.

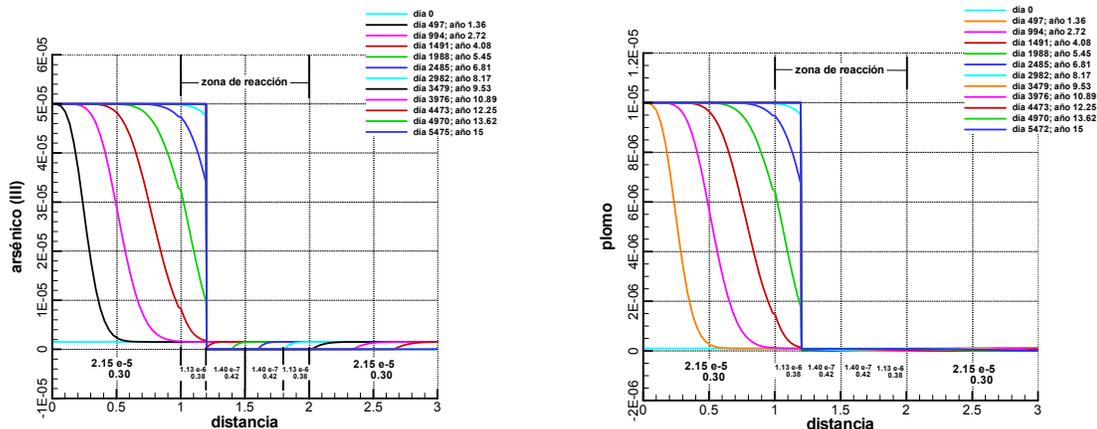


Figura 46. Comportamiento de contaminantes después de incrementar la concentración de sulfatos en el sistema.

Una vez analizados y comprendidos los sistemas anteriores, se modificaron las conductividades hidráulicas con las establecidas en el VADOSE/W. De manera similar a los escenarios ya descritos, se observó una disminución significativa en la velocidad de flujo (Figura 47), por lo tanto se modificó de tal forma que se permitiera el flujo a lo largo de la zona media. Quedando una RCP como sigue: $1.20 \times 10^{-4} \text{ m/s} : 0.30$ en la zona anterior a la bio-BRP, $1.00 \times 10^{-4} \text{ m/s} : 0.30$ en la zona de reacción y $1.30 \times 10^{-5} \text{ m/s} : 0.38$ en la zona posterior a la bio-BRP, pH: 6 y concentración de sustrato: 0.1 % vol/vol.

Este último, se efectuó con el fin de observar la diferencia en el consumo del sustrato con respecto a las características de las condiciones hidráulicas al contrastarlo con los resultados obtenidos para el tiempo de vida de la BRP.

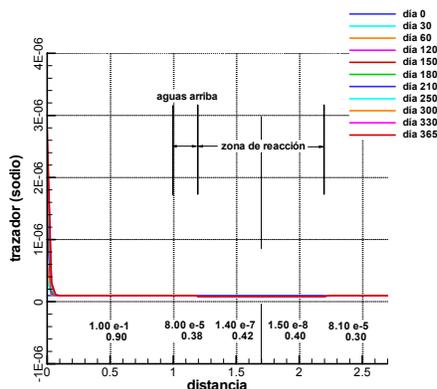


Figura 47. Sustitución de las conductividades hidráulicas, obtenidas en el VADOSE, en el MIN3P.

Esta configuración permite observar que, para la concentración de sustrato presente (0.1) y las características hidráulicas especificadas anteriormente, el tiempo de vida de la BRP es de 30 años (Figura 48), mientras que en los sistemas analizados anteriormente con la misma concentración tenemos un tiempo de vida de 10 años, por lo tanto; el incrementar las condiciones hidráulicas en uno y dos ordenes de magnitud, incrementa el tiempo de vida de la bio-BRP 2 veces.

Con respecto a las variaciones en las concentraciones de sulfatos (Figura 48), se observa un decremento en su reducción proporcional al decremento en volumen del contenido volumétrico de la materia orgánica. Observando que los contaminantes continúan precipitando debido a la presencia de sulfuros en el sistema (Figura 49). Esto se explica por las variaciones en las concentraciones de los contaminantes problema dentro de la simulación numérica, en las que se observa una diferencia de 3 órdenes de magnitud entre las concentraciones de los EPT y los sulfatos.

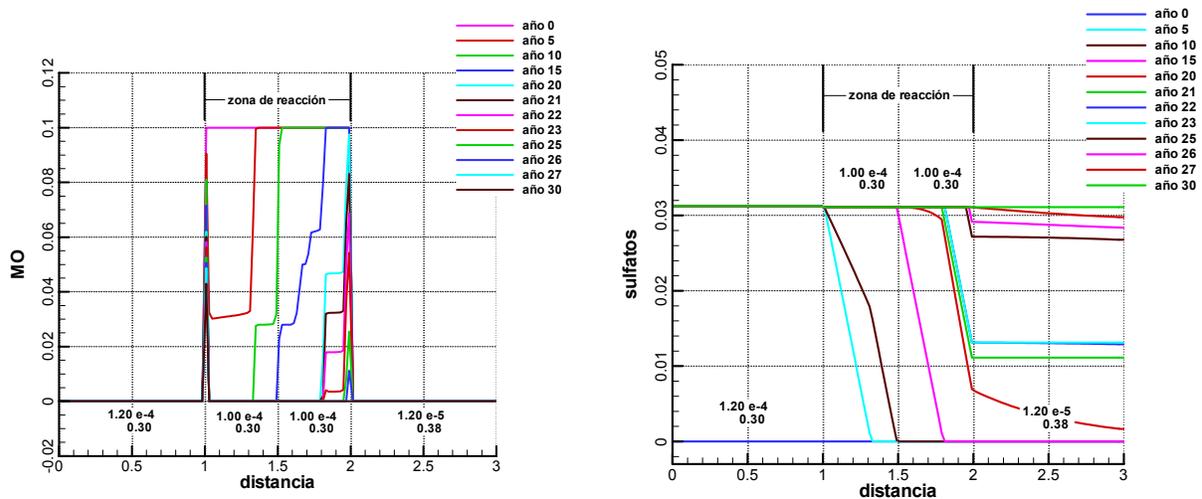


Figura 48. Consumo de la materia orgánica y reducción de sulfatos en un tiempo de 30 años y una concentración de sustrato orgánico de 0.1% v/v.

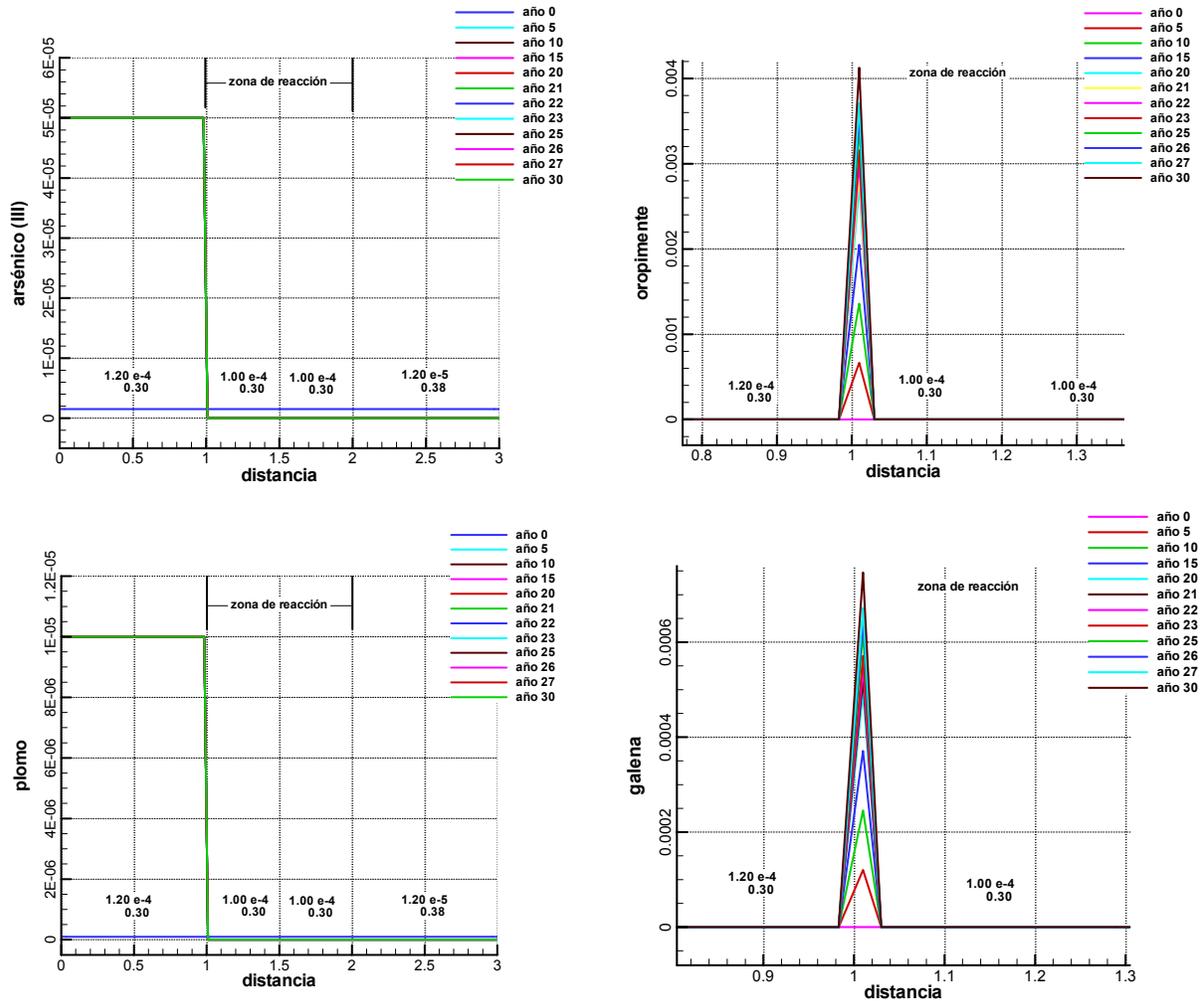


Figura 49. Reacciones de los contaminantes en presencia de materia orgánica como material reactivo en una BRP.

De acuerdo a los resultados obtenidos a partir de estos sistemas se establece que la BRP más conveniente a utilizar es una que contenga actividad biológica en la zona de reacción, esto es debido a las características del flujo de contaminantes, y a que su estabilización mediante sulfuros es efectiva, asociada a sus bajas constantes de solubilidad (cf. Antecedentes, Tabla 3).

4.2.2.3 Ajuste de las características hidráulicas de los materiales de soporte

Como se comentó en párrafos anteriores; al utilizar las conductividades establecidas en el VADOSE/W en las simulaciones realizadas en el MIN3P, se observó que el comportamiento del flujo en la BRP sufre un retraso para alcanzar la zona central de

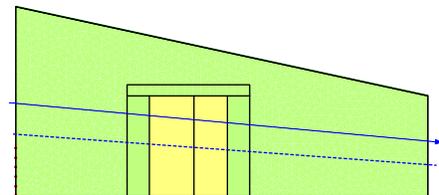
reacción (Figura 50), por lo tanto fue necesario regresar el algoritmo de solución a la herramienta de VADOSE/W.

Una vez estudiado el caso en el MIN3P con la modificación en las conductividades hidráulicas hubo la necesidad de caracterizar éstas hidráulicamente, evaluar su comportamiento, por esto se cargaron los datos obtenidos en el VADOSE/W.

En el VADOSE/W se utilizó la configuración patrón establecida en un principio y una vez definidos, al menos, un par de datos de conductividades hidráulicas, éstas se colocaron de tal manera que los datos de la zona de reacción en el MIN3P coinciden con la zona de reacción establecida en el VADOSE/W; y los otros datos se utilizaron en lo que resta del sistema, la configuración anterior puede ser visualizado en la Tabla 13 que describe las características alimentadas a la simulación numérica de este nuevo esquema.

Tabla 13. Conductividades hidráulicas simuladas en el VADOSE/W.

Material	CVA (m ³ /m ³)	K (m/s)	Tamaño de grano (mm)
US	0.35	1.00 e-4	0.1-n.a.
UFS 1	0.3	2.15 e-5	0.074-2.0



La solución de esta configuración mostró que hay un cambio en las presiones del sistema que induce un cambio en la dirección de flujo, y que en consecuencia eliminan la zona saturada en la BRP (Figura 50).

Por lo tanto, fue necesario re-establecer las características de los materiales de soporte a utilizar en la BRP partiendo de las conductividades obtenidas inicialmente. Recordemos que la diferencia en los ordenes de magnitud de las conductividades establecidas en el sistema base en MIN3P con las utilizadas posteriormente para observar los cambios en el consumo de sustrato (vease al inicio de esta sección) es de 2. Debido a que esta modificación resultó acertada, el primer paso es eliminar el material con la conductividad hidráulica más pequeña de la zona de reacción (WG 2) de tal forma que la nueva configuración queda como se presenta en la Tabla 14.

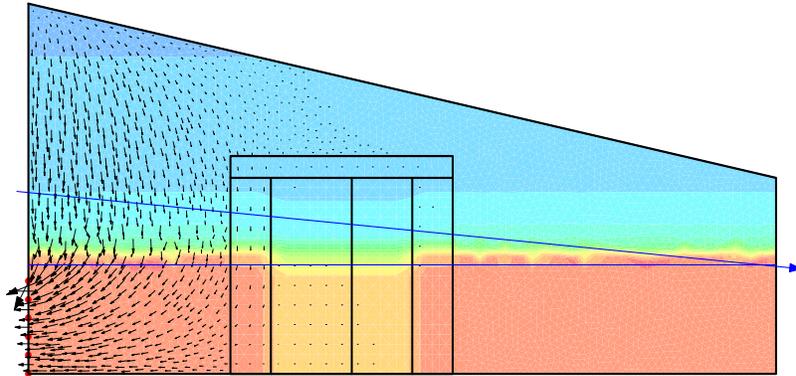
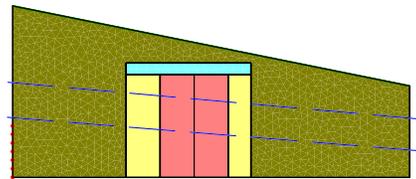


Figura 50. Contenido volumétrico de agua y dirección de flujo en el sistema con las características de la Tabla 13. El espesor de la BRP se especifica en el eje de las ordenadas y la altura del sistema y BRP en las abscisas, la línea azul denota el nivel freático, el vector en el mismo color la dirección de flujo y que los vectores de velocidad de flujo se observan en las flechas en color negro.

Tabla 14. Características de los materiales de soporte a utilizar en la zona de reacción.

Material	CVA (m ³ /m ³)	K (m/s)	Tamaño de grano (mm)
UFS 1	0.3	2.15 e-5	0.18 – 0.4
WG 1	0.35	1.00 e-7	0.005 – 16.1
UFS 2	0.38	1.13 e-6	0.07 – 0.4
SSC	0.42	1.40 e-7	0.002 – 0.026



Como resultado se observa que se logra la zona saturada en la bio-BRP ahora con una mayor área con mayor retención que la configuración establecida originalmente (Figura 51).

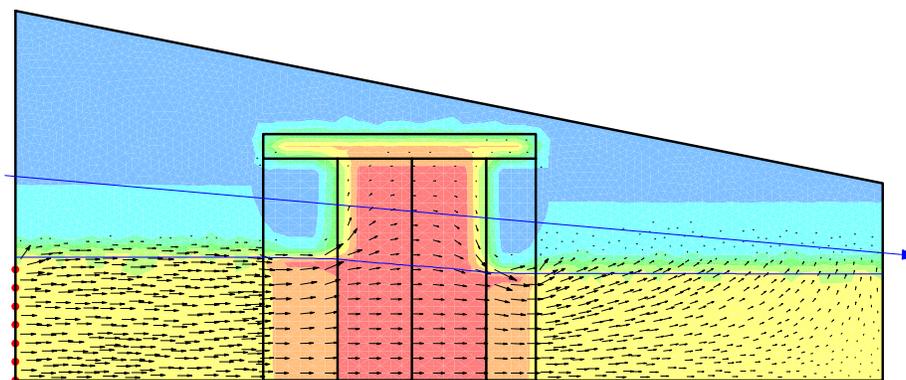


Figura 51. CVA obtenido en la zona de reacción de la BRP. El espesor de la BRP se especifica en el eje de las ordenadas y la altura del sistema y BRP en las abscisas, la línea azul denota el nivel freático, el vector en el mismo color la dirección de flujo y que los vectores de velocidad de flujo se observan en las flechas en color negro.

Una vez satisfechas las condiciones de saturación en la zona central de reacción, se llevaron estas nuevas conductividades al MIN3P en un sistema con materia orgánica en una proporción en volumen de 0.1% y concentraciones molares de sulfatos de 5×10^{-3} y 1×10^{-5} para arsénito y plomo en un periodo de 15 años.

Obteniendo un consumo de la materia orgánica progresivo (Figura 52) y estabilización de los contaminantes mediante la precipitación de los sulfuros respectivos (Figura 54 y Figura 55).

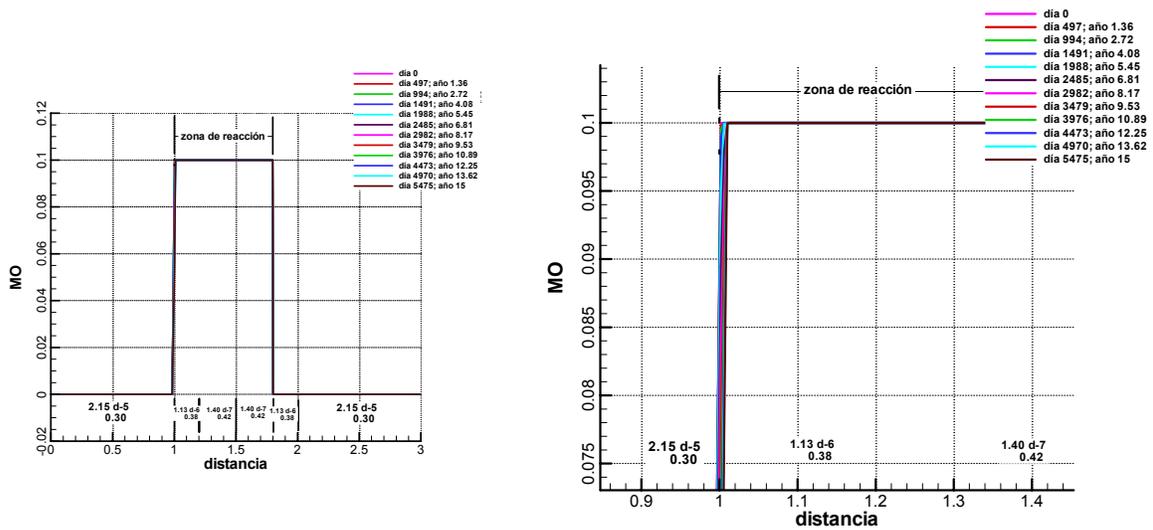


Figura 52. Consumo de la materia orgánica a través del tiempo con las nuevas conductividades hidráulicas.

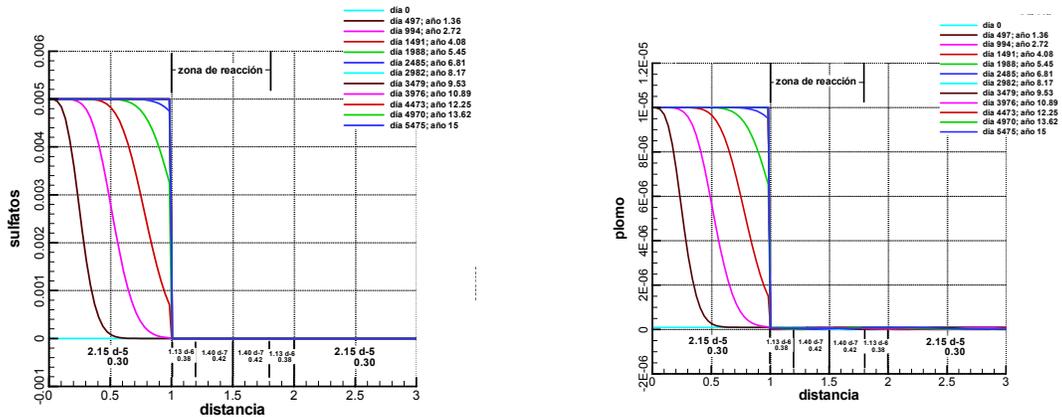


Figura 53. Disminución de la concentración de los contaminantes.

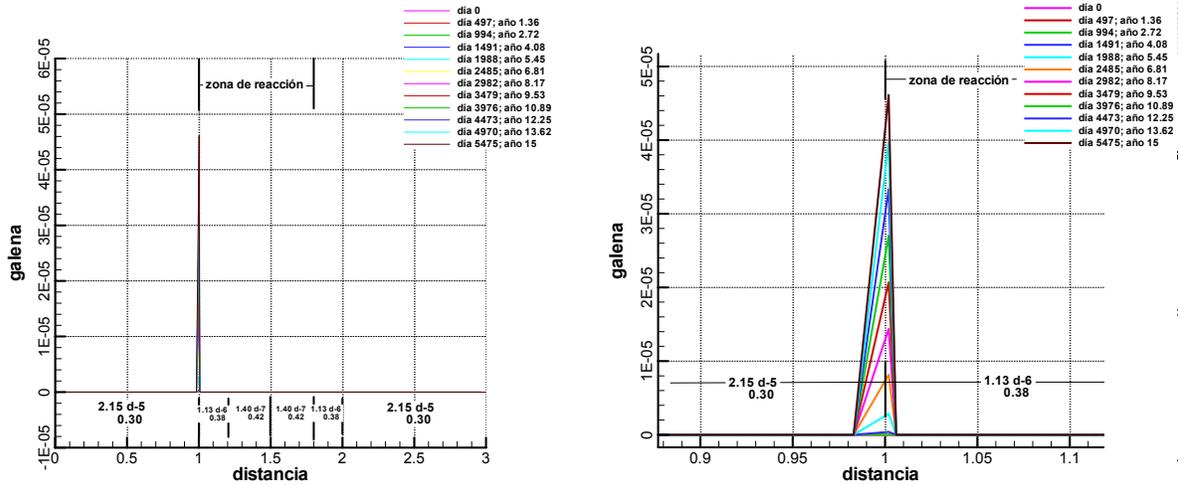


Figura 54. Precipitación de galena.

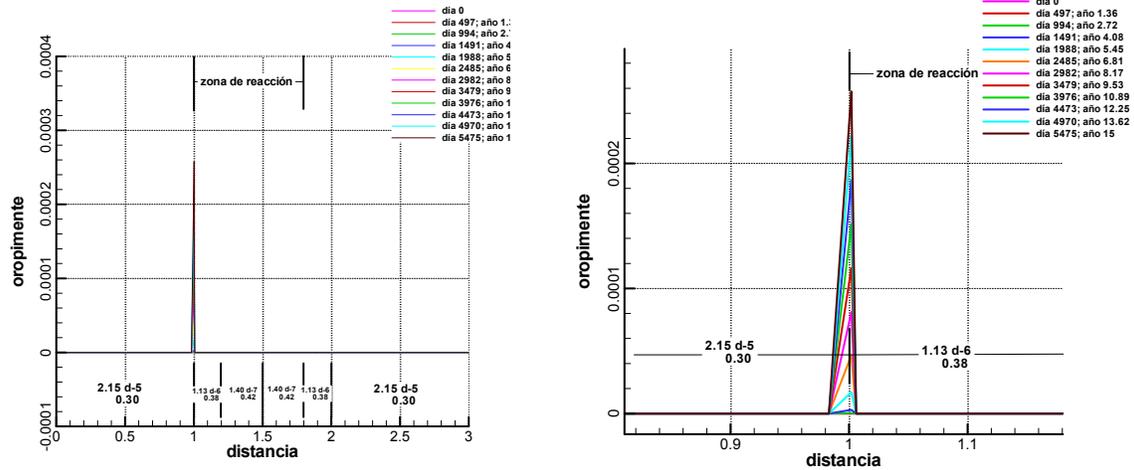


Figura 55. Precipitación de oropimente.

Sin embargo, debido a que la concentración de sulfatos se encuentra 2 ordenes de magnitud por encima de las concentraciones de plomo y arsénico hay una sobreproducción de sulfuro. Esto en si representa un problema para el sistema por los cambios en las condiciones de óxido reducción y pH, ya que podría movilizar EPT adsorbidos a la fase sólida del sustrato o disolver fracciones de los precipitados y contaminar el flujo nuevamente (Figura 56), o bien por la simple razón de tener una fuente importante de producción de sulfuro.

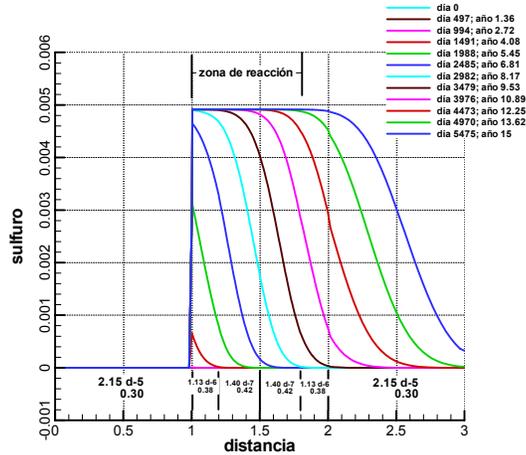


Figura 56. Generación de sulfuro.

Para resolver este problema se propone establecer un sistema de amortiguamiento de sulfuro con hidróxidos ferrosos, los cuales reaccionan con el sulfuro excedente y disminuye el impacto en el efluente por precipitación del sulfuro correspondiente. Para realizar esto, se propone entonces, el uso de una bi-capa en donde después que el flujo atraviesa la zona con el sustrato orgánico, este cruce una segunda sección con hidróxidos de hierro.

Para observar la efectividad de la segunda capa y la velocidad de consumo de hidróxidos se llevo a cabo la simulación numérica y el balance de azufre permitió definir el porcentaje en volumen de la carga de hidróxidos de hierro que deben de alimentar en la BRP, fijando de esta manera sus dimensiones en función del tiempo de vida que se pretenda opere la medida de control.

4.2.2.4 Comportamiento de la bi-capa materia orgánica-hidróxido ferroso

De manera inicial se establecen las mismas concentraciones en volumen para ambas capas (0.1%) con un espesor entre ambas de 0.5m para la que contiene materia orgánica y 0.3m para la que contiene los hidróxidos ferrosos, lo anterior fue definido considerando que en las simulaciones con materia orgánica se establecen los tiempos de vida con otras RCP (1.20×10^{-4} m/s : 0.30 en la zona anterior a la BRP, 1.00×10^{-4} m/s : 0.30 en la zona de reacción y 1.30×10^{-5} m/s : 0.38 en la zona posterior a la Biobarrera) y el tiempo se incrementa en función de las variaciones en estas condiciones.

Una vez resuelto el sistema se observa que el consumo de los hidróxidos es más rápido que el consumo de la materia orgánica (Figura 57), ya que son los consorcios microbianos otro factor a considerar en la velocidad de consumo del sustrato orgánico.

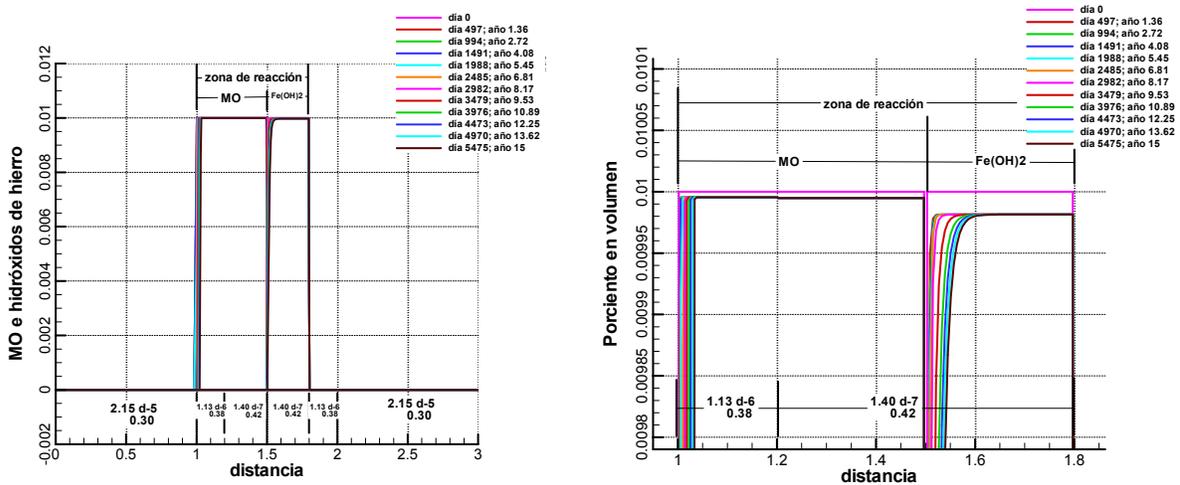


Figura 57. Esquema de una BRP con bi-capa.

En cuanto al sulfuro generado, de acuerdo a la simulación numérica, se consigue el objetivo de eliminar este componente del flujo al precipitar como sulfuro de hierro al contacto del flujo con la zona de reacción.

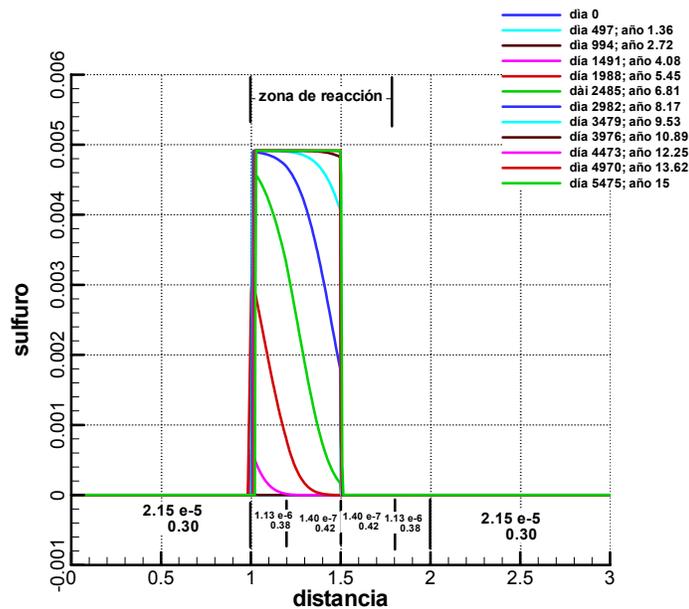


Figura 58. Comportamiento de ion sulfuro en presencia de la capa de hidróxidos ferrosos

Una vez cumplido el objetivo de estabilizar el sulfuro generado, es necesario re-establecer las dimensiones geométricas de la BRP. Como se observa en la Figura 58 el tiempo de simulación fue de 15 años por lo tanto a continuación se simula un sistema con 0.01 de materia orgánica e hidróxidos de hierro con un espesor de 0.2m para la zona con sustrato orgánico y 0.3m para la correspondiente a los hidróxidos durante un mismo número de años para observar diferencias en los cambios.

Después de terminar con el análisis de este sistema se distingue con mayor claridad el consumo de los materiales de la zona de reacción, siendo mayor el de los hidróxidos ferrosos, ahora el consumo de la materia orgánica es de manera uniforme a lo largo de la biobarrera debido a las características hidráulicas del sistema (Figura 59).

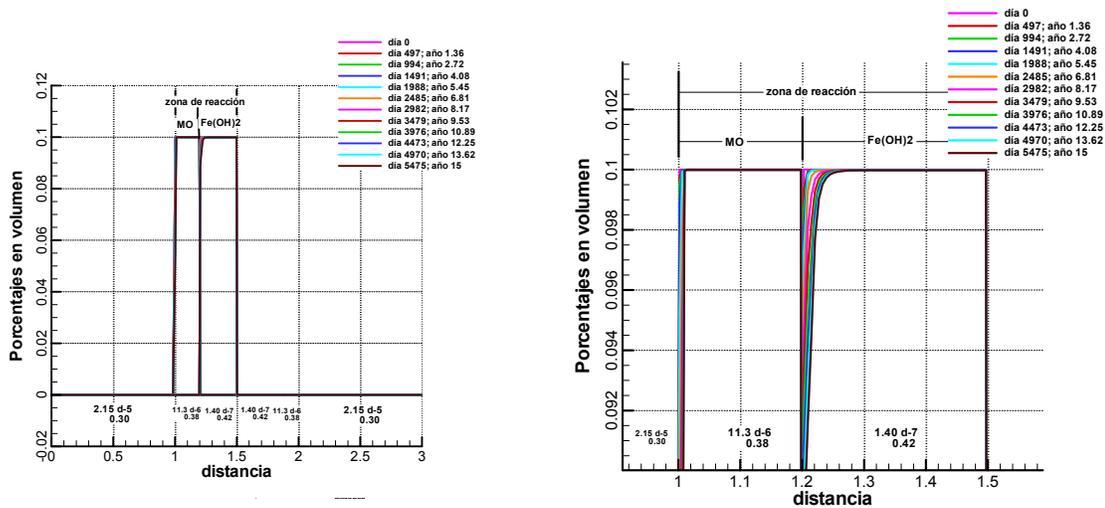


Figura 59. Consumo de las capas presentes en la zona de reacción.

Para completar la información establecida en el MIN3P es necesario evaluar el sistema en el VADOSE/W para asegurarse de que se tiene una zona saturada y que no hay cambios en la dirección de flujo.

De tal forma que se diseña otra configuración geométrica como se muestra en la Figura 60 en donde también se puede observar que no hay mayor complicación en la dirección de flujo y la retención de agua en la zona media.

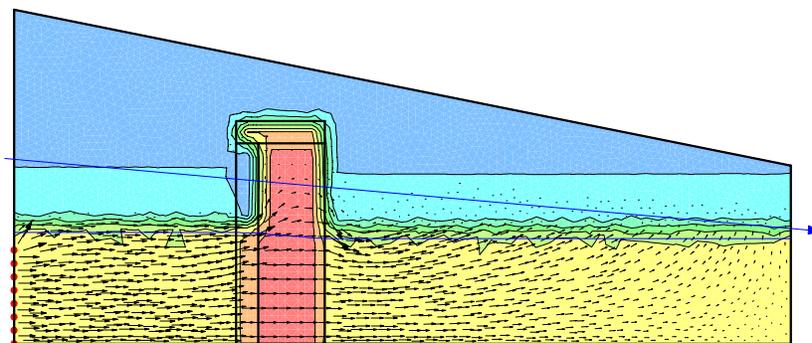


Figura 60. Esquema que muestra la dirección de flujo y CVA para una bio-BRP con menor espesor. El espesor de la BRP se especifica en el eje de las ordenadas y la altura del sistema y BRP en las abscisas, la línea azul denota el nivel freático, el vector en el mismo color la dirección de flujo y que los vectores de velocidad de flujo se observan en las flechas en color negro.

Como se señaló al comienzo de este capítulo, además de los aspectos arriba discutidos, es necesario pensar en el costo de la colocación de una bio-BRP por lo tanto; se propone un último escenario en el que se coloquen las capas como mezcla con el fin de disminuir los gastos de aplicación de un sistema como el descrito en esta tesis.

4.2.2.5 Mezcla de materia orgánica e hidróxido ferroso

El diseño de esta configuración utiliza el espesor definido para la zona de reacción con sustrato orgánico de 0.2m, sin embargo el porcentaje en volumen se estableció en 0.01% para cada material reactivo con un tiempo de simulación de 10 años.

De este sistema se obtienen resultados satisfactorios relacionados a cambios significativos en la conductividad hidráulica de los materiales, asociados a la precipitación de los sulfuros existentes (Figura 61). Sin embargo, si se puede notar la pendiente hacia la base del sistema debido a su acumulación (Figura 62). Esto es importante revisarlo en periodos de tiempo más largos para confirmar que no se ven afectadas las conductividades, que conlleven a una obstrucción y posible taponamiento.

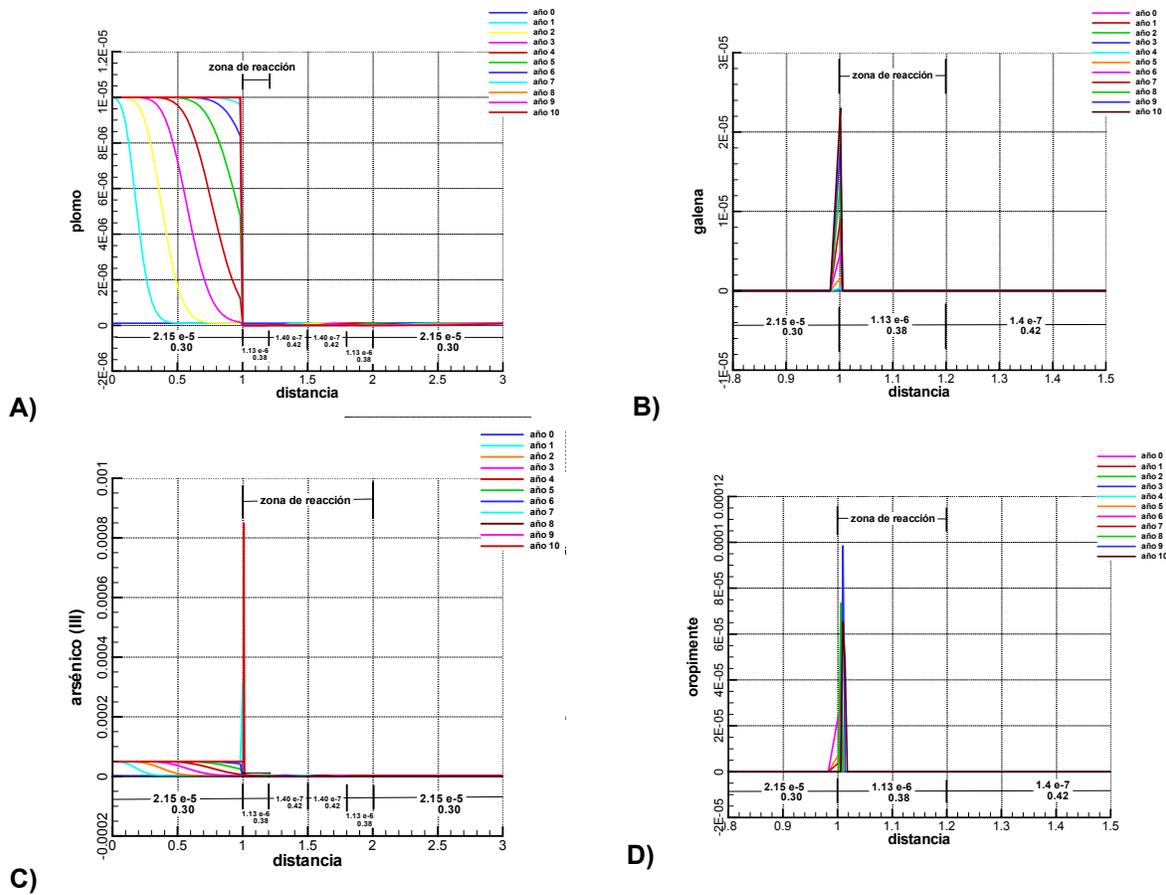


Figura 61. Concentraciones de los contaminantes y los sulfuros formados en un sistema con mezcla.

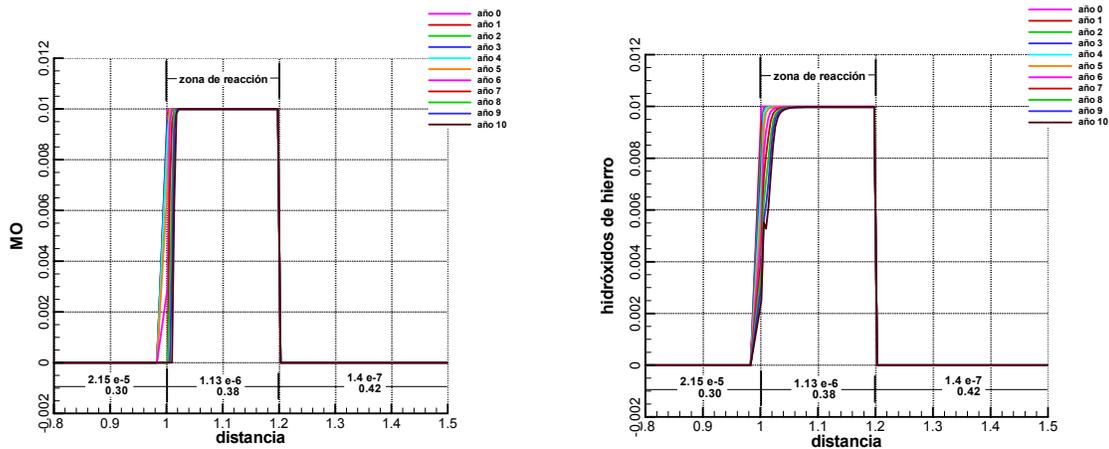


Figura 62. Sistema con mezcla de a) materia orgánica e b) hidróxidos ferrosos.

Con respecto a los EPT, estos siguen reaccionando con el sulfuro biogénico a lo largo de 10 años (Figura 61Figura 63). Es importante remarcar la variante que existe para la estabilización de arsénico en este tipo de BRP, ya que a partir del séptimo año hay un

incremento considerable en la concentración de éste, probablemente debido al consumo total de materia orgánica a la entrada de la bio-BRP, (Figura 61C y D). Sin embargo, este incremento se ve inmediatamente amortiguado por la precipitación con el sulfuro biogénico excedente y la consecuente disminución de la concentración en solución a través de la trayectoria del flujo en la zona de reacción.

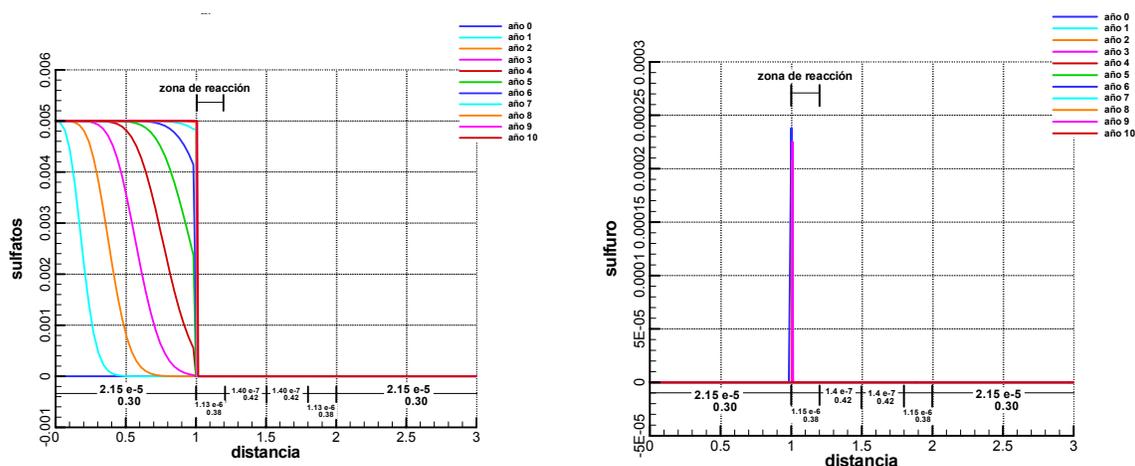


Figura 63. Concentraciones de sulfatos y de sulfuro presentes en la zona de reacción en un sistema con mezcla.

La combinación de los resultados de los diferentes escenarios que fueron simulados, permitió establecer, tanto en el MIN3P como en el VADOSE/W, la mejor configuración de los materiales y las características de los mismos. Reduciendo el espesor de la bio-BRP definido inicialmente en un metro a solamente 0.5m de espesor en un sistema bimodal de materia orgánica-hidróxidos ferrosos con 0.2 y 0.3 m respectivamente. Y para el caso de una mezcla de estos materiales a solamente 0.2 m. Es importante señalar que las concentraciones en volumen de materia orgánica e hidróxidos ferrosos se establecieron en 0.01% para los mismos materiales de soporte.

Debido a las cargas de los contaminantes en el flujo hidráulico que fueron simulados en este trabajo de tesis, conllevaron a una producción en exceso de sulfuro biogénico, que fue la razón de la incorporación de hidróxidos ferrosos en la zona de reacción, como una medida de control del sulfuro en exceso. Es importante señalar que, si bien en la práctica las probabilidades de incorporación de hidróxidos ferrosos en el sistema, no es factible dado que éste es fácilmente soluble, la propuesta se presenta como una solución parcial

por el inconveniente que presenta el MIN3P para considerar la disminución del Eh y en consecuencia la descripción de la disolución de las fases de hidróxidos férricos. Este inconveniente también está relacionado con el hecho de no observar en la simulación la remoción de las concentraciones de arsénico expresadas como arsénico pentavalente.

Por lo tanto, se puede concluir que la mejor estrategia para la estabilización de un flujo contaminado con sulfatos, plomo y arsénico; en una proporción molar 1000:1:1 respectivamente; sugiere un sistema de control combinado que contenga un sustrato orgánico como donador de electrones para las BSR y una fase mineral que permita la retención del sulfuro biogénico mediante la formación de sulfuro de hierro.

5. Conclusiones

Basándose en los resultados discutidos en el capítulo anterior se puede concluir lo siguiente:

Los mejores materiales de soporte a utilizar en una bio-BRP son las arenas y arcillas debido a las características hidráulicas que estos presentan y se debe establecer un gradiente en sus conductividades hidráulicas de tal forma que los materiales con menor conductividad se coloquen en la zona central del sistema e incrementar las conductividades gradualmente para no ocasionar taponamiento.

Es necesario antes de colocar un sistema con BRP conocer las características del terreno tanto geológicas como hidráulicas, además de evaluar cuales son las posibles complicaciones que se pueden tener en su operación debido a cambios en la cantidad de agua del acuífero, velocidad y dirección de flujo, ya que minimizarlas puede resultar en obstrucción y desbordamiento de flujo complicando aún más la contaminación del sitio.

Entre los eventos extraordinarios a considerar se incluyeron la sequía, e inundación; siendo este último el que generará mayores inconvenientes en el control y funcionamiento de la BRP atribuido esencialmente al desbordamiento del flujo.

Para los contaminantes inorgánicos presentes en el flujo problema con el que se trabaja en este proyecto (sulfatos, arsénico y plomo) resulta más conveniente utilizar un sistema que contenga materia orgánica en la zona de reacción, ya que como se revisó y se constató mediante la simulación numérica con el MIN3P (cf. sección 4.2.2), en este sistema hay precipitación de especies estables de sulfuros metálicos; mientras que en los sistemas con hierro los procesos que tienen lugar son principalmente de adsorción sobre las fases de oxi-hidróxidos de hierro que se forman como fases secundarias de la alteración del ZVI.

El control de las variables Eh y pH es esencial en el adecuado funcionamiento de estos sistemas ya que cualquier variación en alguno de estos parámetros puede resultar en disolución de las fases estables generadas, la desorción de los contaminantes de la superficie en las que se encuentran adheridos o bien en la inactivación de los consorcios

microbianos. Es por esto que al implementarse en campo se debe tener un estricto seguimiento de los cambios de estos parámetros.

Las conductividades hidráulicas establecidas en el material de soporte influirán en el tiempo de vida de la BRP, esto porque modifican la velocidad del flujo y el tiempo de contacto del mismo con la zona de reacción. Siendo que, al disminuir la conductividad hidráulica, se incrementa el tiempo de funcionamiento de una biobarrera.

Las características hidráulicas para el correcto desarrollo de una bio-BRP son las que se muestran a continuación.

Material	CVA (m ³ /m ³)	K (m/s)	Tamaño de grano (mm)
UFS 1	0.3	2.15 e-5	0.18 – 0.4
WG 1	0.35	1.00 e-7	0.005 – 16.1
UFS 2	0.38	1.13 e-6	0.07 – 0.4
SSC	0.42	1.40 e-7	0.002 – 0.026

Tabla 15. Características hidráulicas óptimas para el correcto funcionamiento de una bio-BRP

Debido a las proporciones en las concentraciones de los contaminantes (1000:1:1 para sulfatos:plomo:arsénico) que presenta el flujo a tratar, es necesaria considerar la implementación de una segunda capa que contenga hidróxidos de hierro para estabilizar el sulfuro generado en exceso.

Los espesores de estas capas de materiales de relleno que se recomienda deben manejarse en este estudio, para la configuración de la BRP, en función del tiempo de vida que se desea en este dispositivo de control son 0.2m para la zona con sustrato orgánico y 0.3m para la correspondiente a los hidróxidos. Con un tiempo estimado de operación de 80 años para una carga orgánica en volumen de 0.01.

Asimismo se simuló un escenario que contempló la mezcla de dos componentes reactantes en el compartimiento central, el cual consistió de una mezcla en volumen de materia orgánica e hidróxidos de hierro. Los resultados de este último escenario indicaron un tiempo de operación de la biobarrera de 10 años con un consumo de materia orgánica de 0.0002% v/v, para las concentraciones de diseño y una relación en volumen de materia

orgánica, hidróxidos de hierro de 0.01:0.01 % en v/v, con un espesor de 0.2 m y las características hidráulicas de los materiales de soporte mencionados en la tabla anterior.

6. Bibliografía

Ahn, J. S.; Chon, C. M.; Moon, H. S. and Kim, K. W. (2003) Arsenic removal using steel manufacturing byproducts as permeable reactive materials in mine tailing containment systems. *Water research*. 37:2478-2488.

Alowitz, M. J. and Scherer, M. M. (2002) Kinetics of nitrate, nitrite and Cr(VI) reduction by iron metal. *Environmental science and technology*. 36:299-306.

Amos, P. W. and Younger, P. L. (2003) Substrate characterization for a subsurface reactive barrier to treat colliery spoil leachate. *Water research*. 37:108-120.

Amos, R. T.; Mayer K. U.; Blowes D. W. and Ptacek C. J. (2004) Reactive transport modelling of column experiments for the remediation of acid mine drainage. *Environmental science and technology*. 38:3131-3138.

Benner S. G.; Blowes, D. W.; Gould, W. D.; Herbert, R.B. and Ptacek, C. J. (1999) Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage. *Environmental science and technology*. 33:2793-2799.

Benner, S. G.; Blowes, D. W.; Ptacek, C. J. and Mayer K. U. (2002) Rates of sulphate reduction and metal sulphide precipitation in a permeable reactive barrier. *Applied geochemistry*. 17:301-320.

Benner, S. G.; Gould, W. D. and Blowes, D. W. (2000) Microbial populations associated with the generation and treatment of acid mine drainage. *Chemical Geology*. 169:435-448.

Bilgin, A. A.; Silverstein, J. and Hernandez, M. (2005) Effects of soluble ferri-hydroxide complexes on microbial neutralization of acid mine drainage. *Environmental science technology*. 39:7826-7832.

Blowes, D. W. and Mayer K. U. (1999) An in-situ permeable reactive barrier for the treatment of hexavalent chromium and trichloroethylene in ground water: Volume 3, Multicomponent reactive transport modelling. Environmental Protection Agency. EPA/600/R-99/095c.

Blowes, D. W.; Ptacek C. J.; Benner, S. G.; McRae, C. W. T.; Bennett T. A. and Puls, R. W. (2000) Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *Journal of contaminant hydrology*. 45:123-137.

Brissaud Francois. 2006. Soil treatment of wastewater (Notas de curso), Instituto de Ingeniería de la UNAM. México, D.F del 5 al 9 de Enero del 2006.

Chang, I. S.; Shin, P. K. and Kim, B. H. (2000) Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. *Water research*. 34:1269-1277.

Chang, I. S.; Shin, P. K. and Kim, B. H. (2000) Biological treatment of acid mine drainage under sulfate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. *Water research*. 34:1269-1277.

Chen, B. Y.; Utgikar, V. P.; Harmon, S. M.; Tabak, H. H.; Bishop, D. F. and Govind, R. (2000) Studies of biosorption of zinc(II) and copper (II) on *Desulfovibrio desulfuricans*. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 46:11-18.

Christensen, B.; Laake, M. and Lien, T. (1996) Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment. *Water research*. 30:1671-1624.

Chuichulcherm, S.; Nagpal, S.; Peeva, L. and Livingston A. (2001) Treatment of metal-containing wastewaters with a novel extractive membrane reactor using sulphate-reducing bacteria. *Journal of chemical technology and biotechnology*. 76:61-68.

Chunming, S. and Puls, R. W. (2001) Arsenate and arsenite removal by zero valent iron: kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation. *Environmental science and technology*. 35:1487-1492.

Chunming, S. and Puls, R. W. (2003) In situ remediation of arsenic in simulated groundwater using zero valent iron: laboratory column tests on combined effects of phosphate and silicate. *Environmental science technology*. 37:2582-2587.

Chunming, S. and Puls, R. W. (2004) Significance of iron (II, III) hydroxycarbonate green rust in arsenic remediation using zero valent iron in laboratory column tests. *Environmental science and technology*. 38:5224-5231.

Costa, M. C. and Duarte J. C. (2005) Bioremediation of acid mine drainage using acidic soil and organic wastes for promoting sulphate-reducing bacteria activity on a column reactor. *Water, air and soil pollution*. 165:325-345.

Craw, D.; Falconer, D. and Youngson, J. H. (2003) Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment and field observations. *Chemical geology*. 199:71-82.

Diels, L.; Lelie, V. N. and Bastiaens, L. (2002) New developments in treatment of heavy metal contaminated soils. *Environmental science and biotechnology*. 1:75-82.

Doshi, S. M. (2006) Bioremediation of acid mine drainage using sulfate-reducing bacteria. 65.

Dvorak, D. H.; Hedin, R. S.; Edenborn, H. M. and McIntire, P. E. (1992) Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: results from pilot-scale reactors. *Biotechnology and bioengineering*. 40:609-616.

Edenborn, H. M. (2004) Use of poly (lactic acid) amendments to promote the bacterial fixation of metals in zinc smelter tailings. *Bioresources technology*. 92:111-119.

Environmental protection agency (EPA). (2002) Field applications of in situ remediation technologies: Permeable reactive barriers.

Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR). (2002) Evaluation of permeable reactive barrier performance. Pp. 56.

García, C.; Moreno, D. A.; Ballester, A.; Blázquez, M. L. and Gonzales F. (2001) Bioremediation of an industrial acid mine water by metal-tolerant sulfate-reducing bacteria. *Mineralogy engineering*. 14:997-1008.

Gazea, B.; Adam, K. and Kontopoulos, A. (1996) A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Mineralogy engineering*. 9:23-42.

Gibert, O.; de Pablo, J.; Cortina J. L. and Ayora C. (2005) Sorption studies of Zn (II) and Cu (II) onto vegetal compost used on reactive mixtures for in situ treatment of acid mine drainage. *Water research*. 39:2827-2838.

Gibert, O.; De Pablo, J.; Cortina, J. L. and Ayora C. (2003) Evaluation of municipal compost/limestone/iron mixtures as filling material for permeable reactive barriers for in-situ acid mine drainage treatment. *Journal of chemical technology and biotechnology*. 78:489-496.

Gibert, O.; De Pablo, J.; Cortina, J. L. and Ayora, C. (2002) Treatment of acid mine drainage by sulfate-reducing bacteria using permeable reactive barriers: a review from laboratory to full scale experiments. *Environmental science and biotechnology*. 1:327-333.

Gibert, O.; De Pablo, J.; Cortina, L. and Ayora, C. (2004) Chemical characterisation of natural organic substrates for biological mitigation of acid mine drainage. *Water research*. 38:4186-4196.

Golab, A. N.; Peterson, M. A.; Indraratna, B. (2006) Selection of potential reactive materials for a permeable reactive barrier for mediating acidic groundwater in acid sulfate soil terrains. *Journal of engineering geology and hydrogeology*. 39:209-223.

Hammack, R. W.; Edenborn, H. M. and Dvorak, D. H. (1994) Treatment of water from an open-pit copper mine using biogenic sulfide and limestone: a feasibility study. *Water research*. 28:2321-2329.

Hammack, R. W.; Vegt, A. L. and Schoeneman, A. L. The removal of sulphate and metals from mine waters using bacterial sulphate reduction: pilot plant results. *Mine water and the environment (IMWA)*.

Hemsi, P. S.; Shackelford, C. D. and Figueroa, L. A. (2005) Modeling the influence of decomposing organic solids on sulfate reduction rates for iron precipitation. *Environmental science and technology*. 39:3215-3225.

Impellitteri, C. A. (2005) Effects of pH and phosphate on metal distribution with emphasis on As speciation and mobilization in soils from a lead smelting site. *Science of the total environment*. 345:175-190.

Jacques, D.; Simunek, J.; Mallants, D. and Van Genuchten, M. Th. (2006) Operator-splitting errors in coupled reactive transport codes for transient variably saturated flow and contaminant transport in layered soil profiles. *Journal of contaminant hydrology*.

Jessen, S.; Larsen, F.; Doch, C. B. and Arvin, E. (2005) Sorption and desorption of arsenic to ferrhydrite in a sand filter. *Environmental science and technology*. 39:8045-8051.

Jong, T. and Parry, D. L. (2003) Removal of sulphate and heavy metals by sulphate reducing bacteria in short-term bench scale up-flow anaerobic packed bed reactor runs. *Water Research*. 37:3379-3389.

Kaksonen, A. H.; Plumb, J. J.; Franzmann, P. D. and Puhakaka, J. A. (2004) Simple organic electron donors support diverse sulfate-reducing communities in fluidized-bed reactors treating acid metal and sulfate-containing wastewater. *FEMS Microbiological Ecology*. 47:279-289.

Kalyuzhnyi, S.; Fedorovich, V.; Lens, P.; Pol, L. H.; Lettinga, G. (1998) Mathematical modelling as a tool to study population dynamics between sulphate reducing and methanogenic bacteria. *Biodegradation*. 9:187-199.

Kober, R.; Daus, B.; Ebert, M.; Mattush, J.; Welter, E. and Dahmke, A. (2005) Compost-based permeable reactive barriers for the source treatment of arsenic contaminations in aquifers: column studies and solid-phase investigations. *Environmental science and technology*. 39:7650-7655.

Köber, R.; Welter, E.; Ebert, M. and Dahmke, A. (2005) Removal of arsenic from groundwater by zero valent iron and the role of sulfide. *Environmental science and technology*. 39:8038-8044.

Kolmet, A. And Johnson, D. B. (2001) Remediation of acidic waste waters using immobilized, acidophilic sulfate-reducing bacteria. *Journal of chemical technology and biotechnology*. 76:836-843.

Komnitsas, D.; Bartzas, G. and Paspaliaris I. (2004) Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. *Minerals engineering*. 17:183-194.

Labrenz, M. and Banfield, J. F. (2004) Sulphate-reducing bacteria-dominated bio-films that precipitate ZnS in a subsurface circumneutral-pH mine drainage system. *Microbial Ecology*. 47:205-217.

Lackovic, J. A.; Nikolaidis, N. P.; and Dobbs, G. M. (2000) Inorganic arsenic removal by zero-valent iron. *Environmental science and technology*. 35:1487-1492.

Lee, S.; Lee, K.; Rhee, S. and Park, J. (2007) Development of a new Zero-Valent Iron zeolite material to reduce nitrate without ammonium Release. *Journal of environmental engineering*. 133:6-12.

Leupin, O. X.; Hug, S. I. and Badruzzaman, A. B. M. (2005) Arsenic removal from Bangladesh tube well water with filter columns containing zero valent iron fillings and sand. *Environmental science technology*. 39:8032-8037.

Lien, H. L. and Wilkin R. T. (2005) High level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron. *Chemosphere*. 59:377-386.

Lindow, N. L. and Borden, R. C. (2005) Anaerobic bioremediation of acid mine drainage using emulsified soybean oil. *Mine water and the environment*. 24:199-208.

Liu Yu. (2007) Overview of some theoretical approaches for derivation of the monod equation. *Applied microbiology biotechnology*. 73:1241-1250.

Machemer, S. D. and Wildeman, T. R. (1992) Adsorption compared with sulfide precipitation as metal removal processes from acid mine drainage in a constructed wetland. *Journal contam. Hydrology*. 9:115-131.

Manning, B. A.; Hunt, M. L.; Amrhein, C. and Yarmoff, J. A. (2002) Arsenic(III) and arsenic (V) reactions with Zero valent iron corrosion products. *Environmental science and technology*. 36:5455-5461.

Manning, B. A.; Hunt, M. L.; Amrhein C. (2002) Arsenic (III) and arsenic (V) reactions with zero valent iron corrosion products. *Environmental science and technology*. 36:5455-5461.

Mayer, K. U.; Benner, S. G.; Blowes, D. W. (2006) Process-based reactive transport modeling of a permeable reactive barrier for the treatment of mine drainage. *Journal of contaminant hydrology*. 85:195-211.

Mayer, K. U.; Blowes, D. W. and Frind, E. O. (2001) Reactive transport modeling of an in situ reactive barrier for the treatment of hexavalent chromium and trichloroethylene in groundwater. *Water resources research*. 37:3091-3103.

Mayer, K. U.; Blowes, D. W. and Frind, E. O. Numerical modelling of acid mine drainage generation and subsequent reactive transport. 135-141.

McLean, J. E. and Bledsoe, B. E. (1992) Behavior of metals in soils. *Ground Water Issue, EPA*. EPA/540/S-92/018.

Mizuno, O.; Li, Y. Y. and Naik T. (1998) The behavior of sulfate reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion. *Water research*. 32:1626-1634.

Mohanty, T.; Mishra, D. S. P. and Chaudhury, R. (2000) Kinetics of sulphate reduction under different growth media by sulphate reducing bacteria. *Biometals*. 13:73-76.

Nagpal, S.; Chuichulcherm, S.; Livingston, A. and Peeva, L. (2000) Ethanol utilization by sulfate-reducing bacteria: An experimental and modeling study. *Biotechnology bioengineering*. 70:533-543.

Naumov, G. B.; Ryzhenko, B. N. and Khodakovsky, I. L. (1974) *Handbook of thermodynamic data*. U. S. Geological Survey, Reston, VA.

Navarro, A.; Chimenos, J. M.; Muntaner, D. and Fernández A. I. (2006) Permeable reactive barriers for the removal of heavy metals: lab-scale experiments with low grade magnesium oxide. *Groundwater monitoring and remediation*. 26:142-152.

Neal, A. L.; Techkarnianaruk, S.; Dohnalkova, A.; McCready, D.; Peyton B. M. and Geesey, G. G. (2001) Iron sulphides and sulphur species produced at hematite surfaces in the presence of sulphate-reducing bacteria. *Geochimica et cosmochimica*. 65:223-235.

Neculita, C.M.; Zagury, G. J. and Bussi re B. (2007) Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: critical review and research needs. *Journal of environmental quality*. 36:1-16.

O'Day, P. A.; Vlassopoulos, D.; Root, R. and Rivera, N. (2004) The influence of sulphur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)*. 101:13703-13708

Okabe, S.; Nietsen, P. H. And Characklis, W. G. (1992) Factors affecting microbial sulfate reduction by *Desulfovibrio Desulfuricans* in continuous culture: Limiting nutrients and sulfide concentration. *Biotechnology and bioengineering*. 40:725-734.

Pakrovski, G. S.; Kara, S. and Roux, J. (2002) Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS, in crustal fluids. *Geochimica et cosmochimica*. 66:2361-2378.

Powell, R. M., Puls, R. W. and Paul, C. J. (1994). "Chromate reduction and remediation utilizing the thermodynamic instability of zero-valence state iron". *Proceedings Water Environment Federation, Innovative Solutions for Contaminated Site Management*. Water Environment Federation. March 6-9. Miami, Florida.

Powell, R. M., Puls, R. W., Hightower, S. K. and Sabatini, D. A. (1995). "Coupled iron corrosion and chromate reduction: Mechanisms for subsurface remediation." *Environ. Sci. Technol.* 29(8): 1913-1922.

Powell, R. M.; Blowes, D. W.; Puls, R. W.; Vogan, J. L.; Gillham, R. W.; Powell, P. D.; Schultz, D.; Sivavec, T. and Landis, R. (1998) Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation. Environmental Protection Agency. EPA/600/R-98/125.

Pruden, A.; Messner, N.; Pereyra, L.; Hanson, R. E.; Hiibel, S. R. and Reardon, K. F. (2007) The effect of inoculum on the performance of sulfate-reducing columns treating heavy metal contaminated water. *Water research*. 41:904-914.

Radu, T.; Subacz, J. L.; Phillippi, J. M. and Barnett, M. O. (2005) Effects of dissolved carbonate on arsenic adsorption and mobility. *Environmental science and technology*. 39:7875-7882.

- Roberts, L. C.; Hug, S. J.; Ruettimann, T.; Billah, M. D. M.; Khan, A. W. and Rahman, M. T. (2004) Arsenic removal with iron (II) and iron (III) in waters with high silicate and phosphate concentrations. *Environmental science and technology*. 38:307-315.
- Robertson, W. D. and Cherry, J. A. (1995) In situ denitrification of septic-system nitrate using reactive porous media barriers: Field trials. *Ground Water*. 33(1): 99-111.
- Santos, S.; Machado, R.; Neiva, M. J. and Carvalho, J. R. (2004) Treatment of acid mining waters. *Mineralogy engineering*. 17:225-232.
- Seki, K.; Thullner, M.; Hanada, J. and Miyazaki, T. (2006) Moderate bioclogging leading to preferential flow paths in biobarriers. *Ground water monitoring and remediation*. 26:38-76.
- Shimotori, T.; Nuxoll, E. E.; Cussler, E. L. and Arnold, W. A. (2004) A polymer membrane containing Fe⁰ as contaminant barrier. *Environmental science and technology*. 38:2264-2270.
- Steeffel, C. I. and MacQuarrie, K. T. B. (1996) Approaches to modeling of reactive transport in porous media. *Reviews in mineralogy*. 34:83-125.
- Steeffel, C. I.; DePablo, D. J. and Lichtner, P. C. (2005) Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the earth sciences. *Earth and planetary science letters*.
- Stumm W., Morgan, J. J. 1981. *Aquatic Chemistry*; John Wiley and Sons: New York.
- Sun, H.; Wang, L.; Zhang, R.; Sui, J. and Xu, G. (2006) Treatment of groundwater polluted by arsenic compounds by zero valent iron. *Journal of hazardous materials*. B129:297-303.
- Taylor, S. W. and Jaffe, P. R. (1990) Biofilm growth and the related changes in the physical properties of a porous medium: 1. Experimental investigation. *Water research*. 26:2153-2159.
- Thornburg, K. and Sahai, Nita. (2004) Arsenic occurrence, mobility, and retardation in sandstone and dolomite formations of the Fox River Valley, Eastern Wisconsin. *Environmental science and technology*. 38:5087-5097.

Till, B. A.; Weathers, L. J., and Alvarez, P. J. J. (1998) Fe(0)-Supported Autotrophic Denitrification. *Environmental Science and Technology* 32: 634-639.

URS report (2003) Passive and semi-active treatment of acid rock drainage from metal mines-state of the practice. Prepared for U.S. Army Corps of Engineers, Concord, Massachusetts, by URS Corporation, Portland, ME.

Vink, B. W. (1996) Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chemical geology*. 130:163-181.

Vogan, J. L. (1993). The Use of Emplaced Denitrifying Layers to Promote Nitrate Removal from Septic Effluent. University of Waterloo. Waterloo, Ontario, Canada.

Vosjan J. H. (1975) Respiration and fermentation of the sulfate-reducing Bacterium *Desulfovibrio Desulfuricans* in a continuous culture. *Plant and soil*. 43:141-152.

Wagman, D. D.; Evans, w. H.; Parker, V. B.; Schumm, R. H.; Halow, I.; Bailey, S. M.M Churney, K. L. and Nuttall, R. L. (1982) The NBS tables of chemical thermodynamic properties. *Journal of physics and chemistry*.

Waybrant, K. R.; Blowes, D. W. and Ptacek C. J. (1998) Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage. *Environmental Science and Technology*. 32:1972-1979.

Waybrant, K. R.; Blowes, D. W. and Ptacek, C. J. (1995). Selection of reactive mixtures for the prevention of acid mine drainage using in situ porous reactive walls. Sudbury '95, Mining and the Environment. CANMET. Ottawa, ON.

Webb, J. S.; McGinness, S. and Lappin-Scott, H. M. (1997) Metal removal by sulphate-reducing bacteria from natural and constructed wetlands. *Journal of applied microbiology*. 84:240-248.

7. Apéndices

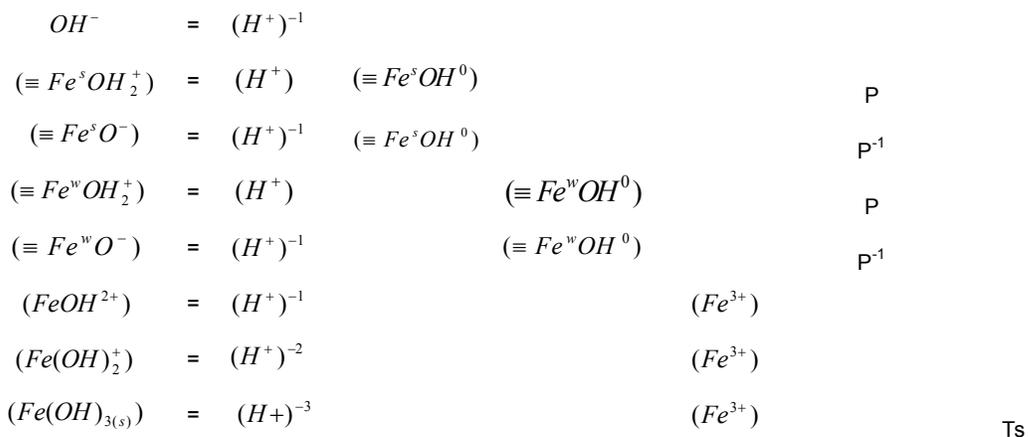
7.1 Balances de masa de los componentes del sistema

7.1.1 Matriz estequiométrica de los balance de materia de las especies con hierro

Componente Especie	H^+	$\equiv Fe^s OH^0$	$\equiv Fe^w OH^0$	P	Fe^{3+}	T_s
H^+	1					
OH^-	-1					
$\equiv Fe^s OH_2^+$	1	1		1		
$\equiv Fe^s OH^0$		1				
$\equiv Fe^s O^-$	-1	1		-1		
$\equiv Fe^w OH_2^+$	1		1	1		
$\equiv Fe^w OH^0$			1			
$\equiv Fe^w O^-$	-1		1	-1		
$FeOH^{2+}$	-1				1	
$FeOH_2^+$	-2				1	1,0
$Fe(OH)_{3(s)}$	-3				1	1,0
Fe^{3+}					1	
$\{Fe(OH)_{3(s)}\}$	-3				1	0,1

TOT H TOT $\equiv Fe^s OH^0$ TOT $\equiv Fe^w OH^0$ TOT P TOT Fe^{3+} 1,0

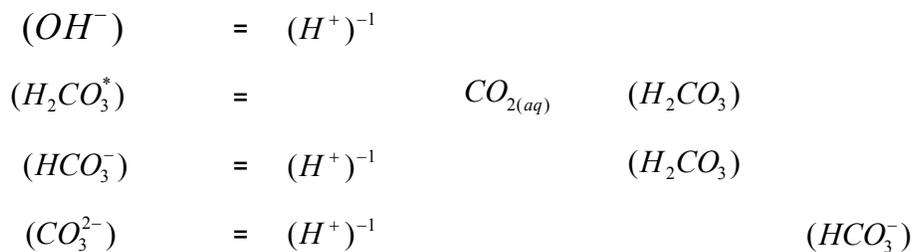
7.1.2 Ecuaciones de balance de masa para las especies con hierro



7.1.3 Matriz estequiométrica de los balances de materia de las especies con carbono

Componente	H^+	$CO_{2(aq)}$	HCO_3^-	H_2CO_3
Especie				
H^+	1			
OH^-	-1			
$H_2CO_3^*$		1		1
HCO_3^-	-1			1
CO_3^{2-}	-1		1	
	TOT H	TOT $CO_{2(aq)}$	TOT HCO_3^-	TOT H_2CO_3

7.1.4 Ecuaciones de balances de masa de las especies con carbono



7.1.5 Matriz estequiométrica de los balances de materia de las especies con arsénico

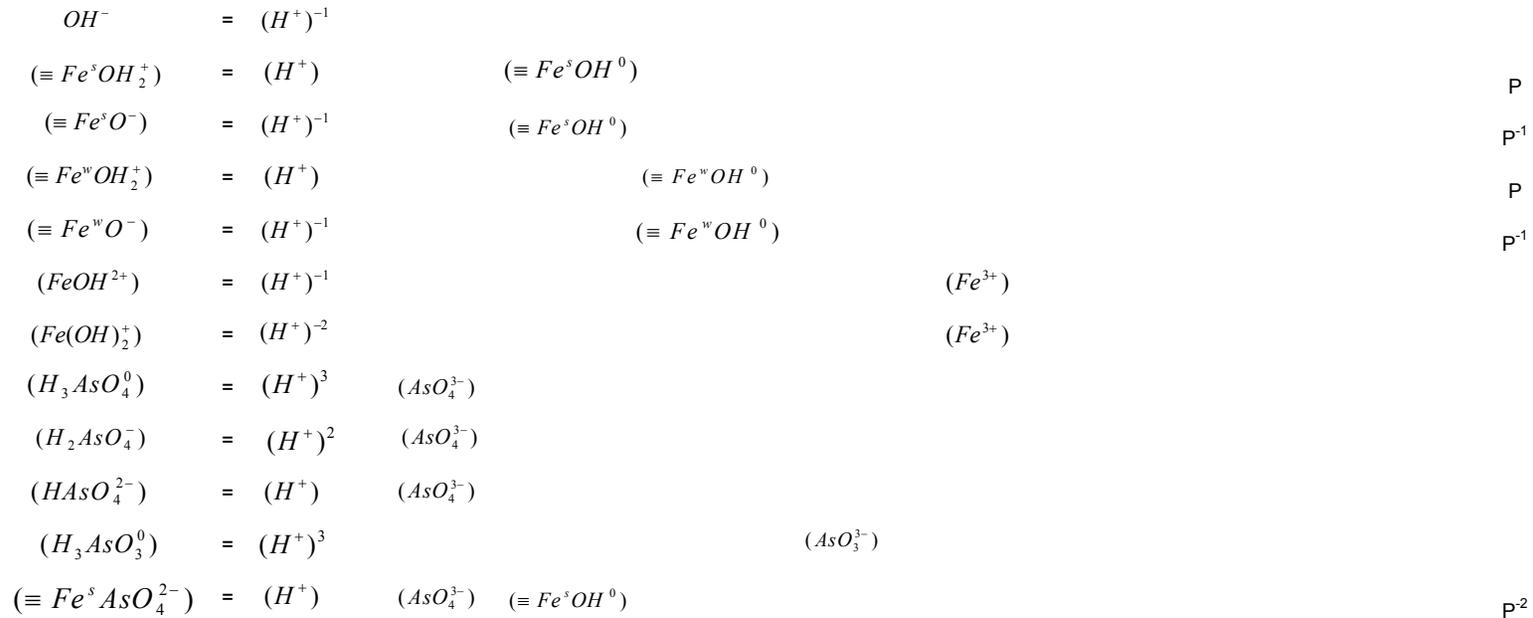
Componente Especie	H^+	AsO_4^{3-}	AsO_3^{3-}	$\equiv Fe^s OH^0$	$\equiv Fe^w OH^0$	P	Fe^{3+}	Fe^{2+}	HS^-	SO_4^{2-}	T_s	K
H^+	1											
OH^-	-1											
AsO_4^{3-}		1										
AsO_3^{3-}			1									
$H_2AsO_4^-$	2	1										
$HAsO_4^{2-}$	1	1										
H_3AsO_4	3	1										
H_3AsO_3	3		1									
$\equiv Fe^s OH_2^+$	1			1		1						
$\equiv Fe^s OH^0$				1								
$\equiv Fe^s O^-$	-1			1		-1						
$\equiv Fe^w OH_2^+$	1				1	1						
$\equiv Fe^w OH^0$					1							
$\equiv Fe^w O^-$	-1				1	-1						
$\equiv Fe^s AsO_4^{2-}$	1	1		1		-2						
$\equiv Fe^w AsO_4^{2-}$	1	1			1	-2						
$\equiv Fe^s HAsO_4^-$	2	1		1		-1						

Continuación de apéndice 7.1.5...

$\equiv Fe^w HAsO_4^-$	2	1			1	-1						
$\equiv Fe^s H_2 AsO_4^0$	3	1		1								
$\equiv Fe^w H_2 AsO_4^0$	3	1			1							
$\equiv Fe^s OHAsO_4^{3-}$		1		1		-3						
$\equiv Fe^w OHAsO_4^{3-}$		1			1	-3						
$\equiv Fe^s H_2 AsO_3$	3		1	1								
$\equiv Fe^w H_2 AsO_3$	3		1		1							
Fe^{3+}							1					
$FeOH^{2+}$	-1						1					
$FeOH_2^+$	-2						1				1,0	
$Fe(OH)_{3(s)}$	-3						1				1,0	
$FeAsO_{4(s)}$		1					1				1,0	
$FeAsO_{3(s)}$			1				1				1,0	
$\{Fe(OH)_{3(s)}\}$	-3						1,0				0,1	
$\{FeAsO_{4(s)}\}$		1,0					1,0				0,1	
$\{FeAsO_{3(s)}\}$			1,0				1,0				0,1	
As_2S_3	2		2						3			
$FeAsS$	3		1					1		1		

Donde T_s es la masa total del material sólido en solución; F es la constante de Faraday (96485 C/mol);, R es la constante de gases ideales (8.314 J/mol K) y T es la temperatura absoluta (K)

7.1.6 Ecuaciones de balance de masa para las especies con arsénico



7.1.7 Matriz estequiométrica de los balances de materia de las especies con plomo

Componente	H^+	Pb^{2+}	$\equiv Fe^s OH^0$	$\equiv Fe^w OH^0$	P	Fe^{3+}	T_s	K
Especie								
H^+	1							
OH^-	-1							
Pb^{2+}		1						
$PbOH^+$	-1	1						
$Pb(OH)_2^0$	-2	1						
$\equiv Fe^s OH_2^+$	1		1		1			
$\equiv Fe^s OH^0$			1					
$\equiv Fe^s O^-$	-1		1		-1			
$\equiv Fe^s OPb^+$	-1	1	1		1			
$\equiv Fe^w OH_2^+$	1			1	1			

Continuación del apéndice 7.1.7

$\equiv Fe^w OH^0$				1				
$\equiv Fe^w O^-$	-1			1	-1			
$Fe^w OPb^+$	-1	1		1	1			
Fe^{3+}						1		
$= Pb^s OH_2^+$	2	1	1		1	-1		
$= Pb^w OH_2^+$	2	1		1	1	-1		
$Pb(OH)_{2(s)}$	-2	1					1,0	
$Fe(OH)_{3(s)}$	-3					1	1,0	
$FeOH^{2+}$	-1					1		
$FeOH_2^+$	-2					1		
$\{Pb(OH)_{2(s)}\}$	-2,0	1,0					0,1	
$\{Fe(OH)_{3(s)}\}$	-3,0					1,0	0,1	

T_s = Masa total de material sólido en solución

$P = \exp(-F\Psi/RT)$

7.1.8 Ecuaciones de balance de masa para las especies con plomo

(OH^-)	=	$(H^+)^{-1}$			
$(PbOH^+)$	=	$(H^+)^{-1}$	(Pb^{2+})		
$(Pb(OH)_2^0)$	=	$(H^+)^{-2}$	(Pb^{2+})		
$(FeOH^{2+})$	=	$(H^+)^{-1}$			(Fe^{3+})
$(Fe(OH)_2^+)$	=	$(H^+)^{-2}$			(Fe^{3+})
$(\equiv Fe^s OH_2^+)$	=	$(H^+)^{-1}$		$(\equiv Fe^s OH^0)$	P
$(\equiv Fe^s O^-)$	=	$(H^+)^{-1}$		$(\equiv Fe^s OH^0)$	P ⁻¹
$(\equiv Fe^s OPb^+)$	=	$(H^+)^{-1}$	(Pb^{2+})	$(\equiv Fe^s OH^0)$	P
$(\equiv Fe^w OH_2^+)$	=	(H^+)		$(\equiv Fe^w OH^0)$	P
$(\equiv Fe^w O^-)$	=	$(H^+)^{-1}$		$(\equiv Fe^w OH^0)$	P ⁻¹
$(\equiv Fe^w OPb^+)$	=	$(H^+)^{-1}$	(Pb^{2+})	$(\equiv Fe^w OH^0)$	P
$(= Pb^s OH_2^+)$	=	$(H^+)^2$	(Pb^{2+})	$(\equiv Fe^s OH^0)$	$(Fe^{3+})^{-1}$ P
$(= Pb^w OH_2^+)$	=	$(H^+)^2$	(Pb^{2+})	$(\equiv Fe^w OH^0)$	$(Fe^{3+})^{-1}$ P
$(Fe(OH)_{3(s)})$	=	$(H^+)^{-3}$			(Fe^{3+})
$(Pb(OH)_{2(s)})$	=	$(H^+)^{-2}$	(Pb^{2+})		

7.2 Base de datos termodinámicos de especies y reacciones

7.2.1 Base de datos para reacciones de complejación

Coeficiente	Reacción	Especies	Fases	Constantes de equilibrio log K		Estado físico	ΔG^0 de formación (KJ/mol)	ΔG^0 de reacción (KJ/mol)	
				izq - derecha	derecha - izq			izq - derecha	derecha-izq
	$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$		3 1	-13,9943796	13,99437958			79,89	-79,89
1	H_2O					líquido	-237,18		
1	OH^-					acuoso	-157,29		
1	H^+					acuoso	0		
	$NH_{3(aq)} + H^+ \leftrightarrow NH_4^+$		3 1	9,249007907	-9,249007907			-52,8	52,8
1	$NH_{3(aq)}$					acuoso	-26,57		
1	H^+					acuoso	0		
1	NH_4^+					acuoso	-79,37		
	$NH_4SO_4^- \leftrightarrow NH_4^+ + SO_4^{2-}$		3 1	-1,08027712	1,080277117			6,167	-6,167
1	$NH_4SO_4^-$					acuoso	-830,137		
1	NH_4^+					acuoso	-79,37		
1	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
	$MgOH^+ + H^+ \leftrightarrow Mg^{2+} + H_2O$		4 1	11,41761999	-11,41761999			-65,18	65,18
1	$MgOH^+$					acuoso	-626,8		
1	H^+					acuoso	0		
1	Mg^{2+}					acuoso	-454,8		
1	H_2O					líquido	-237,18		
	$MgCO_{3(aq)} \leftrightarrow Mg^{2+} + CO_3^{2-} + H^+$		4 1	169,1601528	-169,1601528			-965,688013	965,688013
1	$MgCO_{3(aq)}$					acuoso	-17,01199		
1	Mg^{2+}					acuoso	-454,8		
1	CO_3^{2-}					acuoso	-527,9		
1	H^+					acuoso	0		
	$MgHCO_3^+ \leftrightarrow Mg^{2+} + CO_3^{2-} + H^+$		4 1	-11,2109187	11,21091867			64	-64
1	$MgHCO_3^+$					acuoso	-1046,7		
1	Mg^{2+}					acuoso	-454,8		
1	CO_3^{2-}					acuoso	-527,9		
1	H^+					acuoso	0		
	$MgSO_{4(aq)} \leftrightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-}$		3 1	-0,01751706	0,01751706			0,1	-0,1
1	$MgSO_{4(aq)}$					acuoso	-1199,5		
1	Mg^{2+}					acuoso	-454,8		
1	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
	$CaOH^+ + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + H_2O$		4 1	12,6683381	-12,6683381			-72,32	72,32
1	$CaOH^+$					acuoso	-718,4		
1	H^+					acuoso	0		
1	Ca^{2+}					acuoso	-553,54		
1	H_2O					líquido	-237,18		
	$CaHCO_3^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-} + H^+$		4 1	188,3304983	-188,3304983			-1075,12616	1075,12616
1	$CaHCO_3^+$					acuoso	-6,313845		
1	Ca^{2+}					acuoso	-553,54		
1	CO_3^{2-}					acuoso	-527,9		
1	H^+					acuoso	0		
	$CaCO_{3(aq)} \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$		3 1	0,007006824	-0,007006824			-0,04	0,04
1	$CaCO_{3(aq)}$					acuoso	-1081,4		

Continuación de apéndice 7.2.1...

1	Ca^{2+}					acuoso	-553,54		
1	CO_3^{2-}					acuoso	-527,9		
	$CaSO_{4(aq)} \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	3	1	0,007006824	-0,007006824			-0,04	0,04
1	$CaSO_{4(aq)}$					acuoso	-1298,1		
1	Ca^{2+}					acuoso	-553,54		
1	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
	$CaHSO_4^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + H^+$	4	1	227,3959683	-227,3959683			-1298,14	1298,14
1	$CaHSO_4^+$					acuoso	0		
1	Ca^{2+}					acuoso	-553,54		
1	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
1	H^+					acuoso	0		
	$NaCO_3 \leftrightarrow Na^+ + CO_3^{2-}$	3	1	137,0797433	-137,0797433			-782,549925	782,549925
1	$NaCO_3$					acuoso	-7,250075		
1	Na^+					acuoso	-261,9		
1	CO_3^{2-}					acuoso	-527,9		
	$NaHCO_{3(aq)} \leftrightarrow Na^+ + CO_3^{2-} + H^+$	4	1	-10,3175486	10,31754859			58,9	-58,9
1	$NaHCO_{3(aq)}$					acuoso	-848,7		
1	Na^+					acuoso	-261,9		
1	CO_3^{2-}					acuoso	-527,9		
1	H^+					acuoso	0		
	$NaSO_4 \leftrightarrow Na^+ + SO_4^{2-}$	3	1	-45,4042206	45,40422063			259,2	-259,2
1	$NaSO_4$					acuoso	-1265,7		
1	Na^+					acuoso	-261,9		
1	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
	$KSO_4 \leftrightarrow K^+ + SO_4^{2-}$	3	1	-47,8487621	47,84876209			273,155204	-273,155204
1	KSO_4					acuoso	-1301,055		
1	K^+					acuoso	-283,3		
1	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
	$Al(OH)^{2+} + H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + H_2O$		1	5,006375871	-5,006375871			-28,58	28,58
1	$Al(OH)^{2+}$					acuoso	-698		
1	H^+					acuoso	0		
1	Al^{3+}					acuoso	-489,4		
1	H_2O					líquido	-237,18		
	$Al(OH)_2^+ + 2H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 2H_2O$		1	-63,2786291	63,2786291			361,24	-361,24
1	$Al(OH)_2^+$					acuoso	-1325		
2	H^+					acuoso	0		
1	Al^{3+}					acuoso	-489,4		
2	H_2O					líquido	-237,18		
	$Al(OH)_4^- + 4H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 4H_2O$		1	105,5437925	-105,5437925			-602,52	602,52
1	$Al(OH)_4^-$					acuoso	-1325		
4	H^+					acuoso	0		
2	Al^{3+}					acuoso	-489,4		
4	H_2O					líquido	-237,18		
	$AlSO_4^+ \leftrightarrow Al^{3+} + SO_4^{2-}$		1	213,1405257	-213,1405257			-1216,75966	1216,75966
1	$AlSO_4^+$					acuoso	-17,24034		

Continuación de apéndice 7.2.1...

1	Al^{3+}					acuoso	-489,4		
1	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
	$AlHSO_4^{2+} \leftrightarrow Al^{3+} + SO_4^{2-} + H^+$	1	215,7005257	-215,7005257				-1231,37399	1231,37399
1	$AlHSO_4^{2+}$					acuoso	-2,626011		
1	Al^{3+}					acuoso	-489,4		
1	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
1	H^+					acuoso	0		
	$Al(SO_4)_2 \leftrightarrow Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$	1	341,6725577	-341,6725577				-1950,5131	1950,5131
1	$Al(SO_4)_2^-$					acuoso	-28,0869		
1	Al^{3+}					acuoso	-489,4		
2	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
	$Al(OH)_{3(aq)} + 3H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 3H_2O$	1	15,05416173	-15,05416173				-85,94	85,94
1	$Al(OH)_{3(aq)}$					acuoso	-1115		
3	H^+					acuoso	0		
1	Al^{3+}					acuoso	-489,4		
3	H_2O					líquido	-237,18		
	$FeOH^+ + H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + H_2O$	4	1	6,770343856	-6,770343856			-38,65	38,65
1	$FeOH^+$					acuoso	-277,4		
1	H^+					acuoso	0		
1	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
1	H_2O					líquido	-237,18		
	$Fe(OH)_3 + 3H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$	4	1	32,46086468	-32,46086468			-185,31	185,31
1	$Fe(OH)_3$					acuoso	-605,1		
3	H^+					acuoso	0		
1	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
3	H_2O					líquido	-237,18		
	$FeSO_{4(aq)} \leftrightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-}$	3	1	0,012261942	-0,012261942			-0,07	0,07
1	$FeSO_{4(aq)}$					acuoso	-823,4		
1	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
1	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
	$FeHSO_4^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} + H^+$	4	1	143,1677375	-143,1677375			-817,304582	817,304582
1	$FeHSO_4^+$					acuoso	-6,165418		
1	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
1	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
1	H^+					acuoso	0		
	$FeHCO_3^- \leftrightarrow Fe^{2+} + CO_3^{2-} + H^+$	4	1	106,2882676	-106,2882676			-606,77	606,77
1	$FeHCO_3^-$					acuoso	0		
1	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
1	CO_3^{2-}					acuoso	-527,9		
1	H^+					acuoso	0		
	$FeCO_{3(aq)} \leftrightarrow Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	3	1	101,9082676	-101,9082676			-581,765805	581,765805
1	$FeCO_{3(aq)}$					acuoso	-25,0042		
1	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
1	CO_3^{2-}					acuoso	-527,9		
	$Fe(OH)_{2(aq)} + 2H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + 2H_2O$	4	1	19,65939692	-19,65939692			-112,23	112,23

Continuación de apéndice 7.2.1...

1	$Fe(OH)_{2(aq)}$					acuoso	-441		
2	H^+					acuoso	0		
1	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
2	H_2O					líquido	-237,18		
	$FeOH^{2+} + H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + H_2O$	4	1	15,17853286	-15,17853286			-86,65	86,65
1	$FeOH^{2+}$					acuoso	-229,4		
1	H^+					acuoso	0		
1	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
1	H_2O					líquido	-237,18		
	$FeSO_4^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-}$	3	1	-4,13402626	4,134026261			23,6	-23,6
1	$FeSO_4^+$					acuoso	-772,8		
1	Fe^{3+}					acuoso	-4,6		
1	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
	$FeHSO_4^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + H^+$	4	1	128,7578167	-128,7578167			-735,042373	735,042373
1	$FeHSO_4^{2+}$					acuoso	-14,15763		
1	Fe^{3+}					acuoso	-4,6		
1	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
1	H^+					acuoso	0		
	$FeCl^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + Cl^-$	3	1	49,01273508	-49,01273508			-279,8	279,8
1	$FeCl^{2+}$					acuoso	143,9		
1	Fe^{3+}					acuoso	-4,6		
1	Cl^-					acuoso	-131,3		
	$FeCl^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + Cl^-$	3	1	36,3556059	-36,3556059			-207,543989	207,543989
1	$FeCl^+$					acuoso	-2,626011		
1	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
1	Cl^-					acuoso	-131,3		
	$FeCl_2^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 2Cl^-$	3	1	-25,0844305	25,08443054			143,2	-143,2
1	$FeCl_2^+$					acuoso	-279,1		
1	Fe^{3+}					acuoso	-4,6		
1	Cl^-					acuoso	-131,3		
	$FeCl_{3(aq)} \leftrightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$	3	1	-45,9647666	45,96476657			262,4	-262,4
1	$FeCl_{3(aq)}$					acuoso	-398,3		
1	Fe^{3+}					acuoso	-4,6		
1	Cl^-					acuoso	-131,3		
	$FeOH_2^+ + 2H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 2H_2O$	4	1	7,174987952	-7,174987952			-40,96	40,96
1	$FeOH_2^+$					acuoso	-438		
2	H^+					acuoso	0		
1	Fe^{3+}					acuoso	-4,6		
2	H_2O					líquido	-237,18		
	$Fe(OH)_4^- + 4H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	4		19,46495755	-19,46495755			-111,12	111,12
1	$Fe(OH)_4^-$					acuoso	-842,2		
4	H^+					acuoso	0		
1	Fe^{3+}					acuoso	-4,6		
4	H_2O					líquido	-237,18		
	$Fe(SO_4)_2^- \leftrightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-}$	3	1	-5,39525461	5,395254612			30,8	-30,8

Continuación del apéndice 7.2.1...

1	$Fe(SO_4)_2^-$					acuoso	-1524,6		
1	Fe^{3+}					acuoso	-4,6		
2	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
	$Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+ \leftrightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O$	4	1	2,853529144	-2,853529144			-16,29	16,29
1	$Fe_2(OH)_2^{4+}$					acuoso	-467,27		
2	H^+					acuoso	0		
2	Fe^{3+}					acuoso	-4,6		
2	H_2O					líquido	-237,18		
	$Fe_3(OH)_4^{5+} + 4H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	4	1	166,9936405	-166,9936405			-953,32	953,32
1	$Fe_3(OH)_4^{5+}$					acuoso	0		
4	H^+					acuoso	0		
1	Fe^{3+}					acuoso	-4,6		
4	H_2O					líquido	-237,18		
	$MnCl^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + Cl^-$	3	1	102,0574912	-102,0574912			-582,617681	582,617681
1	$MnCl^+$					acuoso	-3,482319		
1	Mn^{2+}					acuoso	-454,8		
1	Cl^-					acuoso	-131,3		
	$MnCl_{2(aq)} \leftrightarrow Mn^{2+} + 2Cl^-$	3	1	39,69365893	-39,69365893			-226,6	226,6
1	$MnCl_{2(aq)}$					acuoso	-490,8		
1	Mn^{2+}					acuoso	-454,8		
2	Cl^-					acuoso	-131,3		
	$MnCl_3^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 3Cl^-$	3	1	148,9772919	-148,9772919			-850,469703	850,469703
1	$MnCl_3^-$					acuoso	1,7697033		
1	Mn^{2+}					acuoso	-454,8		
3	Cl^-					acuoso	-131,3		
	$MnOH^+ + H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + H_2O$	4	1	50,27046002	-50,27046002			-286,98	286,98
1	$MnOH^+$					acuoso	-405		
1	H^+					acuoso	0		
1	Mn^{2+}					acuoso	-454,8		
1	H_2O					líquido	-237,18		
	$Mn(OH)_3^- + 3H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 3H_2O$	4	1	204,3084826	-204,3084826			-1166,34	1166,34
1	$Mn(OH)_3^-$					acuoso	0		
3	H^+					acuoso	0		
1	Mn^{2+}					acuoso	-454,8		
3	H_2O					líquido	-237,18		
	$MnCO_{3(aq)} \leftrightarrow Mn^{2+} + CO_3^{2-}$	3	1	183,2701528	-183,2701528			-1046,23806	1046,23806
1	$MnCO_{3(aq)}$					acuoso	63,538058		
1	Mn^{2+}					acuoso	-454,8		
1	CO_3^{2-}					acuoso	-527,9		
	$MnSO_{4(aq)} \leftrightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-}$	3	1	39,71117599	-39,71117599			-226,7	226,7
1	$MnSO_{4(aq)}$					acuoso	-972,7		
1	Mn^{2+}					acuoso	-454,8		
1	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
	$Mn(NO_3)_{2(aq)} \leftrightarrow Mn^{2+} + 2NO_3^-$	3	1	39,67614187	-39,67614187			-226,5	226,5
1	$Mn(NO_3)_{2(aq)}$					acuoso	-450,9		

Continuación de apéndice 7.2.1...

1	Mn^{2+}					acuoso	-454,8		
2	NO_3^-					acuoso	-111,3		
	$MnHCO_3^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + CO_3^{2-} + H^+$	4	1	170,1901528	-170,1901528			-971,567995	971,567995
1	$MnHCO_3^+$					acuoso	-11,132		
1	Mn^{2+}					acuoso	-454,8		
1	CO_3^{2-}					acuoso	-527,9		
1	H^+					acuoso	0		
	$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$	3	1	-10,3175486	10,31754859			58,9	-58,9
1	HCO_3^-					acuoso	-586,8		
1	H^+					acuoso	0		
1	CO_3^{2-}					acuoso	-527,9		
	$H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$	3	1	-16,7314749	16,73147488			95,5153117	-95,5153117
1	$H_2CO_{3(aq)}$					acuoso	-623,4153		
2	H^+					acuoso	0		
1	CO_3^{2-}					acuoso	-527,9		
	$HSO_4^- \leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$	3	1	-1,99694489	1,996944889			11,4	-11,4
1	HSO_4^-					acuoso	-755,9		
1	H^+					acuoso	0		
1	SO_4^{2-}					acuoso	-744,5		
	$H_2S_{(aq)} \leftrightarrow HS^- + H^+$	3	1	-6,99281052	6,992810523			39,92	-39,92
1	$H_2S_{(aq)}$					acuoso	-27,87		
1	HS^-					acuoso	12,05		
1	H^+					acuoso	0		
	$S^{2-} + H^+ \leftrightarrow HS^-$	3	1	12,91883207	-12,91883207			-73,75	73,75
1	S^{2-}					acuoso	85,8		
1	H^+					acuoso	0		
1	HS^-					acuoso	12,05		
	$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$	5	2	-1,42548377	1,425483768			8,13768825	-8,13768825
1	CO_2					gas	-394,373		
1	H_2O					líquido	-237,18		
1	H_2CO_3					acuoso	-623,4153		
1	H^+					acuoso	0		
1	HCO_3^-					acuoso	-586,8		
	$PbOH^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + (OH)^-$	3	1	-7,81611236	7,816112364			44,62	-44,62
1	$PbOH^+$					acuoso	-226,3		
1	Pb^{2+}					acuoso	-24,39		
1	OH^-					acuoso	-157,29		
	$Pb(OH)_3^- \leftrightarrow Pb^{2+} + 3(OH)^-$	3	1	-13,9155528	13,91555281			79,44	-79,44
1	$Pb(OH)_3^-$					acuoso	-575,7		
1	Pb^{2+}					acuoso	-24,39		
3	OH^-					acuoso	-157,29		
	$PbCO_{3(aq)} \leftrightarrow Pb^{2+} + (CO)_3^{2-}$	3	1	91,64497305	-91,64497305			-523,175526	523,175526
1	$PbCO_{3(aq)}$					acuoso	-29,11447		
1	Pb^{2+}					acuoso	-24,39		
1	CO_3^{2-}					acuoso	-527,9		

Continuación de apéndice 7.2.1...

	$PbCl^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + Cl^-$	3	1	26,07231138	-26,07231138			-148,839536	148,839536
1	$PbCl^+$					acuoso	-6,850464		
1	Pb^{2+}					acuoso	-24,39		
1	Cl^-					acuoso	-131,3		
	$PbCl_3^- \leftrightarrow Pb^{2+} + 3Cl^-$	3	1	72,07211207	-72,07211207			-411,439536	411,439536
1	$PbCl_3^-$					acuoso	-6,850464		
1	Pb^{2+}					acuoso	-24,39		
3	Cl^-					acuoso	-131,3		
	$PbCl_4^{2-} \leftrightarrow Pb^{2+} + 4Cl^-$	3	1	96,27201242	-96,27201242			-549,59	549,59
1	$PbCl_4^{2-}$					acuoso	0		
1	Pb^{2+}					acuoso	-24,39		
4	Cl^-					acuoso	-131,3		

7.2.2 Base de datos de las reacciones de precipitación-disolución

Coeficiente	Reacción	Especies	Fases	Constantes de equilibrio log K		Estado físico	ΔG_0 de formación (KJ/mol)	ΔG_0 de reacción (KJ/mol)	
				izq - derecha	derecha - izq			izq-derecha	derecha-izq
	$Fe(OH)_{2(am)} + 2H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + 2H_2O$	4	2	11,67161736	-11,67161736			-66,63	66,63
1	$Fe(OH)_{2(am)}$					sólido	-486,6		
2	H^+					acuoso	0		
1	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
2	H_2O					líquido	-237,18		
	$Fe(OH)_{3(am)} + 3H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 3H_2O$	4	2	3,422833608	-3,422833608			-19,54	19,54
1	$Fe(OH)_{3(am)}$					sólido	-696,6		
3	H^+					acuoso	0		
1	Fe^{3+}					acuoso	-4,6		
3	H_2O					líquido	-237,18		
	$CaCO_{3(s)} \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	3	2	-8,29607982	8,296079819			47,36	-47,36
1	$CaCO_{3(s)}$					sólido	-1128,8		
1	Ca^{2+}					acuoso	-553,54		
1	CO_3^{2-}					acuoso	-527,9		
	$CaMg(CO_3)_{2(s)} \leftrightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}$	4	2	-17,0896442	17,08964416			97,56	-97,56
1	$CaMg(CO_3)_{2(s)}$					sólido	-2161,7		
1	Ca^{2+}					acuoso	-553,54		
1	Mg^{2+}					acuoso	-454,8		
2	CO_3^{2-}					acuoso	-527,9		
	$FeCO_{3(s)} \leftrightarrow Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	3	2	-10,4979743	10,49797432			59,93	-59,93
1	$FeCO_{3(s)}$					sólido	-666,7		
1	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
1	CO_3^{2-}					acuoso	-527,9		
	$MnCO_{3(s)} \leftrightarrow Mn^{2+} + CO_3^{2-}$	3	2	-10,5277533	10,52775332			60,1	-60,1
1	$MnCO_{3(s)}$					sólido	-816		
1	Mn^{2+}					acuoso	-228		
1	CO_3^{2-}					acuoso	-527,9		

Continuación de apéndice 7.2.2...

	$FeS_{(am)} + H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + HS^-$	4	2	-5,88222889	5,882228892			33,58	-33,58
1	$FeS_{(am)}$					sólido	-100,4		
1	H^+					acuoso	0		
1	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
1	HS^-					acuoso	12,05		
	$4Fe^{2+} + O_2 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_{3(s)} + 8H^+$	5	2	20,22169456	-20,22169456			-115,44	115,44
4	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
1	O_2					acuoso	16,32		
10	H_2O					líquido	-237,18		
4	$Fe(OH)_{3(s)}$					sólido	-696,6		
8	H^+					acuoso	0		
	$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$	5	3	-5,81794128	5,81794128			33,213	-33,213
1	$CaCO_3$					sólido	-1128,8		
1	CO_2					gas	-394,373		
1	H_2O					líquido	-237,18		
1	Ca^{2+}					acuoso	-553,54		
2	HCO_3^-					acuoso	-586,8		
	$Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$	3	2	226,5936869	-226,5936869			-1293,56	1293,56
1	Ca^{2+}					acuoso	-553,54		
2	PO_4^{3-}					acuoso	-1018,8		
1	$Ca_3(PO_4)_2$					sólido	-3884,7		
	$Pb(OH)_2 \leftrightarrow Pb^{2+} + 2(OH)^-$	3	2	-19,8345675	19,83456752			113,23	-113,23
1	$Pb(OH)_2$					sólido	-452,2		
1	Pb^{2+}					acuoso	-24,39		
2	OH^-					acuoso	-157,29		
	$PbSO_4 \leftrightarrow Pb^{2+} + (SO_4)^{2-}$	3	2	-7,0134115	7,013411496			44,21	-44,21
1	$PbSO_4$					sólido	-813,2		
1	Pb^{2+}					acuoso	-24,39		
1	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
	$PbCl_2 \leftrightarrow Pb^{2+} + 2Cl^-$	3	2	-4,28006881	4,280068812			26,98	-26,98
1	$PbCl_2$					sólido	-313,97		
1	Pb^{2+}					acuoso	-24,39		
2	Cl^-					acuoso	-131,3		
	$Pb^{2+} + H_2S \leftrightarrow PbS_{(s)} + 2H^+$	4	2	8,134922864	-8,134922864			-46,44	46,44
1	Pb^{2+}					acuoso	-24,39		
1	H_2S					acuoso	-27,87		
1	$PbS_{(s)}$					sólido	-98,7		
2	H^+					acuoso	0		

7.2.3 Base de datos de las reacciones de óxido – reducción

Coeficiente	Reacción	Especies	Fases	Constantes de equilibrio log K		Estado físico	ΔG_0 de formación (KJ/mol)	ΔG_0 de reacción (KJ/mol)	
				izq-derecha	derecha-izq			izq-derecha	derecha-izq
	$Fe_{(s)}^0 + \frac{1}{2}O_{2(aq)} + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + \frac{1}{2}H_2O + H_{2(aq)}$		6 2	19,21621529	-19,21621529			-109,7	109,7
1	$Fe_{(s)}^0$					sólido	0		
1/4	O_2					acuoso	16,32		
3	H^+					acuoso	0		
1	Fe^{3+}					acuoso	-4,6		
1/2	H_2O					líquido	-237,18		
1	$H_{2(aq)}$					acuoso	17,57		
	$Fe_{(s)}^0 + \frac{3}{8}NO_3^- + \frac{15}{4}H^+ \rightarrow Fe^{3+} + \frac{3}{8}NH_4^+ + \frac{9}{8}H_2O$		6 2	45,44867017	-45,44867017			-259,45375	259,45375
1	$Fe_{(s)}^0$					sólido	0		
3/8	NO_3^-					acuoso	-111,3		
3 3/4	H^+					acuoso	0		
1	Fe^{3+}					acuoso	-4,6		
3/8	NH_4^+					acuoso	-79,37		
1 1/8	H_2O					líquido	-237,18		
	$Fe_{(s)}^0 + \frac{1}{4}SO_4^{2-} + \frac{9}{4}H^+ \rightarrow Fe^{2+} + \frac{1}{4}HS^- + H_2O$		6 2	22,22696005	-22,22696005			-126,8875	126,8875
1	$Fe_{(s)}^0$					sólido	0		
1/4	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
2 1/4	H^+					acuoso	0		
1	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
1/4	HS^-					acuoso	12,05		
1	H_2O					líquido	-237,18		
	$Fe_{(s)}^0 + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_{2(aq)}$		4 2	10,73795804	-10,73795804			-61,3	61,3
1	$Fe_{(s)}^0$					sólido	0		
2	H^+					acuoso	0		
1	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
1	$H_{2(aq)}$					acuoso	17,57		
	$2FeS_{2(s)} + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-} + 2Fe^{2+} + 4H^+$		6 2	430,1524393	-430,1524393			-2455,62	2455,62
2	$FeS_{2(s)}$					sólido	-160,2		
7	O_2					acuoso	16,32		
2	H_2O					líquido	-237,18		
4	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
2	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
4	H^+					acuoso	0		
	$2Fe^0 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^-$		5 2	57,60660493	-57,60660493			-328,86	328,86
2	$Fe_{(s)}^0$					sólido	0		
1	O_2					acuoso	16,32		
2	H_2O					líquido	-237,18		
2	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
4	OH^-					acuoso	-157,29		
	$4Fe^{2+} + 4H^+ + O_2 \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$		5 1	33,91302899	-33,91302899			-193,6	193,6
4	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
4	H^+					acuoso	0		
1	O_2					acuoso	16,32		

Continuación de apéndice 7.2.3...

1	O_2					acuoso	16,32		
4	Fe^{3+}					acuoso	-4,6		
2	H_2O					líquido	-237,18		
	$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_{3(s)}$	3	2	38,56030512	-38,56030512			-220,13	220,13
1	Fe^{3+}					acuoso	-4,6		
3	OH^-					acuoso	-157,29		
1	$Fe(OH)_{3(s)}$					sólido	-696,6		
	$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_{2(s)}$	3	2	16,31714179	-16,31714179			-93,15	93,15
1	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
2	OH^-					acuoso	-157,29		
1	$Fe(OH)_{2(s)}$					sólido	-486,6		
	$2CH_2O_{(s)} + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S_{(aq)} + 2CO_{2(g)} + 2H_2O$	6	2	-36,5353329	36,53533294			208,57	-208,57
2	$CH_2O_{(s)}$					sólido	-369,3		
1	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
2	H^+					acuoso	0		
1	$H_2S_{(aq)}$					acuoso	-27,87		
2	$CO_{2(g)}$					acuoso	-386,2		
2	H_2O					líquido	-237,18		
	$Fe^0 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2OH^-$	5	3	-14,1730536	14,17305359			80,91	-80,91
1	$Fe^0_{(s)}$					sólido	0		
2	H_2O					líquido	-237,18		
1	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		
1	H_2					gas	0		
2	OH^-					acuoso	-157,29		
	$HCO_3^- + H^+ + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	5	2	27,87489826	-27,87489826			-159,13	159,13
1	HCO_3^-					acuoso	-586,8		
1	H^+					acuoso	0		
4	H_2					gas	0		
1	CH_4					acuoso	-34,39		
3	H_2O					líquido	-237,18		
	$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	4	2	48,79780075	-48,79780075			-278,573	278,573
1	$CH_2O_{(s)}$					acuoso	-369,3		
1	O_2					gas	16,32		
1	CO_2					gas	-394,373		
1	H_2O					líquido	-237,18		
	$2CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_3COOH + 2H_2O$	4	3	9,619318564	-9,619318564			-54,914	54,914
2	CO_2					gas	-394,373		
4	H_2					gas	0		
1	CH_3COOH					sólido	-369,3		
2	H_2O					líquido	-237,18		
	$2CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	4	2	-0,51955601	0,519556012			2,966	-2,966
2	CO					gas	-137,268		
3	H_2					gas	0		
1	CH_4					acuoso	-34,39		
1	H_2O					líquido	-237,18		

Continuación de apéndice 7.2.3...

	$NH_4^+ + 1/2 O_2 \rightarrow NH_2OH \xrightarrow{H_2O} HNO_2 + 2 H_2$	5	2	2,541725468	-2,541725468			-14,51	14,51
1	NH_4^+					acuoso	-79,37		
1 1/2	O_2					acuoso	16,32		
1	NH_2OH					acuoso	23,4		
1	HNO_2					gas	-46		
2	H_2					gas	0		
	$NO_2^- + 1/2 O_2 \rightarrow NO_3^-$	3	2	14,04517905	-14,04517905			-80,18	80,18
1	NO_2^-					acuoso	-55,6		
1 1/2	O_2					gas	16,32		
1	NO_3^-					acuoso	-111,3		
	$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$	5	1	-9,75700266	-15,16451921			55,7	86,57
1	NO_3^-		2	-25,0826788	-0,178674016	acuoso	-111,3	143,19	1,02
1	NO_2^-		1	0,178674016	25,08267883	acuoso	-55,6	-1,02	-143,19
1	NO		1	15,16451921	9,757002659	gas	87,59	-86,57	-55,7
1	N_2O					gas	86,57		
1	N_2					gas	0		
	$H_2S + 1/2 O_2 \rightarrow S^0 + H_2O$	4	2	38,09435132	-38,09435132			-217,47	217,47
1	H_2S					acuoso	-27,87		
1/2	O_2					acuoso	16,32		
1	S^0					sólido	0		
1	H_2O					líquido	-237,18		
	$S^0 + 1/2 O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$	4	3	83,60892943	-83,60892943			-477,3	477,3
1	S^0					sólido	0		
1 1/2	O_2					gas	16,32		
1	H_2O					líquido	-237,18		
1	H_2SO_4					líquido	-690		
	$3 S^0 + 4 NO_3^- \rightarrow 3 SO_4^{2-} + 2 N_2$	4	3	313,3101428	-313,3101428			-1788,6	1788,6
3	S^0					sólido	0		
4	NO_3^-					acuoso	-111,3		
3	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
2	N_2					gas	0		
	$CH_3COOH + 2 H_2O + 4 S^0 \rightarrow 2 CO_2 + 4 H_2S$	5	3	9,908700403	-9,908700403			-56,566	56,566
1	CH_3COOH					sólido	-369,3		
2	H_2O					líquido	-237,18		
4	S^0					sólido	0		
2	CO_2					gas	-394,373		
4	H_2S					gas	-27,87		
	$5 H_2 + 2 SO_4^{2-} \rightarrow 2 H_2S + 2 H_2O + 2 OH^-$	5	3	-112,900958	112,9009579			644,52	-644,52
5	H_2					gas	0		
2	SO_4^{2-}					acuoso	-744,6		
2	H_2S					acuoso	-27,87		
2	H_2O					líquido	-237,18		
2	OH^-					acuoso	-157,29		
	$2 Fe^{2+} + 1/2 O_2 + 2 H^+ \rightarrow 2 Fe^{3+} + H_2O$	5	1	16,9565145	-16,9565145			-96,8	96,8
2	Fe^{2+}					acuoso	-78,87		

Continuación de apéndice 7.2.3...

1/2	O_2					acuoso	16,32		
2	H^+					acuoso	0		
2	Fe^{3+}					acuoso	-4,6		
1	H_2O					líquido	-237,18		
	$Mn^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow MnO_2 + 2H^+$	5	2	82,88722654	-82,88722654			-473,18	473,18
1	Mn^{2+}					acuoso	-228		
1/2	O_2					acuoso	16,32		
1	H_2O					líquido	-237,18		
1	H^+					acuoso	0		
2	MnO_2					sólido	-465,1		
	$H_3AsO_3 + 0.5O_2 \leftrightarrow H_3AsO_4$	3	1	23,51840533	-23,51840533			-134,26	134,26
1	H_3AsO_3					acuoso	-639,9		
0,5	O_2					acuoso	16,32		
1	H_3AsO_4					acuoso	-766		
	$2FeS_2 + 7.5O_2 + H_2O \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$	5	2	441,059437	-441,059437			-2517,885	2517,885
2	FeS_2					sólido	-160,2		
7,5	O_2					acuoso	16,32		
1	H_2O					líquido	-237,18		
1	$Fe_2(SO_4)_3$					sólido	-2263,065		
1	H_2SO_4					líquido	-690		
	$2H_3AsO_3 + 2Fe^0 + 2.5O_2 + H_2O \rightarrow 2FeAsO_4 \bullet 2H_2O$	5	2	-258,583343	258,5833426			1476,18	-1476,18
2	H_3AsO_3					acuoso	-639,9		
2	$Fe^0_{(s)}$					sólido	0		
2,5	O_2					acuoso	16,32		
1	H_2O					líquido	-237,18		
2	$FeAsO_4 \bullet 2H_2O$					acuoso	0		
	$2H_2AsO_4^- + 3HS^- + 5H^+ \rightarrow As_2S_3 + 6H_2O$	5	2	79,48891682	-79,48891682			-453,78	453,78
2	$H_2AsO_4^-$					acuoso	-587,1		
3	HS^-					acuoso	12,1		
5	H^+					acuoso	0		
1	As_2S_3					sólido	-168,6		
6	H_2O					líquido	-237,18		
	$2H_2AsO_4^- + HS^- + H^+ \rightarrow H_2AsO_3^- + H_2O + S^0$	6	2	-117,376567	117,3765668			670,07	-670,07
2	$H_2AsO_3^-$					acuoso	-753,2		
1	HS^-					acuoso	12,05		
1	H^+					acuoso	0		
1	$H_2AsO_3^-$					acuoso	-587,1		
1	H_2O					líquido	-237,18		
1	S^0					sólido	0		
	$2FeAsS + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 6O_2 \rightarrow 2H_3AsO_4 + 4FeSO_4 + H_2SO_4$	7	2	401,3745366	-401,3745366			-2291,335	2291,335
2	$FeAsS$					sólido	-50		
1	$Fe_2(SO_4)_3$					sólido	-2263,065		
4	H_2O					líquido	-237,18		
6	O_2					acuoso	16,32		
2	H_3AsO_4					acuoso	-766		

Continuación de apéndice 7.2.3...

	$Cu_3AsS_4 + 5.5Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O \rightarrow 3CuSO_4 + 11FeSO_4 + 4S + H_3AsO_4 + 2.5H_2SO_4$	8	2	101,238537	-101,238537			-577,9425	577,9425
1	Cu_3AsS_4						sólido	0	
5,5	$Fe_2(SO_4)_3$						sólido	-2263,065	
4	H_2O						líquido	-120,4	
3	$CuSO_4$						sólido	-662,2	
11	$FeSO_4$						sólido	-820,8	
4	S^0						sólido	0	
1	H_3AsO_4						acuoso	-766	
2,5	H_2SO_4						líquido	-690	

7.2.4 Base de datos de los cambios de fase

Coefficiente	Reacción	Especies	Fases	Estado físico	Temperatura	S ₀ de formación (Kcal/mol)	ΔS ₀ de formación (Kcal/mol)	H ₀ de formación (Kcal/mol)	ΔH ₀ de formación (Kcal/mol)	Cte de Henry
	$O_{2(g)} = O_{2(aq)}$	1	2		298,15					
1	$O_{2(g)}$			gas						0,00126
1	$O_{2(aq)}$			acuoso						
	$CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$	1	2		298,15		-22,06		-4,64	
1	$CO_{2(g)}$			gas		51,06		-94,05		0,0334
1	$CO_{2(aq)}$			acuoso		29		-98,69		
	$H_2S_{(g)} = H_2S_{(aq)}$	1	2		298,15					
1	$H_2S_{(g)}$			gas						0,102
1	$H_2S_{(aq)}$			acuoso						
	$CH_{4(g)} = CH_{4(aq)}$	1	2		298,15					
1	$CH_{4(g)}$			gas						0,00132
1	$CH_{4(aq)}$			acuoso						

7.2.5 Base de datos de las especies presentes

Iónes	Nombre	ΔG ₀ de formación (KJ/mol)	Estado físico	Referencia
HS^-	carbonato	-527,90	acuoso	Stumm
NO_3^{2-}	sulfato	-744,60	acuoso	Stumm
NH_4^+	sulfuro de hidrógeno	12,05	acuoso	Stumm
Na^+	nitrate	-111,30	acuoso	Stumm

Continuación de apéndice 7.2.5...

K^+	amonio	-79,37	acuoso	Stumm
Ca^{2+}	sodio	-261,90	acuoso	Lide
Mg^{2+}	potasio	-283,30	acuoso	Lide
Fe^{2+}	calcio	-553,54	acuoso	Stumm
Fe^{3+}	magnesio	-454,80	acuoso	Stumm
Mn^{2+}	ferroso	-78,87	acuoso	Stumm
Al^{3+}	férrico	-4,60	acuoso	Stumm
$O_{2(aq)}$	manganeso	-228,00	acuoso	Stumm
$H_{2(aq)}$	aluminio	-489,40	acuoso	Stumm
CH_2O	oxígeno	16,32	acuoso	Stumm
$CH_{4(aq)}$	hidrógeno	17,57	acuoso	Stumm
Pb^{2+}	materia orgánica	-369,30	acuoso	Lide
AsO_4^{3-}	metano	-34,39	acuoso	Stumm
AsO_2^-	plomo	-24,39	acuoso	Stumm
Cd^{2+}	arsenato	-648,41	acuoso	Stumm
$FeAsS$	arsenito	-350,00	acuoso	Lide
FeS_2	cadmino	-77,58	acuoso	Stumm
$CuFeS_2$	Arsenopirita	-50,00	cristal	
PbS	pirita	-160,20	cristal	Stumm
Cu_3AsS_4	sulf de hierro y cobre		cristal	
H_3AsO_3	sulfuro de plomo	-98,7	cristal	Stumm

Continuación de apéndice 7.2.5...

H_3AsO_4	sulf de cobre y arsénico		cristal	
$(NH_4)_2SO_4$	ácido arsenioso	-639,900	acuoso	Allen
$(NH_4)_2SO_4$	ácido arsénico	-766,000	cristal	Stumm
$Mg(OH)_2$	sulfato de amonio	-895,459	acuoso	Perry
$MgCO_3$	sulfato de amonio	-899,810	cristal	Perry
$Ca(OH)_2$	hidróxido de magnesio	-833,500	cristal precipitado	Stumm
$Ca(OH)_2$	carbonato de magnesio	-1011,272	cristal	Perry
$CaCO_3$	hidróxido de calcio	-868,400	acuoso	Stumm
$CaSO_{4(aq)}$	portlandita	-898,400	cristal	Stumm
$CaSO_4$	carbonato de calcio	-1128,800	cristal	Stumm
Na_2CO_3	sulfato de calcio	-1298,100	acuoso	Lide
Na_2CO_3	sulfato de calcio	-1321,700	cristal	Stumm
$NaSO_4^-$	carbonato de sodio	-1048,100	cristal	Allen
$FeCO_3$	carbonato de sodio	-1051,900	acuoso	Allen
$Fe(OH)_2$	sulfato de sodio	-1265,700	cristal	Allen
$Fe(OH)_3$	siderita	-666,700	cristal	Stumm
$Fe_2(SO_4)_3$	hidróxido ferroso	-486,600	cristal	Allen
$PbCO_3$	hidróxido férrico	-696,600	cristal	Allen
$PbCl_2$	sulfato férrico	-2263,065	acuoso	Allen
$PbCl_2$	cerusita	-625,500	cristal	Stumm
$PbCl_2$	cloruro de plomo	-313,970	cristal	Allen
$PbCl_2$	cloruro de plomo	-286,478164	acuoso	Perry

Continuación de apéndice 7.2.5...

Íones	Nombre	ΔG_0 de formación (KJ/mol)	Estado físico	Referencia	K_f	$\text{Ln}K_f$
OH^-	hidroxilo	-157,29	acuoso	Stumm		
H^+	hidrógeno atómico	0	acuoso	Stumm		
H_2O	agua	-237,18	líquido	Stumm		
$\text{NH}_{3(aq)}$	amoníaco	-26,57	acuoso	Stumm		
NH_4SO_4^-	sulfato de amonio	-830,137	acuoso	Calculado con k		
MgOH^+	hidróxido de magnesio	-626,800	acuoso	Stumm		
$\text{MgCO}_{3(aq)}$	carbonato de magnesio	-17,0119868	acuoso	Stumm	2,98	6,86294
MgHCO_3^+	carb ac. de magnesio	-1046,7	acuoso	Allen		
$\text{MgSO}_{4(aq)}$	sulfato de magnesio	-1199,5	acuoso	Lide		
CaOH^+	hidróxido de calcio	-718,400	acuoso	Stumm		
CaHCO_3^+	carb ac. de calcio	-6,31384475	acuoso	Stumm	1,106	2,547118
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(s)$	dolomita	-2161,7	crystal	Stumm		
$\text{CaCO}_{3(aq)}$	carbonato de calcio	-1081,4	acuoso	Lide		
CaHSO_4^+	sulfato ac de calcio		acuoso			
NaCO_3^-	carbonato de sodio	-7,25	acuoso	Stumm	1,27	2,92481
$\text{NaHCO}_{3(aq)}$	carb ac de sodio	-848,700	acuoso	Lide		
KSO_4^-	sulfato de potasio	-1301,0552	acuoso			
FeOH^+	hidroxido ferroso	-277,4	acuoso	Stumm		
$\text{Fe}(\text{OH})_3^-$	hidroxido ferroso	-605,1	acuoso	Allen		

Continuación de apéndice 7.2.5...

$FeSO_{4(aq)}$	sulfato ferroso	-823,400	acuoso	Lide		
$FeHSO_4^+$	sulfato ac de hierro	-6,165	acuoso	Stumm	1,08	2,48724
$FeCO_{3(aq)}$	carbonato ferroso	-25,0041953	acuoso	Stumm	4,38	10,08714
$Fe(OH)_{2(aq)}$	hidróxido ferroso	-441	acuoso	Allen		
$FeOH^{2+}$	hidróxido ferroso	-229,400	acuoso	Lide		
$FeSO_4^+$	sulfato ferroso	-772,800	acuoso	Allen		
$FeHSO_4^{2+}$	sulfato ac férrico	-14,1576266	acuoso	Stumm	2,48	5,71144
$FeCl^{2+}$	cloruro férrico	143,9	acuoso	Allen		
Cl^-	cloro	-131,300	acuoso	Stumm		
$FeCl^+$	cloruro ferroso	-2,62601138	acuoso	Stumm	0,46	1,05938
$FeCl_2^+$	cloruro férrico	-279,1	acuoso	Allen		
$FeCl_{3(aq)}$	cloruro férrico	-398,3	acuoso	Lide		
$FeOH_2^+$	hidróxido férrico	-438	acuoso	Stumm		
$Fe(OH)_4^-$	hidróxido férrico	-842,200	acuoso	Stumm		
$Fe(SO_4)_2^-$	hidróxido férrico	-1524,6	acuoso	Allen		
$Fe_2(OH)_2^{4+}$	hidróxido férrico	-467,27	acuoso	Stumm		
$Fe_3(OH)_4^{5+}$	hidróxido férrico		acuoso			
$MnCl^+$	cloruro de manganeso	-3,48231944	acuoso	Stumm	0,61	1,40483
$MnCl_{2(aq)}$	cloruro de manganeso	-490,800	acuoso	Lide		
$MnCl_3^-$	cloruro de manganeso	1,76970332	acuoso	Stumm	-0,31	-0,71393
$MnOH^+$	hidróxido de manganeso	-405	acuoso	Lide		
$Mn(OH)_3^-$	hidróxido de manganeso		acuoso			
$MnCO_{3(aq)}$	carbonato de manganeso	63,5380579	acuoso	Stumm	-11,13	-25,63239
$MnSO_{4(aq)}$	sulfato de manganeso	-972,7	acuoso	Lide		
$Mn(NO_3)_{2(aq)}$	nitrato de manganeso	-450,900	acuoso	Lide		

Continuación de apéndice 7.2.5...

Iónes	Nombre	ΔG_0 de formación (KJ/mol)	Estado físico	Referencia	K_f	$\text{Ln}K_f$
	sulfato ácido	-755,9	acuoso	Lide		
$H_2S_{(aq)}$	sulfuro de hidrógeno	-27,87	acuoso	Stumm		
S^{2-}	azufre	85,8	acuoso	Lide		
CO_2	dióxido de carbono	-394,373	gas	Lide		
$PbOH^+$	hidróxido de plomo	-226,3	acuoso	Stumm		
$Pb(OH)_3^-$	hidróxido de plomo	-575,700	acuoso	Stumm		
$PbCO_{3(aq)}$	carbonato de plomo	-29,114	acuoso	Stumm	5,1	11,7453
$Pb(CO_3)_2^{2-}$	carbonato de plomo	-41,445	acuoso	Stumm	7,26	16,71978
$PbCl^+$	cloruro de plomo	-6,850	acuoso	Stumm	1,2	2,7636
$PbCl_3^-$	cloruro de plomo	-6,85046446	acuoso	Stumm	1,2	2,7636
$PbCl_4^{2-}$	cloruro de plomo		acuoso			
$MnCO_{3(s)}$	carbonato de manganeso	-816,000	cristal	Stumm		
$FeS_{(am)}$	sulfuro ferroso	-100,400	cristal	Lide		
PO_4^{3-}	fosfato	-1018,800	acuoso	Stumm		
$Ca_3(PO_4)_2$	fosfato de calcio	-3884,700	cristal	Lide		
$Pb(OH)_2$	hidróxido de plomo	-452,2	cristal	Stumm		
$PbSO_4$	sulfato de plomo	-813,200	cristal	Stumm		
$PbS_{(s)}$	sulfuro de plomo	-98,7	cristal	Stumm		
$Fe_{(s)}^0$	hierro	0	cristal	Stumm		
$CO_{2(aq)}$	dióxido de carbono	-386,2	acuoso	Stumm		

Continuación de apéndice 7.2.5...

CH_3COOH	ácido acético	-369,3	líquido	Lide		
CO	monóxido de carbono	-137,268	gas	Allen		
NH_2OH	hidróxido de amonio	23,4	acuoso	Allen		
HNO_2	ácido nitroso	-46	gas	Lide		
NO_2^-	nitrito	-55,6	acuoso	Stumm		
NO	monóxido de nitrógeno	87,59	gas	Lide		
$H_2AsO_4^-$	óxido de nitrógeno	86,57	gas	Allen		
$H_2AsO_3^-$	ácido sulfúrico	-690	líquido	Lide		
$FeSO_4$	óxido de manganeso	-465,100	crystal	Lide		
$AlOH^{2+}$	arseniato ácido	-753,2	acuoso	Lide		
$Al(OH)_4^-$	arsenito ácido	-587,1	acuoso	Lide		
$AlSO_4^+$	sulfato ferroso	-820,8	sólido	Lide		
$AlHSO_4^{2+}$	hidróxido de aluminio	-698	acuoso	Stumm		
$Al(SO_4)_2^-$	hidróxido de aluminio	-1325,000	acuoso	Stumm		
$Al(OH)_{3(aq)}$	sulfato de aluminio	-17,240	acuoso	Stumm	3,02	6,95506
$H_3SiO_4^-$	sulfato ac de aluminio	-2,626	acuoso	Stumm	0,46	1,05938
H_4SiO_4	sulfato de aluminio	-28,0869043	acuoso	Stumm	4,92	11,33076
$H_2SiO_4^{2-}$	hidróxido de aluminio	-1115	acuoso	Stumm		
$MnHCO_3^+$	carbonato ac de mangan	-11,1320048	acuoso	Stumm	1,95	4,49085
HCO_3^-	bicarbonato	-586,800	acuoso	Stumm		
$H_2CO_{3(aq)}$	ácido carbónico	-623,415312	acuoso	Allen		

7.3 Base de datos climáticos utilizados en el problema de estudio

Dia	Temperatura (°C)		Hum Rel (%)		Viento (m/s)	Precipitación (mm)	Periodo de precipitación	
	Max	Min	Max	Min			Inicio (hr)	termino (hr)
1	25.1	12.0	43.5	19.1	1.8	0.0	0.0	24.0
2	29.2	13.9	56.0	21.9	1.5	0.0	0.0	24.0
3	28.5	13.0	65.0	25.0	2.7	0.8	0.0	24.0
4	28.6	13.0	56.6	21.6	1.8	8.6	0.0	24.0
5	29.2	12.9	77.1	28.3	2.0	7.9	0.0	24.0
6	28.8	15.0	50.8	21.8	2.0	0.0	0.0	24.0
7	30.3	15.0	44.7	17.6	1.3	0.0	0.0	24.0
8	31.5	15.2	43.5	16.2	2.0	0.0	0.0	24.0
9	31.5	16.0	49.3	19.4	1.7	0.0	0.0	24.0
10	29.7	15.5	56.1	23.6	1.2	0.5	0.0	24.0
11	30.8	15.5	52.0	20.6	1.4	0.0	0.0	24.0
12	30.4	15.2	55.2	21.9	2.2	0.0	0.0	24.0
13	30.4	14.7	57.8	22.2	4.3	0.0	0.0	24.0
14	30.8	14.7	53.6	20.1	1.0	0.0	0.0	24.0
15	30.4	17.4	53.9	24.7	2.5	0.0	0.0	24.0
16	30.7	16.6	57.9	24.7	3.3	0.0	0.0	24.0
17	29.6	16.2	64.9	28.8	2.6	0.0	0.0	24.0
18	29.4	16.1	60.6	27.0	1.4	0.0	0.0	24.0
19	30.3	14.5	67.6	25.8	1.5	0.5	0.0	24.0
20	25.8	14.5	62.8	31.2	3.5	0.0	0.0	24.0
21	29.6	14.8	62.8	25.5	1.8	0.3	0.0	24.0
22	28.0	12.7	75.0	29.1	1.8	0.0	0.0	24.0
23	24.6	12.7	88.8	42.1	1.2	0.5	0.0	24.0
24	26.7	12.6	90.6	37.7	2.3	1.3	0.0	24.0
25	25.4	12.6	83.6	37.5	3.2	0.8	0.0	24.0
26	25.8	12.9	83.1	37.1	2.8	0.0	0.0	24.0
27	27.0	12.9	61.5	25.6	1.8	0.0	0.0	24.0
28	27.4	13.3	52.5	21.9	2.3	0.0	0.0	24.0
29	29.3	12.1	54.4	18.8	3.0	0.0	0.0	24.0
30	28.6	12.1	64.4	23.2	2.0	0.0	0.0	24.0
31	29.7	13.6	51.5	19.2	2.8	0.0	0.0	24.0
32	29.5	15.4	52.3	22.2	2.0	0.0	0.0	24.0
33	29.7	16.4	55.5	24.8	1.8	0.0	0.0	24.0
34	30.6	15.2	54.5	21.4	2.2	0.0	0.0	24.0
35	25.9	14.6	41.2	20.5	1.2	0.5	0.0	24.0
36	26.0	14.2	74.3	35.7	1.5	16.5	0.0	24.0
37	25.4	14.4	73.3	37.0	2.3	2.0	0.0	24.0
38	23.7	13.6	87.7	46.5	2.3	1.8	0.0	24.0
39	24.6	13.6	82.6	41.5	2.7	0.0	0.0	24.0
40	25.0	14.1	77.8	39.5	2.4	6.9	0.0	24.0
41	25.2	14.2	88.9	44.9	1.5	9.9	0.0	24.0
42	26.1	14.1	91.3	43.4	2.2	3.8	0.0	24.0
43	25.6	13.3	90.0	41.8	2.8	0.0	0.0	24.0
44	25.6	15.0	65.9	34.2	2.0	0.0	0.0	24.0
45	26.2	14.7	71.4	35.1	1.3	4.6	0.0	24.0
46	23.5	14.4	93.1	52.7	2.0	3.0	0.0	24.0
47	23.5	14.0	87.1	48.1	1.5	1.8	0.0	24.0
48	26.7	12.0	100.0	42.7	1.0	3.3	0.0	24.0
49	24.0	12.9	89.4	44.5	1.4	8.1	0.0	24.0
50	23.5	12.6	95.5	48.1	1.5	7.9	0.0	24.0

Continuación de apéndice 7.3...

51	23.5	10.4	100.0	44.1	4.0	11.9	0.0	24.0
52	23.4	12.3	73.4	36.5	3.8	0.5	0.0	24.0
53	21.5	8.1	100.0	44.1	3.8	0.5	0.0	24.0
54	21.3	3.8	100.0	50.1	2.4	18.0	0.0	24.0
55	21.2	8.4	100.0	50.4	2.5	24.1	0.0	24.0
56	22.5	13.0	96.1	52.8	1.4	11.4	0.0	24.0
57	23.4	11.0	100.0	48.0	2.3	2.8	0.0	24.0
58	24.5	11.0	94.8	40.4	2.3	4.1	0.0	24.0
59	23.5	12.3	93.6	46.2	1.8	7.1	0.0	24.0
60	24.4	12.3	84.7	39.6	2.2	6.1	0.0	24.0
61	24.6	14.1	77.3	40.2	2.5	0.0	0.0	24.0
62	24.7	12.7	88.8	41.8	1.3	0.8	0.0	24.0
63	25.8	11.1	100.0	39.7	3.0	0.0	0.0	24.0
64	24.6	13.2	77.7	38.1	2.7	0.0	0.0	24.0
65	23.6	12.5	91.2	45.3	3.2	7.9	0.0	24.0
66	23.0	12.5	83.6	43.1	2.6	0.3	0.0	24.0
67	24.4	12.9	80.9	39.3	2.0	3.8	0.0	24.0
68	25.0	12.1	90.5	40.3	2.4	3.8	0.0	24.0
69	26.8	12.5	92.4	37.9	2.5	11.2	0.0	24.0
70	26.4	12.5	92.4	38.8	2.3	0.5	0.0	24.0
71	26.5	13.5	74.7	33.3	2.2	0.0	0.0	24.0
72	26.9	14.0	70.3	31.7	2.0	0.0	0.0	24.0
73	27.3	14.2	72.3	32.2	3.0	0.5	0.0	24.0
74	25.4	14.6	73.9	37.8	3.0	1.5	0.0	24.0
75	25.0	13.4	87.7	42.5	2.3	15.2	0.0	24.0
76	22.3	13.2	96.1	54.1	1.5	14.2	0.0	24.0
77	23.3	12.2	97.4	48.3	2.0	0.5	0.0	24.0
78	25.0	13.0	91.8	43.3	1.3	5.6	0.0	24.0
79	22.1	13.7	94.3	55.5	1.8	0.3	0.0	24.0
80	21.6	13.6	96.8	58.4	1.5	10.9	0.0	24.0
81	24.5	14.0	91.3	47.4	3.2	2.8	0.0	24.0
82	23.2	13.2	97.4	51.9	2.3	25.4	0.0	24.0
83	22.4	13.2	96.8	54.2	1.8	2.3	0.0	24.0
84	22.0	12.2	100.0	57.0	2.7	6.1	0.0	24.0
85	24.6	12.3	96.8	44.7	1.2	14.7	0.0	24.0
86	24.1	13.6	97.4	50.5	1.2	1.0	0.0	24.0
87	25.5	13.7	90.0	43.2	2.2	31.2	0.0	24.0
88	23.7	13.3	93.0	48.4	2.8	0.0	0.0	24.0
89	22.3	11.6	96.1	48.7	2.5	0.0	0.0	24.0
90	23.0	11.6	76.9	37.4	1.6	0.5	0.0	24.0
91	23.7	12.8	89.4	45.0	2.3	2.5	0.0	24.0
92	19.5	13.6	99.3	68.2	1.0	2.8	0.0	24.0
93	20.9	10.4	100.0	60.1	3.0	18.3	0.0	24.0
94	23.5	11.9	100.0	51.3	2.7	4.8	0.0	24.0
95	22.8	11.5	94.2	46.0	2.6	0.0	0.0	24.0
96	23.3	13.6	73.2	39.8	2.5	0.0	0.0	24.0
97	24.5	12.7	87.6	41.8	2.0	0.5	0.0	24.0
98	26.4	14.1	75.3	35.1	2.3	0.3	0.0	24.0
99	22.4	13.0	91.2	50.4	2.0	3.3	0.0	24.0
100	22.6	13.0	83.6	45.6	0.5	0.5	0.0	24.0

Continuación de apéndice 7.3...

101	25.0	12.2	85.2	38.2	2.2	10.2	0.0	24.0
102	24.6	11.7	97.4	43.2	2.0	11.2	0.0	24.0
103	25.7	13.2	88.2	40.5	1.8	16.3	0.0	24.0
104	24.9	13.0	96.8	46.0	1.2	8.6	0.0	24.0
105	25.2	13.5	91.2	44.0	1.2	0.0	0.0	24.0
106	26.0	11.9	92.7	38.5	5.0	0.0	0.0	24.0
107	24.8	10.4	68.7	27.6	2.5	0.0	0.0	24.0
108	25.1	13.2	70.7	33.6	2.0	0.0	0.0	24.0
109	24.4	10.2	90.4	36.7	2.7	0.0	0.0	24.0
110	26.1	7.3	71.0	21.4	1.5	0.0	0.0	24.0
111	24.1	7.3	42.8	14.6	3.5	0.0	0.0	24.0
112	21.7	6.2	59.9	21.8	2.5	0.0	0.0	24.0
113	21.6	6.4	100.0	44.7	3.5	0.3	0.0	24.0
114	17.4	6.6	100.0	65.6	3.3	2.0	0.0	24.0
115	21.9	6.6	98.0	36.3	2.7	0.0	0.0	24.0
116	23.4	7.5	80.1	28.8	3.2	0.0	0.0	24.0
117	25.3	7.5	91.4	29.3	2.8	0.0	0.0	24.0
118	17.6	9.3	100.0	67.4	3.4	3.8	0.0	24.0
119	21.4	11.0	100.0	57.9	2.3	10.7	0.0	24.0
120	22.8	11.0	94.2	44.5	1.6	0.0	0.0	24.0
121	24.4	11.4	100.0	44.6	1.4	0.0	0.0	24.0
122	25.2	11.0	96.7	39.5	2.7	0.0	0.0	24.0
123	25.0	12.2	83.0	37.2	1.6	2.3	0.0	24.0
124	23.0	12.8	98.0	51.5	1.5	0.0	0.0	24.0
125	23.4	10.6	100.0	52.7	2.0	0.0	0.0	24.0
126	23.1	10.6	100.0	45.2	1.9	1.0	0.0	24.0
127	23.7	12.1	96.7	46.5	1.8	0.0	0.0	24.0
128	25.5	12.1	100.0	43.8	1.4	0.0	0.0	24.0
129	26.2	11.7	100.0	43.4	2.0	0.0	0.0	24.0
130	27.6	11.7	99.3	36.9	1.5	0.0	0.0	24.0
131	27.0	12.5	100.0	41.7	2.3	0.0	0.0	24.0
132	24.5	12.0	98.7	45.0	2.7	0.0	0.0	24.0
133	26.2	11.5	89.9	35.8	1.6	0.0	0.0	24.0
134	26.0	12.0	85.2	35.5	2.0	0.0	0.0	24.0
135	24.4	10.0	100.0	41.8	2.3	0.0	0.0	24.0
136	24.0	10.1	77.7	32.2	2.2	0.0	0.0	24.0
137	23.2	9.4	75.0	31.1	1.9	0.0	0.0	24.0
138	24.3	9.2	73.9	28.3	1.5	0.0	0.0	24.0
139	24.2	10.7	85.7	36.4	1.7	0.5	0.0	24.0
140	13.1	10.3	97.4	80.9	1.5	12.2	0.0	24.0
141	17.0	8.2	100.0	61.6	2.8	0.0	0.0	24.0
142	20.0	8.2	99.3	46.1	1.6	9.7	0.0	24.0
143	21.3	8.1	100.0	46.5	3.5	5.8	0.0	24.0
144	18.9	6.7	98.0	44.0	3.8	0.0	0.0	24.0
145	21.4	4.6	95.2	31.6	2.3	0.0	0.0	24.0
146	23.8	4.2	76.2	21.3	1.2	0.0	0.0	24.0
147	23.8	5.8	69.9	21.9	1.5	0.0	0.0	24.0
148	22.5	7.5	79.5	30.2	1.6	0.0	0.0	24.0
149	22.5	7.6	84.7	32.4	1.6	0.0	0.0	24.0
150	24.0	8.7	82.0	30.9	1.5	0.0	0.0	24.0

Continuación de apéndice 7.3...

151	23.5	9.3	76.0	30.7	1.2	0.0	0.0	24.0
152	25.2	9.7	81.5	30.6	1.2	0.0	0.0	24.0
153	25.2	9.5	83.8	31.0	2.0	0.0	0.0	24.0
154	24.5	8.1	59.9	21.0	1.9	0.0	0.0	24.0
155	24.4	8.0	62.1	21.8	2.2	0.0	0.0	24.0
156	22.8	6.9	71.4	25.6	1.9	0.0	0.0	24.0
157	23.5	6.9	62.3	21.4	1.0	0.0	0.0	24.0
158	23.4	8.8	68.3	26.8	1.1	0.0	0.0	24.0
159	20.5	8.6	92.1	42.6	1.8	0.0	0.0	24.0
160	21.7	9.4	73.9	33.6	1.5	0.0	0.0	24.0
161	21.9	7.3	70.0	27.2	1.5	0.0	0.0	24.0
162	23.5	8.7	63.6	24.7	1.5	0.0	0.0	24.0
163	23.4	7.7	86.5	31.5	2.4	0.0	0.0	24.0
164	22.8	7.7	53.2	20.1	2.6	0.0	0.0	24.0
165	23.2	8.3	57.0	21.9	4.5	0.0	0.0	24.0
166	22.5	7.1	77.3	28.6	2.2	0.0	0.0	24.0
167	19.3	5.9	87.6	36.3	2.3	0.0	0.0	24.0
168	22.0	4.9	93.2	30.5	1.9	0.0	0.0	24.0
169	21.3	4.0	81.3	26.1	2.5	0.0	0.0	24.0
170	19.2	3.7	78.4	28.0	2.4	0.0	0.0	24.0
171	21.3	5.0	57.0	19.6	1.3	0.0	0.0	24.0
172	22.6	5.0	61.4	19.5	1.4	0.0	0.0	24.0
173	21.7	5.0	68.5	23.0	2.7	0.0	0.0	24.0
174	19.6	3.8	73.2	25.6	3.2	0.0	0.0	24.0
175	22.5	2.5	66.5	17.8	1.0	0.0	0.0	24.0
176	24.4	3.9	61.1	16.1	1.4	0.0	0.0	24.0
177	23.4	5.0	54.1	16.4	1.1	0.0	0.0	24.0
178	22.6	5.0	54.9	17.4	1.9	0.0	0.0	24.0
179	23.0	5.9	67.7	22.3	2.5	0.0	0.0	24.0
180	24.3	5.6	70.7	21.1	3.2	0.0	0.0	24.0
181	22.6	5.6	79.8	26.4	1.3	0.0	0.0	24.0
182	23.8	7.8	72.1	25.8	1.7	0.0	0.0	24.0
183	24.0	7.5	71.5	24.8	1.6	0.0	0.0	24.0
184	25.3	7.5	56.0	18.0	999.9	0.0	0.0	24.0
185	25.0	7.6	68.1	22.4	1.5	0.0	0.0	24.0
186	25.6	7.6	72.6	23.0	2.0	0.0	0.0	24.0
187	25.0	8.1	64.9	22.1	2.8	0.0	0.0	24.0
188	21.2	6.6	54.9	21.2	3.6	0.0	0.0	24.0
189	24.6	8.4	60.4	21.5	1.9	0.0	0.0	24.0
190	24.4	8.0	53.7	18.8	2.0	0.0	0.0	24.0
191	24.9	8.0	49.9	17.0	1.4	0.0	0.0	24.0
192	23.1	8.1	64.9	24.7	2.3	0.0	0.0	24.0
193	23.0	7.7	57.3	21.4	2.1	0.0	0.0	24.0
194	23.0	5.4	73.2	23.3	1.8	0.0	0.0	24.0
195	20.7	3.0	84.8	26.3	4.0	0.0	0.0	24.0
196	20.7	3.0	84.2	26.1	3.2	0.0	0.0	24.0
197	21.5	5.1	58.7	20.1	2.4	0.0	0.0	24.0
198	22.5	5.3	53.4	17.4	2.2	0.0	0.0	24.0
199	22.5	6.6	60.0	21.4	2.0	0.0	0.0	24.0
200	23.2	6.7	61.3	21.1	1.8	0.0	0.0	24.0

Continuación de apéndice 7.3...

201	22.9	9.3	70.4	29.5	1.2	0.0	0.0	24.0
202	24.2	8.8	67.4	25.2	4.3	0.0	0.0	24.0
203	19.0	5.3	93.2	37.8	2.3	0.0	0.0	24.0
204	21.3	5.3	92.6	32.5	2.0	0.0	0.0	24.0
205	26.4	9.4	68.0	23.2	1.5	0.0	0.0	24.0
206	25.6	11.0	67.4	26.9	1.4	0.0	0.0	24.0
207	24.2	8.4	75.9	27.6	3.6	0.3	0.0	24.0
208	25.0	8.6	86.0	30.3	2.2	0.0	0.0	24.0
209	25.2	9.8	68.5	25.9	3.8	0.0	0.0	24.0
210	25.4	10.2	68.1	26.1	1.9	0.0	0.0	24.0
211	33.8	10.7	54.8	13.4	1.6	0.0	0.0	24.0
212	26.7	9.5	49.6	16.8	2.5	0.0	0.0	24.0
213	27.0	9.5	36.3	12.1	2.0	0.0	0.0	24.0
214	28.0	9.5	42.2	13.2	1.6	0.0	0.0	24.0
215	26.8	10.8	42.6	15.6	1.9	0.0	0.0	24.0
216	27.8	11.0	56.9	20.0	2.5	0.0	0.0	24.0
217	28.7	11.0	54.9	18.3	3.5	0.0	0.0	24.0
218	28.0	10.8	54.1	18.5	2.3	0.0	0.0	24.0
219	27.5	10.8	57.7	20.3	2.2	0.0	0.0	24.0
220	25.8	11.5	63.4	25.8	2.2	0.0	0.0	24.0
221	26.5	11.2	67.4	25.9	2.8	0.0	0.0	24.0
222	28.2	11.0	62.4	21.4	2.4	0.0	0.0	24.0
223	28.4	11.0	57.3	19.4	2.0	0.0	0.0	24.0
224	27.5	11.3	55.0	20.0	2.7	0.0	0.0	24.0
225	27.4	11.3	56.2	20.6	1.8	0.0	0.0	24.0
226	26.4	11.6	62.1	24.6	2.0	0.0	0.0	24.0
227	24.0	7.3	73.6	25.2	3.5	0.0	0.0	24.0
228	22.2	4.5	100.0	35.4	3.6	0.0	0.0	24.0
229	18.3	4.5	90.6	36.2	2.2	0.0	0.0	24.0
230	22.2	4.7	85.0	27.1	1.6	0.0	0.0	24.0
231	25.5	7.5	45.5	14.4	1.9	0.0	0.0	24.0
232	26.7	10.1	56.3	19.8	2.2	0.0	0.0	24.0
233	28.5	11.3	54.6	18.7	1.9	0.0	0.0	24.0
234	28.5	11.6	43.4	15.2	3.0	0.0	0.0	24.0
235	27.3	11.4	53.5	19.8	2.5	0.0	0.0	24.0
236	28.1	9.6	49.6	15.6	2.8	0.0	0.0	24.0
237	27.6	7.8	38.9	11.1	4.0	0.0	0.0	24.0
238	24.9	7.8	71.1	23.8	3.0	0.0	0.0	24.0
239	23.7	8.0	78.0	28.5	2.8	0.0	0.0	24.0
240	25.0	8.0	73.7	24.9	2.4	1.0	0.0	24.0
241	25.2	10.5	82.8	32.7	1.8	0.0	0.0	24.0
242	25.5	10.4	48.1	18.5	5.3	0.0	0.0	24.0
243	26.1	10.8	51.4	19.7	2.6	0.0	0.0	24.0
244	24.3	10.9	61.0	26.2	2.2	0.0	0.0	24.0
245	23.1	10.4	63.1	28.1	3.2	0.0	0.0	24.0
246	25.5	11.0	54.5	21.9	2.8	0.0	0.0	24.0
247	19.2	11.0	54.9	32.4	2.7	0.0	0.0	24.0
248	28.0	10.0	51.2	16.6	4.8	0.0	0.0	24.0
249	25.5	8.5	89.6	30.4	1.6	0.0	0.0	24.0
250	26.9	8.5	85.4	26.7	2.7	0.0	0.0	24.0

Continuación de apéndice 7.3...

251	29.1	12.2	48.2	17.0	2.6	0.0	0.0	24.0
252	27.5	14.2	45.1	19.9	2.4	0.0	0.0	24.0
253	25.6	12.5	45.9	20.3	3.7	0.0	0.0	24.0
254	24.3	12.5	45.3	21.6	5.0	0.0	0.0	24.0
255	24.0	10.3	54.7	22.9	2.3	0.0	0.0	24.0
256	25.5	10.2	50.5	19.2	3.0	0.0	0.0	24.0
257	26.5	10.2	64.0	23.0	2.8	0.0	0.0	24.0
258	27.5	11.8	61.3	23.1	2.8	0.0	0.0	24.0
259	28.4	12.8	49.1	18.7	4.3	0.0	0.0	24.0
260	27.2	12.8	50.9	20.8	3.2	0.0	0.0	24.0
261	28.0	13.2	44.2	17.7	2.8	0.0	0.0	24.0
262	27.5	8.0	59.9	17.5	3.7	0.0	0.0	24.0
263	26.0	11.4	65.1	26.1	2.1	0.0	0.0	24.0
264	27.5	14.0	53.0	23.1	3.3	0.0	0.0	24.0
265	28.9	13.7	54.8	21.5	3.5	1.0	0.0	24.0
266	29.0	13.7	61.3	23.9	2.2	0.0	0.0	24.0
267	28.5	13.6	51.1	20.4	5.0	0.0	0.0	24.0
268	23.4	11.2	76.9	35.5	2.3	24.6	0.0	24.0
269	27.5	11.5	80.1	29.6	2.7	0.0	0.0	24.0
270	27.0	11.8	43.5	16.8	3.2	0.0	0.0	24.0
271	27.8	12.4	40.3	15.5	3.0	0.0	0.0	24.0
272	24.7	11.8	61.3	27.2	2.7	0.0	0.0	24.0
273	25.8	11.5	63.4	25.8	2.2	0.0	0.0	24.0
274	26.5	11.2	67.4	25.9	2.8	0.0	0.0	24.0
275	28.2	11.0	62.4	21.4	2.4	0.0	0.0	24.0
276	28.4	11.0	57.3	19.4	2.0	0.0	0.0	24.0
277	27.5	11.3	55.0	20.0	2.7	0.0	0.0	24.0
278	27.4	11.3	56.2	20.6	1.8	0.0	0.0	24.0
279	26.4	11.6	62.1	24.6	2.0	0.0	0.0	24.0
280	24.0	7.3	73.6	25.2	3.5	0.0	0.0	24.0
281	22.2	4.5	100.0	35.4	3.6	0.0	0.0	24.0
282	18.3	4.5	90.6	36.2	2.2	0.0	0.0	24.0
283	22.2	4.7	85.0	27.1	1.6	0.0	0.0	24.0
284	25.5	7.5	45.5	14.4	1.9	0.0	0.0	24.0
285	26.7	10.1	56.3	19.8	2.2	0.0	0.0	24.0
286	28.5	11.3	54.6	18.7	1.9	0.0	0.0	24.0
287	28.5	11.6	43.4	15.2	3.0	0.0	0.0	24.0
288	27.3	11.4	53.5	19.8	2.5	0.0	0.0	24.0
289	28.1	9.6	49.6	15.6	2.8	0.0	0.0	24.0
290	27.6	7.8	38.9	11.1	4.0	0.0	0.0	24.0
291	24.9	7.8	71.1	23.8	3.0	0.0	0.0	24.0
292	23.7	8.0	78.0	28.5	2.8	0.0	0.0	24.0
293	25.0	8.0	73.7	24.9	2.4	1.0	0.0	24.0
294	25.2	10.5	82.8	32.7	1.8	0.0	0.0	24.0
295	25.5	10.4	48.1	18.5	5.3	0.0	0.0	24.0
296	26.1	10.8	51.4	19.7	2.6	0.0	0.0	24.0
297	24.3	10.9	61.0	26.2	2.2	0.0	0.0	24.0
298	23.4	7.7	86.5	31.5	2.4	0.0	0.0	24.0
299	22.8	7.7	53.2	20.1	2.6	0.0	0.0	24.0
300	23.2	8.3	57.0	21.9	4.5	0.0	0.0	24.0

Continuación de apéndice 7.3...

301	22.5	7.1	77.3	28.6	2.2	0.0	0.0	24.0
302	19.3	5.9	87.6	36.3	2.3	0.0	0.0	24.0
303	22.0	4.9	93.2	30.5	1.9	0.0	0.0	24.0
304	21.3	4.0	81.3	26.1	2.5	0.0	0.0	24.0
305	19.2	3.7	78.4	28.0	2.4	0.0	0.0	24.0
306	21.3	5.0	57.0	19.6	1.3	0.0	0.0	24.0
307	22.6	5.0	61.4	19.5	1.4	0.0	0.0	24.0
308	21.7	5.0	68.5	23.0	2.7	0.0	0.0	24.0
309	19.6	3.8	73.2	25.6	3.2	0.0	0.0	24.0
310	22.5	2.5	66.5	17.8	1.0	0.0	0.0	24.0
311	24.4	3.9	61.1	16.1	1.4	0.0	0.0	24.0
312	23.4	5.0	54.1	16.4	1.1	0.0	0.0	24.0
313	22.6	5.0	54.9	17.4	1.9	0.0	0.0	24.0
314	23.0	5.9	67.7	22.3	2.5	0.0	0.0	24.0
315	24.3	5.6	70.7	21.1	3.2	0.0	0.0	24.0
316	22.6	5.6	79.8	26.4	1.3	0.0	0.0	24.0
317	23.8	7.8	72.1	25.8	1.7	0.0	0.0	24.0
318	24.0	7.5	71.5	24.8	1.6	0.0	0.0	24.0
319	27.4	11.3	56.2	20.6	1.8	0.0	0.0	24.0
320	26.4	11.6	62.1	24.6	2.0	0.0	0.0	24.0
321	24.0	7.3	73.6	25.2	3.5	0.0	0.0	24.0
322	22.2	4.5	100.0	35.4	3.6	0.0	0.0	24.0
323	18.3	4.5	90.6	36.2	2.2	0.0	0.0	24.0
324	22.2	4.7	85.0	27.1	1.6	0.0	0.0	24.0
325	25.5	7.5	45.5	14.4	1.9	0.0	0.0	24.0
326	26.7	10.1	56.3	19.8	2.2	0.0	0.0	24.0
327	28.5	11.3	54.6	18.7	1.9	0.0	0.0	24.0
328	28.5	11.6	43.4	15.2	3.0	0.0	0.0	24.0
329	27.3	11.4	53.5	19.8	2.5	0.0	0.0	24.0
330	28.1	9.6	49.6	15.6	2.8	0.0	0.0	24.0
331	27.6	7.8	38.9	11.1	4.0	0.0	0.0	24.0
332	24.9	7.8	71.1	23.8	3.0	0.0	0.0	24.0
333	23.7	8.0	78.0	28.5	2.8	0.0	0.0	24.0
334	25.0	8.0	73.7	24.9	2.4	1.0	0.0	24.0
335	25.2	10.5	82.8	32.7	1.8	0.0	0.0	24.0
336	25.5	10.4	48.1	18.5	5.3	0.0	0.0	24.0
337	26.1	10.8	51.4	19.7	2.6	0.0	0.0	24.0
338	24.3	10.9	61.0	26.2	2.2	0.0	0.0	24.0
339	23.1	10.4	63.1	28.1	3.2	0.0	0.0	24.0
340	25.5	11.0	54.5	21.9	2.8	0.0	0.0	24.0
341	19.2	11.0	54.9	32.4	2.7	0.0	0.0	24.0
342	28.0	10.0	51.2	16.6	4.8	0.0	0.0	24.0
343	25.5	8.5	89.6	30.4	1.6	0.0	0.0	24.0
344	26.9	8.5	85.4	26.7	2.7	0.0	0.0	24.0
345	29.1	12.2	48.2	17.0	2.6	0.0	0.0	24.0
346	27.5	14.2	45.1	19.9	2.4	0.0	0.0	24.0
347	25.6	12.5	45.9	20.3	3.7	0.0	0.0	24.0
348	24.3	12.5	45.3	21.6	5.0	0.0	0.0	24.0
349	24.0	10.3	54.7	22.9	2.3	0.0	0.0	24.0
350	25.5	10.2	50.5	19.2	3.0	0.0	0.0	24.0

Continuación de apéndice 7.3...

351	26.5	10.2	64.0	23.0	2.8	0.0	0.0	24.0
352	27.5	11.8	61.3	23.1	2.8	0.0	0.0	24.0
353	28.4	12.8	49.1	18.7	4.3	0.0	0.0	24.0
354	27.2	12.8	50.9	20.8	3.2	0.0	0.0	24.0
355	28.0	13.2	44.2	17.7	2.8	0.0	0.0	24.0
356	27.5	8.0	59.9	17.5	3.7	0.0	0.0	24.0
357	26.0	11.4	65.1	26.1	2.1	0.0	0.0	24.0
358	27.5	14.0	53.0	23.1	3.3	0.0	0.0	24.0
359	28.9	13.7	54.8	21.5	3.5	1.0	0.0	24.0
360	29.0	13.7	61.3	23.9	2.2	0.0	0.0	24.0
361	28.5	13.6	51.1	20.4	5.0	0.0	0.0	24.0
362	23.4	11.2	76.9	35.5	2.3	24.6	0.0	24.0
363	27.5	11.5	80.1	29.6	2.7	0.0	0.0	24.0
364	27.0	11.8	43.5	16.8	3.2	0.0	0.0	24.0
365	27.8	12.4	40.3	15.5	3.0	0.0	0.0	24.0

7.4 Compilación de sitios en el mundo donde se utilizan las BRP como tecnología para estabilizar contaminantes inorgánicos.

Nombre	Ubicación	Fecha de instalación	Contaminantes tratados	Material reactivo			Resultados		Dimensiones (m)		
				Material	% volumen	Cantidad (Tons)	Positivo	Negativo	Espesor	Largo	profundidad
Sitio Hanford	Hanford, WA	1997	Cr+6	Ditionita de sodio	-	-	X		15,3	44,7	30,5
Laboratorios Chalk River	Ontario, Canada	1998	Sr-90	Clinoptilolita	-	-	X		11	2	5,5
Former Mill Site	Monticello, UT	1999	U, As, Mn, Se, V	ZVI	100	-	X		-	-	-
Nickel Rim Mine Site	Sudbury, ON, Can.	1995	Ni, Fe, Sulfate	materia orgánica	50	-	X		4,3	15,2	3,7
Rocky Flats Environmental Technology Site	Golden, CO	1999	Nitrate, U	ZVI/Materia orgánica	10/90	-			5,2	9,8	6-9
Tonolli Superfund Site	Nesquehoning, PA	1998	Pb, Cd, As, Zn, Cu	ZVI	100	-	X		5,2	3,4	6-9
U.S. Coast Guard Support Center	Elizabeth City, NC	1996	TCE, Cr+6	composta/lodos activados	30/20	-	X	X	0,9	335,3	6
Aznalcóllar	España	2002	SO4, Zn, Cu	ZVI	100	450	X		0,6	46	7,3
-	Vancouver, BC, Can	2002	Cu, Co	composta	50	-	X		1,4	110	4,5
				composta	33	-	X				
				Hojarasca	15	-	X		2,5	10	6,5

7.5 Base de datos de los materiales utilizados como soporte en el sistema y las correspondientes características hidráulicas.

Material	Conductividad hidráulica		CVA (m ³ /m ³)	Tamaño de grano (mm)
	m/s	ft/s		
Arena fina uniforme 1 (UFS 1)	2.15e-5	7.05 e-6	0.30	0.18 - 0.4
Arena fina uniforme 2 (UFS 2)	1.13 e-6	3.71 e-6	0.38	0.07 - 0.4
Arena arcillosa (SS)	5.00 e-7	1.64 e-6	0.51	0.008 - 0.7
Arcilla graduada 2 (WG 2)	1.50 e-8	4.92 e-8	0.40	n/a - 6.7
Arcilla arenosa (SSC)	1.40 e-7	4.59 e-7	0.42	0.002 - 0.026
Arcilla SCT	3.00 e-8	9.84e-8	0.50	0.001 - 0.015
Arcilla graduada 3 (WG 3)	7.00 e-10	2.3 e-9	0.35	<0.001 - 0.3
Arena uniforme (US)	1.00 e-4	3.28 e-4	0.35	0.1 - n/a