



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE BIOLOGÍA**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**Determinación del coeficiente de reaireación en un tramo
corto de un río caudaloso con flujo turbulento, mediante
el uso de los trazadores hexafluoruro de azufre (SF_6) y
Rodamina WT**

TESIS

Para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
AMBIENTAL**

Presenta

José Roberto Anguiano Valencia

Ingeniero Civil

Director de Tesis:

Dr. Ezequiel García Rodríguez

Co-Director de Tesis:

Dr. Jesús Alberto Rodríguez Castro

Morelia, Michoacán, Octubre del 2012



Índice

Índice	2
Índice de cuadros	4
Índice de figuras	4
Términos	6
Notación	6
1. Introducción	8
2. Marco teórico	11
2.1 Modelos de calidad del agua	11
2.1.1 Tipos de modelos	12
2.2 Oxígeno disuelto (OD)	13
2.2.1 Fuentes y sumideros de OD y sus relaciones cinéticas	14
2.3 Reaireación atmosférica	14
2.3.1 Procesos de Transferencia Gas/Líquido	15
2.3.2 Coeficiente de reaireación	18
2.4 Factores que intervienen en el mezclado interno y turbulencia	20
2.4.1 Transporte por convección (advección)	20
2.4.2 Transporte por dispersión.	21
2.5 Transporte convectivo y dispersivo en sistemas naturales.	22
2.5.1 Ríos.	22
2.6 Tipos de flujo	24
2.7 Coeficiente de reaireación en ríos turbulentos	25
2.8 Ecuaciones predictivas del <i>ka</i>	28
3 Estado Del Arte	29
3.1 Propiedades hidráulicas relacionadas con la reaireación	31
4. Características De Los Trazadores	39
4.1 Características del Hexafluoruro de Azufre	39
4.2 Características de la rodamina WT	41
5 Justificación	42
6 Hipótesis	43
7 Objetivo General	43
8. Metodología	44
8.1 Selección del tramo en estudio.	44
8.2 Estudio de dispersión	49
8.3 Análisis hidrológico	53
8.4 Experimentación con trazadores	55
8.4.1 Preparación de la mezcla de SF ₆ y rodamina WT	55
9. Resultados	58
9.1 Trabajos de campo - Experimentaciones	58
9.1.1 Primer campaña	58
9.1.2 Segunda campaña	62
9.1.3. Muestreo y transporte	64
9.2 Análisis de las muestras	64



9.2.1 Cromatografía de gases	65
9.2.2 Especificaciones para la prueba de Cromatografía	66
9.3 Análisis cromatográfico de las muestras de la campaña 1	67
9.4 Análisis cromatográfico de las muestras de la campaña 2	69
9.5 Análisis espectrofotométrico	71
9.5.1 Campaña 1	73
9.5.2 Campaña 2	74
9.6. Resultados finales de los análisis	75
9.6.1 Resultados generales de la campaña 1	75
9.6.2 Resultados generales de la campaña 2	76
9.7. Cálculo de coeficiente de reaireación	76
9.7.1 Experimentación de temporada de lluvia	79
9.7.2 Experimentación en periodo de estiaje	80
10. Análisis De Resultados	81
11. Conclusiones	85
12. Recomendaciones	86
13. Bibliografía	87
Anexo 1 Modelación inversa	91
Anexo 2. Curva de calibración de la rodamina wt	95



Índice de cuadros

Cuadro 1. Recopilación de ecuaciones del cálculo del k_a de mahendra y bansal (1973)	38
Cuadro 2. Características físicas del SF_6	40
Cuadro 3. Datos recabados en la experimentación preliminar	45
Cuadro 4. Características del tramo entre inyección y sitio 1	46
Cuadro 5. Características topográficas e hidráulicas del tramo de estudio	48
Cuadro 6. Características de la mezcla de trazadores	58
Cuadro 7. Datos hidráulicos del río cupatitzio, experimentación 1	59
Cuadro 8. Datos hidráulicos del río cupatitzio, experimentación 2	62
Cuadro 9. Determinación de la concentración de SF_6 disuelto en la muestra líquida, experimentación 1 (parte 1)	67
Cuadro 10. Determinación de la concentración de SF_6 disuelto en la muestra líquida, experimentación 2 (parte 1)	69
Cuadro 11. Determinación de difusividades	78
Cuadro 12. Determinación del k_a utilizando el método de área (temporada de lluvia)	79
Cuadro 13. Determinación del k_a utilizando el método de la concentración pico (temporada de lluvia)	80
Cuadro 14. Determinación del k_a utilizando el método de área (temporada de estiaje)	80
Cuadro 15. Determinación del k_a utilizando el método de la concentración pico (temporada de estiaje)	81
Cuadro 16. Resumen de resultados de las experimentación en lluvia y estiaje	81
Cuadro 17. Comparación de los parámetros hidráulicos del río cupatitzio en el sitio de muestreo con lo propuesto por (chapra, 1997)	83
Cuadro 18. Calculo del k_a con varias fórmulas empíricas y sus errores respecto al obtenido en el presente trabajo de tesis	83

Índice de figuras

Figura 1. Interfaz líquido-gas	15
Figura 2. Efecto del k_a sobre la concentración de od	19
Figura 3. Diagrama clásico de la ecuación de la energía	26
Figura 4. Efecto de la dispersión en el río	33
Figura 5. Variación de los resultados de las diferentes formulaciones para la determinación el k_a calculadas por mahendra y bansal (1973)	36
Figura 6. Clasificación de riesgos del SF_6	39
Figura 7. Composición química	41
Figura 8. Sitio elegido para el estudio	44
Figura 9. Perfil del tramo considerado del cauce	46



Figura 10. Tiempo de respuesta del río entre los sitios 1 y 2	49
Figura 11. Localización de las zonas de trabajo	49
Figura 12. Sección transversal de sitio de inyección	50
Figura 13. Sección transversal del sitio 1 de muestreo	50
Figura 14. Sección transversal del sitio 2 de muestreo	51
Figura 15. Pruebas de intensidad de color	51
Figura 16. Vertido de colorante	52
Figura 17. Nube de colorante (sitio 1, después de 2 min y 20 s)	52
Figura 18. Dispersión de la nube de colorante en el sitio de muestreo 2, a los 11 min y 30 s	53
Figura 19. Distribución temporal de la precipitación	54
Figura 20. Efectos de la estacionalidad en la distribución temporal de la precipitación	54
Figura 21. Esquema del reactor saturador	56
Figura 22. Inyección de la mezcla de trazadores en la experimentación 1	60
Figura 23. Paso de la nube de trazadores por el sitio 1, experimentación 1	61
Figura 24. Paso de la nube de trazadores por el sitio 2, experimentación 1	61
Figura 25. Momento de inyección en el sitio 1, experimentación 2	63
Figura 26. Muestreo en el sitio 1, experimentación 2	63
Figura 27. Muestreo en el sitio 2, experimentación 2	64
Figura 28. Espectro fotómetro utilizado para el análisis de rodamina wt	71
Figura 29. Respuesta de una de las muestra de rodamina wt	72
Figura 30. Respuesta de una de las muestra de agua del cupatitzio (blanco)	72
Figura 31. Respuesta de varias muestras analizadas por barrido espectrofotométrico (experimentación 1)	73
Figura 32. Respuesta a la prueba espectrofotométrica, experimentación 1	73
Figura 33. Respuesta a la prueba espectrofotométrica, experimentación 2	74
Figura 34. Espectrofotómetro uv-vis, utilizado para el análisis de la experimentación 2	74
Figura 35. Respuesta de los trazadores en el flujo del río cupatitzio, campaña 1	75
Figura 36. Respuesta de los trazadores en el flujo del río cupatitzio, campaña 2	76
Figura 37. Recomendaciones de (chapra, 1997)	82
Figura 38. Análisis para la obtención de la curva de calibración de la rodamina wt	96
Figura 39. Curva de calibración de la rodamina wt	96



Términos

Reaireación atmosférica: Capacidad que tienen los cuerpos de agua para transferir O_2 con la atmosfera.

Sumidero: Zona del medio o proceso por el cual se separan del mismo uno o más contaminantes por mecanismos fisicoquímicos naturales (fotodescomposición, y absorción)

Difusividad molecular: Proceso de difusión espontáneo de una sustancia en otra, debido a los movimientos moleculares y que tiende a producir uniformidad de concentración.

Rodamina WT: Colorante sintético de color rosado soluble en agua con cualidades fluorescentes brillantes.

Trazador: Sustancia específica que sirve para marcar o facilitar la identificación de una fase específica de un proceso o parte de un sistema.

Trazador volátil: Trazador gaseoso que al estar disuelto en el agua se va perdiendo por transferencia con la atmosfera a lo largo del flujo

Trazador conservativo: Trazador que no reacciona con el medio en que se encuentra, por lo tanto mantiene su masa a lo largo del tiempo.

Dispersión: Proceso por medio del cual una sustancia suspendida o disuelta es mezclada en otra.

Notación

g	Aceleración de la gravedad
B	Ancho de la superficie libre del agua
$NaCl$	Cloruro de Sodio (sal de mesa)
D_L	Coefficiente de dispersión transversal
k_a	Coefficiente de reaireación
K_{av}	Coefficiente de reaireación virtual
k_g	Coefficiente de volatilización del trazador gaseoso
ΔH	Desnivel topográfico entre los dos Sitios de muestreo
EPA	Environmental Protection Agency
SF_6	Hexafluoruro de Azufre
Kr^{85}	Isótopo radioactivo de criptón
L_0	Longitud mínima de mezclado aguas arriba del primer Sitio
OD	Oxígeno Disuelto
O_2	Oxígeno molecular
S	Pendiente media del río
H	Profundidad media del cauce



t	Tiempo
t_c	Tiempo de residencia mínimo
t_{max}	Tiempo en que se presenta la máxima concentración de un trazador
USGS	United States Geological Survey
U	Velocidad media del cauce
C_{max}	Concentración máxima de trazador
M	Masa del trazador
A	Área de la sección transversal del río
E_x	Coefficiente de dispersión longitudinal
Q	Caudal del río
pg	Pico gramos (1×10^{-12})
μg	Microgramos (1×10^{-6})
M_{min}	Masa mínima de rodamina WT
C_{LOQ}	Concentración límite de cuantificación
k	Taza de decaimiento del trazador
X	Distancia entre Sitios de muestreo en m
M_{SF_6}	Masa de hexafluoruro de azufre
V_{batch}	Volumen de agua en el reactor
P_{SF_6}	Presión parcial de hexafluoruro de azufre
W_{SF_6}	Peso molecular del hexafluoruro de azufre
H_H	Constante de la ley de Henry
R	Constante universal de los gases ideales
T	Temperatura en Grados Centígrados
$^{\circ}K$	Temperatura en Grados Kelvin
μ	Viscosidad dinámica
V_R	Volumen de rodamina WT-20%
S_p	Concentración máxima de rodamina WT
x	Distancia en millas
t_p	Tiempo pico
ε_t	Coefficiente de mezclado transversal



1. Introducción

La calidad del agua, especialmente la superficial, es un tema relevante en nuestro país, debido a su importancia para realizar las diversas actividades humanas. En forma tradicional se le ha dado más importancia al volumen de agua disponible y a los problemas derivados de esto (captación, localización de fuentes nuevas, gestión, uso y valor económico) que a su calidad.

La calidad del agua se define como un conjunto de características físicas, químicas y biológicas que según el uso del agua se acepta o rechaza. Aquellas aguas que cumplan con los estándares preestablecidos para el conjunto de variables o características consideradas, serán aptas para la finalidad a la que se les destina. En caso contrario, deberán ser objeto de tratamiento o depuración previa. Incluso, pueden establecerse diferentes categorías de clasificación de calidad, atendiendo a la existencia de características físico-químicas con valores inadmisibles o simplemente, mejorables (Beamonte, 2004).

El problema de calidad del agua surge principalmente de la descarga de residuos provenientes de las diversas actividades humanas y naturales (erosión y transporte de material y suelo de las cuencas), que resulta de la interferencia en el uso conveniente o deseado del agua. Lo que constituye un asunto de considerable debate entre el entorno socio-político y la capacidad económica de una región para mejorar la calidad de su agua, y por ende las condiciones de vida de las personas que habitan dicha región.

De acuerdo con la EPA los principales usos del agua son:

- a. Suministro para uso municipal, industrial y agropecuario
- b. Natación recreativa, paseos en bote, y la estética
- c. Pesca comercial y deportiva
- d. Equilibrio ecológico

Uno de los parám más importantes para definir si el agua tiene la calidad deseada o no, es la concentración de OD, debido a que éste parámetro se modifica por la mayoría de los fenómenos presentes en el agua (degradación química y/o biológica y/o absorción física en



sedimentos de los contaminantes orgánicos o inorgánicos presentes en el flujo). Se sabe que la asimilación del OD a lo largo de un cauce contaminado, varía como una cantidad dinámica que depende principalmente del balance del O_2 que se genera a partir de las interacciones cinéticas de los mecanismos de las diversas fuentes y sumideros del OD (Oyarzún, 2004).

El modelo desarrollado por Streeter & Phelps (1925) es válido para determinar el balance de OD en ríos tomando algunas consideraciones (debido a que dicho modelo solo considera algunos de los fenómenos presentes en la mayoría de las corrientes). Desafortunadamente, las cinéticas de las fuentes y los sumideros no se conocen con precisión, ya que en ríos naturales la concentración de O_2 es afectada por muchos fenómenos de los cuales se conocen pocos a detalle. Además, estos fenómenos son particulares para cada río, lo único bien conocido es el fenómeno de reaireación, es decir, la transferencia de gases con la atmósfera (Tzivoglou *et al.* 1965).

Este k_a mide la velocidad con la que el O_2 presente en la atmósfera es transferido a los cuerpos de agua. Este es el principal proceso que sirve como fuente de ingreso de O_2 a los ríos (la fotosíntesis también es un proceso de importancia que podría generar sobre saturación de O_2 . Depende de factores como las condiciones del flujo, mezcla por el viento, sustancias contaminantes, temperatura, presión, cascadas, rápidos, presencia de presas o embalses, la geometría del cauce y las características fisicoquímicas del agua.

El k_a puede ser afectado por la presencia de impurezas de aguas residuales y otros contaminantes que impidan el contacto aire-agua (e.g. aceites y grasas) (Holguín, 2003) (Negulescu & Rojanski, 1966). El k_a , controla la velocidad de absorción del O_2 atmosférico.

Para definir y predecir los niveles de contaminación en cauces de agua, es común utilizar modelos matemáticos que incluyen diferentes relaciones que se dan entre los fenómenos físicos, químicos y biológicos, a través de expresiones matemáticas. En la actualidad existe gran diversidad de software que se utilizan para modelar la calidad del



agua en cauces naturales y artificiales, sin embargo, para obtener resultados aceptables, los modelos requieren de información confiable que caracterice adecuadamente los fenómenos ya mencionados. Algunas de las limitaciones de estos modelos estriban en que se basan en valores predeterminados del k_a que han sido definidos para condiciones específicas del lugar para el que fueron desarrollados (Holguín, 2003).

En México, a la fecha no se tienen reportados en la bibliografía estudios de campo enfocados a validar los coeficientes de reaireación propuestos en los modelos actuales de calidad del agua en cauces. Por lo tanto, es necesario adecuar las metodologías aplicadas en otros lugares del mundo con el objeto de ajustar los coeficientes ya mencionados a valores más propios de los ríos de México.



2. Marco teórico

2.1 Modelos de calidad del agua

El comportamiento de los contaminantes en el agua es esencialmente dinámico. Los contaminantes están en permanente movimiento, ya sea por efecto del propio movimiento del agua, o por la movilidad natural de las moléculas y partículas coloidales, aún en aguas quietas. Los fenómenos de transporte de contaminantes han sido ampliamente estudiados y han dado origen a numerosas formulaciones matemáticas que describen su comportamiento. Estos modelos han mostrado ser de gran utilidad en la planificación de recursos y en el adecuado manejo de la mayoría de los problemas de contaminación del agua.

Un modelo matemático se puede definir como una formulación idealizada que representa la respuesta de un sistema físico a un estímulo externo (Chapra, 1997). La principal ventaja de estos modelos estriba en el hecho de que son herramientas generales aplicables a diferentes condiciones locales.

En la actualidad se utilizan con mayor frecuencia “modelos” para predecir diferentes condiciones físicas. Estos típicamente incluyen un conjunto de relaciones, que a través de correlaciones o funciones de causa y efecto, pretenden generar una mayor comprensión del proceso o procesos estudiados. Estos modelos proporcionan representaciones de sistemas naturales a varios niveles de complejidad.

El modelo clásico que se utiliza para estudiar las relaciones de OD en ríos, es el trabajo de Streeter y Phelps (1925), ya que éste analiza los niveles de OD utilizando expresiones matemáticas constituidas en su mayor parte a través de mediciones en campo.

La suposición inicial de las ecuaciones propuestas por Streeter y Phelps (1925), es la de considerar un estado estacionario, es decir que el caudal no tiene variaciones durante los experimento.



2.1.1 Tipos de modelos

Según el problema concreto de calidad del agua abordado por un modelo, se tiene la siguiente clasificación:

- a. **Químicos:** Estudian aspectos químicos de la calidad del agua, como OD, demanda bioquímica de oxígeno, nitrógeno, o metales.
- b. **Ecológicos:** estudian, además de los anteriores, los componentes biológicos del agua, tanto flora como fauna. Así también, pueden simular el crecimiento, respiración y muerte de algas, zooplancton, o peces.
- c. **Térmicos:** estudian problemas de difusión térmica del agua

En particular, la modelación del transporte de contaminantes en ríos requiere contar con información específica sobre diversos parámetros hidrológicos (caudal, velocidad, coeficientes de dispersión) y características geométricas del cauce (profundidad, ancho, sección transversal, pendiente).

La variación del caudal con el tiempo está determinada por el régimen hidrológico anual. Las actividades humanas también han contribuido en gran manera a la modificación del régimen de caudales en los ríos mediante su regulación por medio de embalses y canales para diferentes usos (i.e. riego y recreación).

Los ríos son sistemas representados generalmente de una dimensión en el espacio. La descripción de estos sistemas se realiza asumiendo que en la sección transversal, la concentración de sustancias se distribuye uniformemente y que además no existe mezcla a lo largo del eje del río. Estas hipótesis se cumplen en ríos poco turbulentos y a partir de cierta distancia del punto de vertido. Asimismo, se consideran perfectamente mezclados en la dirección vertical, ya que el tiempo necesario para la mezcla vertical es muy pequeño comparado con el necesario para la mezcla lateral. Lo que corresponde a un flujo tipo pistón. Si se considera que la sección del río permanece constante en el tramo en estudio, se puede llegar a obtener una solución analítica para definir la concentración de contaminante en función del tiempo.



En aquellos estudios en los que no se pueda utilizar la solución analítica por ser el sistema muy complejo (i.e. presentan diversos vertidos y caudales variables con el tiempo), es necesario recurrir a aproximaciones numéricas.

2.2 Oxígeno disuelto (OD)

El problema del OD en las aguas superficiales ha sido estudiado por más de un siglo. Los impactos generados por bajas concentraciones de OD y por condiciones anaerobias son bien conocidos, y resulta generalmente en desbalances en los ecosistemas, mortandad de peces, malos olores y condiciones antiestéticas. Es por lo anterior que el OD es una variable que de manera general indica la salud de los ecosistemas acuáticos.

Los trabajos iniciales acerca del OD comenzaron en 1870 con la propuesta del concepto de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) en Reino Unido. Esto llevaría en 1925 a Streeter y Phelps al desarrollar su modelo de calidad del agua.

Los siguientes son básicos en el estudio de la calidad del agua y, que se explicarán con mayor detalle posteriormente:

- a. **Concentración de saturación de OD en agua C_s** .- es la máxima concentración de O_2 que puede permanecer disuelto en el agua para determinadas condiciones de temperatura y presión.
- b. **Déficit de oxígeno (DO)**: es la diferencia entre la concentración de saturación y la concentración real del OD en el sistema natural.
- c. **Demanda biológica de oxígeno (DBO)**.- constituye el límite: O_2 total consumido por los microorganismos para degradar cierta cantidad de materia orgánica.

Los factores que influyen en el valor de la concentración de saturación de O_2 en el agua son, por orden de importancia: temperatura del agua, sólidos disueltos (salinidad) y presión atmosférica y presión parcial del vapor de agua.



2.2.1 Fuentes y sumideros de OD y sus relaciones cinéticas

Fuentes de OD en aguas superficiales

- a. Reaireación atmosférica
- b. Producción de O₂ por fotosíntesis
- c. O₂ proveniente de tributarios y/o afluentes

Sumideros internos de OD

- a. Oxidación de materia residual carbonácea *DBOC*
- b. Oxidación de materia residual nitrogenosa *DBON*
- c. Demanda de oxígeno de sedimentos
- d. Uso de O₂ para la respiración por plantas acuáticas

De acuerdo a las fuentes y los sumideros listados anteriormente, se puede proponer una ecuación de balance general de masa para definir la concentración “*C*” de OD en un segmento volumétrico “*V*” de un cuerpo de agua en un tiempo “*t*”, de la siguiente manera:

$$V \frac{dC}{dt} = \text{reaireación} + (\text{fotosíntesis} - \text{respiración}) - \text{DBOC} - \text{DBON} \\ - \text{demanda de oxígeno por sedimentos} + \text{entradas de oxígeno} \\ \pm \text{el transporte de oxígeno (dentro y fuera del segmento)}$$

2.3 Reaireación atmosférica

Con el fin de comprender el mecanismo básico de la transferencia de O₂ entre los cuerpos de agua y la atmosfera, se consideró un sistema de dos fases cuyo esquema es mostrado en la figura 1.

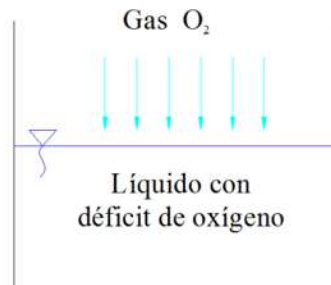


Figura 1. Interfaz líquido-gas

La superficie libre del agua está expuesta a la atmósfera, por lo que si el sistema se deja llegar al equilibrio, se puede alcanzar un nivel fijo de O_2 para una temperatura dada. Este nivel de saturación de O_2 está dado por la ley de Henry: Es decir, *"el peso de cualquier gas que se disuelve en un volumen dado de líquido, a una temperatura constante, es directamente proporcional a la presión que el gas ejerce sobre el líquido"*.

El OD en el agua se comporta de acuerdo con la ley de Henry, es decir:

$$p = H_e C_s$$

Donde:

p = presión parcial de O_2 en $mm\ Hg$

H_e = constante de Henry en $\frac{Hg}{\frac{mg}{L}}$

C_s = concentración de saturación de OD en $\frac{mg}{L}$

2.3.1 Procesos de Transferencia Gas/Líquido

Teoría de la doble capa.

Existen diversas teorías en la que basan varios modelos matemáticos para representar el fenómeno de transferencia de un gas disponible en la atmósfera hacia un líquido en el que se disuelve. Una de ellas, y probablemente la más aceptada, es la teoría de Withman-Lewis, más comúnmente conocida como la teoría de la doble capa.



El movimiento de las moléculas de gas se efectúa en cuatro zonas:

1. Una zona de gas libre, en la cual las moléculas de gas se mueven de manera aleatoria, con la energía correspondiente a su temperatura. Y en la que la presión parcial del gas es constante, p .
2. Interfase con el líquido, que se presenta como una fina película de gas en las proximidades de la interfase con el líquido. En esta zona, el movimiento de las moléculas está regulado por el gradiente de presiones parciales del gas entre la interfase y la zona de gas libre.
3. Interfase con el gas, que se da como una fina película de líquido en las proximidades del contacto con el gas. El paso de moléculas de gas entre la interfase y la zona de líquido libre viene determinado por el gradiente de concentraciones entre ambos puntos.
4. Una zona de líquido en donde las moléculas de gas disuelto se mueven con el líquido. La concentración del gas es constante, C .

En las zonas 1 y 4 se asume una mezcla completa con el líquido y el gas y que la máxima resistencia al paso de moléculas de gas entre el líquido y la atmósfera se da en las zonas 2 y 3. En estas zonas, la transferencia de materia se produce mediante difusión molecular (Ley de Fick), por lo que el flujo de materia entre el seno del líquido y la interfase vendría dado por:

$$J_L = k_L[C_i - C]$$

Donde:

J_L = flujo de materia en el seno del líquido

k_L = coeficiente de transferencia de materia en fase líquida

C_i = concentración inicial del gas en el líquido

C = concentración del gas en el líquido



Igualmente entre la atmósfera y la interfase, se tiene que:

$$J_G = \frac{k_G}{R T_a} [p - p_i]$$

Donde:

J_G = flujo de materia en el seno del gas

k_G = coeficiente de transferencia de materia en fase gaseosa

p = presión parcial del gas

p_i = presión parcial inicial del gas

R = constante universal de los gases ideales

T_a = Temperatura en °k

Se considera que en la interfase, en equilibrio, se cumple la Ley de Henry, por lo que:

$$p_i = H C_i$$

Donde:

H = Constante de Henry específica del gas que se esté utilizando

Igualmente cuando se alcanza el equilibrio, los flujos de materia se igualan:

$$J_A = J_G = \frac{k_G}{R T_a} [p - p_i] = k_L [C_i - C]$$

Un problema importante lo constituye el que no es posible determinar los valores de las concentraciones ni presiones parciales de gas en la interfase. Por ello, la expresión del flujo global se reescribe introduciendo dos nuevas variables:

$$J_A = J_G = \frac{k_G}{R T_a} [p - p^*] = k_L [C^* - C]$$

Donde:

C^* = concentración del gas en equilibrio con p

p^* = concentración del gas en equilibrio con C



Ambas obtenidas a partir de la ley de Henry.

2.3.2 Coeficiente de reaireación

La reaireación atmosférica es el proceso de absorción de O_2 disponible en el aire, por un cuerpo de agua. Este es uno de los principales mecanismos de ingreso de O_2 en los sistemas acuáticos, se caracteriza por su k_a . La absorción del O_2 de la atmósfera por el agua se asume normalmente como un proceso de primer orden, es decir, la tasa de absorción es directamente proporcional al DO (Gromiec, 1989).

Se sabe que:

$$DO = C_s - C_0$$

Donde:

DO = El déficit de oxígeno disuelto, en $\left[\frac{mg}{L}\right]$

C_s = La concentración de saturación de OD a una temperatura T , en $\left[\frac{mg}{L}\right]$

C_0 = La concentración inicial de OD, en $\left[\frac{mg}{L}\right]$

Utilizando un modelo simplificado, se tiene la siguiente relación

$$\frac{dDO}{dt} = -k_a DO - \frac{dC_s}{dt}$$

Donde:

k_a = coeficiente de reaireación de superficie

t = Tiempo

Suponiendo que no hay variación de la temperatura en el tiempo $\frac{dC_s}{dt} = 0$, por lo tanto

$$\frac{dDO}{dt} = -k_a DO$$

Para $DO = DO_0$ en un tiempo $t = 0$, la solución es

$$DO = DO_0 e^{-k_a t}$$



También puede escribirse en términos de concentración, es decir:

$$C = C_s - (C_s - C_0)e^{-k_a t}$$

En la Figura 2 se puede observar dos casos extremos de la recuperación del OD debido a los efectos que genera el k_a después de un disturbio con el cual se presentó un DO de acuerdo a las ecuaciones antes presentadas. En el caso de un bajo k_a se presenta una recuperación muy lenta en el tiempo incluso podría no recuperar su concentración de OD. Por otro lado un k_a alto devuelve la concentración de OD en poco tiempo lo que permite al río autodepurarse.

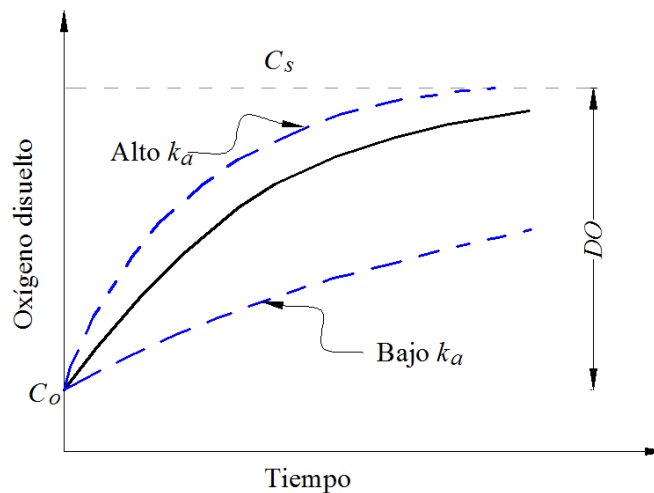


Figura 2. Efecto del k_a sobre la concentración de OD

Queda demostrada, la importancia de contar con un valor de k_a adecuado ya que de esto depende los resultados y la buena calibración de un modelo de calidad del agua.

Entre los factores que afectan a la reaireación superficial se pueden mencionar los siguientes:

- Velocidad de la corriente. Cuanto mayor sea la velocidad del agua en el sistema natural, mayor será su capacidad de reaireación.
- Profundidad del lecho. A mayor profundidad menor será la concentración de O_2 transferido a la columna de agua.
- Velocidad del viento. Cuanto mayor sea la velocidad del viento mayor, será, también, la reaireación. Factor importante en lagos.



- d. Existencia de pequeñas presas y cascadas. Producen una pequeña reaireación extra.
- e. Surfactantes (i.e., sustancia que reduce la tensión superficial de un líquido, y que sirve como agente humectante o detergente). Impiden la transferencia de O_2 a través de la interfase aire-agua.

2.4 Factores que intervienen en el mezclado interno y turbulencia

2.4.1 Transporte por convección (advección)

En términos de velocidad, el transporte convectivo es el que se produce debido al movimiento de un contaminante conjuntamente con el fluido.

Se considera que el proceso de convección transporta una sustancia horizontalmente debido al movimiento de la porción de agua que contiene a dicha sustancia. En general, se utilizan dos aproximaciones para tratar la convección en ríos:

- Determinar las propiedades del flujo en el río mediante la medición de caudales y secciones de paso de cada segmento del río para un intervalo determinado de caudales. A partir de estos datos se desarrolla una función en serie en cada sección de paso para interpolar o extrapolar valores correspondientes a otros caudales. Esta aproximación resulta especialmente interesante en aquellos sistemas de características hidráulicas complejas y cuando la finalidad del estudio sea el estado estacionario.
- Calcular las velocidades y caudales en cada segmento del río mediante la resolución simultánea de la ecuación de conservación de la cantidad de movimiento y de la de continuidad. Esta aproximación es más rigurosa y se presenta mayor capacidad predictiva dado que los datos de caudales únicamente son necesarios para la calibración del modelo y su posterior verificación. Esta solución es más segura y apropiada para simulaciones de la calidad del agua en tiempo real.

La determinación de la velocidad media en el río a partir de los datos de los caudales no es inmediata puesto que se requiere el conocimiento de la profundidad. Se hace necesario establecer alguna relación entre velocidad, profundidad y anchura del río con el caudal



2.4.2 Transporte por dispersión.

El término dispersión hace referencia a los procesos de transporte que sufren las sustancias disueltas y/o particuladas que no están directamente relacionados con el desplazamiento de las masas de agua. Hay tres procesos que contribuyen a dicho transporte:

Difusión molecular. La difusión molecular es el desplazamiento aleatorio de las moléculas de solutos entre las moléculas de agua debido al movimiento browniano de las partículas. En la práctica se observa una homogenización de las partículas en la solución de manera que el efecto es como si las moléculas se “desplazaran” desde las zonas de mayor concentración a las de menor, por lo que siempre que exista un gradiente de concentración se dará este fenómeno. Es un proceso extraordinariamente lento que no suele ser importante a efectos prácticos en el estudio de ríos naturales.

Difusión turbulenta. La difusión turbulenta hace referencia al transporte de sustancias disueltas y pequeñas partículas causada por turbulencias a micro y macro escala. Se trata de un transporte convectivo a microescala producido por fluctuaciones turbulentas de la velocidad. Su magnitud es varias veces superior a la difusión molecular. Puede darse en las tres direcciones del espacio, pero suele ser anisotrópica.

Dispersión. La interacción de la difusión turbulenta con un perfil definido de la velocidad en la columna de agua provoca un mayor grado de mezcla. Este fenómeno se conoce como dispersión. La dispersión es provocada por las desviaciones de la velocidad puntual del fluido respecto a la velocidad media. Los gradientes de velocidad del agua se originan por esfuerzos de fricción con las fronteras del sistema (rozamiento con el fondo y paredes laterales, acción cortante del viento en la interfase aire-agua), y por la morfología de canales y poros, por la sinuosidad de un río o por la estratificación térmica. Cuando debido a la difusión turbulenta una parte del fluido conteniendo sustancias disueltas cambia de posición, se encuentra en una zona con una velocidad distinta, mayor



o menor que la que tenía. La porción de fluido desplazada y las sustancias contenidas en ella se difunden, dependiendo de la concentración en las fronteras.

El efecto de la dispersión se representa matemáticamente mediante una expresión análoga a la Segunda ley de Fick de la difusión:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[E_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right]$$

Donde:

E_{ij} = tensor de dispersión.

Haciendo coincidir los ejes coordenados con los ejes principales del tensor de dispersión, sólo quedan tres componentes no nulas de éste. Las correspondientes a E_{xx} , E_{yy} , E_{zz} , o bien E_x , E_y y E_z , que son los tres coeficientes de dispersión que aparecen en la ecuación general del balance de materia. Si el flujo es laminar, el coeficiente de dispersión es el coeficiente de difusión molecular. Para flujo turbulento, el coeficiente de dispersión engloba la difusión molecular, turbulenta y dispersión. La evaluación de estos coeficientes no es tarea sencilla. Además, el valor de los coeficientes de dispersión puede venir afectado por el tipo de modelo matemático utilizado, por lo que es importante realizar una cuidadosa calibración y verificación de dichos coeficientes a partir de datos de campo.

2.5 Transporte convectivo y dispersivo en sistemas naturales.

2.5.1 Ríos.

En un sistema ideal de flujo de pistón la dispersión longitudinal es nula, es decir, no existe mezcla hacia delante ni hacia atrás. Se ha comprobado que en la realidad sí que existe dicha mezcla y su estudio ha sido objeto de numerosas investigaciones. Así, existen numerosas expresiones para la determinación del coeficiente de dispersión longitudinal (D_L). Una de las primeras fue propuesta por Elder (1959).

La velocidad friccional es un parámetro, con dos dimensiones de velocidad, que relaciona el esfuerzo de corte en la superficie con la densidad del aire, esto es, una



medida de flujo turbulento de transferencia de momentum hacia la superficie. En efecto el flujo de un fluido sobre una superficie rugosa provoca el establecimiento de un perfil de velocidades vertical, así como vórtices asociados a obstáculos geométricos. La definición matemática de la velocidad friccional en ríos es la siguiente:

$$u^* = \sqrt{gHS}$$

Donde:

u^* = velocidad friccional

H = profundidad o tirante de agua, en m

g = aceleración gravitacional, en $\frac{m}{s^2}$

S = pendiente del canal, en $\frac{m}{m}$

Thomann (1973) estudió la importancia de la dispersión longitudinal en ríos afectados por vertidos variables con el tiempo y, consecuentemente, en los que se producían gradientes de concentración. Las conclusiones de su estudio indican que en ríos grandes la dispersión era siempre importante, mientras que en ríos pequeños, la dispersión podía ser importante cuando los vertidos variaban en periodos de siete días o menos.

La dispersión lateral en ríos debe ser considerada cuando se utilizan modelos bidimensionales. Fischer *et al.* (1979) propone la siguiente expresión para evaluar el coeficiente de dispersión lateral:

$$D_L = 0.6 H \sqrt{g H S}$$

Donde:

D_L = Coeficiente de dispersión lateral

La longitud necesaria para alcanzar una mezcla lateral completa puede calcularse de acuerdo a los siguientes casos (Fischer *et al.* 1979).

a) si el vertido se efectúa en la zona central, la expresión es:

$$L_0 = 0.4 \frac{UB^2}{D_L}$$



Donde:

L_0 = longitud mínima de mezcla lateral, en m

B = ancho del canal, [m]

U = velocidad media del río, en m/s

b) descargas efectuadas en el borde del río.

$$L_0 = 0.1 \frac{UB^2}{D_L}$$

Estas expresiones pueden ser muy útiles cuando se desee saber a qué distancia de un punto de vertido se producirá la mezcla completa del vertido con el río. Cuando se realiza el muestreo de las aguas de un cauce, aguas abajo de un vertido, es fundamental elegir puntos representativos.

Como ya se comentó anteriormente, siempre que la concentración de OD sea inferior a la de saturación, se producirá una transferencia de este gas desde la atmósfera hacia el seno del agua. La velocidad de ganancia de OD por parte del agua es directamente proporcional al déficit de oxígeno, es decir:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_a [[O_2]_{sat} - [O_2]]$$

De manera que cuanto mayor sea el déficit, mayor será la velocidad de recuperación de OD.

2.6 Tipos de flujo

El movimiento del agua en un canal se rige por la importancia de sus fuerzas viscosa o de gravedad, respecto a la inercia. En relación con la viscosidad, el flujo puede ser laminar, de transición o turbulento. La fuerza de inercia respecto a la viscosa, ambas por unidad de masa, se mide con el número de Reynolds (Sotelo, 2001), definido de la siguiente manera:

$$\mathbb{R} = \frac{F_{inercia}}{F_{viscosa}} = \frac{V R_h}{\nu}$$



Donde:

\mathbb{R} = número de Reynolds

V = velocidad del flujo, en $\frac{m}{s}$

R_h = radio hidráulico, m

ν = viscosidad cinemática, $\frac{m^2}{s}$

Originando el tipo de régimen de flujo:

500 – 600 Laminar

600 – 2000 Transición

>2000 Turbulento

Reynolds:

$$\frac{F_{inercia}}{F_{viscosa}}$$

2.7 Coeficiente de reaireación en ríos turbulentos

Los tipos de mezclado dependen de un sin número de factores, los cuales ya se mencionaron anteriormente, obteniendo la siguiente relación:

$$\text{Mezclado} = \text{difusión molecular} + \text{difusión turbulenta}$$

En ríos turbulentos el mecanismo imperante es la difusión turbulenta.

La capacidad de reaireación de una corriente turbulenta depende principalmente del grado predominante de turbulencia del flujo del agua. La transferencia de O_2 de la atmósfera en el agua sólo puede tener lugar en la interfase aire-agua que existe en la superficie de la corriente. Esta interfaz está cambiando constante y aleatoriamente (siendo remplazada o renovada), debido a la mezcla turbulenta del agua que fluye. Por lo tanto, para cualquier grado específico de agotamiento del O_2 , la velocidad a la que el O_2 puede ser adsorbido por la corriente es directamente proporcional a la velocidad a la que la capa superficial del agua está siendo remplazada desde abajo por la mezcla turbulenta.

La capacidad de reaireación de los ríos de agua dulce está directamente relacionada con la energía que se pierde al fluir. La ecuación de la energía para el flujo en canales a superficie libre indica que la capacidad de reaireación está directamente relacionada con



el cambio de elevación del agua superficial. La diferencia de elevación de la superficie del agua entre dos secciones del flujo, corresponde a la cantidad de energía perdida en ese tramo, en m de columna de agua. El cambio en la elevación de la superficie del agua dividida entre el tiempo de flujo, es la tasa media del gasto de energía. Lo anterior lleva por nombre “*Modelo de disipación de energía*”, cuyo desarrollo se muestra enseguida:

De la ecuación de Bernoulli se sabe que:

$$E = z + y + \frac{V^2}{2g} = \text{carga total}$$

Donde:

E = la energía disponible en una sección transversal de un río

z = es la carga de posición,

y = tirante

$\frac{V^2}{2g}$ = carga de velocidad.

Tomando dos secciones de un río y asociándolas a la ecuación de la energía, figura 3, se pueden identificar las cargas hidráulicas que producen el movimiento y por tanto la turbulencia.

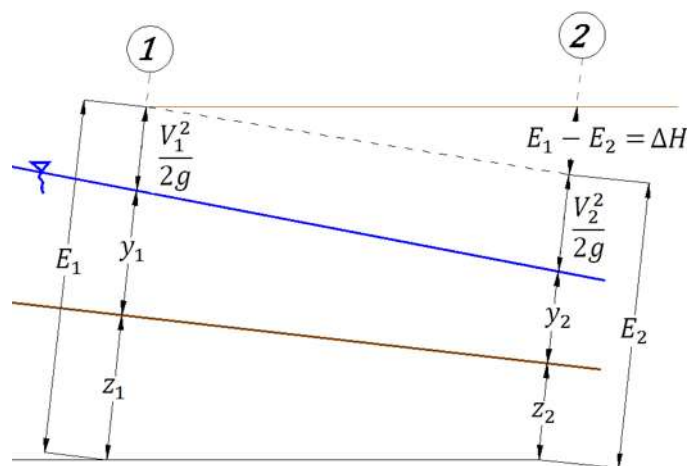


Figura 3. Diagrama clásico de la ecuación de la energía

Se sabe además que el gasto de energía entre las dos secciones es:

$$E_1 - E_2 = \text{Consumo energético que produce el movimiento del agua}$$



Por lo tanto:

$$E_1 - E_2 = z_1 + y_1 + \frac{V_1^2}{2g} - \left[z_2 + y_2 + \frac{V_2^2}{2g} \right]$$

Sí H es la elevación de la superficie libre del agua:

$$H = z + y$$

Entonces ΔH es la cantidad de energía consumida en el segmento:

$$\Delta H = z_1 + y_1 - [z_2 + y_2]$$
$$E_1 - E_2 = \Delta H + \left[\frac{V_1^2}{2g} - \frac{V_2^2}{2g} \right]$$

Asumiendo que la razón a la que cambian las cargas de velocidad con respecto al incremento en la altura es muy pequeño:

$$\left[\frac{V_1^2}{2g} - \frac{V_2^2}{2g} \right] \approx 0$$

Se tiene entonces que para ríos en los que el fenómeno de mezclado impera la turbulencia:

$$E_1 - E_2 = \Delta H$$

De acuerdo con Tsivoglou (1968), la tasa de consumo de energía es la diferencia de energía gastada por unidad de tiempo (t_p):

$$\frac{E_1 - E_2}{t_p} = \frac{\Delta H}{t_p}$$

Donde:

t_p : Tiempo en que se mueve una partícula mezclada en el flujo entre las secciones 1 y 2.

Para ríos turbulentos, por definición el k_a es directamente proporcional a la tasa de reemplazamiento de la capa superficial de agua expuesta a la atmosfera, (Tsivoglou *et al.* 1968) por lo tanto se tiene que:

$$k_a = a r$$



Donde:

r = tasa de reemplazamiento de la capa superficial de agua producida por la turbulencia

a = constante de proporcionalidad

Finalmente:

$$r = b \left[\frac{\Delta H}{t_p} \right]$$

$$k_a = c \frac{\Delta H}{t_p}$$

2.8 Ecuaciones predictivas del k_a

Muchos de los modelos de los que se dispone actualmente para determinar el k_a , son modificaciones de una propuesta de modelos desarrollados hace más de cincuenta años. Como resultado, el k_a se presenta generalmente como una función sencilla de los parámetros hidráulicos, tales como la velocidad de la corriente y la profundidad. El k_a también se puede presentar como algo relacionado con la difusividad molecular o como un coeficiente de dispersión turbulenta. Desde los distintos enfoques que se han adoptado para el problema, los resultados proporcionados por los múltiples modelos difieren significativamente. La aplicación de un modelo dado, fuera del rango de valores de las variables físicas para las que se ha desarrollado, puede proporcionar un error significativo. Una de las principales dificultades en el desarrollo de un modelo adecuado para el k_a , parece ser la falta de datos de forma independiente y precisa para observar las corrientes naturales. La debilidad de los modelos de predicción para el k_a también está relacionada con la falta de medios bien establecidos para su obtención. Además, la reaireación atmosférica es la principal fuente de O_2 en las corrientes turbulentas, por lo que, el desarrollo de métodos fiables para medir y predecir el k_a contribuiría de manera significativa a la buena modelación numérica de la calidad del agua (Gromiec, 1989).



3 Estado del arte

El primer trabajo que trataba de predecir el k_a en ríos fue desarrollado por Streeter y Phelps en 1925. La estimación del coeficiente fue hecha de manera indirecta utilizando un valor determinado de OD y valores de la tasa de desoxigenación obtenidos en laboratorio. Esa tasa de desoxigenación puede diferir significativamente de los valores verdaderos de los ríos.

Tsivoglou *et al.* (1968), dieron a conocer las técnicas para medir el k_a mediante el uso de trazadores, proponiendo inicialmente la utilización de rodamina WT y como trazador volátil Kr^{85} ; también fueron los que incluyeron por primera vez el concepto de dispersión longitudinal. Desafortunadamente, la técnica de trazadores radiactivos tiene desventajas, la principal es el potencial de exposición a la radiación por parte del personal que realiza el estudio y por el público a lo largo del arroyo, además de que no se contaba con técnicas apropiadas para realizar la mezcla de trazadores, y estos se vertían directamente en el flujo, lo que llevaba a la pérdida del trazador volátil. Tsivoglou (1968) informó que la exposición a la radiación podría ser eliminada con un mínimo de consecuencias generadas por los residuos, para caudales de hasta 200 ft³/s (i.e. 5.66 m³/s). Para caudales mayores, sin embargo, son necesarias precauciones más estrictas debido a la necesidad de cantidades más grandes de trazador. Otra desventaja del uso de trazadores radiactivos es que el proceso para la obtención de una licencia para utilizar material radiactivo en un cauce puede ser complicada.

En 1969 Thackston y Krenkel demostraron que el k_a es proporcional al coeficiente de transferencia de masa vertical en la superficie e inversamente proporcional al cuadrado de la profundidad media.

En 1971 Bennett y Rathbun, realizaron una revisión de la literatura sobre los métodos para medir y predecir el k_a de los flujos en canales a superficie libre. Encontraron que el método de los trazadores es superior al del OD y técnicas de disturbio, pero requiere el uso de trazadores radiactivos. Y que los modelos teóricos del proceso de absorción de O₂ no son aptos para la predicción de este coeficiente, ya que los parámetros del modelo no



han sido relacionados con las variables del flujo. Las ecuaciones semiempíricas y empíricas desarrolladas con datos experimentales predicen el fenómeno por el tipo de consideraciones en que se basa, pero pueden conducir grandes errores cuando se aplican a otro tipo de corrientes o a condiciones fuera del rango de correlación con la corriente original. El análisis de los datos indica que hay una diferencia significativa entre las diferentes ecuaciones producidas por regresiones para el k_a .

En 1973 Zogorski y Faust, mencionaron la posibilidad de utilizar el método de disturbio de equilibrio, modificado por Gameson y Truesdale (1955), para medir directamente la constante de reaireación; y se determinó también que las ecuaciones de predicción empírica podrían ser aplicadas con éxito. Con ese objetivo se utilizó una solución de sulfito de sodio catalizada que se introducía a la corriente del río para evaluar varias ecuaciones empíricas. Un criterio adicional que debe cumplirse cuando se miden valores de reaireación mediante el método Gameson y Truesdale (1955) es que debe existir una mezcla completa horizontal y vertical en el cuerpo de agua antes de la primera estación de muestreo.

En 1975 Hornberger promueve dos nuevos métodos para estimar el k_a en ríos. Los métodos de uso de las mediciones de OD y la radiación incidente con una solución de la ecuación de balance de masa de O_2 . Los parámetros se estiman minimizando el error al cuadrado entre los valores pronosticados y observados de O_2 . Por la noche el valor de OD se puede utilizar para estimar el k_a siempre y cuando la respiración sea casi constante. El coeficiente también se puede estimar mediante la comparación de la productividad neta de la radiación incidente. Los estudios de campo muestran que los dos métodos son confiables.

En 1976 Tsivoglou y Neal publicaron un artículo acerca del análisis de la cinética de transferencia de gases en un sistema de aguas turbulentas, y demostraron que k_a es directamente proporcional a la tasa de reemplazamiento del gas en la superficie del agua. Esto es, el k_a es razón directa de los valores de transferencia de dos gases cualesquiera, y es inversa a la razón de los diámetro moleculares de los dos gases y, también, es igual a la razón de los coeficientes de difusión.



3.1 Propiedades hidráulicas relacionadas con la reaireación

El fenómeno de reaireación solo puede ocurrir en una interfase agua-aire, y por lo tanto es una función directa del movimiento y remplazo que existe en la superficie de agua. Para entenderlo hay que definir con cuidado los términos tradicionales como: velocidad, profundidad, y rugosidad, estos parámetros dependen principalmente de la pendiente, que es la causa por la cual se genera el flujo y en consecuentemente la turbulencia que realiza el mezclado. La reaireación también es función del tiempo. En sistemas turbulentos, el mezclado se realiza primordialmente por medios físicos y por dispersión. El fenómeno de difusión molecular no es un mecanismo significativo. Por lo tanto la dispersión longitudinal no es un indicador de la reaireación (Tsivoglou & Neal, 1976).

En 1978 Rathbun publicó estudios de laboratorio que se realizaron para determinar las tasas a las que el etileno y el propano se desorbe de un baño de agua, con respecto a la tasa a la cual el O_2 fue absorbido por la misma agua. Las relaciones entre el coeficiente de absorción de O_2 y el coeficiente de desorción de hidrocarburos son 1.15 y 1.39 para el etileno y el propano, respectivamente. Estas proporciones sirven de base para una técnica de trazadores para la medición de los coeficientes de reaireación en los ríos. La comparación de dos parámetros y los procedimientos de tres parámetros, muestran que el procedimiento es capaz de adaptarse mejor a los datos en términos de un error de raíz cuadrada media. Sin embargo, las estimaciones de la concentración de saturación de OD con el procedimiento de tres parámetros no eran realistas. Por lo tanto, se utilizó un procedimiento de dos parámetros, con la concentración de saturación basado en un valor de la literatura, de temperatura específica y corregida por la presión barométrica. El procedimiento de dos parámetros también fue utilizado para los datos de los hidrocarburos con la concentración de equilibrio fijada en cero.

Kilpatrick *et al.* (1989), publicaron por primera vez un manual para determinar los coeficientes de reaireación mediante el uso de trazadores. Antes de 1965, los coeficientes de reaireación podían estimarse sólo por métodos indirectos (Bennett y Rathbun, 1972), que estaban sujetos a errores significativos. En 1965 Tsivoglou,



encontró que un gas trazador inyectado en una corriente es desorbido de manera inversa al O_2 que se absorbe de la atmosfera. Lo cual proporcionó el primer medio directo para medir la capacidad de las corrientes de absorber el O_2 atmosférico. El principio en que se basa es que el gas indicador es desorbido de la corriente de modo inverso a la cantidad de O_2 que se absorbe. La técnica ha sido modificada mediante la sustitución de los gases de hidrocarburos en lugar del gas trazador radiactivo.

El manual describe los métodos de inyección constante para medir la desorción del gas trazador. Se hace hincapié en el uso de colorante rodamina WT, como un marcador relativamente conservativo y propano como trazador gaseoso no conservativo, en la planificación de las pruebas de campo, sobre los métodos de inyección, muestreo y análisis, y sobre las técnicas de cálculo de la desorción y los coeficientes de reaireación.

Los trazadores utilizados con éxito en los estudios hidrológicos son los solubles en agua y tienen esencialmente las mismas características físicas que el agua (Feuerstein y Selleck, 1963). Por lo tanto, cuando se introducen en una corriente que fluye, experimentan la misma dispersión y dilución al igual que el elemento que se agregó al agua. El uso de marcadores para simular el flujo y el transporte en el medio acuático, así como para medir la cantidad de flujo está muy extendido.

La dispersión y la mezcla de un indicador en un curso receptor se llevan a cabo en las tres dimensiones del flujo (figura 4). La dispersión vertical y lateral y la difusión se conocen de manera general como "mezcla". El alargamiento longitudinal de una nube de trazador se conoce como "dispersión longitudinal". La mezcla vertical se termina normalmente en primer lugar, y posteriormente la lateral, dependiendo del ancho de la corriente y las variaciones de velocidad. La dispersión longitudinal, al no tener límites, continúa indefinidamente.

Una distancia óptima de la mezcla, la distancia 3 (figura 4), se alcanza cuando las curvas de respuesta de los trazadores, como se observa lateralmente, están sobre la misma zona. A pesar de que las curvas de respuesta individual pueden variar considerablemente en forma y dimensiones, la dispersión se aproxima al estado de una

sola dimensión. Sin embargo, las concentraciones máximas en el centro del cauce pueden ser considerablemente mayores que las concentraciones máximas a lo largo de las orillas, mientras que las curvas a lo largo de estas últimas orillas son más largas, tanto físicamente como en el tiempo de paso. Además, la nube de trazador puede ser sesgada, avanzando más rápidamente en el centro de la corriente que en las orillas de los cauces. La figura 4 ilustra la razón por la cual el muestreo de la nube de trazador en varios puntos distribuidos lateralmente es aconsejable.

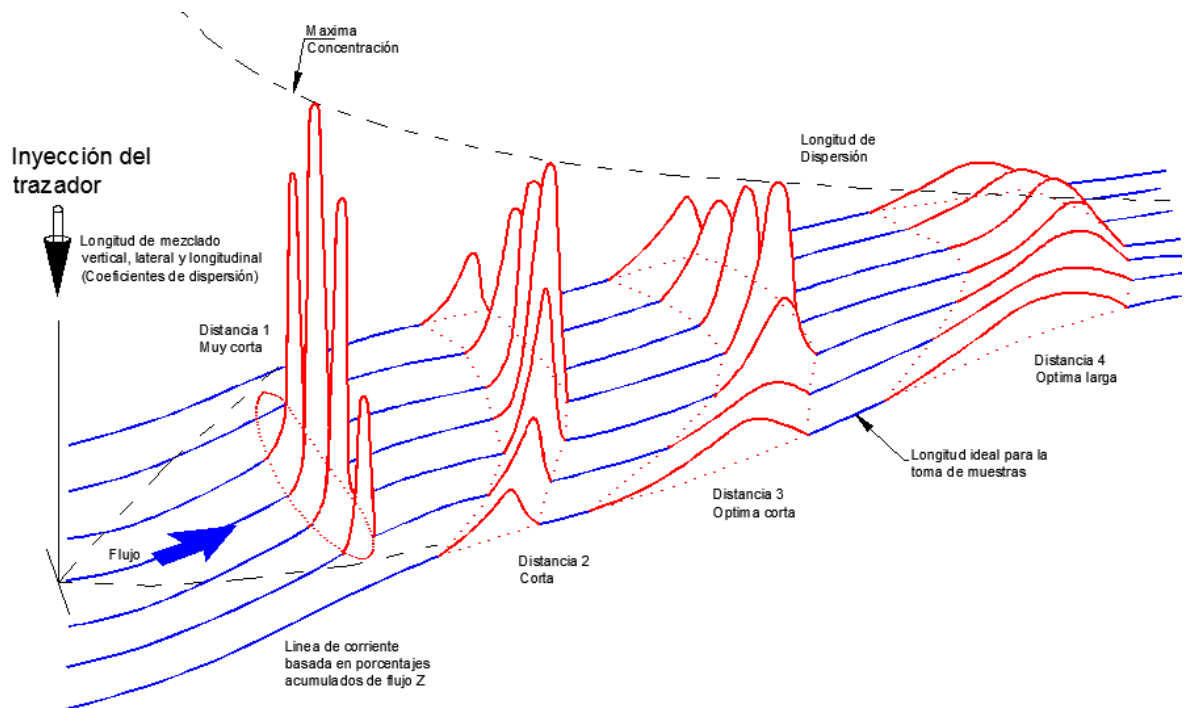


Figura 4. Efecto de la dispersión en el río

Cuando se utiliza un trazador de gas de hidrocarburos y un tinte para medir la reaeración, se requiere un tramo de río en donde se tenga una mezcla completa tanto vertical como lateral. Un tramo de prueba normalmente consiste en una distancia aguas arriba y aguas abajo de una sección de medición. Se debe hacer un esfuerzo para seleccionar un lugar de la inyección a una distancia suficiente aguas arriba que, como mínimo, la mezcla óptima se obtenga en la primera sección de medición. Es esencial para una medición precisa hacer un ajuste por las pérdidas de colorante.



Los métodos de medición directa de reaireación en flujos, requieren la inyección de un gas trazador en el caudal y la medición posterior de la desorción. Al ser transportado aguas abajo la cantidad de desorción se determina mediante la medición de la pérdida del gas indicador entre dos o más secciones aguas abajo de la inyección. Esta desorción se mide contra un trazador conservativo que se inyecta exactamente en el mismo lugar y se somete a la misma dispersión y dilución del gas indicador (Rathbun, 1978).

Las curvas de tiempo de la concentración del colorante deben estar bien definidas y completas en toda su extensión en cada punto de muestreo. Esto puede requerir que la toma de muestras se efectúe hasta que las concentraciones se aproximen al 2% del pico o Pg 0.1 / L (picogramos por litro). El resto de la curva se debe extrapolar a cero. Bajo ninguna circunstancia el tiempo de concentración de las curvas se trunca en 10 por ciento del tiempo de la concentración máxima, como se sugiere en los estudios de tiempo de trayecto.

Todas las recomendaciones y análisis que se indican en el manual de Kilpatrick *et al.* (1989) son válidas para estudios de reaireación y vertido de trazadores de forma independiente y en estado estable, lo que lleva a un consumo excesivo de trazadores.

Dentro del uso de trazadores de gases de hidrocarburos, no existe una técnica sencilla y económica satisfactoria para la medición de la reaireación. La comparación con la técnica del gas indicador mostró una correlación general entre la tasa de reaireación, la disolución de sólidos y la desorción de gas propano, pero las diferencias se manifestaron en el alto número de Reynolds. El factor limitante entre la absorción de O₂ y la disolución de sólidos fue identificado como la diferencia en la superficie de contacto entre las dos fases (Gromiec, 1989).

En 1997 Steven Chapra publicó en su libro que la reaireación se puede medir directamente en el campo. Comúnmente se utilizan cuatro métodos. Los tres primeros consisten en técnicas de cálculo sobre la base de un modelo de equilibrio y mediciones de campo de O₂, el cuarto método se basa en mediciones con trazadores. Estos son los siguientes:



- I. Estado de equilibrio del balance de O_2 (modelación inversa). Si todos los otros factores que rigen la curva de O_2 (i.e., la tasa de desoxigenación y la demanda de oxígeno de sedimentos) se pueden determinar de forma independiente, la única incógnita en el decaimiento será el k_a . Desafortunadamente, debido a que los otros factores son difíciles de medir con precisión, las estimaciones obtenidas de esta manera suelen ser muy inciertas. (ANEXO 1)
- II. Desoxigenación con sulfito de sodio. Como en los estudios de Owen en las corrientes británicas, los niveles de O_2 puede reducirse artificialmente mediante la adición de sulfito de sodio a la corriente. Este método es especialmente atractivo para sistemas relativamente limpios, donde los efectos de otras sales son insignificantes.
- III. Cambios diurnos de O_2 . En algunos cursos de agua el crecimiento de las plantas puede inducir cambios diurnos en el nivel de O_2 . Chapra y Di Toro (1991) han puesto de manifiesto cómo esos datos pueden ser utilizados para obtener las estimaciones de reaireación.
- IV. El cuarto método tiene un enfoque totalmente distinto, ya que en lugar de O_2 se inyecta en el sistema una sustancia volátil diferente. Estas sustancias son elegidas porque se volatilizan en una manera análoga al O_2 , y sus concentraciones se pueden medir a un costo razonable. Inicialmente se utilizaron sustancias radiactivas como el Kr^{85} , también se emplearon compuestos hidrocarburos como el etileno, propano, cloruro de metilo, entre otros. En los últimos años la tendencia se encamina hacia los trazadores inorgánicos, principalmente el hexafluoruro de azufre (SF_6). Estos compuestos son por lo general vertidos junto con un trazador conservativo no volátil para determinar la dispersión.

Estos experimentos con trazadores se implementan a base de descargas instantáneas. Para el caso continuo de trazadores que se inyectan a un ritmo constante hasta que niveles estables de concentración se han obtenido en dos lugares situados aguas abajo. (Chapra, 1997).



Estudios de Gualtieri *et al.* (2002) han demostrado que las ecuaciones para la estimación de la tasa de reaeración ofrecen un mal ajuste con los datos de campo diferentes a aquellos para los que fue desarrollado originalmente cada ecuación. Por lo tanto, ninguna de las ecuaciones disponibles es aplicable a todas las condiciones de flujo hidrodinámico, por el contrario, siguen siendo para ríos específicos, ya que algunos parámetros involucrados en el proceso han sido descuidados en su formulación y sus expresiones son demasiado simplistas. La inspección cuidadosa de las ecuaciones en la literatura muestra que el proceso de transferencia de masa en la interfase aire-agua, es afectado por 14 parámetros diferentes.

En 1973 Mahendra y Bansal realizaron un estudio con el fin de validar las diferentes ecuaciones obtenidas en diferentes partes del mundo, para determinar el k_a , encontrando que la mayoría de las ecuaciones solo son válidas bajo las condiciones de los ríos en las que fueron obtenidas. Esto se puede observar en la figura 5, en las que se comparan ecuaciones en las que solo interviene la velocidad del flujo y la profundidad media del agua.

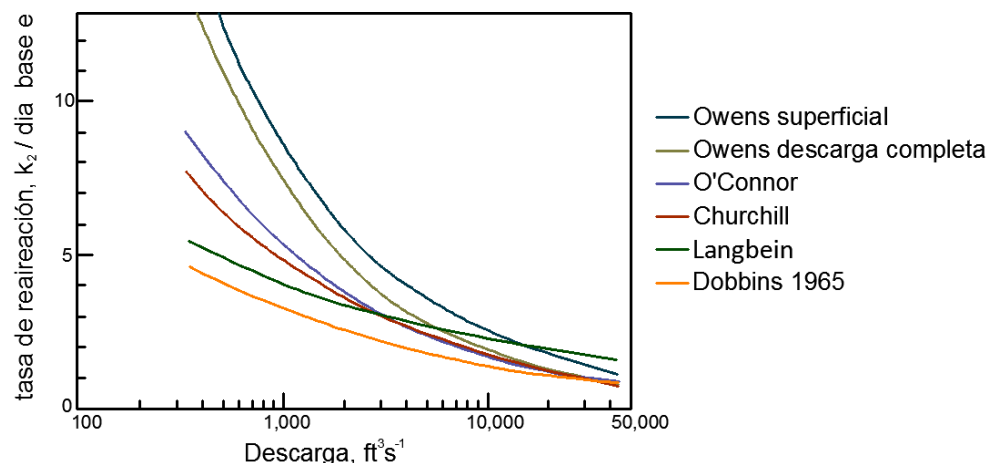


Figura 5. Variación de los resultados de las diferentes formulaciones para la determinación el k_a calculadas por Mahendra y Bansal (1973)

En la Cuadro 1 se presentan las formulaciones utilizadas por Mahendra y Bansal en 1973. Es destacable que todas estas fórmulas fueron desarrolladas antes de 1970, y de acuerdo a la revisión bibliográfica que se realizó en este trabajo no se ha propuesto desde entonces alguna otra ecuación para predecir este fenómeno debido a que son bien



conocidos los problemas que se presentan a la hora de validarlas. Por el contrario, posterior a 1970 es cuando se empezó a desarrollar la idea de medirlo en cada corriente.

De acuerdo con (Hibbs *et al.* 1998), los coeficientes de transferencia aire-agua, los coeficientes de dispersión, y la media de tiempos de residencia se pueden medir a partir de una variación de la norma técnica de trazadores volátiles.

En 2003 Holguín y Camacho probaron que el k_a se puede medir con precisión utilizando las técnicas desarrolladas por el paréntesis siguiente (Tsivoglou *et al.* 1976) (Kilpatrick *et al.* 1989) (Hibbs *et al.* 1998), pero utilizando los trazadores SF_6 y rodamina WT, además de adecuar la técnica de mezclado y la técnica de inyección de los trazadores en el río.

La metodología más aplicada por su menor costo y buena precisión en la estimación del coeficiente de intercambio de gases es la basada en el método de la concentración pico, la cual ha sido aplicada satisfactoriamente en el Río Piako en Nueva Zelanda por Chapra y Wilcock (2000), y en Colombia por Holguín y Camacho (2003). Esta metodología consiste en inyectar simultáneamente Hexafluoruro de Azufre (SF_6) como trazador volátil y rodamina WT como trazador conservativo, siguiendo las recomendaciones de presaturación planteadas por Hibbs *et al.* (1998). El coeficiente de intercambio del gas se determina por el cambio en la relación entre la concentración pico del trazador conservativo y la concentración pico del gas, en dos Sitios de medición aguas arriba (Sitio 1) y aguas abajo (Sitio 2) (Camacho *et al.* 2003).

Gélvez *et al.* (2008), realizaron estudios para determinar el k_a en dos ríos de Colombia utilizando los trazadores SF_6 y rodamina WT, en los que obtuvieron resultados favorables para ríos con pendientes altas, además de caudales y velocidades pequeñas.



Cuadro 1. Recopilación de ecuaciones del cálculo del k_a de Mahendra y Bansal (1973)

No.	Investigadores	Ecuación
1	Streeter and Phelps (1925)	$K_a = c u^n / H^2$
2	Gamenson, Truesdale y Downing (1955)	$K_a = 9.41 u^{0.67} H^{1.85}$
3	Elmore y West (1959)	$K_a = c V_\theta / H^{4/3}$
4	Churchill, Elmore y Buckingham (1962)	$K_a = 5.026 u^{0.969} H^{1.673}$
5	Owens, Edwards y Gibbs	$K_a = 9.41 u^{0.67} H^{1.85}$
6	Dobbins (1956)	$K_a = 10.09 u^{0.73} H^{1.75}$
7	Thackson (1966)	$K_a = 0.000125 (1 - F^{1/2}) u^\sigma / H$
8	Langbein (1967)	$K_a = 3.3 u / H^{1.33}$
9	Miyamoto (1932)	$K_a = r \exp(-E_a / R T_o)$
10	Higbee (1935)	$K_a = 2 / H (D_m / \pi t)^{1/2}$
11	O'Connor and Dobbins (1958)	$K_a = 127 D_m^{1/2} u^{1/2} / H^{1.50}$ turbulencia isotrópica $K_a = 480 D_m^{1/2} s^{1/2} / H^{1.25}$ turbulencia no isotrópica
12	Dobbins (1965)	$K_a = 0.12 c_A A E^{3/8} \coth(B E^{1/8} / c_4^{1/2}) / c_4^{1.5} H$
13	Kelinke y Levich (1944)	$K_a = f(D_E / H^2)$
14	Kishinveski (1955)	$K_a = 1 / H \Delta t \int_0^{\Delta t} (j_c / j_z)_{z=0} dt$
15	Krenkel y Orlob (1962)	$K_2 = 1.318 \times 10^{-5} D_L^{1.321} H^{2.32}$
16	Thackston y Krenkel (1967)	$K_2 = 0.000015 D_L / H^2$

Notación utilizada:

A=	9.68 + 0.054 (T-20)
B=	0.976 + 0.137 (30-T)
c=	constante empírica
c_A =	$1 + F^2$
c_4 =	$0.9 + F$
D_m =	coeficiente de difusión molecular
D_E =	eddy diffusion coefficient
D_L =	coeficiente de dispersión longitudinal
E=	30 u.s
E_a =	energía de activación de las moléculas de O ₂
F=	Número de froude
f=	función
g=	aceleración de la gravedad
H=	profundidad de la corriente (ft)
K_2 =	coeficiente de reaireación (20 °C s ⁻¹)
R=	constante universal de los gases
r=	rate of surface renewal
s=	pendiente del cauce
T=	temperatura (°C)
T_o =	temperatura (°K)
t=	penetration period of gas molecules in the liquid film which is less than period of contact with film
u=	velocidad media del flujo (ft s ⁻¹)
V_θ =	bubble velocity (ft s ⁻¹)
z=	coordinate in vertical direction measured from top of channel
σ =	constante empírica



4. Características de los trazadores

La capacidad de dispersión y dilución de un contaminante o partícula depende del transporte generado por el sistema de corrientes locales, los vientos predominantes y el grado de difusión estimado a través del gradiente de concentración de un trazador, donde se asume un comportamiento pasivo de este, lo que implica que la distribución del trazador depende exclusivamente de los forzantes físicos y no existe reacción con el agua (Bentos, 2007).

El hexafluoruro de Azufre (SF_6) es un indicador de gas ideal en muchos aspectos, ya que es química y biológicamente inerte, es extremadamente volátil (Hibbs, Parkhill, & Gullive, 1998) y se puede cuantificar con relativa facilidad utilizando métodos cromatográficos (Watson y Liddicoat 1985). El SF_6 es un indicador establecido para los estudios de dispersión atmosférica y oceánica y para los estudios de la volatilización en los lagos (Wanninkhof *et al.* 1985 y 1987). Además, es relativamente barato. A pesar de que el SF_6 se ha utilizado como marcador en ríos en estudios previos, su uso ha sido a menudo fuera del contexto del protocolo estándar de medición de la reaireación.

4.1 Características del Hexafluoruro de Azufre

El SF_6 puro es biológicamente inerte y no tóxico. Las pruebas realizadas con animales y seres humanos han indicado que con una concentración del 80% de SF_6 y 20% de O_2 , no se experimentan efectos adversos, en la figura 6 se presenta la clasificación de riesgos del SF_6 .

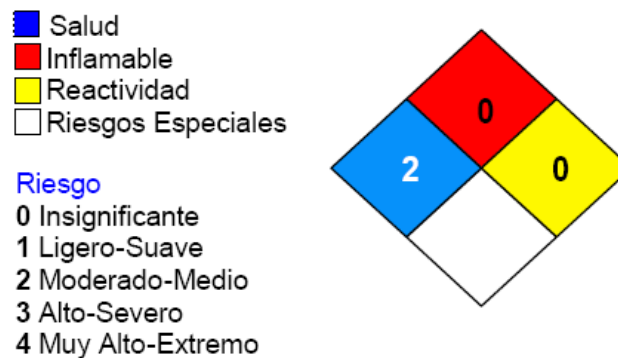


Figura 6. Clasificación de riesgos del SF_6



El SF_6 es uno de los gases conocidos más pesados, es incoloro e inodoro, sus características físicas se engloban en el cuadro 2.

Cuadro 2. Características Físicas del SF_6

Características Físicas	
Peso molecular	146,05 kg/kmol
Punto Crítico	
Temperatura	318,700 K
Presión	37,590 bar
Densidad	0,740 kg/l
Punto Triple	
Temperatura	222,35 K
Presión	2,258 bar
Punto de Ebullición	
Temperatura	209,23 K; -63,9 °C
Densidad de líquido	punto de sublimación
Calor de evaporación	153,20 kJ/kg
Presión de vapor a 20°C	21,080 bar
Densidad del gas a 0°C y 1,013 bar	6,626 kg/m ³
Densidad relativa al aire	5,125
Densidad del gas a 15°C y 1 bar	6,180 kg/m ³
Factor de Conversión	
Líquido en Ts a gas en m ³ (15°C, 1 bar)	
Coefficiente Virial	
Bn a 0°C	-15,2*10 ⁻³ bar ⁻¹
B30 a 30°C	-10,8*10 ⁻³ bar ⁻¹
Estado Gaseoso a 25°C y 1 bar	
Capacidad calorífica específica cp	0,6580 kJ/kg K
Conductividad térmica	135*10 ⁻⁴ W/m K
Viscosidad dinámica	15,66*10 ⁻⁶ Ns/m ²

Otro trazador muy utilizado en estudios de dispersión es la rodamina WT, es el trazador fluorescente más popular debido a que se degrada lentamente y no es adsorbido significativamente por los sólidos en el río. A menudo se utiliza como tinte trazador en el agua para determinar la velocidad y la dirección del flujo, así como la dispersión de sustancias presentes en el agua. Se puede medir de forma sencilla y a bajo costo con fluorómetros.

La rodamina WT es un trazador de amplio rango, tanto en pH como salinidad, pudiendo ser utilizado en aguas continentales, marinas y aguas cloradas (potable y residuales tratadas). Otra característica muy importante es su baja toxicidad para los organismos, aún a concentraciones mayores a 10 ppm. Por tal motivo, organizaciones reguladoras como la USEPA¹ y la comunidad europea, a través de la AESA², han declarado a este trazador como seguro para el medio ambiente (Bentos, 2007).

¹ USEPA: United States Environmental Protection Agency

² AESA: Agencia Europea de Seguridad Alimentaria



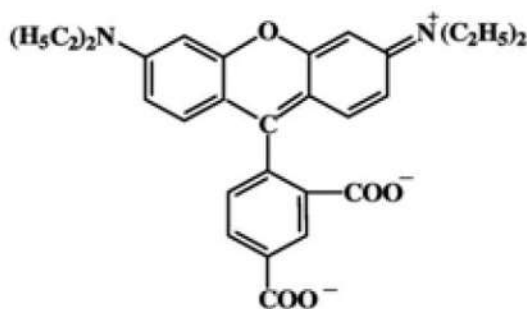
4.2 Características de la rodamina WT

Rodamina es el nombre de una familia de compuestos orgánicos heterocíclicos fluorescentes basados en la fluorona. Algunos componentes de esta familia son la rodamina 6G, la rodamina B y la rodamina 123. Se utilizan como colorantes y como medio amplificador en los láseres de colorante. La rodamina WT es especialmente utilizada como un tinte indicador en el agua para determinar el volumen, la velocidad y las direcciones del flujo y transporte.

Su detección es fácil y poco costosa empleando instrumentos llamados fluorómetro. Los colorantes de la familia de la rodamina se utilizan en aplicaciones de biotecnología, tales como la microscopía de fluorescencia, citometría de flujo, la espectroscopía de correlación de fluorescencia, y los ensayos ELISA.

Las rodaminas son solubles en agua, metanol y etanol. En general, presentan cierta toxicidad.

La rodamina WT es un tinte sintético de color rosado (figura 7), soluble en agua, que tiene cualidades fluorescentes brillantes con la fórmula molecular $C_{29}H_{29}N_2O_5ClNa_2$ y Número CAS: 37299-86-8. Es también conocido como ácido Rojo #388.



Rhodamine WT (C.I. Acid Red 388)*

$pK_a = 5.1$ (Xanthene)

Figura 7. Composición química

Además, presenta baja toxicidad en peces, y puede medirse con una exactitud de hasta 1 parte por billon (1 $\mu\text{g/l}$), mientras que puede ser detectada a la concentración de hasta 1 parte por trillon (0,001 $\mu\text{g/l}$). (Galecio, 2007).



5 Justificación

Peng, Wei y Ping (2010) afirman, con el resultado de su investigación, que a través de la modificación del k_a se pueden obtener mejores resultados en la modelación matemática de la calidad del agua.

Generalmente en la determinación del k_a se utilizan ecuaciones empíricas predictivas, que fueron obtenidas en ríos de Europa y Estados Unidos de América, las cuales pueden no ser adecuadas en los ríos en México. Estas formulaciones, al ser aplicadas en condiciones diferentes de las que fueron obtenidas, algunas veces generan valores alejados de la realidad, por lo que al no contar con un k_a confiable, la utilidad de los resultados de los modelos de calidad del agua se ve disminuida.

En trabajos anteriores de Hibbs *et al.* (1998), Holguín *et al.* (2003) y Gélvez *et al.* (2008), se ha desarrollado la técnica de trazadores, utilizando SF_6 y rodamina WT para diferentes condiciones de ríos, en varias partes del mundo, obteniendo buenos resultados para caudales pequeños ($< 1 \frac{m^3}{s}$), con pendientes altas ($> 0.02 \frac{m}{m}$) y velocidades pequeñas ($< 1 \frac{m}{s}$).

En México existen ríos que no se adaptan a estas condiciones, ya que pueden presentar caudales altos y pendientes medias o altas. También es destacable que las condiciones de los ríos varían estacionalmente, por lo que es preciso conocer cuáles son los efectos de dicha estacionalidad en el k_a , y con estos resultados mejorar la eficacia de las simulaciones de los modelos de calidad del agua que se utilizan para la gestión de la misma.



6 Hipótesis

El coeficiente de reaireación de un tramo corto de un río caudaloso con flujo turbulento y pendiente media, se puede determinar mediante el uso de los trazadores hexafluoruro de azufre (SF_6) y Rodamina WT.

7 Objetivo General

Determinar el coeficiente de reaireación en un tramo corto de un río caudaloso con flujo turbulento y pendiente media, mediante el uso de los trazadores hexafluoruro de azufre (SF_6) y Rodamina WT.

8. Metodología

8.1 Selección del tramo en estudio.

El tramo para el estudio del fenómeno de reaireación (figura 8) se eligió buscando un Sitio de inyección de los trazadores con fácil acceso y que permitiera la toma de muestras en dos puntos del tramo. Debido a esto se llevó a cabo un reconocimiento del río, el tramo del Río Cupatitzio que va la salida del Parque Nacional Barranca del Cupatitzio, hasta el puente El Tarecho situado a 2,760m aguas abajo, tratando de localizar un subtramo en el cual no existieran descargas (i.e. de tributarios ó influentes) significativas.

Igualmente en la elección del tramo a estudiar se tuvo cuidado de que éste se encontrará dentro del rango de longitud aceptada para una condición de mezcla completa del trazador, y que cumpliera con el criterio del tiempo de residencia mínimo entre los dos Sitios de muestreo para el trazador gaseoso, todo de acuerdo a las recomendaciones de Kilpatrick *et al.* (1989).



Figura 8. Sitio elegido para el estudio



El tramo seleccionado tiene una longitud de 660 m, e inicia a 60 m aguas abajo del puente de la calle 5 de febrero. Cabe mencionar que este fue el Sitio de inyección. A 100 m aguas abajo del Sitio de inyección, se encuentra el Sitio de muestreo 1, debajo del puente de la colonia El Arenal. El segundo sitio de muestreo se localizó a 560 m aguas abajo del primer sitio de muestreo, bajo el puente El Tarecho, en la calle Guerrero, entre dos meandros.

Una vez completo el reconocimiento, se realizó un levantamiento y aforo de la sección transversal del río en el sitio 1, cuyos datos obtenidos se muestran en la cuadro 3. De este cuadro desprende la información utilizada en los cálculos subsiguientes.

Cuadro 3. Datos recabados en la experimentación preliminar

Río Cupatitzio
Sitio 1: Puente La Tamacua-El Arenal
Uruapan, Michoacán

Punto	Distancia	Profundidad	Velocidad
No.	m	cm	m/s
1	0.00	seco	
2	0.69	seco	
3	0.70	32	0.10
4	1.10	54	0.92
5	1.60	65	1.60
6	2.00	85	1.88
7	3.00	77	1.82
8	3.70	67	1.39
9	4.00	60	1.37
10	4.50	55	1.16
11	5.00	48	1.27
12	5.50	42	0.90
13	6.00	32	1.02
14	6.50	29	0.91
15	7.00	25	0.66
16	7.50	18	0.36
17	8.00	8	0.09
18	8.60	0	0.00
19	8.61	seco	

Hora de inicio: 19:25 hrs

Hora de terminación: 20:30 hrs

Aforado por: Ezequiel García R. y Julio E. García E.

FECHA: 09 de Abril de 2011



La pendiente del canal se determinó con el método aritmético, basándose en los datos mostrados en la figura 9, obteniéndose un valor de $0.0101 \frac{m}{m}$.

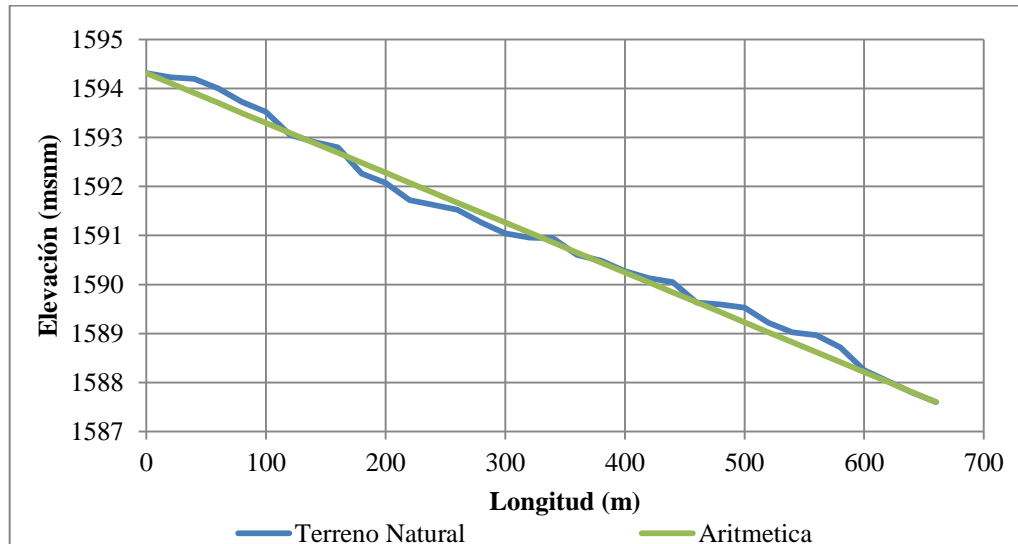


Figura 9. Perfil del tramo considerado del cauce

Para garantizar la condición de mezcla completa en el primer Sitio de muestreo se utilizó la ecuación recomendada por Kilpatrick *et al.* (1985), con la cual se calcula la distancia mínima a la que debe estar del primer Sitio de muestreo, utilizando los datos del cuadro 4, considerando una descarga instantánea en el centro del canal.

Cuadro 4. Características del tramo entre inyección y Sitio 1

Río Cupatitzio		
Pendiente	S (m/m)	0.010
Ancho del canal	B [m]	12.000
Profundidad	H (m)	2.00
Coefficiente de Dispersión	D_L (m ² /s)	0.238
Velocidad media del río	U (m/s)	1.361
Ecuación del longitud mínima	$L_0 = 0.1 \frac{UB^2}{D_L}$	
Ecuación del coeficiente de dispersión	$D_L = 0.6 H \sqrt{g H S}$	



De acuerdo con los cálculos, se tiene que la distancia ideal para instalar el primer Sitio de muestreo 1, es de 90.68 m, aguas abajo del Sitio de inyección. Sin embargo, por cuestiones prácticas, el Sitio 1 se tomó a 100 m aguas abajo del Sitio de inyección.

Para garantizar que el SF_6 aun se encuentre disuelto en el agua en el Sitio más alejado, es necesario cumplir con lo siguiente:

$$t_{max} * k_g \geq 1$$

Donde:

t_{max} = tiempo de residencia máxima, en (s)

k_g = coeficiente de volatilización del gas (1/s)

Un valor menor a uno, indica que el tiempo de volatilización del gas entre los dos Sitios de medición puede ser no suficiente para una medición precisa de la magnitud de la volatilización en el tramo, por lo que es necesario mantener esta relación por encima de la unidad.

El coeficiente de volatilización se calculó de acuerdo a la siguiente expresión:

$$k_g = 1.38 * K_{a_v}$$

Donde:

K_{a_v} es un coeficiente de reaireación virtual

El K_{a_v} se estima de manera preliminar utilizando la ecuación propuesta por Tsvoglou & Neal (1976), la cual es válida para $S > 0.003$:

$$K_{a_v} = 0.1772 \frac{\Delta H}{t_{max}}$$

Para obtener la información necesaria fueron requeridos campañas preliminares de aforo de caudal, medición de características hidráulicas y experimentación con NaCl como trazador con el fin de conocer el tiempo de respuesta del río, los resultados de estos trabajos se presentan en el cuadro 5.



Cuadro 5. Características topográficas e hidráulicas del tramo de estudio

Río Cupatitzio		
Longitud	$L(m)$	560
Diferencia de nivel topográfico	ΔH	6.71
Pendiente	$S (m/m)$	0.010
Ancho	$B [m]$	12.00
Profundidad	$H (m)$	2.00
Velocidad	$U (m/s)$	1.361
Tiempo de residencia máxima	$t_{max} (s)$	380

Haciendo uso de los datos del cuadro 5 se obtuvo un $K_{av} = 260.08 \frac{1}{dia}$, un $k_g = 358.91 \frac{1}{dia}$. El cálculo de la relación fue 1.99, es decir mayor que la unidad. Al cumplirse la desigualdad se garantiza que el tiempo que tarda en pasar la nube de trazador entre los dos Sitios es el suficiente para tomar las muestras.

Como se mencionó anteriormente, en esta fase se utilizó una disolución de cloruro de sodio (NaCl) en agua del río, la cual se inyectó en la corriente en el Sitio 1. A 100 m aguas abajo del sitio de inyección, se tomaron 30 muestras, cada cinco s. 100 muestras adicionales una cada 10 s, a 660 m aguas debajo de este Sitio. Las muestras se analizaron por conductividad, con lo que se determinó el tiempo de respuesta del río, que es el tiempo entre los dos picos de conductividad de cada uno de los Sitios de muestreo. En la figura 10 se muestra la conductividad medida en ambos Sitios de muestreo, observándose un tiempo de 480 s entre los dos picos de concentración. Sin embargo, el pico en el Sitio 2 resultó ligeramente mayor que el del Sitio 1, resultado contrario a lo esperado, por tal motivo fue necesario realizar estudios de dispersión con el fin de comprender detalladamente los mecanismos de transporte del río.



Figura 10. Tiempo de respuesta del río entre los Sitios 1 y 2

8.2 Estudio de dispersión

Debido a que la geometría, la velocidad y el área hidráulica de todos los Sitios seleccionados varían notablemente entre uno y otro, fue necesario estudiar el fenómeno de dispersión para determinar el punto exacto en las secciones transversales donde se debían tomar las muestras. En la figura 11 se indica la ubicación del Sitio de inyección y los Sitios 1 y 2 de muestreo.



Figura 11. Localización de las zonas de trabajo



En la figura 12 se muestra la sección transversal del sitio de inyección, en la cual se puede notar que la sección se asemeja a un rectángulo de 8.92 m de ancho. Sin embargo, durante el muestreo el nivel del agua se encontraba a 1.12 m del fondo.

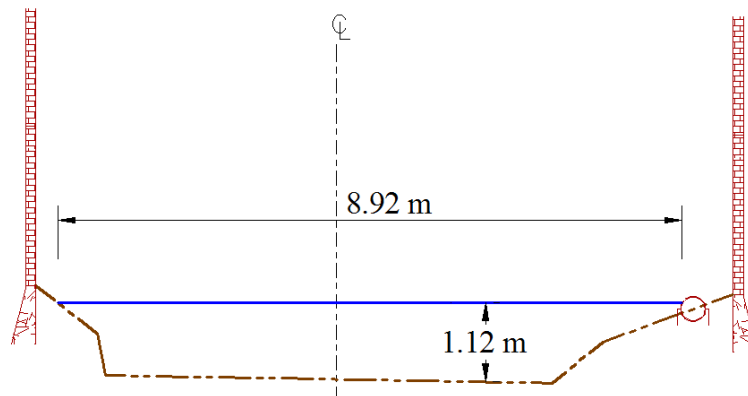


Figura 12. Sección transversal de sitio de inyección

En el sitio 1 de muestreo (bajo el puente la Tamacua), se encuentra una forma completamente diferente a la previa, tal como se observa en la figura 13. Evidentemente esta irregularidad cambia todas las condiciones de dispersión.

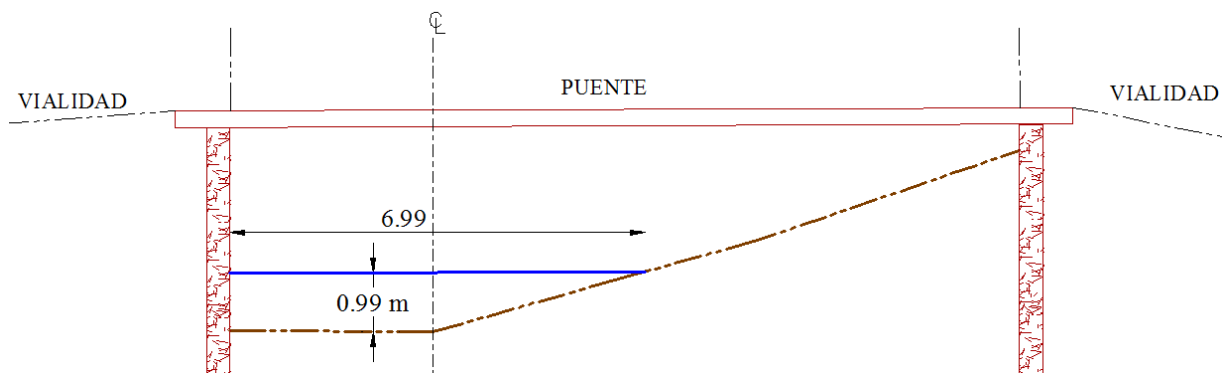


Figura 13. Sección transversal del Sitio 1 de muestreo

Finalmente, en la figura 14 se observa la geometría del Sitio 2, última sección de muestreo, la cual se encuentra aproximadamente a 560 m aguas abajo del sitio de muestreo 1 y es mucho más amplia. También, es importante resaltar que el sitio de muestreo 2 está a la salida de un meandro, lo que produce una variación de velocidades



considerable en la sección transversal, debido a las fuerzas centrífugas actuantes en el fluido.

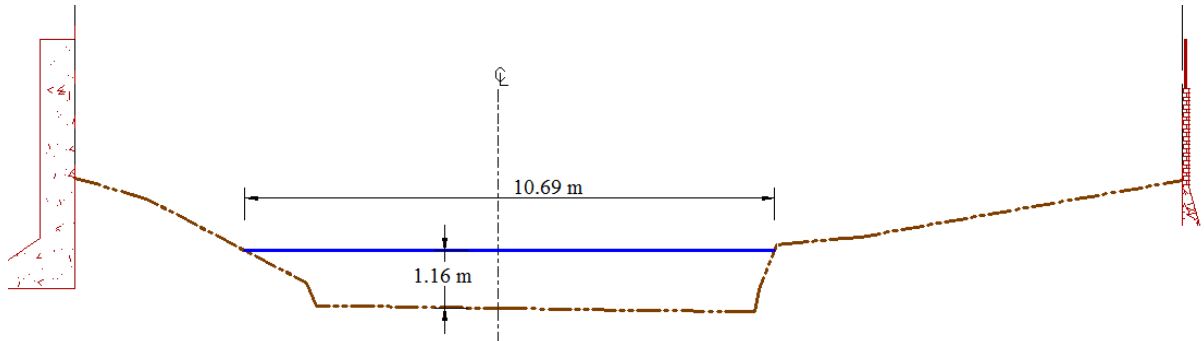


Figura 14. Sección transversal del Sitio 2 de muestreo

El experimento de dispersión consistió en lo siguiente. En primer lugar, se buscó un colorante económico no tóxico, por lo que se optó por un colorante vegetal. Para seleccionar el color adecuado, se realizaron pruebas en el laboratorio con varios colores disponibles en el mercado, con el objeto de observar la intensidad de color a diferentes concentraciones. Se observó que se dificultaba la visualización con el amarillo y el verde, aun con concentraciones altas, se dificultaba su visualización. Sin embargo el color rojo grosella no presentó problemas de visualización aun en concentraciones relativamente bajas tal como se observa en la figura 15. Por lo tanto, se seleccionó este color, como trazador adecuado para las mediciones previas de dispersión en el río.

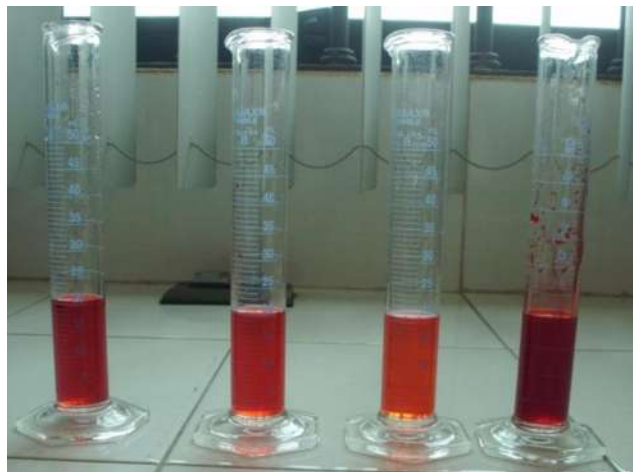


Figura 15. Pruebas de intensidad de color



Para realizar las mediciones en el río se preparó una mezcla de 7.1 kg de colorante en 40 litros de agua tomada directamente del flujo en el sitio de inyección, y se vertió desde el puente de la calle 5 de Febrero, tal como se observa en la figura 16. Para tener una captura continua y completa de la forma en que evolucionaba la nube de colorante en el flujo en el sitio de vertido y en los dos de muestreo, se tomó video en cada uno de los sitios.



Figura 16. Vertido de colorante

En el sitio 1 la nube de trazador se detectó a partir del minuto uno con 28.8 s y dejó de ser visible a los tres min con 37 s, evento que se observa en la figura 17.



Figura 17. Nube de colorante (Sitio 1, después de 2 min y 20 s)

En el sitio 2 la nube se detectó a los siete min con 56 s y dejó de ser visible a los 15 min con 25 s (figura 18).



Figura 18. Dispersión de la nube de colorante en el Sitio de muestreo 2, a los 11 min y 30 s

Este experimento permitió comprender de mejor manera la dinámica del flujo, con lo cual fueron definidos los puntos e intervalos adecuados para realizar la toma de muestras en las secciones transversales de los dos Sitios de muestreo.

8.3 Análisis hidrológico

En la determinación de las fechas apropiadas para la realización de los muestreos, fue necesario llevar a cabo un estudio de la hidrología de la zona. Esto permitió identificar los periodos de lluvia y de estiaje, además de sus efectos sobre el flujo del Río Cupatitzio en el tiempo. La primera parte del análisis consistió en verificar, utilizando los datos históricos la estacionalidad en la distribución temporal de la precipitación, definiendo así un periodo de lluvias y uno de estiaje. Esta información fue recabada en cuatro estaciones pluviométricas distribuidas en la zona, misma que fue obtenida de dos bases de datos, CLICOM (Climate Computing) de la Organización Meteorológica Mundial (OMM, 2003) y el ERIC III (Extractor Rápido de Información Meteorológica V III) del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA, 2006).



Del análisis de la figura 19, se observó que de noviembre a mayo ocurre el periodo de estiaje y el resto de los meses generalmente se presenta precipitación, intensificándose de julio a octubre que corresponde al periodo de lluvias.

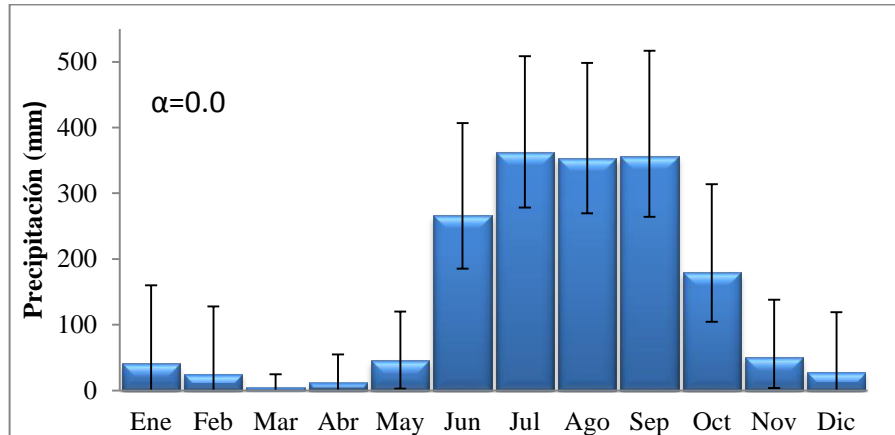


Figura 19. Distribución temporal de la precipitación

Debido a que el flujo es muy variable en temporada de lluvias, se buscó realizar el experimento con los trazadores en un momento en el que esté circulando el caudal base (entre eventos de avenida) ya que es el estado estable del río. Es por esto que se programó el experimento la tercera semana del mes de Octubre, como se observa en la figura 20. A esta fecha prácticamente el periodo de lluvia termino, pero los efectos de las precipitaciones en el escurrimiento a un es intenso.

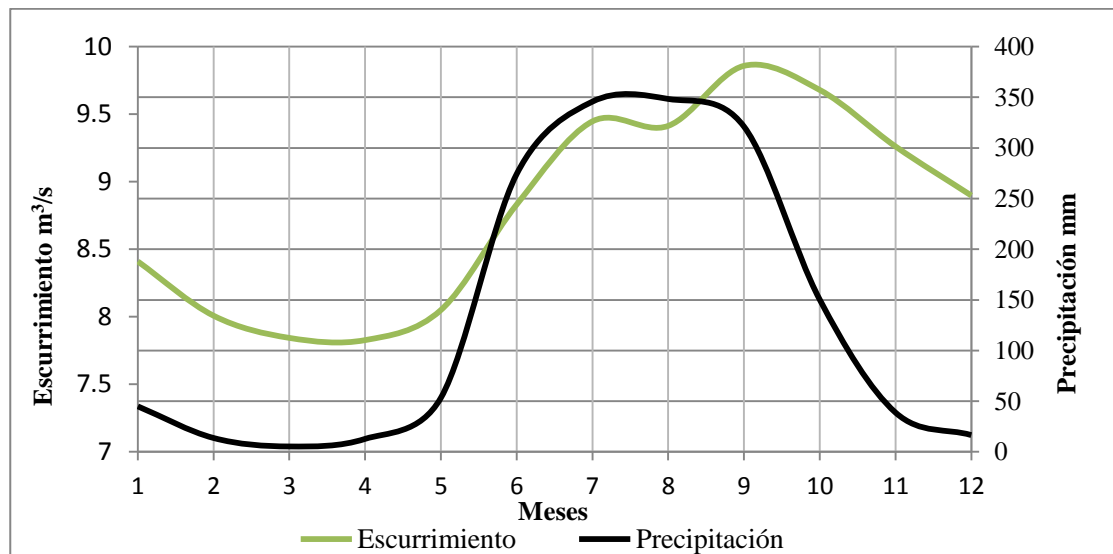


Figura 20. Efectos de la estacionalidad en la distribución temporal de la precipitación



8.4 Experimentación con trazadores

El método implementado en la realización de los experimentos con trazadores fue el método de inyección instantánea. Los trazadores seleccionados fueron rodamina WT como trazador conservativo y el gas Hexafluoruro de Azufre (SF_6) como trazador volátil (no conservativo).

Para su utilización los trazadores deben ser premezclados de acuerdo a los métodos utilizados por Hibbs, Parkhill, & Gullive, (1998). Esto para evitar problemas potenciales debido a la variación de las tasas de dosificación de los dos marcadores. En este estudio el gas indicador se pre-saturará en agua con el objetivo de evitar el riesgo de variaciones en la concentración de SF_6 aguas abajo, por la presencia de microburbujas, las cuales aceleran el proceso de pérdida del trazador conservativo. Esta pre-saturación, además, elimina la necesidad de equipos de dosificación para regular y difundir los gases en la corriente.

8.4.1 Preparación de la mezcla de SF_6 y rodamina WT

Antes de su inyección en el río, debe prepararse en el laboratorio una mezcla concentrada de SF_6 y rodamina WT. Se añade a la mezcla una masa suficiente de SF_6 y rodamina WT, de tal manera que todas las mediciones de la concentración, tomadas durante el estudio, sean superiores a sus respectivos límites mínimos de cuantificación. La estimación inicial de la masa requerida se calcula a partir de la curva del tiempo de concentración, desde el punto de inyección hasta el Sitio de la toma de muestras.

De acuerdo a la bibliografía, se sabe que el límite máximo de cuantificación del SF_6 utilizando técnicas de medición similares a este estudio, es de $100 \frac{pg}{L}$ ($1pg = 1 \times 10^{-12}$). El límite de cuantificación de la rodamina WT, depende de la fluorescencia de fondo en las aguas del río. Kilpatrick *et al.* (1989), recomienda utilizar una masa inicial de rodamina WT que produzca una concentración máxima descendente de al menos $10 \text{ mg} / \text{L}$. Por lo tanto, se puede inferir que el límite de cuantificación de rodamina WT es aproximadamente de $0.1 \mu\text{g} / \text{L}$.



En la preparación de la mezcla de marcadores se determina la cantidad de rodamina WT que se requiere para formar la mezcla base, que se calcula mediante la recomendación de Thomann & Mueller (1987), expresada por la siguiente relación:

$$M_{min} = 200 A C_{LOQ} \sqrt{\left[\pi E_x \frac{X}{U}\right]} e^{[k \frac{X}{U}]}$$

Donde

M_{min} = masa mínima de rodamina WT ó SF_6 requerida según sea el caso, en [g]

C_{LOQ} = concentración límite de cuantificación, en $\left[\frac{g}{L}\right]$

k = tasa de pérdida del trazador (para rodamina WT = cero y para SF_6 = -2)

Posteriormente, el gas SF_6 se añadirá a la mezcla de rodamina WT y agua, aplicando presión para garantizar el mezclado a la concentración requerida, tal como se muestra en la figura 21.

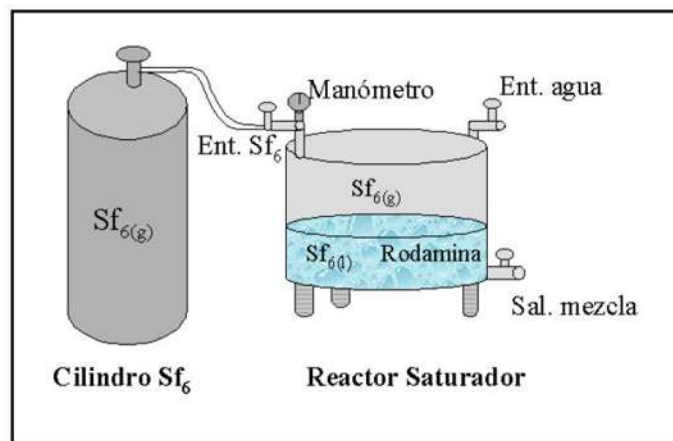


Figura 21. Esquema del reactor saturador

La masa de SF_6 disuelto en el agua en el equilibrio, puede calcularse a partir de la ley de Henry:

$$M_{SF_6} = \frac{V_{batch} P_{SF_6} M W_{SF_6}}{H_H RT}$$



Donde

V_{batch} = volumen de agua [L]

H_H = constante de la ley de Henry ($168 \frac{g}{L_{aire}} / \frac{g}{L_{agua}}$), (Wilhelm, 1977)

MW_{SF_6} = peso molecular del SF_6 ($149 \frac{g}{mol}$)

R = constante universal de los gases

T = temperatura [$^{\circ}K$]

P_{SF_6} = presión parcial de SF_6 en la cámara de aire

Resolviendo la ley de Henry para P_{SF_6} :

$$P_{SF_6} = \frac{M_{SF_6} H_H R T}{V_{batch} M W_{SF_6}}$$

Thomann y Mueller (1987) recomiendan que las mediciones continúen hasta que el valor de la concentración en la curva de tiempo vs concentración se haya reducido al 1% de la concentración máxima (C_{max}), la cual se puede calcular con la siguiente fórmula:

$$C_{max} = \frac{M}{2A\sqrt{\pi E_x t_{max}}} e^{[-k t_{max}]}$$

Donde:

M = masa del trazador [g]

A = área de la sección transversal del río [m^2]

$t_{max} = \frac{x}{u}$ = longitud del tramo entre la velocidad del flujo [s]

k = coeficiente de transferencia de masa [$\frac{1}{dia}$]

E_x = coeficiente de dispersión longitudinal [$\frac{m^2}{s}$]

Aplicando la metodología anteriormente descrita y los datos del cuadro 5 se obtuvieron los resultados mostrados en el cuadro 6. Es importante destacar que las concentraciones máximas que se esperan en el Sitio 2, son sensiblemente más grandes que sus respectivos límites mínimos de cuantificación (i.e., $C_{maxRodamina\ WT} > 1 * 10^{-4}$ y $C_{max}(SF_6) > 1 * 10^{-10}$).



Cuadro 6. Características de la mezcla de trazadores

Masa mínima de rodamina WT	$M_{min_{Rodamina\ WT}}(g)$	36.50
Masa mínima de SF_6	$M_{min_{SF_6}}(g)$	0.3928
Presión SF_6	$P_{SF_6}(atm)$	2.41
Volumen de agua	V (L)	4.5
Concentración máxima de rodamina WT	$C_{max_{Rodamina\ WT}}\left(\frac{g}{L}\right)$	9.81×10^{-3}
Concentración máxima de SF_6	$C_{max_{SF_6}}\left(\frac{g}{L}\right)$	1.04×10^{-4}
Ecuación de masa	$M_{min} = 200 A C_{LOQ} \sqrt{\left[\pi E_x \frac{X}{U}\right]} e^{\left[\frac{kX}{U}\right]}$	
Ecuación de presión	$P_{SF_6} = \frac{M_{SF_6} H_H R T}{V_{batch} M W_{SF_6}}$	
Ecuación de concentración	$C_{max} = \frac{M}{2A \sqrt{\pi E_x t_{max}}} e^{\left[-k t_{max}\right]}$	

9. Resultados

9.1 Trabajos de campo - Experimentaciones

El trabajo definitivo realizado en campo, consistió en dos experimentaciones con trazadores de acuerdo a la metodología ya enunciada anteriormente.

El primero se realizó en temporada de lluvia, en el mes de octubre. El segundo fue llevado a cabo durante el periodo de estiaje, en el mes de marzo. Ambas experimentaciones se realizaron bajo condiciones climáticas ideales: cielo despejado, sin presencia de lluvia por lo menos una semana antes de cada uno de los trabajos, además de que la temperatura del agua del flujo, para ambos experimentos, se mantuvo en 17.5 °C.

9.1.1 Primer campaña

Las características del flujo en el puente de “La Tamacua”, durante la experimentación en el río son las que se indican en la Cuadro 7.



Cuadro 7. Datos hidráulicos del Río Cupatitzio, experimentación 1

RÍO CUPATITZIO				
SITIO: Puente La Tamacua-El Arenal (Uruapan- Michoacán)				
Punto	Distancia	Profundidad	Velocidad	Caudal
No.	m	m	m/s	m ³ /s
1	1	0.12	0.11	0.007
2	1.5	0.2	0.32	0.032
3	2	0.27	0.47	0.063
4	2.5	0.33	0.81	0.134
5	3	0.4	1	0.2
6	3.5	0.43	0.8	0.172
7	4	0.54	1.17	0.316
8	4.5	0.64	1.18	0.378
9	5	0.77	1.13	0.435
10	5.5	0.9	1.36	0.612
11	6	0.95	1.6	0.76
12	6.5	0.97	1.71	0.829
13	7	0.8	1.76	0.704
14	7.5	0.78	1.72	0.671
15	8	0.55	1.29	0.355
16	8.6	0.35	0.41	0.087
17	8.85	0.03	0	0
Caudal Total=				5.754

Aforado por: Dr. Ezequiel García R.; notas de campo: Iván Ibañez Hernández

INICIO: 17:00 hrs

TERMINACIÓN: 18:15 hrs

FECHA: 22-oct-11

CORRENTÍMETRO: Flow-Mate Modelo 2000; Marca: Marsh McBirney

Todo el experimento se realizó tal como se indica en la metodología descrita anteriormente, con excepción de la presión a la que se sometió el reactor saturador que fue de 4 atm, en lugar de 1.26 atm, indicada por los cálculos correspondientes; debido a que se esperaban mayores caudales en temporada de lluvias.

La primera campaña de experimentos con los trazadores en el Sitio de inyección se muestra en la figura 22.

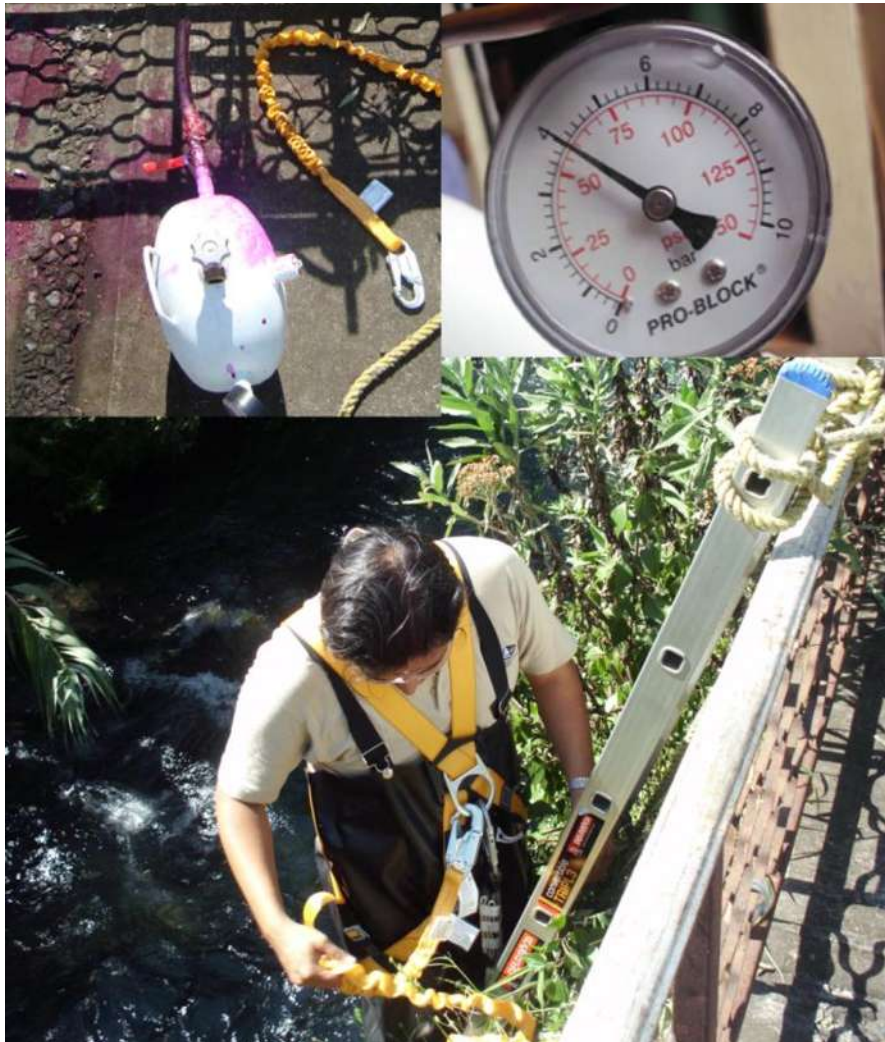


Figura 22. Inyección de la mezcla de trazadores en la experimentación 1

En la figura 23 y la figura 24 se muestra la nube de trazador al paso por los Sitios 1 y 2, a los tiempos estimados en los experimentos preliminares. El contraste del trazador en el agua fue el adecuado, aun así, no se sobrepasó la concentración límite de 10 ppm de rodamina WT en el tramo de estudio, por lo cual se garantiza que de acuerdo a la normativa internacional no se presenten efectos adversos para el ecosistema de la zona.



Figura 23. Paso de la nube de trazadores por el Sitio 1, experimentación 1



Figura 24. Paso de la nube de trazadores por el Sitio 2, experimentación 1



9.1.2 Segunda campaña

Las características del flujo en el puente “La Tamacua” durante la segunda experimentación en el río son las que se indican en la cuadro 8,

Cuadro 8. Datos hidráulicos del Río Cupatitzio, experimentación 2

RÍO CUPATITZIO				
SITIO: Puente La Tamacua-El Arenal (Uruapan- Michoacán)				
Punto	Distancia	Profundidad	Velocidad	Caudal
No.	m	m	m/s	m ³ /s
1	0.00	seco	0.00	0.000
2	0.80	seco	0.00	0.000
3	1.50	0.06	0.20	0.008
4	2.00	0.08	0.24	0.010
5	2.50	0.24	0.62	0.074
6	3.00	0.26	0.71	0.092
7	3.50	0.33	0.61	0.101
8	4.00	0.40	1.04	0.208
9	4.40	0.55	1.03	0.227
10	4.80	0.65	0.90	0.234
11	5.20	0.72	1.05	0.302
12	5.80	0.80	1.27	0.610
13	6.10	0.80	1.29	0.310
14	6.50	0.80	1.39	0.445
15	7.00	0.80	1.68	0.672
16	7.20	0.65	2.05	0.267
17	7.50	0.68	1.48	0.302
18	7.80	0.70	1.11	0.233
19	8.00	0.45	0.51	0.046
20	8.20	0.45	0.10	0.009
21	8.70	0.00	0.00	0.000

Caudal Total= 4.149

Aforado por: Dr. Ezequiel García R.; notas de campo: PIC. Gustavo González G.

INICIO: 14:26 hrs

FECHA: 24-mar-12

TERMINACIÓN: 15:15 hrs

CORRENTÍMETRO: Flow-Mate Modelo 2000; Marca: Marsh McBirney

En las figuras 25, 26 y 27 se muestran: el momento de la inyección de trazadores y el paso de la nube por los Sitios 1 y 2, respectivamente, a los tiempos estimados en los experimentos preliminares. El intervalo de muestreo para la experimentación 2 fue cada 10 s.



Figura 25. Momento de inyección en el Sitio 1, experimentación 2



Figura 26. Muestreo en el Sitio 1, experimentación 2



Figura 27. Muestreo en el Sitio 2, experimentación 2

9.1.3. Muestreo y transporte

La mezcla de trazadores se inyectó en la corriente y se tomaron las muestras en los tiempos determinados en los análisis preliminares.

Las muestras del agua en el río se recolectaron manualmente utilizando botellas de borosilicato con una capacidad de 40 ml. Con el objetivo de reducir al mínimo la volatilización, las muestras fueron selladas con tapones de rosca con membrana de cara de teflón. Las botellas se sellaron al mismo tiempo que se tomaba la muestra bajo el agua para evitar la formación de burbujas de aire.

9.2 Análisis de las muestras

El análisis de las muestras se realizó por cromatografía de gases y espectrofotometría con el fin de detectar la concentración del gas SF_6 y rodamina WT respectivamente.



9.2.1 Cromatografía de gases

El análisis cromatográfico de las muestras se realizó haciendo uso de un detector de captura de electrones (ECD). En este caso el efluente de la columna pasa sobre un emisor β de níquel-63 o tritio (adsorbido sobre una lámina de platino o de titanio). Un electrón del emisor provoca la ionización del gas portador (nitrógeno) y la producción de una ráfaga de electrones. De este proceso de ionización, en ausencia de especies orgánicas, resulta una corriente constante entre un par de electrodos. Sin embargo, la corriente disminuye en presencia de moléculas orgánicas que tiendan a capturar los electrones. La respuesta es poco lineal, a no ser que el potencial a través del detector se aplique en forma de impulsos.

El detector de captura de electrones es de respuesta selectiva, siendo muy sensible a las moléculas que contienen grupos funcionales electronegativos tales como halógenos, peróxidos, quinonas, y grupos nitro; en cambio, no es sensible a grupos funcionales como aminas, alcoholes e hidrocarburos.

Los detectores de captura de electrones son altamente sensibles y tienen la ventaja de no alterar la muestra de manera significativa (a diferencia del detector de llama). Por otra parte, su intervalo lineal de respuesta normalmente se limita a unos dos órdenes de magnitud.

La muestra de SF_6 se preparó utilizando la técnica de espacio libre (*head space*), con la cual se determina la concentración acuosa, a partir de mediciones de concentración de gas en equilibrio con la concentración en el espacio libre. Las muestras se prepararon para el análisis mediante la inyección de aproximadamente 5 ml de gas de arrastre. Es importante resaltar la importancia de no alterar la concentración del SF_6 en la muestra durante la creación del *head space*.

La pérdida de SF_6 debido a la extracción fue mínima ya que no se permitió la salida del gas del contenedor debido a que la septa es autosellante. La porción de las aguas extraídas del recipiente de muestreo para el *head space*, se recuperó para el análisis de la



concentración de rodamina WT. El equilibrio entre el espacio libre y el agua se logra después de 30 s de agitación vigorosa.

9.2.2 Especificaciones para la prueba de Cromatografía

La concentración del SF_6 se determinó utilizando el cromatógrafo de gases (GC) marca Varian, modelo 3800. Mismo que pertenece al Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería Química, el cual está equipado con un detector de captura de electrones, con una columna capilar de 60m de acero inoxidable medianamente polar y un tamiz molecular tipo 5A. La temperatura del horno fue de $40^\circ C$, y la temperatura de entrada del puerto fue de $100^\circ C$, teniéndose una temperatura del detector de $300^\circ C$. El nitrógeno se utilizó como gas portador a una tasa de $30 mL / min$. La programación de la rampa utilizada de temperaturas del horno, fue de $60^\circ C$ durante $5 min @$ (i.e. aumentando) $15^\circ C/min$, hasta llegar a $300^\circ C$ (i.e. obteniendo un tiempo de análisis de $21 min$ por muestra).

Aplicando la ley de Henry en combinación con un balance de masa del SF_6 en la muestra, y con la concentración de SF_6 en el *head space*, se puede determinar la concentración de SF_6 en el líquido de la muestra antes de que el *head space* fuera creado (Thene & Gulliver, 1989).

$$C_{SF_6} = C_{head} \left[\frac{V_{head}}{V_{water}} + \frac{1}{H_H} \right]$$

Donde

V_{head} = volumen del espacio de cabeza

V_{water} = el volumen de agua después de que el espacio libre se ha creado.

Los valores de V_{head} y V_{water} se determinaron a partir de la diferencia entre los volúmenes inicial y final del líquido en las botellas, los cuales se muestran en los Cuadros 6 y 7, para los periodos descritos. En estos mismos cuadros se muestran los resultados del análisis para todas las muestras.



9.3 Análisis cromatográfico de las muestras de la campaña 1

En la campaña 1 se analizaron por cromatografía 55 muestras, en el cuadro 9 se observan los resultados de dichos análisis, en los que solo 28 muestras presentaron concentración de SF_6 .

Cuadro 9. Determinación de la concentración de SF_6 disuelto en la muestra líquida, experimentación 1 (parte 1)

Muestra	Altura	CSF_6	Inyección	Tiempo	Vol. Agua	Vol. SF_6	C_{water}
	mm	tiempo*milivolts	microlitros	min	ml	ml	tiempo*milivolts
S1-10 HR	9	2441836	10	1.94	4.5	35.5	324063.2451
S1-10 HR	9	3347945	50	1.925	4.5	35.5	444315.6384
S1-10 HR	9	5322386	200	1.935	4.5	35.5	706349.5169
S1-11	76	-	200	1.9343			
S1-2	67	-	200	1.8823			
S1-3	72	629414	50	1.9355	36	4	5668472.512
S1-3	72	1402081	200	1.93	36	4	12627074.72
S1-3 SG	25	0	200	1.94	12.5	27.5	0
S1-4	75	1966872	200	1.938	37.5	2.5	29514787.57
S1-5 R	39	1905830	10	1.94	19.5	20.5	1824206.909
S1-5 R	39	3465450	200	1.95	19.5	20.5	3317031.337
S1-7	15	-	200	1.95			
S1-8 R	32	-	200	1.9368			
S2_25 SG	33	1722460	25	1.93	16.5	23.5	1219639.547
S2_25 SG	33	2300304	50	1.942	16.5	23.5	1628799.35
S2_25 SG	33	2579948	200	1.935	16.5	23.5	1826809.684
S2-10 R	65	1782773	50	1.94	32.5	7.5	7735961.411
S2-10 R	65	2033330	10	1.91	32.5	7.5	8823199.821
S2-10 R	65	3433538	200	1.931	32.5	7.5	14899102.39
S2-11 R	45	-	200	1.92			
S2-13	70	-	200	1.93			
S2-13 R	7	-	200	1.93			
S2-14	60	1194938	200	1.949	30	10	3591926.726
S2-15 HR	30	1824962	10	1.927	15	25	1105840.069



Cuadro 9. Determinación de la concentración de SF_6 disuelto en la muestra líquida, experimentación 1 (parte 2)

Muestra	Altura	CSF_6	Inyección	Tiempo	Vol. Agua	Vol. SF_6	C_{water}
	mm	tiempo*milivolts	microlitros	min	ml	ml	tiempo*milivolts
S2-15 HR	30	2383006	50	1.94	15	25	1443988.16
S2-15 HR	30	3151938	200	1.95	15	25	1909924.336
S2-16	50	865750	200	1.9445	25	15	1448069.94
S2-17 HR	28	-	200	1.94			
S2-17 R	16	434655	200	1.939	8	32	111250.9821
S2-20	76	657099	50	1.927	38	2	12488792.3
S2-20	76	147576	200	1.947	38	2	2804822.429
S2-20	76	-	25	1.94			
S2-23	52	-	200	1.93			
S2-23 CG	31	0	200	0	15.5	24.5	0
S2-28 CG	26	1960569	10	1.936	13	27	955647.7202
S2-28 CG	25	2342019	25	1.94	12.5	27.5	1078494.68
S2-28 CG	25	3644137	200	1.94	12.5	27.5	1678117.201
S2-28 SG	30	-	200	1.93			
S2-29 HR	9	-	200	1.94			
S2-3	35	0	200	0	17.5	22.5	0
S2-3 RG	29	-	200	1.948			
S2-3 SG	35	-	200	1.93			
S2-30 R	35	-	200	1.93			
S2-34	64	-	200	1.92			
S2-35	50	-	200	1.94			
S2-37	72	-	200	1.937			
S2-38	58	-	200	1.93			
S2-39	54	-	200	1.93			
S2-4 R	6	-	200	1.867			
S2-43 R	57	-	200	1.93			
S2-46	45	-	200	1.935			
S2-8	35	-	200	1.96			
S2-9 HR	35	763952	10	1.92	17.5	22.5	598732.2222
S2-9 HR	35	1798365	50	1.926	17.5	22.5	1409432.887



9.4 Análisis cromatográfico de las muestras de la campaña 2

En la campaña 2 se analizaron por cromatografía 55 muestras, en el cuadro 10 se observan los resultados de dichos análisis, en los que 46 muestras presentaron concentración de SF_6 .

Cuadro 10. Determinación de la concentración de SF_6 disuelto en la muestra líquida, experimentación 2 (parte 1)

Muestra	Altura	CSF_6	Inyección	Tiempo	Vol. Agua	Vol. SF_6	C_{water}
	mm	tiempo*milivolts	microlitros	min	ml	ml	tiempo*milivolts
S1-1	32	0	200	1.93	16	24	0.0
S1-2	70	0	200	1.93	35	5	0.0
S1-3	72	0	200	1.93	36	4	0.0
S1-4	71	0	200	1.93	35.5	4.5	0.0
S1-5	70	0	200	1.93	35	5	0.0
S1-6	70	0	200	1.93	35	5	0.0
S1-7	71	2842774.444	200	1.93	35.5	4.5	2842774.4
S1-8-1	58	0	200	1.93	29	11	0.0
S1-8-2		19405.33929	100	1.93	0	40	38810.7
S1-8-3		6025.916667	10	1.93	0	40	120518.3
S1-9	62	8762469.06	10	1.93	31	9	175249381.2
S1-10	70	18237713.08	10	1.93	35	5	364754261.7
S1-11	73	22509594.76	10	1.93	36.5	3.5	450191895.1
S1-12	70	8776832.952	5	1.93	35	5	351073318.1
S1-13	70	8340586.31	10	1.93	35	5	166811726.2
S1-14	73	29768037.34	50	1.93	36.5	3.5	119072149.4
S1-15	70	27425655.32	100	1.93	35	5	54851310.6
S1-16	67	13353300.62	50	1.93	33.5	6.5	53413202.5
S1-18	59	4818394.69	50	1.93	29.5	10.5	19273578.8
S1-19	62	4274575.863	50	1.93	31	9	17098303.5
S1-20	59	2391321.887	50	1.93	29.5	10.5	9565287.5
S2-10	50	0	50	1.93	25	15	0.0
S2-11	40	0	200	1.93	20	20	0.0



Cuadro 10. Determinación de la concentración de SF_6 disuelto en la muestra líquida, experimetación 2 (parte 2)

Muestra	Altura	CSF ₆	Inyección	Tiempo	Vol. Agua	Vol. SF ₆	Cwater
	mm	tiempo*milivolts	microlitros	min	ml	ml	tiempo*milivolts
S2-14	68	12349076.11	150	1.93	34	6	16465434.8
S2-15	68	14906020.49	200	1.93	34	6	14906020.5
S2-16	71	22396022.56	100	1.93	35.5	4.5	44792045.1
S2-17	52	1891596.869	50	1.93	26	14	7566387.5
S2-18	70	18434075.92	50	1.93	35	5	73736303.7
S2-19	72	14101502.23	25	1.93	36	4	112812017.8
S2-20	69	4736158.751	10	1.93	34.5	5.5	94723175.0
S2-21	72	5821105.393	10	1.93	36	4	116422107.9
S2-22	70	5876711.958	10	1.93	35	5	117534239.2
S2-23	71	5944870.74	10	1.93	35.5	4.5	118897414.8
S2-24	70	5688104.714	10	1.93	35	5	113762094.3
S2-25	73	10843035.42	10	1.93	36.5	3.5	216860708.3
S2-26	71	5366834.147	10	1.93	35.5	4.5	107336682.9
S2-29	70	5480413.256	10	1.93	35	5	109608265.1
S2-30	71	4761441.929	10	1.93	35.5	4.5	95228838.6
S2-31	71	8728007.554	20	1.93	35.5	4.5	87280075.5
S2-32	70	9334261.554	20	1.93	35	5	93342615.5
S2-36	72	11062695.76	50	1.93	36	4	44250783.0
S2-37	70	14547488.8	50	1.93	35	5	58189955.2
S2-38	76	51663728.31	40	1.93	38	2	258318641.5
S2-39	71	12894170.56	30	1.93	35.5	4.5	85961137.0
S2-40	72	9375637.72	20	1.93	36	4	93756377.2
S2-41	70	7539070.327	20	1.93	35	5	75390703.3
S2-43	71	12256441.07	30	1.93	35.5	4.5	81709607.1
S2-44	71	7237966.792	20	1.93	35.5	4.5	72379667.9
S2-45	70	6682361.452	20	1.93	35	5	66823614.5
S2-46	62	2885111.413	20	1.93	31	9	28851114.1
S2-47	68	17775537.52	200	1.93	34	6	17775537.5
S2-48	64	12243800.87	200	1.93	32	8	12243800.9
S2-61	70	13531443.55	200	1.93	35	5	13531443.6



9.5 Análisis espectrofotométrico

Es una práctica común para definir concentraciones de sustancias fluorescentes como las que absorben y emiten la luz en una longitud de onda definida. En realidad, cada sustancia fluorescente se caracteriza por una excitación específica a un espectro. El espectro de excitación es la variación en la intensidad de la luz emitida con la longitud de onda de la absorción de la luz. (El espectro de excitación es equivalente para el espectro de absorción, que se refiere a la luz que es absorbida en una longitud de onda). La emisión del espectro es la variación en la intensidad de luz emitida con la longitud de onda de la emisión la luz. Por lo general, las longitudes de onda correspondientes a la excitación máxima y a la intensidad de emisión se dan para representar las características espectrales de fluorescencia de una sustancia.

La concentración de rodamina WT se determinó mediante un barrido espectrofotométrico, desde los 400 hasta 650 nm, obteniendo como resultado unidades de absorbancia. Para esto se hizo uso de un Espectrofotómetro UV-Vis, PerkinElmer, modelo Lamda35 (figura 28) del laboratorio de óptica de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas. La conversión a las unidades convencionales, tales como g/L , se obtienen realizando una curva de calibración con concentraciones conocidas.



Figura 28. Espectro fotómetro utilizado para el análisis de rodamina WT

Para definir el comportamiento del reactivo bajo diferentes concentraciones, fue necesario realizar dos pruebas iniciales con el espectrofotómetro, además de la curva de calibración para la rodamina WT (Ver Anexo II).



En la primera se utilizó una concentración de 10 ppb de rodamina WT y se obtuvo la relación de absorbancia vs longitud de onda mostrada en la figura 29.

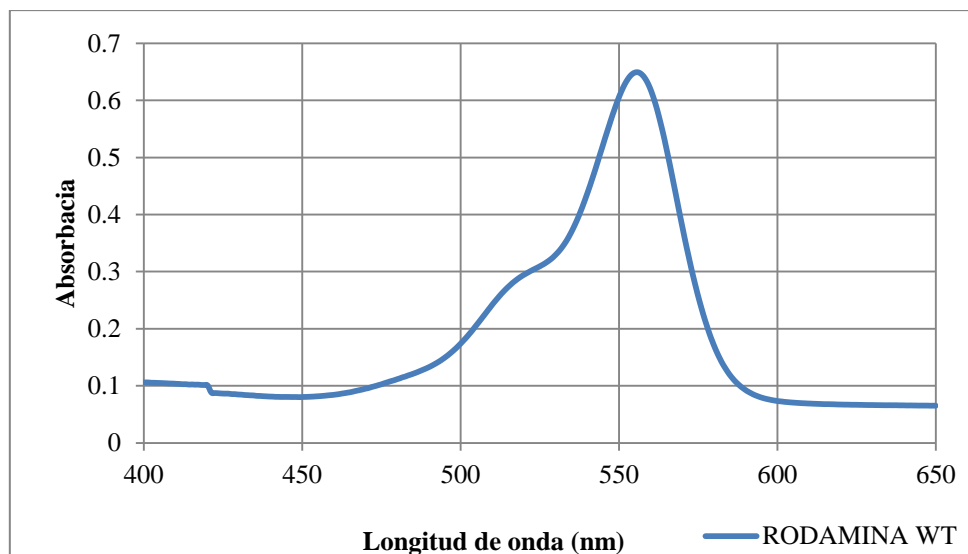


Figura 29. Respuesta de una de las muestra de rodamina WT

En la segunda solamente se utilizó agua del río, obteniéndose la variación de la absorbancia vs longitud de onda mostrada la figura 30.

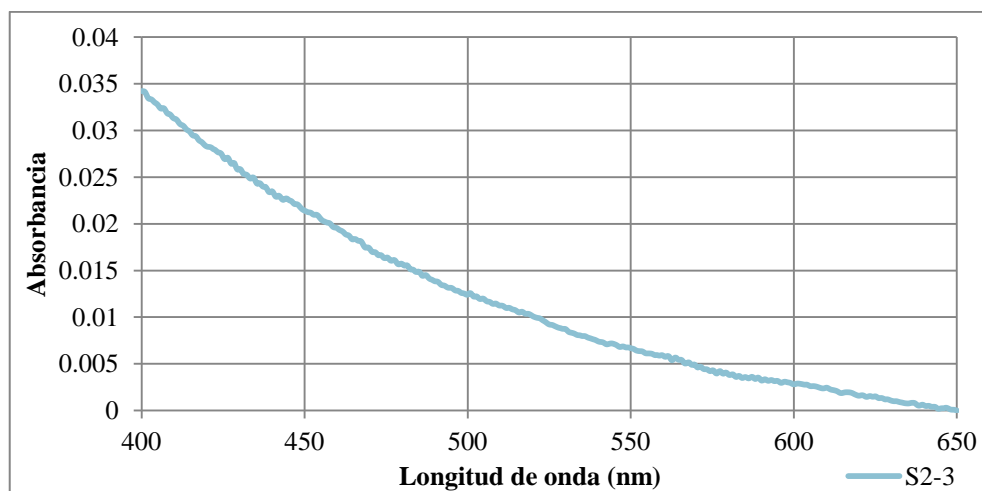


Figura 30. Respuesta de una de las muestra de agua del Cupatitzio (blanco)

Con esta información se logró establecer los límites esperados para las muestras colectadas.

En la figura 31 se muestran algunos resultados del análisis de muestras del río.

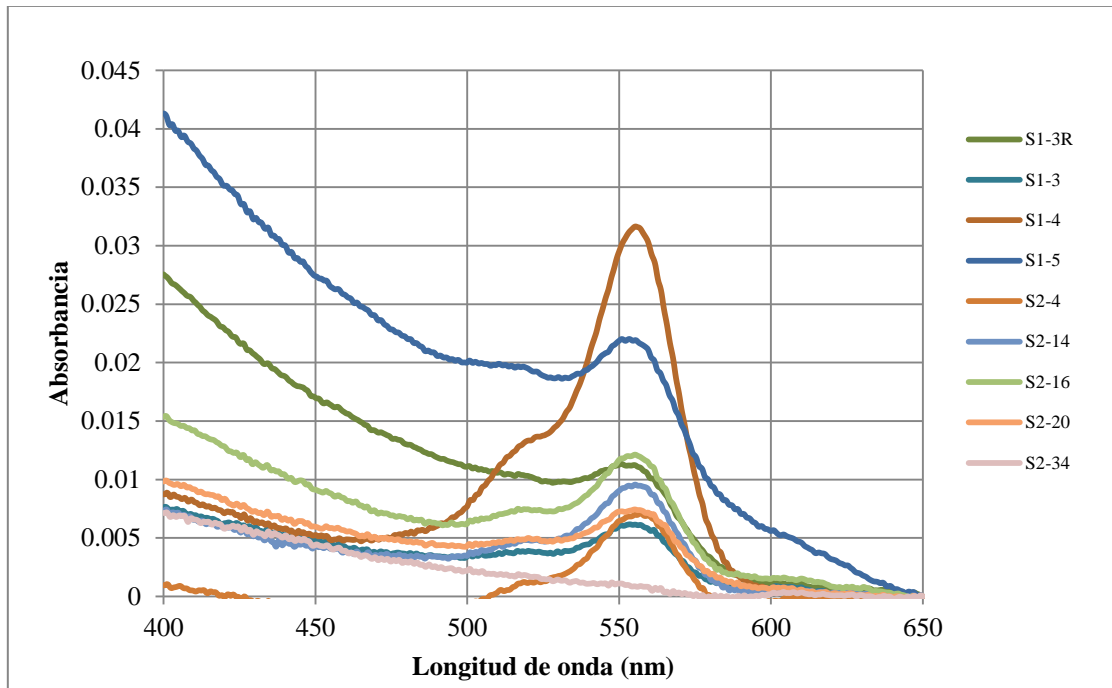


Figura 31. Respuesta de varias muestras analizadas por barrido espectrofotométrico (experimentación 1)

9.5.1 Campaña 1

En la figura 32, se muestra el resultado del análisis espectrofotométrico de la muestra S1-4, siendo esta la concentración más grande medida durante el experimento 1, respondiendo en la longitud de onda $\lambda = 559 \text{ nm}$.

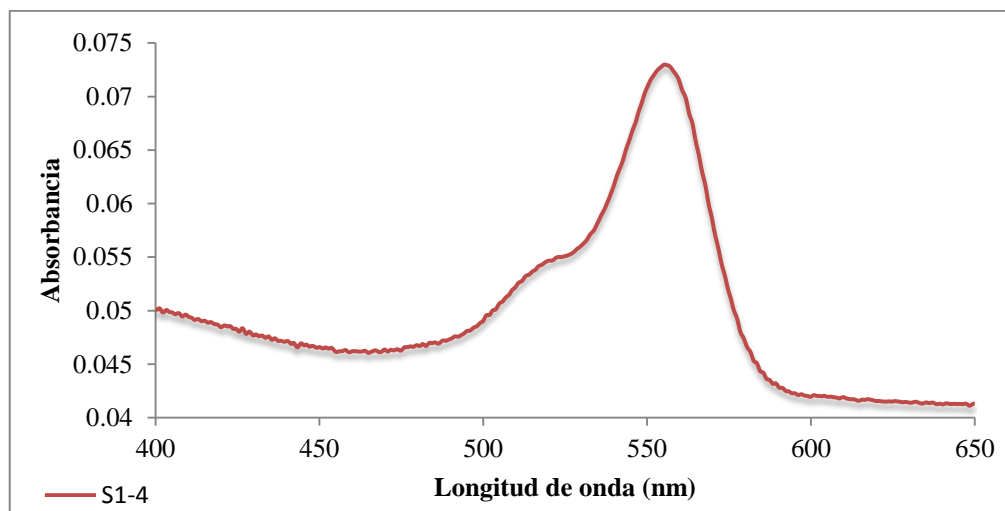


Figura 32. Respuesta a la prueba espectrofotométrica, experimentación 1

9.5.2 Campaña 2

En la figura 33, se muestra el resultado del análisis espectrofotométrico de la muestra S1-11, presentándose mejor respuesta en la longitud de onda $\lambda = 553 \text{ nm}$.

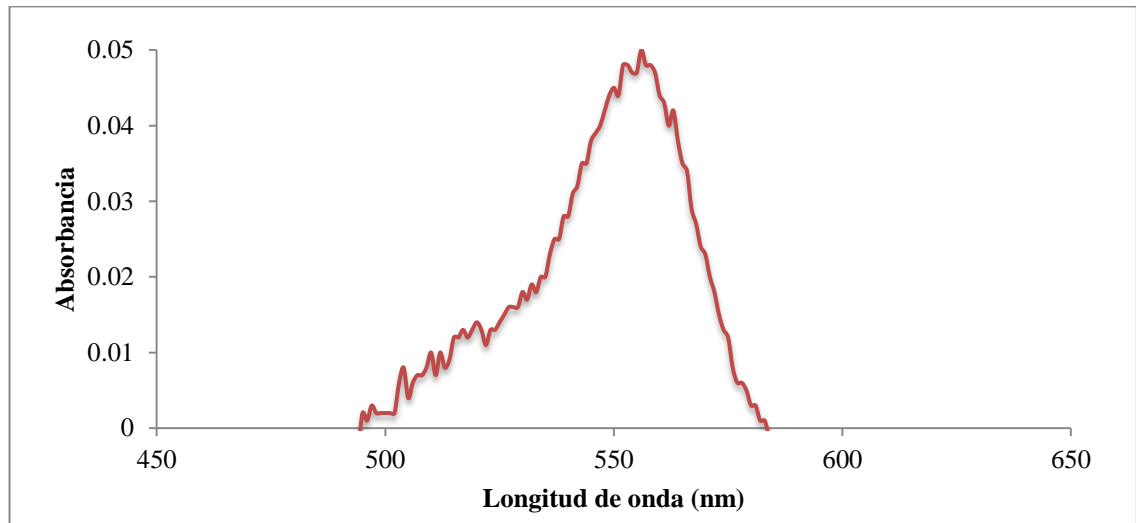


Figura 33. Respuesta a la prueba espectrofotométrica, experimentación 2

La diferencia en la suavidad en la curva y la respuesta en diferentes longitudes de onda, se debe a que durante la experimentación dos, las muestras fueron analizadas en espectrofotómetro diferentes, de los cuales el segundo contaba con una precisión menor. Además, se utilizó una cantidad menor de trazador, ya era necesario realizar pruebas adicionales de calibración con concentraciones conocidas figura (34).



Figura 34. Espectrofotómetro UV-VIS, utilizado para el análisis de la experimentación 2

9.6. Resultados finales de los análisis

Una vez concluidos los análisis en el laboratorio, se procedió a presentar cada uno de los resultados de las muestras en una gráfica general (figuras 35 y 35). Cada uno de los análisis representa un punto en el tiempo, siendo la concentración de alguno de los trazadores ya sea en el sitio 1 (S-1) o en el sitio 2 (S-2).

9.6.1 Resultados generales de la campaña 1

Como era de esperarse, se observa en la figura 35, un comportamiento simétrico en ambos trazadores. Además, por las condiciones de turbulencia del río, se agotó el SF_6 , 2.5 min antes que la rodamina WT, en el Sitio 2, lo que indica una transferencia muy grande de gases entre la atmosfera y el flujo de agua.

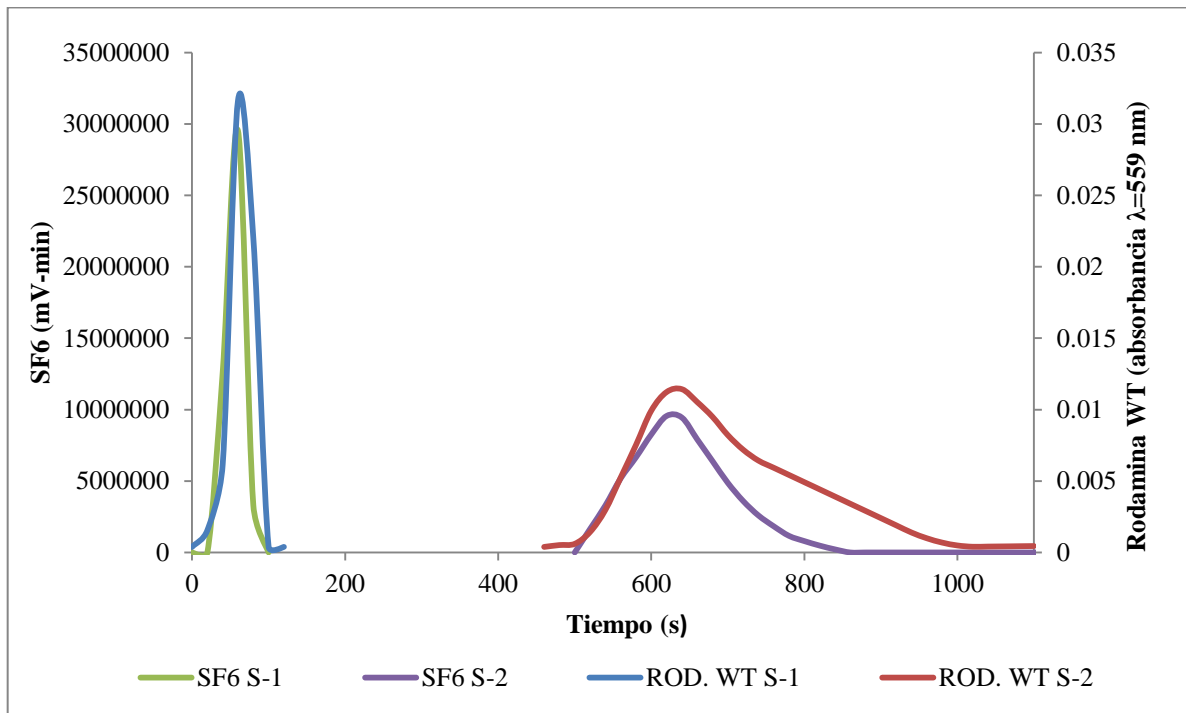


Figura 35. Respuesta de los trazadores en el flujo del Río Cupatitzio, campaña 1



9.6.2 Resultados generales de la campaña 2

En la segunda campaña de experimentación, los efectos de la dispersión extendieron las masas de los trazadores en el Sitio 2 (figura 36), lo que llevo a la medición de concentraciones menores.

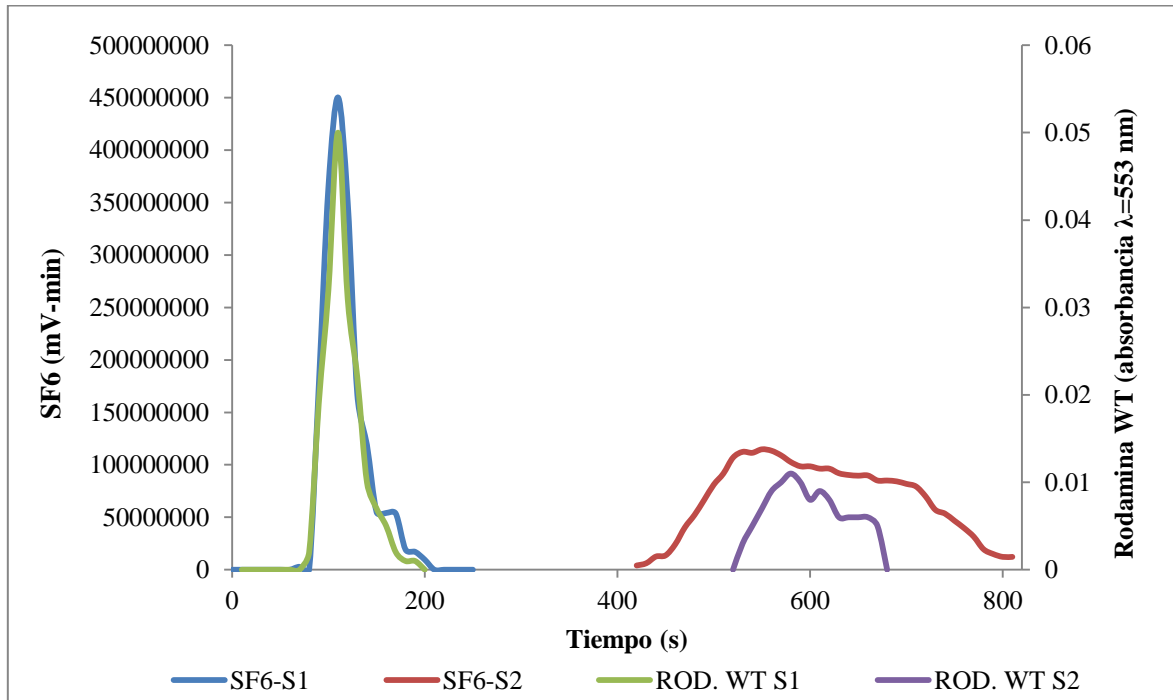


Figura 36. Respuesta de los trazadores en el flujo del Río Cupatitzio, campaña 2

9.7. Cálculo de coeficiente de reaeración

Existen dos métodos que permiten determinar el coeficiente de transferencia de masa entre la atmósfera y un río, el primero es el método de área y el segundo el método de la concentración pico (Gélvez G. & Camacho B., 2008).

El método del área recomienda comparar las masas del trazador volátil al inicio y al final del tramo de estudio, por lo que el coeficiente de transferencia de un gas puede ser determinado por:

$$K_g = \frac{1}{t_p} \ln \frac{A_{g1} Q_1}{A_{g2} Q_2}$$



Donde:

K_g = El coeficiente de transferencia de masa, en dia^{-1}

t_p = tiempo de viaje de la concentración pico del trazador conservativo, en dia

A_{g1} = El área bajo la curva de respuesta del SF_6 en el Sitio 1, en m^2

A_{g2} = El área bajo la curva de respuesta del SF_6 en el Sitio 2, en m^2

Q_1 = El caudal en el Sitio 1, en $\frac{m^3}{s}$

Q_2 = El caudal en el Sitio 2, en $\frac{m^3}{s}$

Después de haber calculado el coeficiente de transferencia de masa (K_g), se procede a calcular el coeficiente de reaireación (K_a) mediante el uso de la ecuación de Crucius & Wanninkhof, 1990:

$$K_a = \left[\frac{D_{O_2}}{D_g} \right]^{0.5} K_g$$

Dónde

D_{O_2} y D_g = difusividades del O_2 y del gas trazador en el agua, se calculan mediante la ecuación de Wilke-Chang, de la manera siguiente:

$$D = \frac{7.4 * 10^{-8} (XM)^{0.5} T}{\eta V^{0.6}}$$

Dónde: X = parámetro de asociación del agua; M = masa molar g/L; T = temperatura en ($^{\circ}K$); η = viscosidad del agua; V = volumen molar del soluto.

En el cuadro 11 se muestra el resultado del cálculo de las difusividades del O_2 y del hexafluoruro de azufre, utilizando la ecuación de Crucius & Wanninkhof, 1990, mismo que no muestra variación debido a que la temperatura del flujo se mantuvo constante en las dos temporadas:



Cuadro 11. Determinación de Difusividades

	Unidades	Lluvia	Estiaje
T	°K	290.65	290.65
η	cP (centipoise)	1.074	1.074
V_{O_2}	cm^3/mol	25.7095	25.7095
V_{SF_6}	cm^3/mol	73.0441	73.0441
M	g/L	18	18
D_{O_2}	cm^2/s	1.95283×10^{-5}	1.95283×10^{-5}
D_g	cm^2/s	1.04369×10^{-5}	1.04369×10^{-5}
D_{O_2}/D_g	-	1.367877	1.367877

Ecuación de difusividades
$$D = \frac{7.4 * 10^{-8}(XM)^{0.5}T}{\eta V^{0.6}}$$

El método de la concentración pico, determina la tasa de transferencia del, trazador, relacionando el tiempo de las concentraciones pico C_g y C_c de las curvas de respuesta de los trazadores (volátil y conservativo), aguas arriba y aguas abajo del tramo de estudio, es decir:

$$K_g = \frac{1}{t_p} \ln \frac{\left[\frac{C_g}{C_c} \right]_1 J}{\left[\frac{C_g}{C_c} \right]_2}$$

Dónde

K_g = tasa de volatilización del trazador gaseoso [dia^{-1}]

t_p = tiempo de viaje de la concentración pico del trazador conservativo [dia]

C_g = Concentración pico del trazador gaseoso [$\frac{g}{L}$]

C_c = concentración pico del trazador conservativo [$\frac{g}{L}$]

J = Razón de recuperación del trazador conservativo o también llamado Factor de corrección por pérdidas de dicho trazador durante el tiempo de viaje, representado por la siguiente ecuación:

$$J = \frac{A_1^c Q_1}{A_2^c Q_2}$$



Dónde

Q = Caudal del río aguas arriba y abajo $\left[\frac{m^3}{s}\right]$

A^c = Área de la curva tiempo-concentración del trazador conservativo aguas arriba y abajo.

Al igual que en el método de áreas, se utiliza la ecuación de Crucius & Wanninkhof, 1990, para determinar coeficiente de reaeración (K_a):

$$K_a = \left[\frac{D_{O_2}}{D_g}\right]^{0.5} K_g$$

9.7.1 Experimentación de temporada de lluvia

9.7.1.1 Método de área

El k_a de la temporada de lluvia se determinó utilizando el método de área, tal como se describe en el cuadro 12.

Cuadro 12. Determinación del K_a utilizando el método de área (Temporada de lluvia)

	Unidades	Temporada de lluvia
t_p	<i>dia</i>	0.00648
A_{g1}	<i>mV – min – s</i>	24639828.53
A_{g2}	<i>mV – min – s</i>	15152964.54
Q_1	<i>m³/s</i>	5.754
Q_2	<i>m³/s</i>	5.754
K_g	<i>1/dia</i>	75.009
K_a	<i>1/dia</i>	102.60
Ecuación de transferencia de masa K_g		$K_g = \frac{1}{t_p} \ln \frac{A_{g1} Q_1}{A_{g2} Q_2}$
Ecuación de k_a		$K_a = \left[\frac{D_{O_2}}{D_g}\right]^{0.5} K_g$



6.7.1.2. Método de la concentración pico

El cálculo utilizando en el método de la concentración pico es el mostrado en el cuadro 13:

Cuadro 13. Determinación del K_a utilizando el método de la concentración pico (Temporada de lluvia)

	Unidades	Temporada de lluvia
t_p	<i>dia</i>	0.00648
C_{g1}	<i>mV – min</i>	29514788
C_{g2}	<i>mV – min</i>	9556952
C_{c1}	absorbancia $\lambda = 553$ nm	0.03165
C_{c2}	absorbancia $\lambda = 553$ nm	0.01123
J		1.6563
K_g	<i>1/dia</i>	91.985
K_a	<i>1/dia</i>	107.583

Ecuación de transferencia de masa

$$K_g = \frac{1}{t_p} \ln \frac{\left[\frac{C_g}{C_c}\right]_1 J}{\left[\frac{C_g}{C_c}\right]_2}$$

Ecuación de k_a

$$K_a = \left[\frac{D_{O_2}}{D_g}\right]^{0.5} K_g$$

9.7.2 Experimentación en periodo de estiaje

9.7.2.1 Método de área

El k_a de la temporada de lluvia se determinó utilizando el método de área, tal como se describe en el cuadro 14.

Cuadro 14. Determinación del K_a utilizando el método de área (Temporada de estiaje)

	Unidades	Temporada de lluvia
t_p	<i>dia</i>	0.005439
A_{g1}	<i>mV – min – s</i>	26748730344
A_{g2}	<i>mV – min – s</i>	18384499638
Q_1	<i>m³/s</i>	4.149
Q_2	<i>m³/s</i>	4.149
K_g	<i>1/dia</i>	68.9323
K_a	<i>1/dia</i>	94.29

Ecuación de transferencia de masa

$$K_g = \frac{1}{t_p} \ln \frac{A_{g1} Q_1}{A_{g2} Q_2}$$

Ecuación de k_a

$$K_a = \left[\frac{D_{O_2}}{D_g}\right]^{0.5} K_g$$



6.7.2.2 Método de la concentración pico

El cálculo utilizando en el método de la concentración pico es el mostrado en el cuadro 15:

Cuadro 15. Determinación del K_a utilizando el método de la concentración pico (Temporada de estiaje)

	Unidades	Temporada de lluvia
t_p	dia	0.005439
C_{g_1}	mV – min	450191895
C_{g_2}	mV – min	102643191
C_{c_1}	absorbancia $\lambda = 553$ nm	0.05
C_{c_1}	absorbancia $\lambda = 553$ nm	0.01123
J		1.66972477
K_g	1/dia	87.67
K_a	1/dia	119.9312

Ecuación de transferencia de masa K_g

$$K_g = \frac{1}{t_p} \ln \frac{\left[\frac{C_g}{C_c} \right]_1}{\left[\frac{C_g}{C_c} \right]_2} J$$

Ecuación de k_a

$$K_a = \left[\frac{D_{O_2}}{D_g} \right]^{0.5} K_g$$

10. Análisis de resultados

De acuerdo a la literatura (Kilpatrick, Rathbun, Yotsukura, Parker, & DeLong, 1989) existen dos métodos para determinar el k_a , los cuales se han utilizado en el presente trabajo de tesis, uno basado en la concentración pico de los trazadores y otro basado en el área bajo las curvas de los trazadores. El resumen de los resultados de ambos cálculos es la cuadro 16.

El cálculo del k_a por el método de áreas genera valores relativamente diferentes entre los Sitios 1 y 2, esto debido a que el fenómeno de dispersión tuvo mayor efecto en la nube de trazador en la temporada de estiaje.

Cuadro 16. Resumen de resultados de las experimentación en lluvia y estiaje

	K_a (área) d ⁻¹	K_a (concentración pico) d ⁻¹
Lluvia	102.60	107.583
Estiaje	94.29	119.9312



Así mismo, los resultados de la experimentación indican una rápida pérdida de gas (figuras 36 y 37), lo que hace inferir que se tiene un k_a grande.

Por otro lado Chapra (1997), menciona varias fórmulas empíricas y recomienda el uso de cada una bajo ciertas condiciones. Estas ecuaciones predictivas se han propuesto para diferentes condiciones de velocidad y profundidad del flujo. A partir de los resultados de la presente tesis (cuadro 16) y lo indicado en el capítulo 1.7. Se podría indicar que dichos modelos no son válidos para el caso específico del Río Cupatitzio, ya que no cumple los parámetros mínimos de condiciones de ajuste a los modelos indicados por Chapra (figura 37).

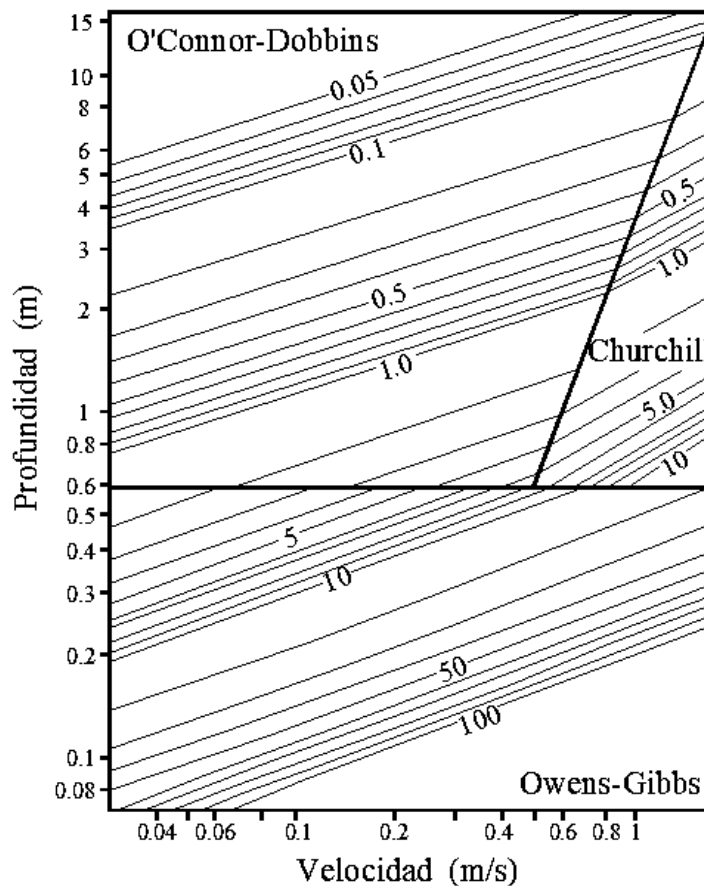


Figura 37. Recomendaciones de (Chapra, 1997)

Las condiciones que presenta Chapra (1997) en la figura 37, relativas a utilización de diferentes ecuaciones para el cálculo del k_a no se ajustan a las condiciones que se presentaron cuando se llevaron a cabo los experimentos en el Río Cupatitzio, como se



puede observar en la cuadro 17, que muestra las condiciones presentadas de forma resumida y las condiciones que se tuvieron en el tramo de estudio.

Cuadro 17. Comparación de los parámetros hidráulicos del Río Cupatitzio en el Sitio de muestreo con lo propuesto por (Chapra, 1997)

Parámetro	O'Connor-Dobbings	Churchill	Owens and Gibbs	Río Cupatitzio (lluvias)	Río Cupatitzio (estiaje)
Profundidad (m)	0.3-9.14	0.61-3.35	0.12-0.73	0.53	0.5
Velocidad (m/s)	0.15-0.49	0.55-1.52	0.03-0.55	1.27	0.91

Por otro lado, la mayoría de las formulaciones empíricas para la estimación del k_a dependen de factores geométricos del río, por lo que se analizaron varias fórmulas dividiéndolas en dos grupos: las que dependen de la velocidad y el tirante, y las que dependen del desnivel topográfico y el tiempo.

En la cuadro 18 se observa que ninguna de las formulaciones propuestas se ajusta al resultado obtenido.

Cuadro 18. Calculo del K_a con varias fórmulas empíricas y sus errores respecto al obtenido en el presente trabajo de tesis

	Fórmula general	Autor	K_a (dia-1) Lluvia	K_a (dia-1) Estiaje
Grupo 1	$K_a = a \frac{U^b}{H^c}$	O'Connor-Dobbings	11.5	10.7
		Churchill	18.4	14.7
		Owens and Gibbs	20.2	18.2
		Gamenson, Truesdale	37.8	34.1
		Owens, Edwards	37.8	34.1
		Dobbins (1956)	36.5	32.1
		Langbein (1967)	9.75	7.6
Grupo 2	$K_a = a \frac{\Delta H}{t}$	Tsivoglou y Wallace	162.8	194.0
		Tsivoglou y Neal	183.4	218.5
		Shindalay y Truax	180.9	215.6
		Tsivoglou y Wallace	174.0	124.6
		Grant	271.2	323.1
		Grant	180.9	215.6
		Shindalay y Truax	241.2	287.4

Las ecuaciones utilizadas en la cuadro 18 se mencionaron anteriormente en la cuadro 1. De estas se destacan las siguientes diferencias, como la más pequeño, obtenida con el modelo de Tsivoglou y Wallace (33.97 %), y el modelo presentado por Grant, con el cual se obtiene la diferencia más amplia de 123.14%.



De los resultados anteriores se infiere que las ecuaciones en las cuales el fenómeno de dispersión es más importante la difusión turbulenta tienden a sobrevalorar el k_a , en el otro caso en el que la difusión molecular es más significativa y al igual que en la figura 39, los valores por este tipo de ecuaciones llevan a infravalorar el valor del k_a .

Por otro lado en el análisis hidrológico realizado, la variación estacional producida por la precipitación no tiene un impacto importante en la variación del caudal base a lo largo de las temporadas de lluvia y estiaje considerando el río en estado estable. Por tal motivo las condiciones hidráulicas del flujo tampoco tienen una variación significativa. En función de lo anterior se explica que en los experimentos para determinar el k_a utilizando la concentración pico, el resultado sea muy parecido para ambas temporadas.

El Río Cupatitzio no presenta una variación significativa en su flujo al encontrarse en estado estable comparando las dos campañas de experimentación. De acuerdo con los alcances de este estudio no es posible definir si hay una variación estacional o no, ya que al realizarse únicamente dos experimentaciones, no es posible realizar un análisis estadístico. La variación estacional es particular para cada cauce, por lo que es preciso conocer a detalle el fenómeno cuando se requiera modelar la calidad del agua, ya que el k_a depende en mayor medida de las condiciones hidráulicas, y estas podrían variar o no estacionalmente.



11. Conclusiones

1. Mediante el ajuste e integración de las metodologías encontradas en la bibliografía, y la correcta caracterización de los fenómenos de dispersión y difusión del río, se pudo determinar con certeza el k_a haciendo uso de los trazadores SF_6 y rodamina WT.

2. El Río Cupatitzio no presenta una variación significativa en su flujo al encontrarse en estado estable comparando las dos campañas de experimentación, pero debido a que no es posible realizar un análisis estadístico, no se puede determinar que la variación estacional tiene un efecto directo en el k_a .

3. Las formulaciones empíricas no describen de manera aceptable el fenómeno de reaeración en el Río Cupatitzio al compararlas con los resultados de este estudio.

4. Una vez hechas las relaciones entre el valor obtenido y el de las ecuaciones empíricas, resulta evidente que a pesar de que se ha estudiado el fenómeno de reaeración por varias décadas, aún no se pueden definir modelos generales con los que se pueda determinar de manera aceptable el k_a para cualquier corriente de agua. Por lo tanto, se considera que una opción para calibrar los modelos de mejor manera es determinar el valor de dicho coeficiente mediante experimentos como el efectuado en el presente en trabajo de tesis.



12. Recomendaciones

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis se consideran válidos, ya que se empleó una metodología y un análisis exhaustivo. Por lo tanto, se recomienda utilizar el k_a para la modelación de calidad del agua en ríos que presenten condiciones hidráulicas similares.

Como se ha mencionado a lo largo de todo el documento, existen diversas formulaciones con las que puede obtener un k_a . Al hacer el análisis con varias de estas fórmulas empíricas se observa que pueden dar o no resultados favorables, debido a esto es importante como mínimo hacer aforos con el fin de determinar su régimen hidráulico, con lo cual se puede definir qué tipo de difusión impera en ese río particular. Con lo anterior se puede elegir de mejor manera alguna de las formulaciones de la bibliografía.



13. Bibliografía

- Beamonte E., C. A. (2004). Un indicador global para la calidad del agua. Aplicación a las aguas superficiales de la Comunidad Valenciana. *Estadística Española*, 357-384.
- Bennett, J., & Rathbun, R. (1971). Reaeration in open-channel flow. *KNAPP-USGS*.
- Bentos. (2007). *Metodologías utilizadas en estudios de dispersión: Elección del mejor trazador químico*. Colombia.
- Camacho, L. A., Rodríguez, E. A., Gelvez, R., Medina, M., & Torres, J. (2003). Metodología para la caracterización de la capacidad de autopurificación de ríos de montaña. *I CONGRESO INTERNACIONAL DEL AGUA Y EL AMBIENTE*, 15.
- Chapra, S. C. (1997). *Surface Water-Quality Modeling*. Wave land, Inc.
- Chapra, S., & Di Toro, D. (1991). The delta method for estimating community production, respiration and reaeration in streams. *Journal Environmental Engr.*, 640-655.
- Chapra, S., & Wilcock, R. (2000). Transient storage and gas transfer in lowland stream. *Journal Environmental Engineering*, 708-712.
- Crucius, J., & Wanninkhof, R. (1990). *A gas exchange-wind speed relationship measured on Lake 302N with SF₆*. Eos Trans. AGU.
- Elder, J. W. (1959). The dispersion of marked fluid in turbulent shear flow. *Journal of Fluid Mechanics*(doi:10.1017/S0022112059000374), pp 544-560.
- Feuerstein, D., & Selleck, R. (1963). Fluorescent tracers for dispersion measurements. *J. Sanit. Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civ. Eng.*, 1-21.
- Fischer, H., List, E., Koh, R., Imberger, J., & Brooks, N. (1979). Mixing in inland and coastal water. *Academic*.
- Galecio, V. J. (2007). *Métodos De Aforo Para La Estimación De La Recarga De Acuíferos*. Chile: UNIVERSIDAD DE CHILE.



- Gameson, A., & Truesdale, G. (1955). Reaeration studies in a lakeland beck. *Journal of the Institute of Water*.
- Gélvez G., R., & Camacho B. (2008). Metodología para determinar la tasa de reaireación por medio de trazadores volatiles en dos Rios de Montaña Colombianos. *XXIII Congreso latinoamericano de Hidráulica Cartagena de Indias Colombia*, 15.
- Gromiec, M. (1989). Reaeration IN: Mathematical Submodels in Water Quality Systems. *Developments in Environmental Modelling. Elsevier Science Publishing Co.*, 33-64.
- Gualtieri, C., Gualtieri, P., & Pulci, G. (2002). Dimesional Analysis of Reaireation Rate in Streams. *ASCE*, 7.
- Hibbs, E., Parkhill, L., & Gullive, r. S. (1998). Sulfur Hexafluoride gas tracer studies in streams. *Journal of Environmetal Engineering*, 752-760.
- Holguín, G. J. (2003). Determinación de la tasa de reaireación en un río de montaña colombiano mediante el uso de trazadores. *Universidad del los Andes*, 1-10.
- Hornberger, G. M. (1975). Atmospheric Reaeration in a River Using Productivity Analysis. *Journal of the Environmental Engineering Division*, 729-739.
- (1985). Chapter A16 "Measurement Of Discharge Using Tracers". En F. A. Kilpatrick, & E. D. Cobb, *Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey* (pág. 52). WASHINGTON: USGS.
- Kilpatrick, F. A., Rathbun, R. E., Yotsukura, N., Parker, G. W., & DeLong, L. L. (1989). *Determination of stream reaeration coefficients by use of tracers*. Denver: USGS.
- Mahendra, K., & Bansal. (1973). Atmospheric reaeration in natural streams. *Water Research Pergamon*, Vol. 7 - Pp 769-782.
- Negulescu, M., & Rojanski, V. (1966). Recent research to determine reaeration coefficient. *Water Research Press*, Vol. 3, pp 189-202.



- Oyarzún, G. J. (2004). *Modelación y simulación de oxígeno disuelto, materia orgánica y relación distribucional de macroinvertebrados en la subcuenca del río traiguén*. Temuco: Universidad Católica de Temuco.
- Peng, H., Wei, Y., & Ping, H. (2010). Application of Modified Streeter-Phelps Model and COD Changing Model to Xiangxi River in Three Gorges Reservoir Area. *IEEE*, 1-4.
- Rathbun, R. E. (1978). Laboratory Studies of Gas Tracers for Reaeration. *ASCE* , 215-229.
- Sotelo, A. G. (2001). *Hidráulica de canales*. México DF: UNAM.
- Streeter, H., & Phelps, E. (1925). *A study of the pollution and natural purification of the Ohio River*. (U. P. Service, Ed.) USA Public Health Service: Pub. Health Bulletin No. 146.
- Thackston, & Krenkel. (1969). Prediction reaeration in natural streams. *ASCE*, 65-94.
- Thene, J., & Gulliver, J. (1989). *Gas Transfer at Hydraulic Structures*. University of Minnesota, Minneapolis: SAFHL Report No. 273.
- Thomann, R. V. (1973). Effect of longitudinal dispersion on dynamic water quality response of streams and rivers. *WATER RESOURCES RESEARCH*(doi:10.1029/WR009i002p00355), VOL. 9, NO. 2, P. 355, 366.
- Thomann, R. V., & Mueller, J. A. (1987). *Principales of surface water quality modeling and control*. New York: HarperColinsPublishers.
- Tsivoglou , E. C., & Neal, L. A. (1976). Tracer measurements of atmospheric reaeration III "Predicting The Reaeration Capacity On Inland Streams". *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 2669-2689.
- Tsivoglou, E. C., Cohen, J. B., Shearer, S. D., & Godsil, P. J. (1968). Tracer Measurements of Atmospheric Reaeration II "FIELD STUDIES". *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1343-1362.



-
- Tsivoglou, E. C., O'Connell, R. L., Walter, C. M., Godsil, P. J., & Logsdon, G. S. (1965). Tracer Measurements of Atmospheric Reaeration I " LABORATORY STUDIES". *Journal (Water Pollution Control Federation)*.
- Wanninkhof, R., Ledwell, J., & Broecker, W. (1985). Gas exchanges-wind speed relationship measured with sulfur hexafluoride on a lake. *Science* 227, 1224-1226.
- Wanninkhof, R., Ledwell, J., Broecker, W., & Hamilton, M. (1987). Gas exchange on Mono lake and Crowley lake California. *Journal of Geophysical Research*, 237-248.
- Watson, A., & Liddicoat, M. (1985). Recent history of atmospheric trace gas concentration deduced from measurement in the deep sea: application to sulphur hexafluoride and carbon tetrachloride. *Atmospheric Environmental*, 1477-1484.
- WILHELM, E., BATTINO, R., & WILCOCK, R. (1977). Low-Pressure Solubility of Gases in Liquid Water. *ACS Publications*, 219-262.
- ZOGORSKI, J., & FAUST, S. (61-85). Atmospheric reaeration capacity of streams. part ii. direct measurement of the atmospheric reaeration rate constant in the upper raritan river basin. *ENVIRONMENTAL LETTERS*, 1973.



Anexo 1

Anexo 1 Modelación Inversa

Con base en los resultados de la modelación, puede realizarse un nuevo experimento. Se pueden cambiar, entre otros, los parámetros, las variables, las normas de decisión, las condiciones iniciales y la duración del funcionamiento. Se puede reproducir la modelación con niveles de vertido de contaminantes diferentes para ver qué cambios pueden ocurrir. Este ejercicio se conoce como análisis de sensibilidad. Dicho análisis, al realizarse de manera sistemática de modo de optimizar la elección de parámetros para ajustar los resultados a un conjunto de observaciones, se conoce como modelación inversa.

Modelación matemática de la calidad del agua

Un modelo matemático es una formulación idealizada que representa la respuesta de un sistema físico ante un estímulo externo. En el campo de estudio que nos ocupa, se trataría de determinar el valor de la concentración de cualquier sustancia en el agua en función de un vertido. Esto expresado mediante formulaciones matemáticas, siendo la siguiente una de las más sencillas.

$$c = \frac{1}{a} W$$

Donde:

c = concentración de la sustancia vertida en $\frac{g}{L}$

W = caudal másico vertido en $\frac{g}{s}$

a = factor de asimilación de la sustancia vertida $\frac{m^3}{s}$

En este modelo se pueden distinguir claramente los fenómenos que intervienen en todo modelo, donde el factor de asimilación incluye todos los mecanismos de remoción de la sustancia vertida, pero a su vez por la misma sencillez no se sabe cuáles de los mecanismos intervienen ni en que magnitud.



Los modelos de calidad de aguas se dividen en dos grandes grupos:

- a) Modelos inductivos o empíricos. Basados en el establecimiento de relaciones entre variables a partir de un gran número de datos de campo.
- b) Modelos deductivos o mecanicistas. Aplican la ley de conservación de la materia para llegar a la ecuación general de transporte. Establecen una serie de relaciones teóricas entre las variables que intervienen en el proceso, por lo que necesitan los valores de una serie de parámetros químicos, físicos y/o biológicos para poder ser resueltos.

Modelos empíricos

Los modelos empíricos establecen una serie de relaciones, habitualmente mediante técnicas de regresión, entre las distintas variables que intervienen en un proceso a partir de un gran número de datos experimentales. En el estudio de eutrofización en lagos, por ejemplo, estas aproximaciones han tenido un notable desarrollo y una aplicación válida.

El desarrollo de estos modelos se inició partir de una recolección de datos de vertidos de fósforo a lagos, profundidad, tiempos de residencia y estado trófico de los mismos, estableció una correlación entre estas variables, de forma que se podía determinar el grado de eutrofización que podía llegar a tener un lago sometido a cierto vertido. Se podía determinar, en suma, su factor de asimilación. Esta aproximación partió de la evidencia real de que los lagos profundos son menos susceptibles a la eutrofización que los someros y de la suposición de que el fósforo actúa como nutriente limitante en estos sistemas.

Se ha tenido consecuencias muy importantes, incluso en el desarrollo de modelos de tipo determinista. Sin salir del campo empírico, se han establecido modelos que permiten calcular variables relacionadas con el estado trófico de un lago: concentración de clorofila a, profundidad del disco de Secchi, demanda de O₂ desde zonas profundas de los lagos a partir de datos de fósforo total en el agua del lago.

La limitación fundamental de estos modelos estriba en su carácter excesivamente local, que impide su extrapolación a otros lugares. No obstante, constituyen una buena herramienta para conocer algunas relaciones entre distintas variables que luego pueda ser introducidas en un modelo de calidad de aguas más complejo.



Streeter y Phelps. Obtienen una expresión analítica para determinar el contenido de O_2 a lo largo de un río sometido a una descarga de continua de materia orgánica biodegradable:

Hipótesis de partida:

- Caudal y composición del vertido constantes con el tiempo.
- Velocidad constante del agua del río.
- La concentración sólo varía con la distancia a lo largo del río.
- La degradación de la materia orgánica sigue una cinética química de 1er. Orden
 - Se produce transferencia de O_2 por reaireación superficial con la atmósfera.
- Estado estacionario.

Aplicaciones de la modelación inversa

Una técnica estrechamente ligada a lo anterior especificar qué es lo anterior, que se hace necesaria para abordar los nuevos desafíos es la llamada modelación inversa. Los problemas directos son aquellos en los que, dados un conjunto de parámetros de entrada (causas) y un modelo, se determinan parámetros de salida (consecuencias). En los problemas inversos, en tanto, se buscan, probabilística o variacionalmente, las entradas óptimas (causas) a partir de un conjunto de salidas (consecuencias) y un modelo, tal que se minimice el error del modelo.

Problemática de la modelación inversa

Dado que en el medio real muchas veces un mismo resultado puede ser consecuencia de distintos conjuntos de reacciones, en general la modelación inversa no sirve para conocer cuál de entre los propuestos es el más probable.

Los modelos inversos resultan de mayor utilidad cuando el conocimiento del medio reactivo es mayor y se trata de cuantificar procesos que sean plausibles para explicar los cambios de composición observados sobre una línea de flujo. Los programas de modelación inversa no proporcionan soluciones únicas, dependiendo entonces la elección de las variables más probables y del grado de conocimiento que se tenga de las condiciones reales del medio estudiado, es decir de la correcta formulación del modelo conceptual.

La estimación de parámetros en aguas a través de los métodos inversos es, en términos matemáticos, un problema mal planteado, dado que su solución no es única. Menciona que



la no-unicidad e inestabilidad son comúnmente una propiedad interna invariable de los problemas inversos. La inestabilidad de la solución inversa proviene del hecho que los errores pequeños en las variables hidráulicas pueden causar serios errores en los parámetros estimados.

A diferencia de la modelación tradicional, la modelación inversa es más compleja debido a que involucra una gran cantidad de pasos de los cuales la estimación de los parámetros no es necesariamente el más importante ni el que requiere más tiempo. En este caso definir la estructura del modelo puede ser equivalente a describir la estructura física del sistema en términos de parámetros de los modelos. Uno de los pasos más importantes en el proceso es la parametrización, el cual consiste en expresar los parámetros físicos como una función de parámetros del modelo, y uno de los problemas que se presentan en la estimación de parámetros, es que diferentes conceptualizaciones puede conducir a un modelo de similar rendimiento. Además, si la estructura del modelo es incorrecta, sus parámetros pueden no tener relación con su representación física.



Anexo 2

Anexo 2. Curva de calibración de la rodamina WT

La Ley Lambert Beer es un medio matemático de expresar cómo la materia absorbe la luz. Esta ley afirma que la cantidad de luz que sale de una muestra es disminuida por tres fenómenos físicos:

- La cantidad de material de absorción en su trayectoria (concentración)
- La distancia que la luz debe atravesar a través de la muestra (distancia de la trayectoria óptica)
- La probabilidad de que el fotón de esa amplitud particular de onda sea absorbido por el material (absorbancia o coeficiente de extinción)

Esta relación puede ser expresada como:

$$A = \epsilon dc$$

Donde

A = Absorbancia

ϵ = Coeficiente molar de extinción

d = Distancia en cm

c = Concentración molar

Es decir, si para la rodamina WT el coeficiente de extinción molar es constante y la trayectoria óptica es la misma, la absorbancia mantendrá una relación lineal con la concentración. Esto es, a mayor concentración mayor absorbancia.

En la construcción de la curva de calibración se analizaron 15 muestras a concentraciones conocidas, obteniendo la figura 41. En el mismo gráfico se puede observar la respuesta del espectrofotómetro a las concentraciones fuera de rango, ya que la precisión del aparato sesga las curvas a partir de las 2.5 unidades de absorbancia.

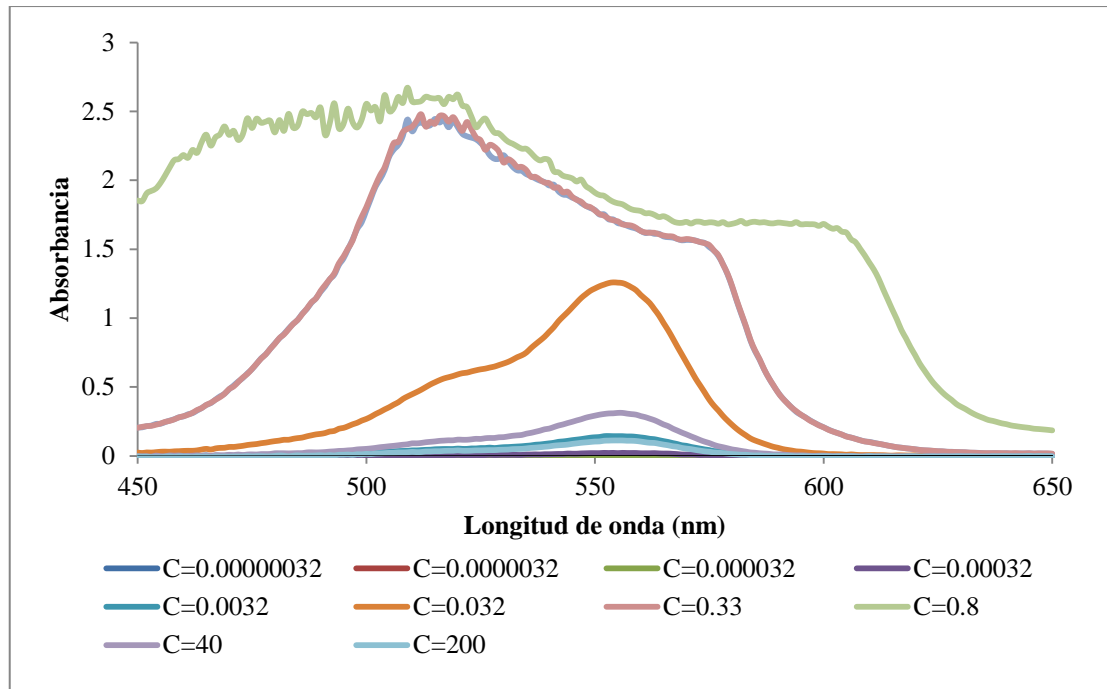


Figura 38. Análisis para la obtención de la curva de calibración de la rodamina WT

Una vez identificada las lecturas que no tenían sesgo, se procedió a construir la nombrada curva de calibración, que para el caso de los colorantes es una recta, ya que de acuerdo a lo mencionado anteriormente los incrementos en la concentración se reflejan en un crecimiento lineal en la absorbancia (figura 42).

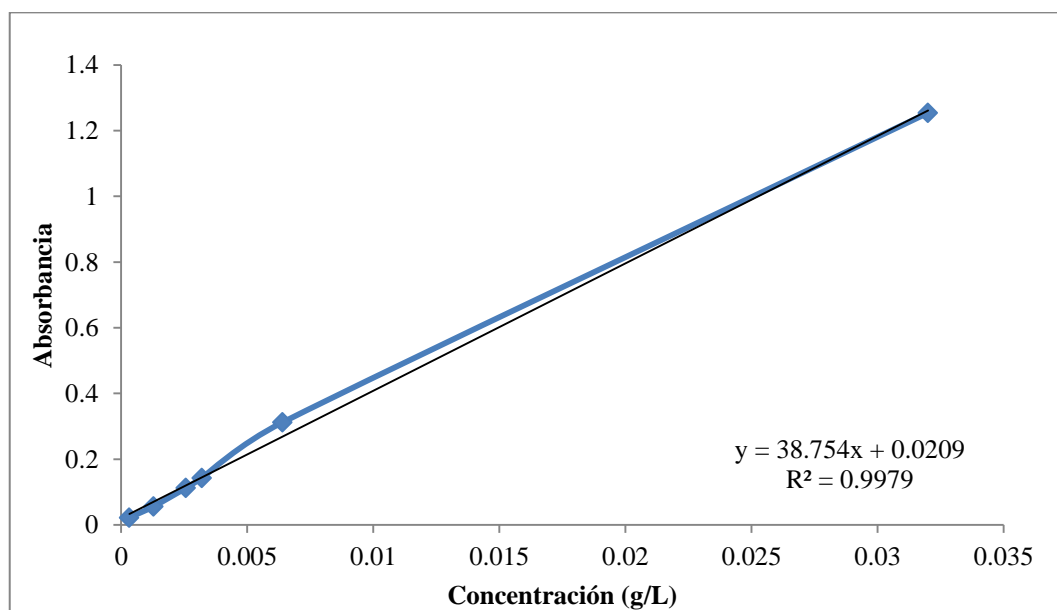


Figura 39. Curva de calibración de la rodamina WT