

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA CHAPINGO

**POSGRADO EN INGENIERÍA AGRÍCOLA
Y USO INTEGRAL DEL AGUA**

**DETECCIÓN Y ESTIMACIÓN DE LA SALINIDAD DE
AGUAS RESIDUALES UTILIZADAS EN RIEGO POR
ESPECTROSCOPIA INFRARROJO CERCANO**

T E S I S

**QUE COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTOR EN INGENIERÍA AGRÍCOLA
Y USO INTEGRAL DEL AGUA**



PRESENTA:

DIRECCION GENERAL ACADEMICA
DEPTO. DE SERVICIOS ESCOLARES
OFICINA DE EXAMENES PROFESIONALES

RONALD ERNESTO ONTIVEROS CAPURATA

Chapingo México, Junio de 2012

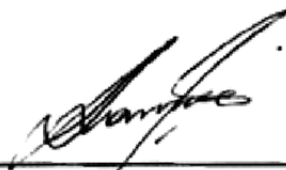


**DETECCIÓN Y ESTIMACIÓN DE LA SALINIDAD DE AGUAS RESIDUALES
UTILIZADAS EN RIEGO POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJO CERCANO**

Tesis realizada por Ronald Ernesto Ontiveros Capurata bajo la dirección del Dr. Lamine Diakite Diakite, aprobada y aceptada por el Comité Asesor indicado como requisito parcial para obtener el grado de:

**DOCTOR EN INGENIERÍA AGRÍCOLA
Y USO INTEGRAL DEL AGUA**

DIRECTOR



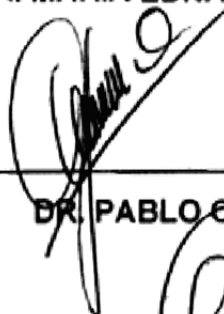
DR. LAMINE DIAKITE DIAKITE

ASESOR



DRA. MARIA EDNA ÁLVAREZ SÁNCHEZ

ASESOR



DR. PABLO CORAS MERINO

LECTOR EXTERNO



DR. CARLOS RAMÍREZ AYALA

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento otorgado para realizar los estudios de doctorado.

A la Universidad Autónoma Chapingo y al Postgrado en Ingeniería Agrícola y Uso Integral del Agua por darme la oportunidad de desempeñar mis estudios en su espacio académico.

Al Dr. Lamine Diakite Diakite por facilitar el equipo para la toma de firmas espectrales pero sobretodo por dirigir este trabajo y enriquecerlo con sus valiosos conocimientos y experiencia.

A la Dra. María Edna Álvarez Sánchez por transmitir sus conocimientos y conceder el espacio, equipos y materiales necesarios para la realización de los análisis químicos requeridos.

Al Dr. Pablo Miguel Coras Merino por formar parte de este trabajo en calidad de asesor, cuyas sugerencias y correcciones enriquecieron esta investigación.

A la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), en las personas del Ing. Ricardo Vega (Proyecto Lago de Texcoco) e Ing. Tomás Preza (Organismo de Cuenca Aguas del Valle de México) por el apoyo brindado para la toma de muestras en el sistema de drenaje.

Al Departamento de Suelos, en el personal de los laboratorios Central, de Nutrición Vegetal y Fertilidad de Suelos por facilitar la realización de los análisis.

A todas las personas que directa o indirectamente colaboraron en este trabajo y no se detallan aquí, mis agradecimientos y amistad incondicional.

DEDICATORIA

A mis padres Ernesto y Gloria por todo el esfuerzo que hicieron para hacer de sus hijos hombres de bien y porque aun estando lejos supieron transmitirme confianza, seguridad y sobre todo amor, para poder sobrellevar cualquier contratiempo.

A mi hermano Rodrigo por estar siempre pendiente de mí y contagiarme esa fuerza en el momento oportuno para continuar con este reto.

A toda mi familia quienes supieron transmitirme su apoyo y aliento para alcanzar este logro anhelado.

DATOS BIOGRÁFICOS DEL AUTOR

Ronald Ernesto Ontiveros Capurata, nació el 01 de agosto de 1978, en la ciudad de La Paz, Bolivia. Realizó sus estudios en el Colegio San Antonio de Padua en La Paz, donde obtuvo el título de bachiller en el año 1995.

En el año 1996, ingresó a la carrera de Ingeniería Agronómica en la Escuela Militar de Ingeniería “Mcal. Antonio José de Sucre” de la ciudad de La Paz y obtuvo el grado en el año 2001.

En febrero del 2003, se incorpora al programa de Maestría en Ingeniería Agrícola y Uso Integral del Agua de la Universidad Autónoma Chapingo, donde obtuvo el grado de Maestro en Ingeniería con la tesis titulada “Detección y análisis del cambio fisiográfico en los Andes Centrales Bolivianos mediante percepción remota” en el año 2005.

En el ámbito profesional se ha desempeñado como consultor externo en temas de recursos hídricos, manejo de cuencas, ordenamiento territorial y diagnósticos integrales en diversas instituciones no gubernamentales como Conservación Internacional – Bolivia.

En febrero del 2008, ingresó al programa de Postgrado en Ingeniería Agrícola y Uso Integral del Agua en la Universidad Autónoma Chapingo para realizar estudios doctorales.

TABLA DE CONTENIDO

	Pg.
ÍNDICE DE CUADROS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
RESUMEN	xii
ABSTRACT	xii
 CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL	 1
1.1 Objetivo General	2
1.2 Objetivos Específicos.....	2
1.3 Hipótesis	3
 CAPÍTULO 2. EVALUACIÓN DE AGUAS RESIDUALES DE LA CIUDAD DE MÉXICO UTILIZADAS PARA RIEGO	 4
2.1 Introducción	6
2.2 Metodología	7
2.2.1 <i>Ubicación de los sitios de muestreo</i>	8
2.2.2 <i>Métodos de Análisis</i>	10
2.2.3 <i>Química del agua de riego</i>	11
2.2.4 <i>Estimación de la salinidad y sodicidad del agua de riego</i>	12
2.3 Resultados	12
2.3.1 <i>Evaluación in situ (pH y turbidez)</i>	12
2.3.2 <i>Conductividad eléctrica y sólidos totales disueltos</i>	14
2.3.3 <i>Sólidos totales, volátiles y calcinados</i>	15
2.3.4 <i>Metales disueltos y suspendidos</i>	16
2.3.5 <i>Cationes y aniones totales</i>	17
2.3.6 <i>Actividad iónica</i>	19
2.3.7 <i>Relación de adsorción de sodio (RAS)</i>	19

2.3.8	<i>Caracterización de las aguas de riego</i>	20
2.4	Discusión	23
2.5	Conclusiones	26
2.6	Referencias	28

CAPÍTULO 3. ESTIMACIÓN DE LA SALINIDAD EN AGUAS RESIDUALES MEDIANTE ESPECTROSCOPIA VISIBLE E INFRARROJO CERCANO

3.1	Introducción	37
3.2	Metodología	38
3.2.1	<i>Muestras de soluciones estándar</i>	38
3.2.2	<i>Captura de firmas espectrales</i>	39
3.3	Resultados y discusión	40
3.3.1	<i>Características espectrales del agua</i>	40
3.3.2	<i>Espectros de sales sólidas</i>	41
3.3.3	<i>Perturbaciones de las bandas de absorción por iones en aguas residuales</i>	46
3.3.4	<i>Perturbaciones de las bandas de absorción por iones en soluciones acuosas de NaCl y KHCO₃</i>	50
3.3.5	<i>Estimación de la concentración mediante regresión de componentes principales (RCP)</i>	52
3.4	Conclusiones	58
3.5	Referencias	59

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES GENERALES

ANEXO

Anexo 1.	Coeficientes de regresión (a_i) del modelo obtenido mediante componentes principales para las longitudes de onda escogidas (λ)	64
----------	--	----

ÍNDICE DE CUADROS

Pg.

CAPÍTULO 2

Cuadro 1	Grado de restricción para el uso como riego según el criterio de clasificación FAO (Ayers y Westcot, 1985).....	21
----------	---	----

CAPÍTULO 3

Cuadro 1	Relación de concentración de cationes, cantidad de sales utilizadas y valores de conductividad eléctrica, temperatura y pH de la solución estándar	39
Cuadro 2	Principales iones y su concentración (mmol/kg) en las aguas residuales estudiadas	50

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

	Pg.
Figura 1 Ubicación de los sitios de muestreo	9
Figura 2 Valores de pH para las muestras analizadas comparadas con los límites permisibles según los criterios de calidad vigentes, NOM-127-SSA1-1994 (6.5-8.5); CE-CCA- 001/89(4.5-9.0); NTE-CCA-032/91(6.5-8.5).....	13
Figura 3 Valores de turbidez para las muestras analizadas comparadas con los límites permisibles según los criterios de calidad vigentes, NOM-127-SSA1-1994 (línea punteada)	13
Figura 4 Valores de conductividad eléctrica (CE) para las muestras analizadas comparadas con los límites permisibles de los criterios de calidad vigentes CE-CCA-001/89 (línea punteada) y NTE-CCA-032/91 (línea sólida)	14
Figura 5 Valores de sólidos totales disueltos (STD) para las muestras analizadas comparadas con los límites permisibles del criterio de calidad vigente CE-CCA-001/89 para cualquier cultivo (línea punteada) y cultivos más tolerantes (línea sólida)	15
Figura 6 Cantidades de sólidos totales (ST), sólidos totales volátiles (STV) y sólidos totales calcinados (STC) para los canales analizados: Gran Canal de Desagüe (sitios 1,2 y 3), Túnel Emisor Central (sitio 4), Río El Salto (sitios 5,6 y 7)	16
Figura 7 Concentración de metales totales, disueltos y suspendidos para los canales estudiados	17

Figura 8	Cantidad de cationes y aniones totales en los canales estudiados y variabilidad de las muestras analizadas	18
Figura 9	Actividad iónica “a _i ” (mmol/L) de los iones analizados en los canales estudiados	20
Figura 10	Clasificación de las muestras analizadas según la reducción de la infiltración debida a la RAS _{ajus} y CE	21
Figura 11	Clasificación de las muestras analizadas según el criterio del USSL (1954). C1 (Salinidad baja), C2 (Salinidad media), C3 (Salinidad alta), C4 (Salinidad muy alta), S1 (Sodicidad baja), S2 (Sodicidad media), S3 (Sodicidad alta) y S4 (Sodicidad muy alta)	22

CAPÍTULO 3

Figura 1	Espectro de absorción del agua desionizada capturada con FieldSpect3.....	41
Figura 2	Espectros de reflectancia VIRC para sales de bicarbonato obtenidos con espectroradiómetro FieldSpect3.....	42
Figura 3	Espectro de reflectancia VIRC para sales de carbonato a) anhidro y b) hidratadas tomadas con FieldSpect3.....	43
Figura 4	Espectro de reflectancia VIRC para sales de sulfato a) anhidro y b) hidratadas tomadas con FieldSpect3.....	44
Figura 5	Espectro de reflectancia VIRC para sales de cloruro a) anhidro y b) hidratado.....	45
Figura 6	Espectro de reflectancia VIRC para sales que contienen diferentes cationes a) sodio, b) potasio, c) magnesio y d) calcio capturadas con FieldSpect3.	47

Figura 7	Espectro de absorción de aguas residuales y agua desionizada en la región del infrarrojo cercano capturado con FieldSpect3 a temperatura ambiente (24 ± 0.5 °C).....	48
Figura 8	Espectros de aguas residuales después de sustraer el espectro de agua desionizada en la región de 800 a 1800 nm.....	49
Figura 9	Espectro de soluciones salinas de a) NaCl y b) KHCO ₃ a diferentes concentraciones después de sustraer el espectro del agua desionizada en la región de 800-1800 nm.	51
Figura 10	Perturbaciones de las bandas de absorción de las aguas residuales comparadas con las bandas de absorción de soluciones de NaCl (50 mg/L) y KHCO ₃ (250 mg/L).....	53
Figura 11	a) Eigenvalores y b) varianza explicada obtenidos a partir del análisis de componentes principales del espectro de soluciones estándar.....	54
Figura 12	Contribuciones espectrales a) primer componente principal (CP1) y b) segundo componente principal (CP2) de la solución estándar.....	55
Figura 13	Análisis de residuos resultado de la comparación de valores de salinidad calculados por el modelo contra los valores de referencia obtenidos en laboratorio por métodos analíticos.....	56
Figura 14	Validación del modelo obtenido contra datos de referencia de análisis de aguas residuales en laboratorio	57

**DETECCIÓN Y ESTIMACIÓN DE LA SALINIDAD
DE AGUAS RESIDUALES UTILIZADAS EN RIEGO
POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJO
CERCANO**

Ronald Ernesto Ontiveros Capurata¹
Lamine Diakite Diakite¹

RESUMEN

Las propiedades espectrales de las principales sales encontradas en las aguas residuales fueron estudiadas para determinar sus impactos sobre las bandas de absorción del agua en la región del infrarrojo cercano con la finalidad de evaluar cuantitativamente el contenido de sales de estas aguas residuales. Noventa muestras de aguas residuales provenientes de los tres principales canales de drenaje de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) fueron analizadas para determinar el contenido de cationes (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+1} , Na^{+1}) y aniones (CO_3^{-2} , HCO_3^{-1} , SO_4^{-2} y Cl^{-1}) mediante métodos convencionales de análisis químico conforme a las Normas Mexicanas vigentes. Las soluciones estándar requeridas para la calibración del modelo de predicción del contenido de sales fueron preparadas sobre la proporción de los cationes Ca:Mg:K:Na medidos. Simultáneamente se tomaron las firmas espectrales de las muestras de aguas residuales y de la solución estándar preparada mediante un espectroradiómetro ASD (FieldSpect3) portátil de alta resolución. El modelo que relaciona la absorbancia con la concentración de sales fue obtenido mediante regresión múltiple de componentes principales de las firmas espectrales (RCP) usando el software The Unscrambler de CAMO. La validación del modelo en aguas residuales reporta una adecuada precisión en la predicción de la salinidad ($R^2 = 0.89$). El ajuste del modelo fue mejor en soluciones con alta concentración. Estos resultados permiten implementar esta técnica en el uso de imágenes hiperspectrales para la detección y cuantificación de la salinidad de cuerpos de agua y suelos tanto en distritos riego como en regiones áridas y semiáridas.

Palabras clave: Espectroscopía infrarrojo cercano, aguas residuales, salinidad.

**DETECTION AND ESTIMATION OF
WASTEWATER SALINITY USED FOR
IRRIGATION BY NEAR INFRARED
SPECTROSCOPY**

Ronald Ernesto Ontiveros Capurata¹
Lamine Diakite Diakite¹

ABSTRACT

The spectral properties of the major salts found in wastewater were studied to determine their impact on water absorption bands in the near infrared region in order to quantitatively evaluate the salt content of the wastewater. Ninety samples of wastewater from the three main drainage canals in the Mexico City Metropolitan Area (MCMA) were analyzed to determine the content of cations (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+1} , Na^{+1}) and anions (CO_3^{-2} , HCO_3^{-1} , SO_4^{-2} and Cl^{-1}) by conventional methods of chemical analysis in accordance with the current Mexican Standards. The standard solutions required for calibrating the prediction model of the salt content were prepared on the proportion of the measured cations (Ca: Mg: K: Na). At the same time spectral signatures were taken from wastewater samples and standard solution prepared by a portable high-resolution spectroradiometer (FieldSpect3). The model relating the absorbance to the concentration of salts was obtained by multiple regression via principal components of the spectral signatures (PCR) using the software The Unscrambler from CAMO. The model validation in wastewater indicates that the prediction of salinity reaches an adequate accuracy ($R^2 = 0.89$). The model fit was better in high concentration solutions. These results allow us to implement this technique in the use of hyperspectral images for the detection and quantification of the salinity of water bodies and soils in both irrigation districts and in arid and semiarid regions.

Key words: Near infrared spectroscopy, wastewater, salinity.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

Las aguas residuales que se generan en los centros urbanos eventualmente son utilizadas en el riego de cultivos agrícolas para satisfacer sus necesidades hídricas, cuando estas aguas se utilizan sin tratar representan un serio riesgo para las plantas y el suelo debido a la alta concentración de sales y otros contaminantes. México ocupa el segundo lugar en el mundo en cuanto a la superficie de riego con aguas residuales sin tratar (190 000 ha) únicamente superado por China (Jiménez y Asano, 2008). El caso más representativo se encuentra en los distritos de riego 100, 003 y 012 del Valle del Mezquital en Hidalgo donde se recibe un volumen promedio de 31 a 56.6 m³/s de aguas residuales (Jiménez *et al.*, 2005a; CONAGUA, 2009b) provenientes de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) para regar más de 85 000 hectáreas de cultivos (Peasey *et al.*, 2000).

La determinación de la cantidad de sales en aguas residuales se lleva a cabo habitualmente mediante métodos de análisis químico convencionales que requieren técnicas específicas de muestreo, almacenamiento y tratamiento previo de la muestra y conllevan tiempo considerable, dificultando de esta manera el monitoreo frecuente de la calidad del agua residual o tiempo real.

La espectroscopía visible e infrarrojo cercano (VIRC) es una técnica rápida, no destructiva, de bajo costo y permite estimar la concentración de sales en soluciones acuosas de composición compleja como es el caso del agua residual. Esto se logra gracias a las perturbaciones que los iones de las sales ocasionan en las bandas de absorción del agua ya que el decremento en concentración causa disminución en absorción cuando se sustrae el efecto del agua (Frost y Molt, 1997). A partir del ajuste de modelos de regresión espectral utilizando componentes principales es posible estimar la concentración de sales.

Para el desarrollo del presente trabajo de investigación se utilizaron muestras de aguas residuales provenientes de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), métodos convencionales de análisis químico (APHA-AWWA-WEF, 1999) fueron aplicados para determinar la cantidad de sales en conformidad con las Normas Mexicanas y caracterizar las aguas residuales; paralelamente se utilizó un espectroradiómetro ASD FieldSpect3 portátil de alta resolución para la adquisición de las firmas espectrales.

1.1. Objetivo general

Estimar la concentración de salinidad en aguas residuales mediante espectroscopía visible e infrarrojo cercano.

1.2. Objetivos específicos

Caracterizar y evaluar las aguas residuales sin tratar usadas como riego en función de los principales parámetros químicos de salinidad y sodicidad.

Describir las características espectrales de las aguas residuales sin tratar utilizadas en riego.

Determinar las propiedades espectrales de las sales inorgánicas y su efecto sobre las bandas de absorción del agua.

Estimar la concentración de sales por espectroscopía de infrarrojo cercano para su aplicación en percepción remota hiperspectral.

1.3. Hipótesis

Las características espectrales de las sales y su efecto en las bandas de absorción en la región del IRC del agua permiten estimar el contenido de sales con precisión dentro de ciertos límites de concentración.

CAPÍTULO 2

EVALUACIÓN DE AGUAS RESIDUALES DE LA CIUDAD DE MÉXICO UTILIZADAS PARA RIEGO¹

RESUMEN

En la Zona Metropolitana de la Ciudad de México se generan hasta 56.6 m³/s de aguas residuales (CONAGUA, 2009b). Por más de cien años estas aguas residuales de origen predominantemente doméstico han sido utilizadas sin tratar para riego en más de 85 000 hectáreas de cultivo en el valle del Mezquital. Diversos estudios han mostrado los efectos nocivos de la aplicación directa de estas aguas en la salud y el medio ambiente, pero muy pocas investigaciones existen sobre su evaluación con fines de riego considerando parámetros como salinidad y sodicidad. En este estudio se evaluaron las aguas residuales de los tres principales canales de drenaje (Gran Canal de Desagüe, Túnel Emisor Central y Río El Salto) utilizando los criterios de calidad de agua riego. Los resultados indican que con excepción del pH, las aguas no cumplen con las normas mexicanas vigentes en los parámetros conductividad eléctrica, sólidos totales disueltos, turbidez, iones bicarbonato y sodio. En cuanto a salinidad y sodicidad estas aguas pueden ser utilizadas en forma directa siempre y cuando se tome en cuenta las características del suelo donde se van a aplicar y algunas prácticas de manejo como lavado de sales y uso de especies tolerantes a la salinidad. El riego prolongado con estas aguas podría con el tiempo afectar los suelos por lo que se recomienda tratarlas antes de su uso directo.

Palabras clave: Agua residual, calidad del agua, salinidad, sodicidad, Valle del Mezquital

¹Ontiveros, R.E.; Diakite, L.; Álvarez, M.E.; Coras, P.M. 2012. Enviado a la Revista Tecnología y Ciencias del Agua.

ASSESSMENT OF WASTEWATER FROM MEXICO CITY USED FOR IRRIGATION

ABSTRACT

In Metropolitan Area of Mexico City, are generated up to 56.6 m³ /s of wastewater (CONAGUA, 2009b). For over a hundred years these wastewater predominantly of domestic origin were used untreated to irrigate over 85 000 hectares of crop in the Mezquital Valley. Several studies have shown the harmful effects of direct application of these waters on health and on the environment, but there is little research on agronomic criteria for evaluating them for irrigation purpose such as salinity and sodicity. This study evaluated the wastewater drained by the three main drainage canals (Grand Drainage channel, Central Outlet Tunnel and El Salto River) using water quality criteria for irrigation. The results indicate that with the exception of the pH values the waters did not meet Mexican standards in electrical conductivity, total dissolved solids, turbidity, bicarbonate and sodium ions. In regards to salinity and sodicity these waters can be used directly taking into account the soil characteristics and some management practices such as leaching and using of salt-tolerant crop species. Long times irrigation using these waters could affect the soil so it is recommended to treat the waters before their direct use.

Key words: wastewater, salinity, sodicity, Mezquital Valley

2.1. Introducción

Las aguas residuales generadas en los centros urbanos se han convertido en una alternativa viable para cubrir las necesidades hídricas de otros sectores como la agricultura; sin embargo, representan un serio problema ambiental sobre todo en países en desarrollo donde es frecuente el uso de agua sin tratar. México ocupa el segundo lugar a nivel mundial en el riego con aguas tratadas (130 000 has) y no tratadas (190 000 has) solamente superado por Chile y China respectivamente (Jiménez y Asano, 2008). El caso más representativo se encuentra en los distritos de riego 100, 003 y 012 del Valle del Mezquital en Hidalgo donde se recibe un volumen promedio de 31 a 56.6 m³/s de aguas residuales sin tratar (Jiménez *et al.*, 2005a; CONAGUA, 2009b), provenientes de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) para regar más de 85 000 hectáreas de cultivos (Peasey *et al.*, 2000).

En varios estudios realizados en esta región sobre todo enfocados a metales pesados y parámetros biológicos, se reporta que el uso de aguas residuales sin tratar ha traído graves consecuencias para la salud (enfermedades digestivas) (Silva *et al.*, 2002; Melo *et al.*, 2003) y el medio ambiente (contaminación de suelos) (Flores, 1992; Siebe, 1994; Cajuste *et al.*, 2001; Prieto *et al.*, 2009). A pesar de esto, actualmente se siguen utilizando, incluso se observa una tendencia de incremento en la superficie regada y la producción (CONAGUA 2009a).

Los aspectos de salinidad y sodicidad han sido considerados muchas veces como secundarios en la mayoría de los estudios realizados en aguas residuales que se aplican como riego, porque no representan un riesgo directo sobre las personas, sin embargo son un peligro potencial a mediano y corto plazo que podría disminuir la productividad del suelo y los cultivos si no se los considera oportunamente. Estudios realizados en esta misma región reportan algunas zonas con saturación de sodio y altos niveles de salinidad (Jiménez *et al.*, 2005b). En este trabajo se pretende caracterizaron y evaluaron las aguas residuales sin tratar con fines de riego en función de los principales parámetros químicos de salinidad y sodicidad.

2.2. Metodología

La zona de estudio comprende la red hidrográfica de drenaje que abarca las salidas artificiales, canales y ríos que llegan al Valle del Mezquital en Hidalgo provenientes de la ZMCM. El Canal de la Compañía es el principal cuerpo receptor de las descargas de la región oriente de la ciudad de México, aguas abajo confluye con otros drenes como el Río de los Remedios y Río Churubusco formando El Gran Canal de Desagüe (Figura 1). Sobre este mismo canal a la altura de los Túneles de Tequisquiac se incorporan las descargas de la zona centro y oriente de la ciudad de México y de los municipios de Ecatepec y Ciudad Nezahualcóyotl que se ubican en la Zona Norte de la ZMCM. El Túnel Emisor Central subterráneo concentra las descargas del centro y sur de la ciudad de México hasta su salida en el Estado de Hidalgo. Cerca de este portal de salida

converge el Río El Salto el cual inicialmente lleva el nombre de Emisor Poniente y colecta las aguas de la zona poniente de la Ciudad de México y de los municipios industriales de Tlalnepantla, Naucalpan y Cuautitlán en el Estado de México. El río Cuautitlán y el Canal Santo Tomas son afluentes del Río El Salto, el primero contiene aguas de lluvia provenientes de la Presa Guadalupe mientras que el segundo colecta las descargas del Emisor poniente y los municipios de la zona poniente de la ciudad de México.

Las aguas colectadas por el sistema de drenaje llegan al Valle del Mezquital donde son utilizadas para regar cerca de 84 000 hectáreas de alfalfa y maíz forrajero en los tres distritos de riego (Tula, Alfajayucan y Ajacuba) de esta zona, empleando laminas de riego superiores a 1 m (Pérez *et al.*, 2000).

2.2.1. Ubicación de los sitios de muestreo

Las muestras se colectaron a lo largo del sistema de drenaje de la Ciudad México antes de los distritos de riego en el periodo de febrero a abril 2011 (Figura 1). Se consideraron siete sitios de muestreo denominados sitios 1, 2 y 3 (Gran Canal de Desagüe), sitio 4 (Túnel Emisor Central) y sitios 5, 6 y 7 (Río El Salto), en cada sitio se tomó entre 10 a 30 muestras de 1 L y a dos profundidades (10 cm y 1.2 m) según lo recomendado por CCME (1993).

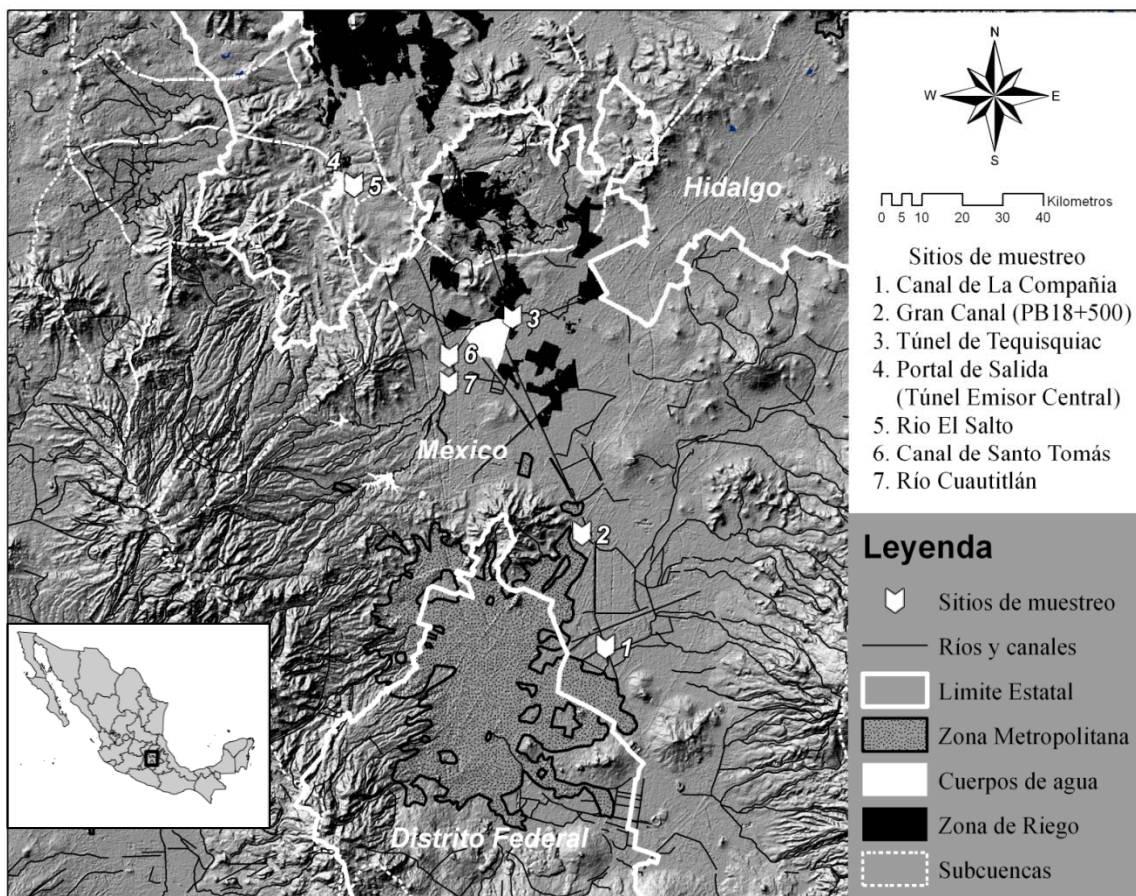


Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo

La toma de muestras se realizó siguiendo los métodos estándares de muestreo de aguas residuales definidos en la Norma mexicana NMX-AA-003-1980. Las muestras de agua en profundidad fueron recolectadas mediante una botella tipo Van Dorn horizontal de la marca WildCo y las superficiales con una botella de plástico con tapa de polipropileno de 1 L de capacidad. En el momento de la toma de la muestra en cada sitio se midió el pH, conductividad, temperatura y sólidos totales mediante un sensor medidor multiparámetros de la Marca Hanna Modelo HI9811-5 y la turbidez con un turbidímetro portátil marca Hanna modelo HI93703-11.

Las muestras se trataron y preservaron según la norma oficial mexicana (NMX-AA-003-1980) y los estándares para el muestreo de aguas residuales ISO 5667:3 (ISO, 2003). Las muestras para determinar metales disueltos fueron filtradas a un diámetro de 2.5 μm , posteriormente se adicionó entre 1 a 2 ml de ácido nítrico concentrado hasta alcanzar un pH menor a 2, a las muestras definidas para análisis de metales totales se les realizó una digestión ácida.

2.2.2. Métodos de Análisis

La metodología para el análisis químico de las muestras se rige por las Normas y Proyectos de Norma vigentes en México: para metales (NMX-AA-051-SCFI-2001), pH (NMX-AA-008-SCFI-2011), conductividad eléctrica (NMX-AA-093-SCFI-2000), sulfatos (NMX-AA-074-1981), cloruros (NMX-AA-073-SCFI-2001), turbidez (NMX-AA-038-SCFI-2001), sólidos y sales disueltas (NMX-AA-034-SCFI-2001), los mismos que son compatibles con los métodos aprobados por la USEPA y establecidos como métodos estándares de análisis por la APHA-AWWA-WEF (1999).

Para el cálculo de sólidos totales (ST), volátiles (STV) y calcinados (STC) se utilizó el método descrito por la APHA-AWWA-WEF (1999), los metales totales y disueltos fueron determinados mediante absorción atómica (calcio y magnesio) y el potasio y sodio por flamometría, el análisis de aniones totales, cloruros, carbonatos y bicarbonatos se realizó por volumetría y sulfatos por turbidimetría.

2.2.3. Química del agua de riego

El grado de saturación respecto a un ion (i) en particular se puede determinar a partir de la actividad iónica del ion en cuestión la misma que viene definida por la siguiente relación propuesta por Tanji (1990):

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (1)$$

Donde a_i es la actividad iónica, γ_i es el coeficiente de actividad iónica y m_i es la concentración molar del ion i . A su vez el coeficiente de actividad iónica γ_i está relacionada con la fuerza iónica I a través de la siguiente relación (Stumm y Morgan, 1981).

$$\log \gamma_i = -0.509 z_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right] \quad (2)$$

Donde z_i es la carga del ion en cuestión, esta relación es válida para valores de $I < 0,5$ mol/l y a 25 °C. Para el cálculo de I se puede utilizar la relación propuesta por Griffin y Jurinak (1973), que se detalla a continuación:

$$I = 0.5 \sum_i m_i z_i^2 \quad (3)$$

Donde m_i es la concentración molal, z_i es la carga del ion en cuestión (i). Por otro lado Tanji (1990) indica que existe una relación directa entre la fuerza iónica (I) y la conductividad eléctrica (CE) medida en dS/cm, expresada a través de la siguiente relación:

$$I = 0.0127 CE \quad (4)$$

2.2.4. Estimación de la salinidad y sodicidad del agua de riego

El efecto del sodio en las propiedades físicas del suelo es estimado mediante la relación de adsorción de sodio (RAS) según la expresión propuesta por el USSSL (1954):

$$RAS = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{+2} + Mg^{+2}}{2}}} \quad (5)$$

Donde las concentraciones de los iones vienen expresadas en meq/L. Cuando los iones presentes en el agua especialmente los bicarbonatos y el calcio están en cantidades apreciables se calculó un valor de RAS ajustado según la metodología desarrollada por Lesch y Suarez (2009).

La clasificación de aguas se realizó siguiendo el criterio propuesto por la FAO (Ayers y Westcot, 1985) y el Laboratorio de Salinidad de los Estados Unidos (USSSL, 1954).

2.3. Resultados

2.3.1. Evaluación in situ (pH y turbidez)

El pH medido en el Gran Canal de Desagüe (sitios 1, 2 y 3) fue de 7.6 ± 0.23 , para los otros canales los valores de pH fueron 7.3 ± 0.21 (Río El Salto) y de 7.5 ± 0.16 (Túnel Emisor Central) (Figura 2). Los valores de la desviación estándar fueron muy bajos lo cual indica una baja variabilidad a lo largo de cada canal. Los valores de turbidez medidos fueron altos con gran variabilidad a lo largo de los

canales, 123.7 ± 48.8 NTU (Gran Canal de Desagüe), 109.8 ± 10.7 (Túnel Emisor Central) y 68.5 ± 52.8 (Río El Salto) (Figura 3).

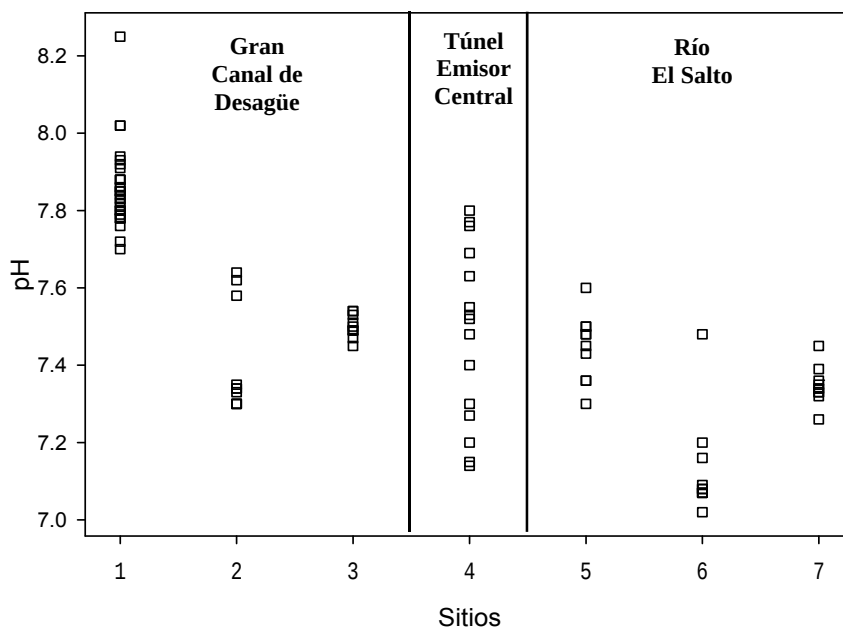


Figura 2. Valores de pH para las muestras analizadas comparadas con los límites permisibles según los criterios de calidad vigentes, NOM-127-SSA1-1994 (6.5-8.5); CE-CCA-001/89(4.5-9.0); NTE-CCA-032/91(6.5-8.5).

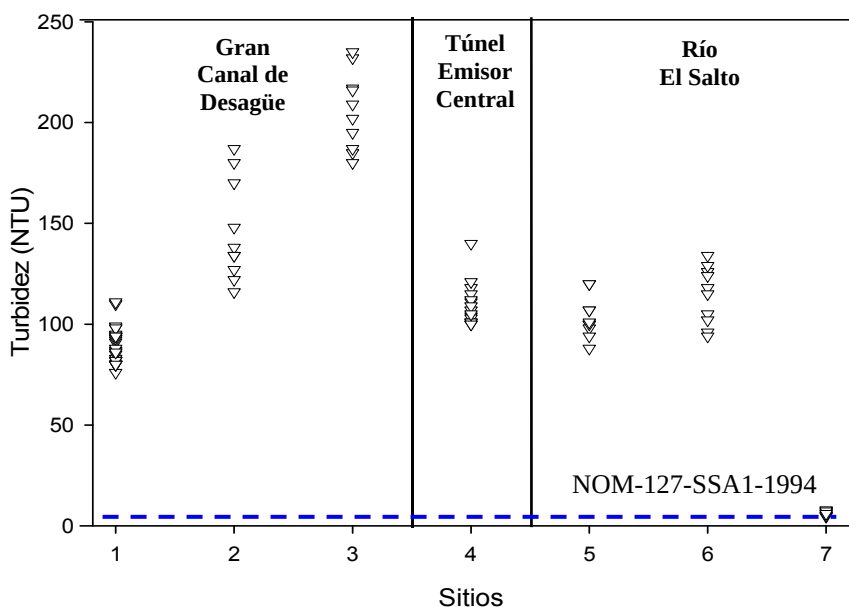


Figura 3. Valores de turbidez para las muestras analizadas comparadas con los límites permisibles según los criterios de calidad vigentes, NOM-127-SSA1-1994 (línea punteada).

2.3.2. Conductividad eléctrica y sólidos totales disueltos

El valor de conductividad eléctrica (CE) para el Gran Canal de Desagüe fue más alto ($1,876.7 \pm 217.2 \mu\text{S/cm}$), comparado con el Túnel Emisor Central ($1,382 \pm 46.5 \mu\text{S/cm}$) y el Río El Salto ($876.2 \pm 441.1 \mu\text{S/cm}$), esta alta variabilidad en el Río El Salto se debe a que el tramo inicial (sitio 7) no contiene las descargas del canal Emisor Poniente por lo que presenta los valores más bajos ($369.2 \mu\text{S/cm}$) (Figura 4).

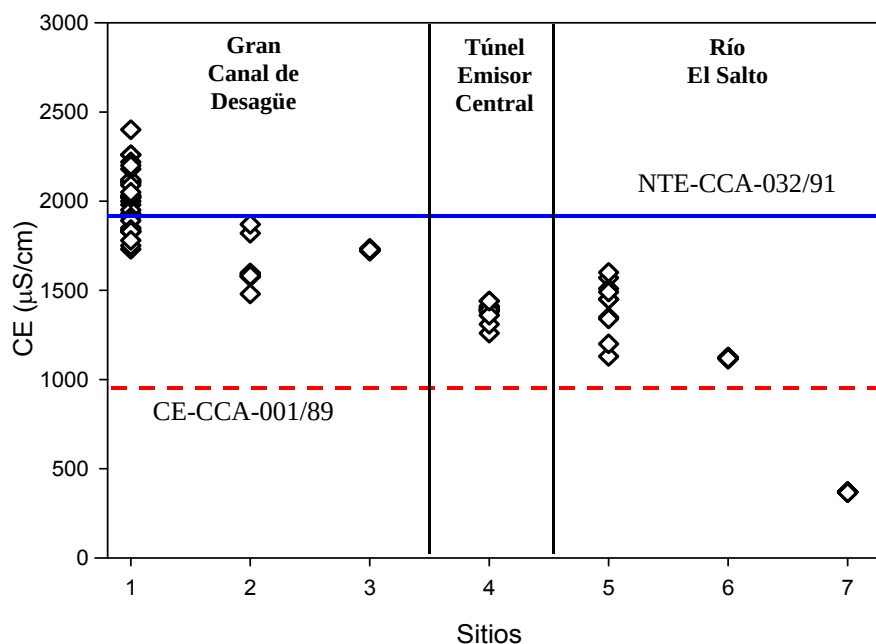


Figura 4. Valores de conductividad eléctrica (CE) para las muestras analizadas comparadas con los límites permisibles de los criterios de calidad vigentes CE-CCA-001/89 (línea punteada) y NTE-CCA-032/91 (línea sólida).

La cantidad de sólidos disueltos totales (STD) sigue un comportamiento similar, el Gran Canal de Desagüe presenta un valor de $936.8 \pm 107.8 \text{ mg/L}$,

mientras que en el Túnel Emisor Central y Río El Salto los valores oscilan de $688.7 \pm 23.2 \mu\text{S/cm}$ y $437.1 \pm 219.4 \mu\text{S/cm}$ respectivamente (Figura 5).

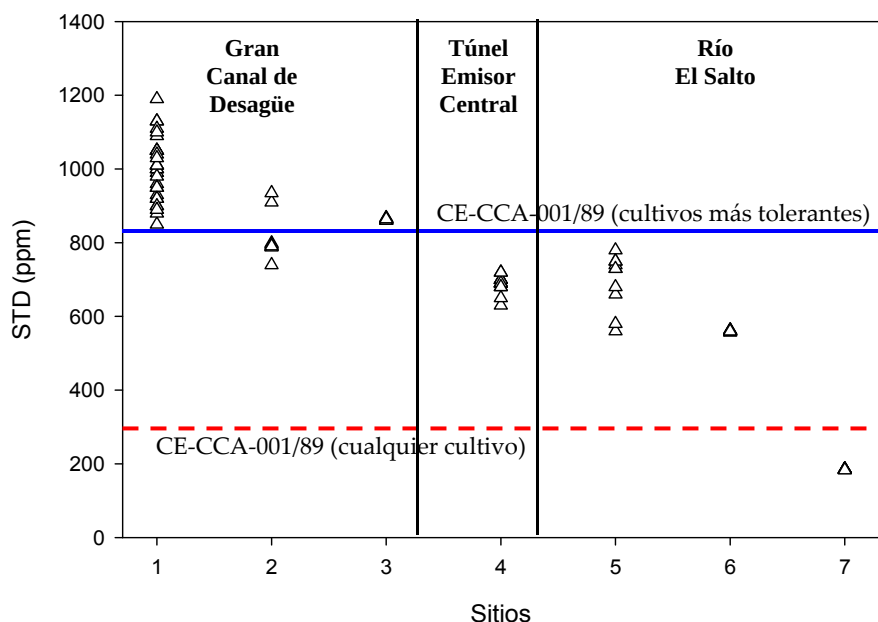


Figura 5. Valores de sólidos totales disueltos (STD) para las muestras analizadas comparadas con los límites permisibles del criterio de calidad vigente CE-CCA-001/89 para cualquier cultivo (línea punteada) y cultivos más tolerantes (línea sólida).

2.3.3. Sólidos totales, volátiles y calcinados

La cantidad de sólidos totales (ST), volátiles (STV) y calcinados (STC) para las muestras analizadas y su variabilidad se muestran en la Figura 6. El Gran Canal de Desagüe (sitios 1, 2, 3) presenta mayor cantidad de ST, STV y STC en comparación con los demás canales. Los ST en este canal alcanzan un valor de $1\,277 \text{ mg/L} \pm 86.0 \text{ mg/L}$ mientras que el Túnel Emisor Central y Río El Salto alcanzan valores $987.7 \text{ mg/L} \pm 79.8 \text{ mg/L}$ y $649.1 \text{ mg/L} \pm 326.5 \text{ mg/L}$ respectivamente.

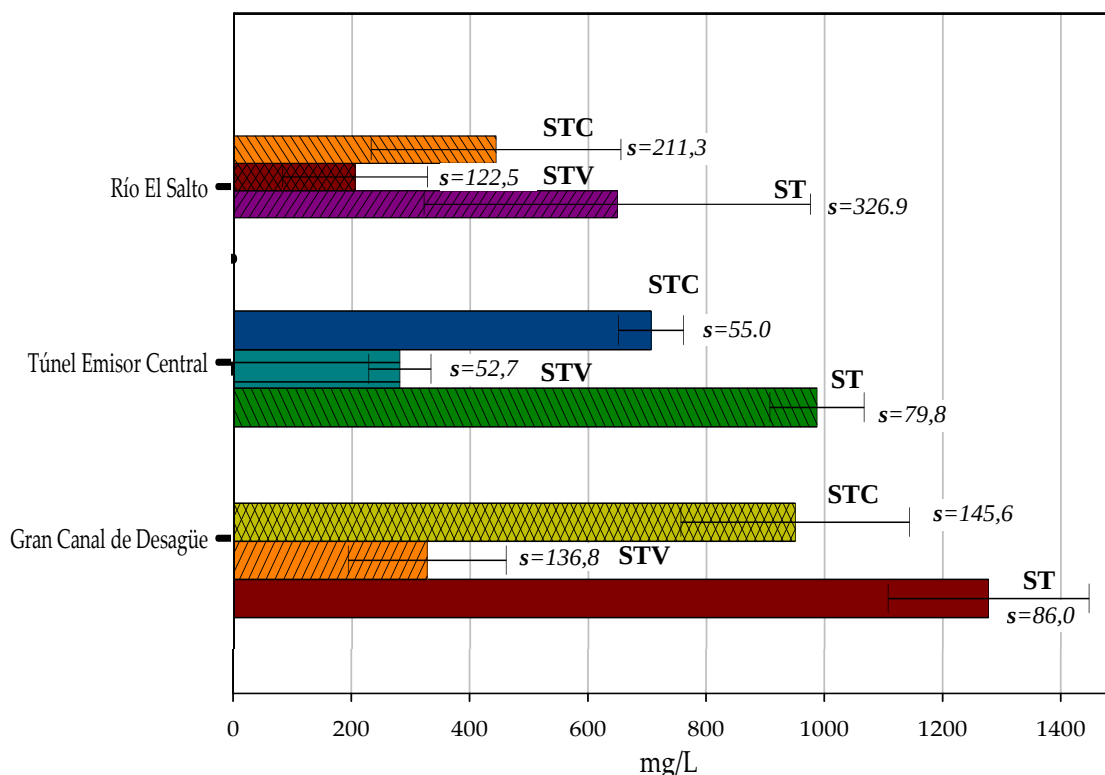


Figura 6. Cantidades de sólidos totales (ST), sólidos totales volátiles (STV) y sólidos totales calcinados (STC) para los canales analizados: Gran Canal de Desagüe (sitios 1,2 y 3), Túnel Emisor Central (sitio 4), Río El salto (sitios 5,6 y 7)

2.3.4. Metales disueltos y suspendidos

La cantidad de metales disueltos determinados para cada canal se muestran en la Figura 7. El Gran Canal de Desagüe presenta los valores más altos de cationes disueltos, la cantidad de sodio disuelto en este canal alcanzó valores de 113 ± 7.14 mg/L, mientras que en el Túnel Emisor Central y Río El Salto los valores fueron de 80.6 ± 7.1 mg/L y 55.5 ± 31 mg/L respectivamente. La concentración de potasio en el Gran Canal de Desagüe fue de 53.7 ± 18.4 mg/L,

comparado con la del Túnel Emisor Central (32.6 ± 3 mg/L) y Río El Salto (32 ± 13.8 mg/L).

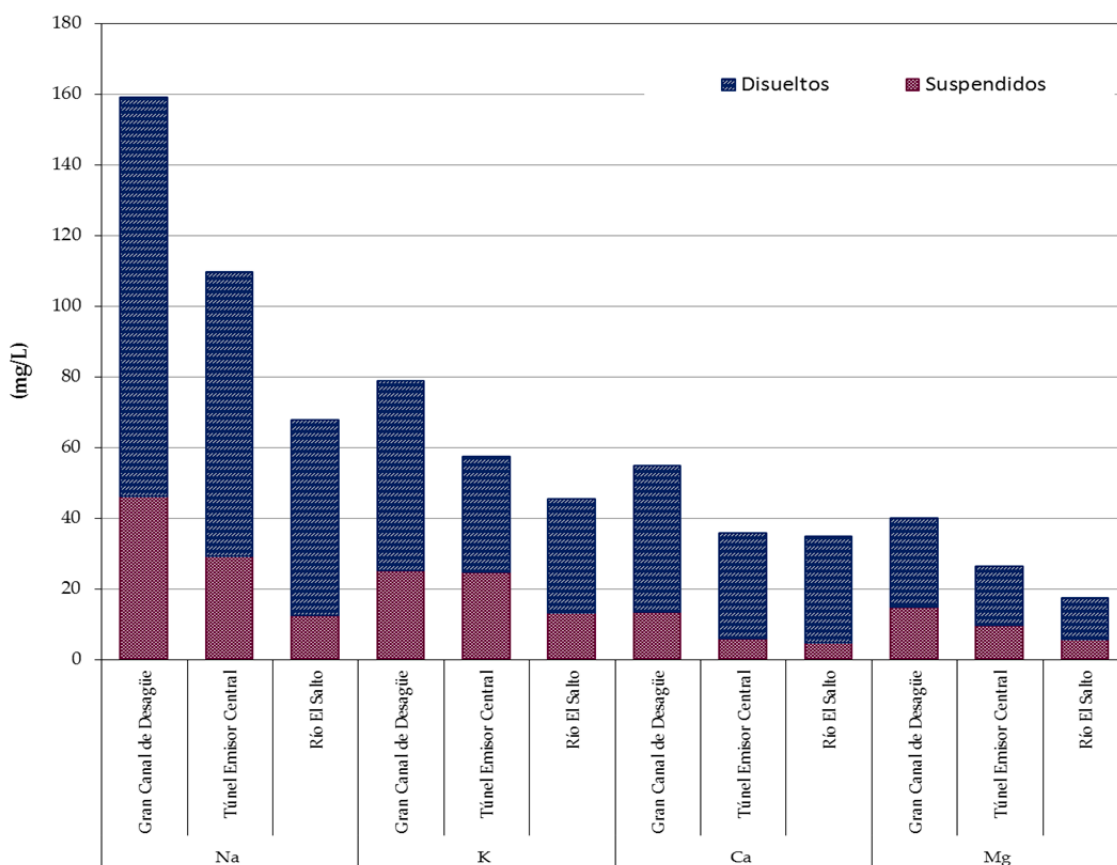


Figura 7. Concentración de metales totales, disueltos y suspendidos para los canales estudiados

2.3.5. Cationes y aniones totales

Las cantidades de aniones y cationes encontrados en los canales se muestran en la Figura 8, los iones dominantes en los tres canales son sodio y bicarbonato. Las cantidades varían en los tres canales, pero se observa una misma secuencia de concentración de cationes: $\text{Na}^{+1} > \text{Mg}^{+1} > \text{Ca}^{+2} > \text{K}^{+1}$ y aniones $\text{HCO}_3^{-1} > \text{Cl}^{-1} > \text{SO}_4^{-2} > \text{CO}_3^{-2}$, aunque con mayor variabilidad en el Río El Salto.

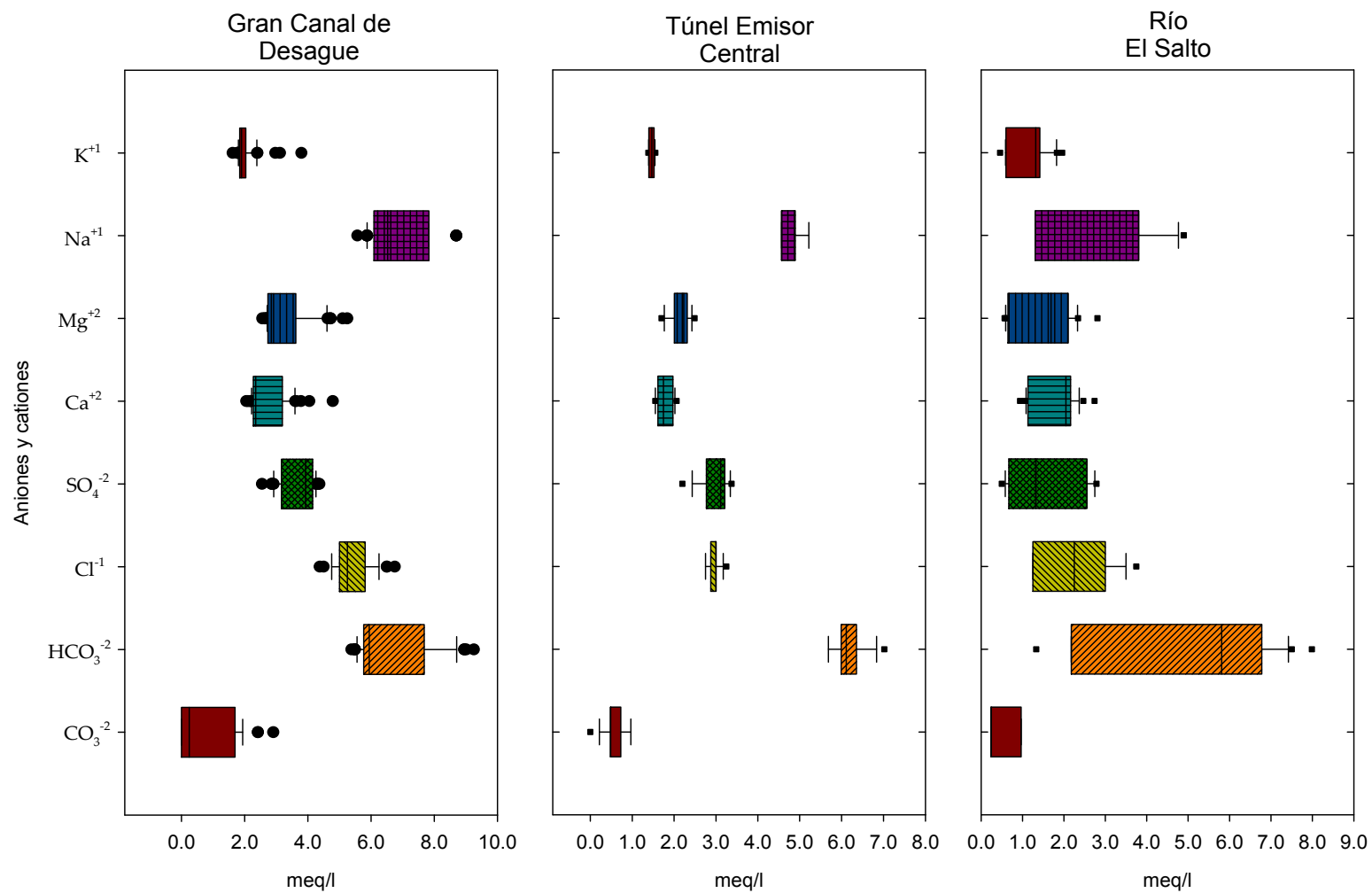


Figura 8. Cantidad de cationes y aniones totales en los canales estudiados y variabilidad de las muestras analizadas

El sodio alcanzó valores de 6.9 ± 0.9 meq/L en el Gran Canal de Desagüe, mientras que el Túnel Emisor Central y Río El Salto estos valores se reducen a 4.9 ± 0.5 meq/L y 2.8 ± 1.5 meq/L respectivamente. Las cantidades de bicarbonato fueron muy similares en los tres canales, 6.6 ± 1.3 meq/L para el Gran Canal de Desagüe, 5.9 ± 1 meq/L para el Túnel Emisor Central y 4.9 ± 2.4 meq/L para el Río El Salto.

2.3.6. Actividad iónica

La Figura 9 muestra los valores de actividad iónica obtenidos para los tres canales estudiados, en el Gran Canal Desagüe se observa mayor actividad iónica de cloruros con valores de 6.3 ± 0.6 mmol/L y sodio con 8.0 ± 1 mmol/L, en tanto que el Túnel Emisor Central presenta mayor actividad para bicarbonatos con 5.4 ± 0.3 mmol/L y sodio con 5.4 ± 0.3 mmol/L; finalmente el Río El Salto presenta valores más altos para bicarbonatos con 4 ± 2 mmol/L y sodio con 3.2 ± 1.7 mmol/L, la variabilidad en este último canal se debe a que el primer tramo (sitio 7) presenta cantidades pequeñas de iones ya que no contiene las descargas del emisor poniente.

2.3.7. Relación de adsorción de sodio (RAS)

La relación de adsorción de sodio ajustado (RAS_{ajus}) de las aguas residuales estudiadas fueron mayores en el Gran Canal de Desagüe (4.6 ± 0.4) comparados al Túnel Emisor Central (3.9 ± 0.2) y el Río El Salto (2.4 ± 1.2).

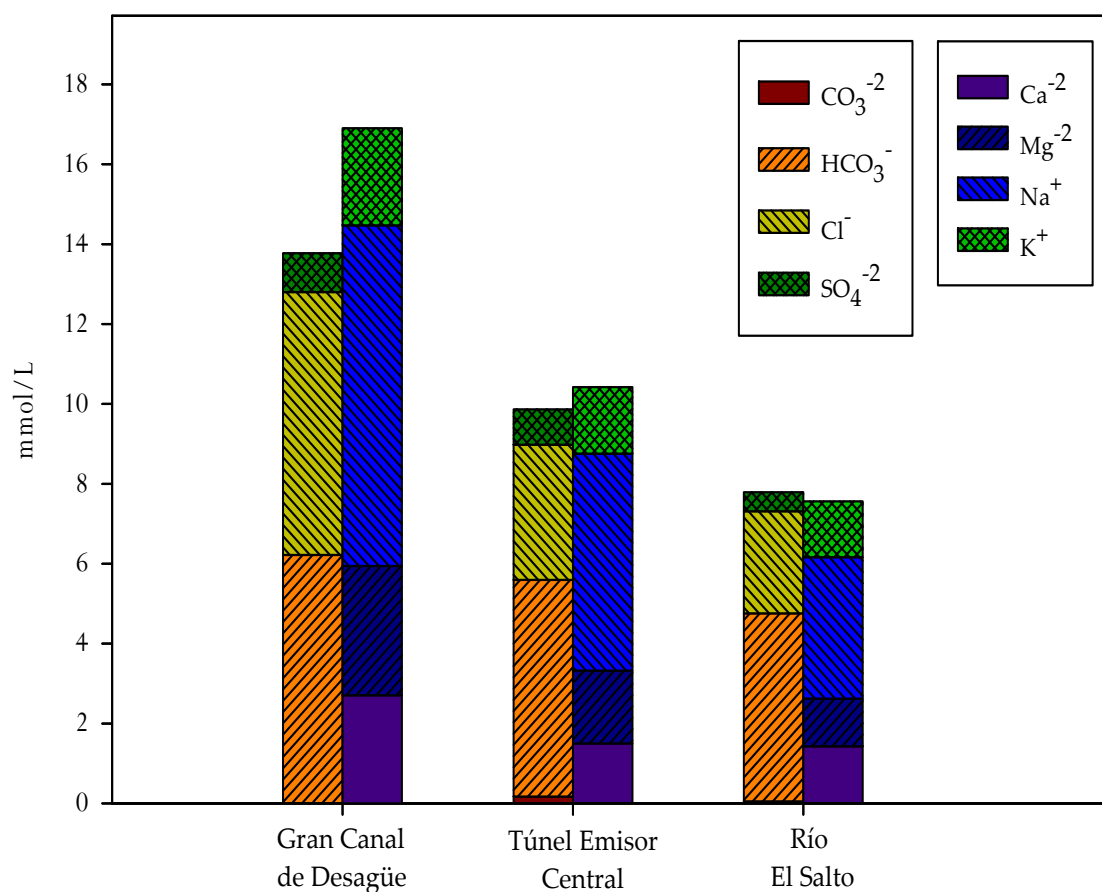


Figura 9. Actividad iónica “ai” (mmol/L) de los iones analizados en los canales estudiados.

2.3.8. Caracterización de las aguas de riego

De acuerdo a la valoración con el criterio de clasificación FAO (Ayers y Westcot, 1985) todos los canales presentan grado de restricción de ninguna a ligera para todos los parámetros de decisión, la restricción severa fue esta solo en el sitio 3 debido a bicarbonatos (Cuadro 1). La valoración de las aguas residuales según los riesgos de reducción de la infiltración a partir de los valores de RAS_{ajus} y

CE propuesto por la FAO (Ayers y Westcot, 1985) refleja resultados similares a los anteriores (Figura 10).

Cuadro 1. Grado de restricción para el uso como riego según el criterio de clasificación FAO (Ayers y Westcot, 1985)

Sitio	Parámetros de decisión				
	Salinidad	Infiltración	Sodio	Cloruro	Bicarbonatos
1	Ligero	Ninguna	Ligero	Ligero	Ligero
2	Ligero	Ninguna	Ligero	Ligero	Ligero
3	Ligero	Ninguna	Ligero	Ligero	Severo
4	Ligero	Ninguna	Ligero	Ninguna	Ligero
5	Ligero	Ninguna	Ligero	Ninguna	Ligero
6	Ligero	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ligero
7	Ninguna	Ligero	Ninguna	Ninguna	Ligero

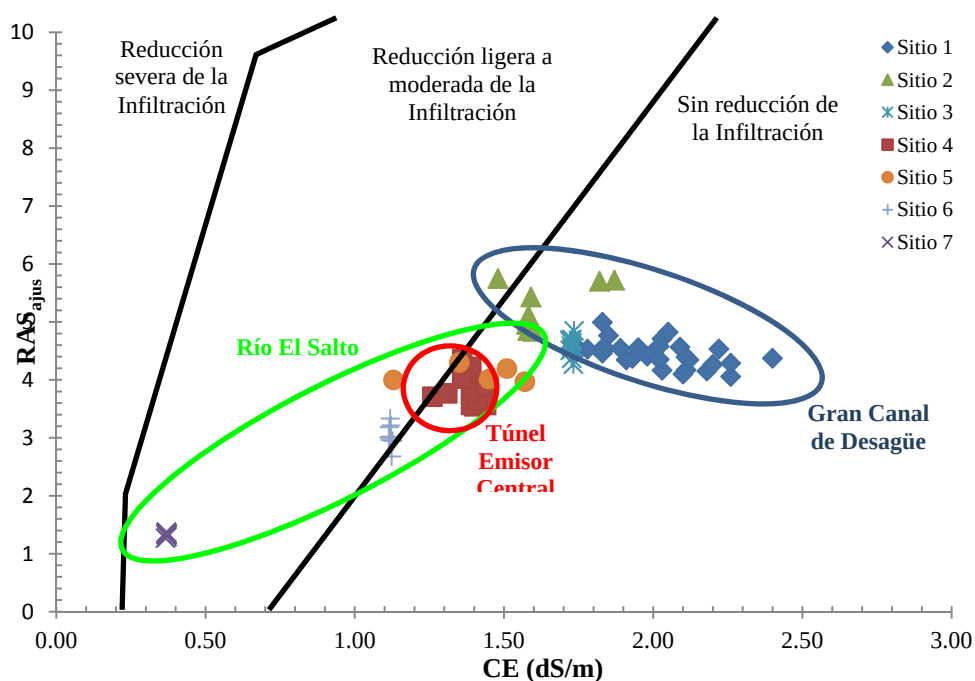


Figura 10. Clasificación de las muestras analizadas según la reducción de la infiltración debida a la RASajus y CE.

Según el criterio de clasificación propuesto por el USSSL (1954), las aguas pertenecen a las clases C2, C3 y C4 de salinidad y S2 y S1 de sodicidad, el Gran Canal de Desagüe pertenece a las clases C3-S3 y C4-S3, mientras que el Túnel Emisor Central se ubica en la clase C3-S2 y el Río El Salto en las clases C2-S1 y C3-S2 (Figura 11).

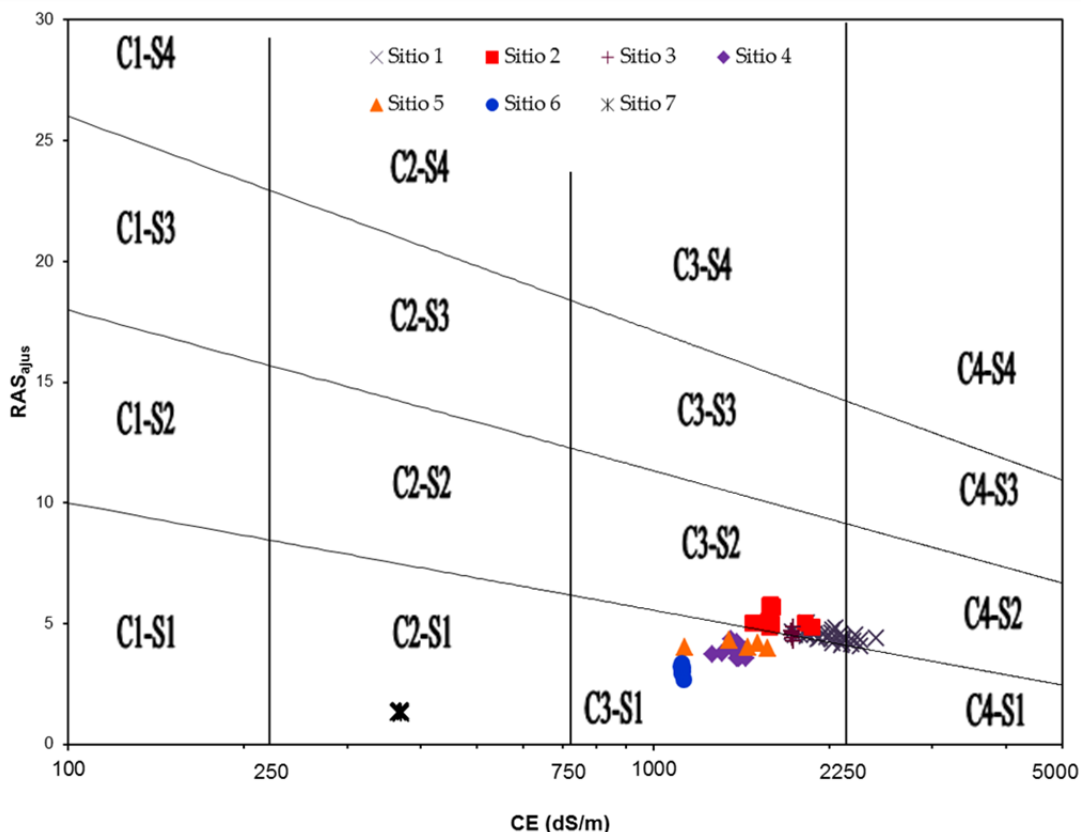


Figura 11. Clasificación de las muestras analizadas según el criterio del USSSL (1954). C1 (Salinidad baja), C2 (Salinidad media), C3 (Salinidad alta), C4 (Salinidad muy alta), S1 (Sodicidad baja), S2 (Sodicidad media), S3 (Sodicidad alta) y S4 (Sodicidad muy alta)

2.4. Discusión

Según los criterios ecológicos y normas mexicanas vigentes (CE-CCA-001/89; NTE-CCA-032/91; NOM-127-SSA1-1994) con excepción del pH las aguas de los tres canales no son recomendables para su uso directo en riego sin tratamiento (Figura 2), debido a su alto nivel de turbidez (Figura 3).

Las Figuras 4 y 5 muestran los valores de conductividad eléctrica (CE) y sólidos totales disueltos (STD) respectivamente comparados con los límites establecidos por los criterios de calidad de agua (CE-CCA-001/89). Los tres canales sobrepasan estos límites y no deben utilizarse para riego directo sin tratar, excepto el tramo inicial del Río El Salto (sitio 7) antes de recibir las descargas del canal emisor poniente. De acuerdo con Weiner (2008), los altos valores de contaminación de las aguas están asociados con la presencia de aniones de carbonatos, cloruros, fosfatos y nitratos.

De acuerdo a la norma NTE-CCA-032/91, los altos valores de ST, STV y STC indican un elevado grado de contaminación de los tres canales, en particular El Gran Canal de Desagüe seguido del Túnel Emisor Central y el Río El Salto. Según los resultados obtenidos, los canales presentan una predominancia de STC sobre STV lo cual está asociado a un alto contenido de compuestos órgano minerales en suspensión tales como detergentes y surfactantes (APHA-AWWA-WEF, 1999).

La cantidad de metales disueltos en el agua es un parámetro determinante para elegir el método de tratamiento requerido antes del reúso (Tchobanoglous *et al.*, 2003). De acuerdo con los resultados la porción de metales disueltos (43.5 mg/L) es mayor que la de metales suspendidos (17.0 mg/L) para todos los cationes estudiados, de igual manera las cantidades promedio de sodio disuelto (83 mg/L) y potasio disuelto (39.5 mg/L) en todos los sitios fueron mayores a la de otros cationes (Ca = 34 mg/L y Mg = 17.9 mg/L). Lo anterior sugiere de acuerdo con Davis (2010) que los métodos de tratamiento recomendables son los de membrana tal como ósmosis inversa, electrodiálisis o nano filtración.

Los tres canales estudiados reflejan valores de actividad iónica más altos para cationes (2.8 mmol/L) que para aniones (2.5 mmol/L). El anión predominante en todos los canales fue el bicarbonato, la predominancia sobre otros iones se debe principalmente a los valores de pH (Rhoades, 1991; Manahan, 2000; Weiner, 2008), a medida que el pH aumenta los iones bicarbonato se forman por la disociación del ácido carbónico y si este incremento continúa se convierten en carbonatos (Manahan, 2000), esta correspondencia ha sido descrita en los diagramas de disociación del ácido carbónico y varios estudios (Langmuir, 1997; Sawyer, 2003; Weiner, 2008); a valores de pH cercanos a 8.3 los bicarbonatos representan entre el 90 a 100% de la fracción soluble (Manahan, 2000), lo cual es congruente con los resultados obtenidos en este trabajo.

Los cationes y aniones determinados permiten la formación de diversas sales en solución cuya concentración depende del grado de solubilidad y del pH

entre otros factores. La capacidad de combinación entre iones de diferente carga puede medirse a partir de la actividad iónica (Tanji, 1990), los resultados obtenidos indican que los posibles compuestos susceptibles de formarse en estas aguas residuales estudiadas ordenados de mayor a menor solubilidad y actividad iónica son: $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{KHCO}_3 > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{MgSO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{KHCO}_3$ cuya solubilidad oscila entre 44.23% hasta 9.3% (Lide, 2010).

El incremento en los niveles de RAS en los tramos finales de cada canal se debe a la incorporación de descargas de diferente tipo principalmente industriales, según el criterio de Ayers y Westcot (1985) no se recomienda el uso de estas aguas para riego directo por el riesgo de reducción de permeabilidad sobre todo en suelos de textura arcillosa, únicamente el tramo inicial del Río El Salto con valor de RAS_{ajus} de 1.3 es recomendable para reúso.

A pesar de que las aguas de los tres canales presentan altos niveles de contaminación y restricciones ligeras en todos los parámetros, la reducción de infiltración refleja no ser afectada por la cantidad de sales, sin embargo al evaluar las aguas considerando el RAS_{ajus} y CE se observa que las concentraciones de sales están muy cercanas al límite para ser valoradas como riesgosas y reducir la infiltración de ligera a moderada.

Según el criterio del USSS (1954) las aguas del Gran Canal de Desagüe presentan una salinidad alta (C3) a muy alta (C4) y alta sodicidad (S3) lo que indica que estas aguas no pueden utilizarse en condiciones de drenaje restringido

y solo se recomienda su uso si hay prácticas adicionales como lavado de sales, enmiendas químicas y especies tolerantes a la salinidad. Por otra parte las aguas del Túnel Emisor Central de salinidad alta (C3) y sodicidad media (S2) no debe utilizarse en suelos con drenaje restringido, aun así debe utilizarse prácticas de manejo de sales y en texturas medias a gruesas. Finalmente las aguas del Río El Salto presentan salinidad media (C2) a alta (C3) y sodicidad baja (S1) a media (S2), que pueden utilizarse sin problemas si existen buenas condiciones de lavado de sales, texturas medias a gruesas y preferiblemente con especies tolerantes a salinidad.

Considerando que la norma mexicana actual no toma en cuenta aspectos relacionados con sodio, cloro y bicarbonato se recomienda una revisión, análisis y actualización de las normas vigentes para considerar los aspectos referidos al agua de riego.

2.5. Conclusiones

La evaluación química del agua residual sin tratar proveniente de la ZMCM y utilizada para riego en el Valle del Mezquital refleja que las aguas de los tres canales estudiados, Gran Canal de Desagüe, Túnel Emisor Central y Río El Salto, no son recomendables para riego directo sin tratar por su alta concentración de sales, si bien cumplen con algunos parámetros establecidos por las normas y criterios vigentes tal como pH, están fuera de los límites recomendados por los

criterios aceptados a nivel internacional en cuanto a turbidez, conductividad eléctrica, sólidos totales disueltos e iones.

En cuanto a salinidad y sodicidad estas aguas pueden ser utilizadas en forma directa siempre y cuando se tome en cuenta las características del suelo donde se va a aplicar como riego tales como textura, profundidad, conductividad hidráulica y algunas prácticas de manejo como lavado de sales y uso de especies tolerantes a salinidad.

Los resultados obtenidos en cuanto a calidad del agua con fines de riego deberían ser ponderados en función de parámetros que no fueron analizados en este trabajo, como metales pesados, nitratos y fosfatos, ya que trabajos anteriores (Jiménez *et al.*, 2005b) mencionan que no obstante la baja concentración de metales pesados en aguas residuales, el riego directo con esas aguas, adiciona anualmente, pequeñas cantidades de metales pesados que oscilan entre 0.15 a 0.28 g/m² de Pb, <0.009 a 0.011 g/m² de Cd, 0.19 a 0.40 g/m² de Cu y 0.49 a 1.13g/m² de Zn según Gutiérrez *et al.* (1995) y Siebe (1994).

Por lo anterior es indispensable realizar un tratamiento de las aguas residuales antes de su reúso como riego con la finalidad de disminuir la alta concentración de sales como bicarbonato y cloruros de sodio, metales pesados y coliformes.

2.6. Referencias

- APHA-AWWA-WEF. American Public Association - American Water Works Association - Water Environment Federation. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20va. edición. Washington DC: APHA-AWWA-WEF, 1999, 1325 pp.
- AYERS, R., WESTCOT, D. *Water quality for agriculture*. Roma: FAO Irrigation and Drainage Paper, 1985, 97 pp.
- CAJUSTE, L., VELÁSQUEZ, A., SIEBE, G., ALCANTAR, G. Cadmio níquel, plomo en agua residual, suelo y cultivos en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México. *Agrociencia*. Vol. 35, núm. 3, mayo-junio del 2001, pp. 267 – 274.
- CCME. Canadian Council of Ministers of the Environment. *Guidance manual on sampling analysis and data management for contaminated sites. Volume I: Main Report*. Manitoba: CCME, 1993. 1 v.
- CE-CCA-001/89. Acuerdo por el que se establecen los criterios ecológicos de calidad del agua. En: *Gaceta Ecológica*. México, D.F.: Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología, 1990, 2 v., pp. 38-45
- CONAGUA. Comisión Nacional del Agua. *Estadísticas agrícolas de los distritos de riego*. Año agrícola 2007-2008. México, D.F.: CONAGUA, 2009a, 389 pp.
- CONAGUA. Comisión Nacional del Agua. *Estadísticas del Agua de la Región Hidrológico-Administrativa XIII, Aguas del Valle de México*. México D.F: CONAGUA, 2009b, 163 pp.

- DAVIS L., M. *Reverse Osmosis and Nanofiltration*. En: Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice. The McGraw-Hill Companies, Inc. New York. 2010. pp 1-4.
- FLORES, L., HERNÁNDEZ, G., ALCALÁ, R., MAPLES, M. Total contents of cadmium, copper, manganese and zinc in agricultural soils irrigated with wastewater from Hidalgo, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*. Vol. 8, núm. 1, 1992, pp. 37-46
- GRIFFIN, A. y JURINAK, J. Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts. *Soil Science*. Vol.116, núm.1, julio de 1973, pp. 26 – 30
- GUTIÉRREZ RUIZ, M.E., CH. SIEBE Y I. SOMMER. *Effects of land application of wastewater from Mexico City on soil fertility and heavy metal accumulation: A bibliographical review*, Environmental Reviews, 3, pp. 318-330.
- ISO 5667:3. 2003. Water quality - Sampling - Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples. Ginebra, Suiza: International Organization for Standardization, 2003, 31 pp.
- JIMÉNEZ B. y ASANO T. *Water reuse: an international survey of current practice, issues and needs*. IWA Publishing. Scientific and technical report. London, 2008.
- JIMÉNEZ, B., MAZARI, M., DOMÍNGUEZ, R., CIFUENTES, E. *El agua en el Valle de México*. En: El agua en México visto desde la Academia. México, D.F.: Academia Mexicana de Ciencias México, 2005a, pp. 15-32.

- JIMÉNEZ, B., SIEBE, G., CIFUENTES, E. *El reúso intencional y no intencional del agua en el valle de Tula*. En: El agua en México visto desde la Academia. México, D.F.: Academia Mexicana de Ciencias México, 2005b, pp. 33-57.
- LANGMUIR, D. *Aqueous environmental geochemistry*. New Yersey: Prentice Hall Inc, 1997, 600 pp.
- LESCH, S.M., SUAREZ, D.L. A short note on calculating the adjusted SAR index. *Transactions of the ASABE*, Vol 52 núm 2, 2009 pp. 493-496.
- LIDE, D. (eds). *Aqueous solubility of inorganic compounds at various temperatures*. En: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90va.edición. Boca Raton, Florida: CRC Press/Taylor and Francis, 2010, capítulo 8, pp. 112 - 117
- MANAHAN, S. *Environmental chemistry*. Séptima edición. Boca Raton, Florida: Lewis Publishers, 2000, 912 pp.
- MELO, F., MÁRQUEZ, C., JUÁREZ, M., MARTÍNEZ, F., MIRANDA, P., ESQUIVEL, L., JUÁREZ, M. *Análisis de metales pesados en las aguas residuales del río San Javier y repercusión en la salud e impacto ambiental*. México, D.F.: Instituto Politécnico Nacional. Departamento de Química, 2003, 4 pp.
- NMX-AA-003-1980. Aguas residuales - Muestreo. México, D.F.: Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 25 de marzo de 1980.

NMX-AA-008-SCFI-2011. Análisis de agua - Determinación del pH - Método de prueba. México, D.F.: Secretaría de Economía, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 05 de octubre del 2011.

NMX-AA-034-SCFI-2001. Análisis de agua - Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. México, D.F.: Secretaría de Economía, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 01 de agosto de 2001.

NMX-AA-038-SCFI-2001. Análisis de agua - Determinación de turbiedad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. México, D.F.: Secretaría de Economía, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 01 de agosto de 2001.

NMX-AA-051-SCFI-2001. Análisis de agua - Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. México, D.F.: Secretaría de Economía, publicada en el Diario Oficial de la Federación 13 de agosto del 2001.

NMX-AA-073-SCFI-2001. Análisis de agua - Determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. México, D.F.: Secretaría de Economía, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 13 de agosto de 2001.

NMX-AA-074-1981. Análisis de agua - Determinación del ion sulfato. México, D.F.: Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 10 de diciembre de 1981.

NMX-AA-093-SCFI-2000. Análisis de agua - Determinación de la conductividad electrolítica - Método de prueba. México, D.F.: Secretaría de Economía,

publicada en el Diario Oficial de la Federación el 18 de diciembre del 2000.

NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano - Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. México, D.F.: Secretaría de Salud, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 18 de enero de 1996.

NTE-CCA-032/91. Acuerdo por el que se expide la Norma Técnica Ecológica, que establece los límites máximos permisibles de los parámetros de los contaminantes en las aguas residuales de origen urbano o municipal para su disposición mediante riego agrícola. En: Gaceta Ecológica. México, D.F: Secretaria de Desarrollo Urbano y Ecología, 1991, 2 v., pp. 30-33

PEASEY, A., BLUMENTHAL, U., MARA D., RUIZ-PALACIO G. *Review of Policy and Standards for Wastewater Reuse in Agriculture: A Latin American Perspective. Task No: 68-part II.* London: Well, 2000, 74 pp.

PEREZ, R., JIMENEZ, R., JIMENEZ, B. E., CHAVEZ, A. Agua del Valle del Mezquital, fuente de abastecimiento para el Valle de Mexico?. *Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales.* 21-24 marzo de 2000. Morelia. pp 1-9.

PRIETO, J., GONZÁLEZ, C., ROMÁN, A., PRIETO, F. Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. *Tropical and Subtropical Ecosystems.* Vol. 10, núm. 1, 2009, pp. 29-44.

- RHOADES, J. 1991. *Management of saline and sodic soils*. California: USDA-ARS Salinity Laboratory, 1991, 137 pp.
- SAWYER, C., MCCARTY, P., PARKIN, G. *Chemistry for environmental engineering and science*. Quinta edición. Boston: McGraw Hill Education, 2003, 752 pp.
- SIEBE, C. Acumulación y disponibilidad de metales pesados en suelos regados con aguas residuales en el distrito de riego 03, Tula, Hidalgo, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*. Vol. 10, núm. 1, 1994, pp. 15-21
- SILVA, S., MUÑOZ, A., DE LA ISLA, M., INFANTE, S. 2002. Contaminación ambiental en la región de Atlixco: 1 Agua. *Terra Latinoamericana*. Vol. 20, núm. 3, julio-septiembre 2002, pp. 243-251
- STUMM, W. y MORGAN, J. *Aquatic Chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. Segunda edición. New York: John Wiley y Sons, 1981, 780 pp.
- TANJI, K (eds). *Agricultural salinity assessment and management*. American society of civil engineers. *ASCE Manual, No. 71*. Nueva York: American Society of Civil Engineers, 1990, 631 pp.
- TCHOBANOGLOUS, G., BURTON, F., STENSEL, D. *Wastewater engineering: Treatment and reuse*. Cuarta edición. Boston: McGraw Hill companies Inc., 2003, 1819 pp.
- USSL. US Salinity Laboratory Staff. *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. Handbook No 60*. Washington, D.C: USDA, 1954, 159 pp.

WEINER, E. *Applications of environmental aquatic chemistry. A practical guide.*

Segunda edición. Boca Raton: CRC Press, Taylor y Francis, 2008, 436 pp.

CAPÍTULO 3

ESTIMACIÓN DE LA SALINIDAD EN AGUAS RESIDUALES MEDIANTE ESPECTROSCOPIA VISIBLE E INFRARROJO CERCANO¹

RESUMEN

La espectroscopía visible e infrarrojo cercano es una técnica rápida no destructiva y de bajo costo para la predicción de las concentraciones de sales cationes y aniones en aguas residuales. Habitualmente se han utilizado métodos químicos convencionales que son muy precisos pero conllevan tiempo y requieren técnicas especiales de muestreo, almacenamiento y tratamiento previo de las aguas residuales. En el presente trabajo se estudiaron las características espectrales del agua y las perturbaciones de las sales sobre en las bandas de absorción del agua. La generación de modelos de regresión múltiple con componentes principales (RCP) fue realizado sobre soluciones estándar con composición en sales parecida a las muestras de aguas residuales tomadas en los canales de desagüe de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Las firmas espectrales fueron obtenidas in situ y en laboratorio mediante el uso de un espectroradiómetro ASD FieldSpect3 portátil y de alta resolución. El modelo de predicción generado reflejó alta precisión en la estimación de la salinidad en aguas residuales, con un coeficiente de determinación (R^2) de 89.6% y un cuadrado medio del error bajo. La mejor predicción se obtuvo para los valores medios y altos de concentración de sales.

Palabras clave: *Espectroscopia infrarrojo cercano, aguas residuales, salinidad.*

¹Ontiveros, R.E.; Diakite, L.; Álvarez, M.E.; Coras, P.M. 2012. Enviado a la Revista "Water Science and Technology".

ESTIMATION OF WASTEWATER SALINITY BY VISIBLE AND NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

SUMMARY

The visible and near infrared spectroscopy is a fast, and inexpensive non-destructive technique for the prediction of concentrations of salts, cations and anions in wastewater. Conventional chemical methods are usually used which are very accurate but take time and require special techniques for sampling, storing and pretreatment of wastewater. In this work we studied the spectral characteristics of water and the effect of salts on the disturbances in the water absorption bands. The generation of multiple regression models with principal components (PCR) was carried out on standard solutions with composition of salts similar to the wastewater samples taken at the drains of the Mexico City Metropolitan Area. The spectral signatures were obtained in situ and laboratory using a portable high-resolution spectroradiometer (ASD FieldSpect3). The prediction model generated reflected high precision in the estimation of salinity in wastewater, a coefficient of determination (R^2) of 89.6% and a low mean square error were estimated. The best prediction was obtained for mean and high values of salt concentration.

Key words: *NIR spectroscopy, salinity, wastewater.*

3.1. Introducción

Las características espectrales de las sales en solución acuosa son propiedades físicas únicas de las moléculas que pueden ser utilizadas para identificar, cuantificar o detectar componentes en muestras complejas como es el caso de aguas residuales. Las propiedades espectrales del agua sobre todo en estado líquido son bien conocidas, se sabe que gran parte sus propiedades químicas y físicas están determinadas principalmente por las vibraciones de los enlaces covalentes de átomos de hidrógeno (Buijs y Choppin, 1963).

En soluciones acuosas el comportamiento espectral de las moléculas en la región infrarrojo cercano (IRC) se manifiesta como perturbaciones en las bandas de absorción del agua que son ocasionadas por el incremento de la concentración de iones, estas variaciones han sido utilizadas para la estimación de sus cantidades (Frost y Molt, 1997).

El patrón e intensidad de las perturbaciones en las bandas de absorción del agua son determinados por el tipo de ion y su concentración, los componentes de mayor concentración ocasionan mayor perturbación y viceversa. En aguas residuales la concentración de iones es más alta que en aguas naturales, los principales iones en las aguas residuales estudiadas son los cationes (calcio, sodio, potasio y magnesio) y aniones (cloruros, sulfatos y bicarbonatos) (Ontiveros *et al.*, 2012).

Estudios realizados por varios autores (Czarnik-Matuzewicz y Pilortz, 2006; Kraemer *et al.*, 2008) han puesto en evidencia el efecto de la temperatura sobre las frecuencias de absorción del agua, estas variaciones pueden interferir en la estimación de la salinidad pero ese efecto puede ser removido usando las absorbancias en los puntos isobásticos o mediante regresiones de componentes principales (Lin y Brown, 1993).

Los objetivos del presente trabajo fueron describir las características espectrales de las sales inorgánicas más importantes en aguas residuales usadas en riego, caracterizar el agua residual a partir de su firma espectral en la región visible e infrarrojo cercano y estimar la concentración de sales a partir de dichas características mediante la generación de modelos de predicción.

3.2. Metodología

3.2.1. Muestras de soluciones estándar

Las soluciones estándar para la calibración del modelo de predicción fueron preparadas con base en la composición media de las aguas residuales colectadas en los canales de desagüe de la ZMCM y reportados en un artículo previo (Ontiveros *et al.*, 2012), la proporción base Ca:Mg:K:Na fue de 1:1:2:5 mmol/kg, concentraciones múltiples de 1 hasta 4 fueron preparadas (Cuadro 1). El pH, la temperatura y la conductividad eléctrica fueron medidos en estas soluciones con un multisensor de la marca Hanna (HI-9811-5); a su vez los

valores de CE se transformaron a cantidad de sales solubles totales mediante la relación sugerida por el USSL (1954):

$$\text{SST} = \text{CE} \times 640 \quad \text{si CE} < 5 \text{ mmhos/cm}$$

$$\text{SST} = \text{CE} \times 800 \quad \text{si CE} > 5 \text{ mmhos/cm}$$

Cuadro 1. Relación de concentración de cationes, cantidad de sales utilizadas y valores de conductividad eléctrica, temperatura y pH de la solución estándar

	Relación de conc. Ca:Mg:K:Na (mmol/kg)	Cantidad de sales (mg) para 1 L de solución estándar				CE ($\mu\text{S/cm}$)	Temp (°C)	pH
		CaCl ₂ ·2H ₂ O	MgSO ₄ ·7H ₂ O	KHCO ₃	NaCl			
1	1:1:2:5	177.0	351.4	200.2	292.2	1820	25.5	7.6
2	3:3:6:15	531.0	1054.3	600.7	876.6	3300	25.4	7.6
3	4:4:8:20	708.0	1405.8	800.9	1168.8	4450	26.4	7.6
4	5:5:10:25	885.0	1757.2	1001.1	1461.0	5360	26.1	7.6

De manera simultánea se prepararon soluciones concentradas de NaCl y KHCO₃ con sales de grado reactivo disueltas en agua desionizada a diferentes concentraciones (50, 250, 500, 750 y 1000 ppm) para estudiar las propiedades espectrales de las sales individuales más abundantes en aguas residuales.

3.2.2. Captura de firmas espectrales

Una alícuota de soluciones concentradas, aguas residuales y sales se colocó en un accesorio MugLite a temperatura ambiente (24 ± 0.5 °C). Las firmas espectrales se capturaron utilizando un espectroradiómetro de alta resolución de la marca ASD (Fieldspect3) que abarca un rango espectral desde 350 a 2500 nm, utilizando luz monocromática el laboratorio. Veinticinco lecturas de valores digitales de radiancia (DN) se promediaron para obtener un espectro, hasta

completar cinco espectros por muestra, estos valores fueron convertidos a valores de reflectancia y absorbancia con el software ViewSpect Pro de ASD.

Diversas técnicas de tratamiento espectral (línea base, centrado, normalización, matemática de espectros, primera y segunda derivada) fueron aplicadas a las firmas para identificar las perturbaciones ocasionadas por la presencia de diversos compuestos encontrados en las aguas residuales y soluciones.

El análisis de componentes principales (CP) permitió identificar los rangos de longitud de onda que explican la mayor variabilidad, a partir de estas regiones se generaron los modelos de predicción de la concentración de iones mediante regresión de componentes principales (RCP). El control de calidad del modelo fue realizado mediante un análisis de residuos y comparación cruzada. Finalmente la validación del modelo se hizo contrastando los valores de salinidad determinados en laboratorio para las muestras de aguas residuales.

3.3. Resultados y discusiones

3.3.1. Características espectrales del agua

La Figura 1 muestra el espectro absorción del agua desionizada obtenida mediante el espectroradiómetro FieldSpect3 en la región visible e infrarrojo cercano (VIRC) capturada con luz monocromática en laboratorio.

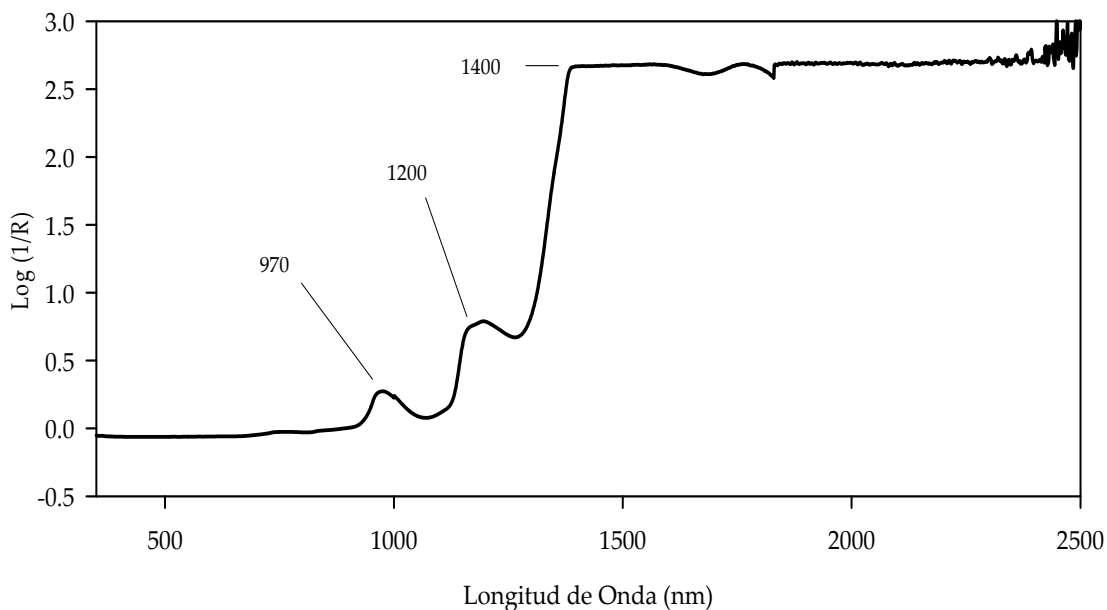


Figura 1. Espectro de absorción del agua desionizada capturada con FieldSpect3.

Los picos de absorción a 970 nm, 1200 nm y 1400 nm, son característicos del agua pura y se deben principalmente al enlace OH (Buijs y Choppin, 1963), estas bandas son combinaciones del tipo estiramiento simétrico (v_1), doblamiento (v_2) y estiramiento asimétrico (v_3) (Pasquini, 2003; Chaplin, 2012), que corresponden a vibraciones del tipo ($2v_1 + v_3$) a 942 nm y 1454 y ($v_1 + v_2 + v_3$) a 1135 nm (Hunt, 1977), los límites de estas bandas se extienden entre 900-1050 nm, 1100-1250 nm y 1400-1550 nm (Miller, 2002).

3.3.2. Espectros de sales sólidas

A continuación se presentan los espectros VIRC de algunas sales inorgánicas (bicarbonatos, carbonatos, cloruros y sulfatos) capturados con el

espectroradiómetro FieldSpect3 en laboratorio, que potencialmente pueden encontrarse en aguas residuales, la Figura 2 muestra el espectro de absorción de dos sales de bicarbonato. Un incremento constante de la reflectancia en la región del visible hasta los 1000 nm caracteriza a estos compuestos, después del cual ocurre un descenso continuo hacia los 2000 nm y un pico de absorción a los 2388 nm, según Crowley (1986) y Howari *et al.*, (2002) esta configuración es típica del ion bicarbonato.

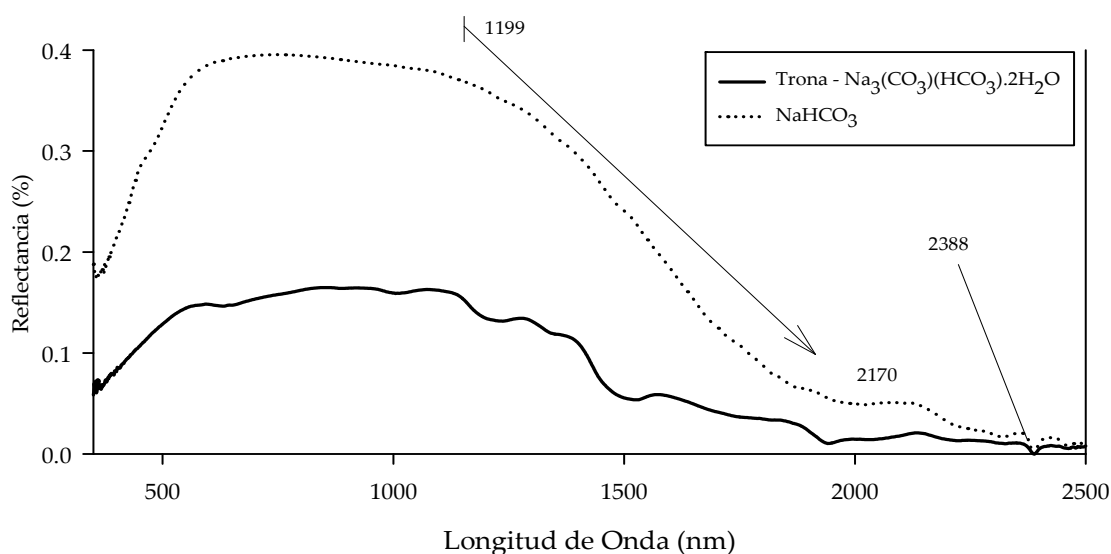


Figura 2. Espectros de reflectancia VIRCI para sales de bicarbonato obtenidos con espectroradiómetro FieldSpect3

De igual manera se presentan los espectros VIRCI de minerales que contienen el ión carbonato hidratado y anhidro (Figura 3) obtenidos a partir de FieldSpect3 en laboratorio. En sales carbonatadas no hidratadas (Figura 3a), se distinguen picos de absorción entre 1800 a 1850 nm, 1950 a 2010 nm y 2250 a 2350 nm, además el carbonato de calcio presenta picos de absorción a 1052,

1479 y 2100 nm típicos de este mineral (Howari *et al.*, 2002). Por otra parte, Reddy *et al.* (2004) encontraron que las bandas de absorción a 1949 y 2310 nm corresponden a sobretonos y combinación de las vibraciones fundamentales del ion carbonato.

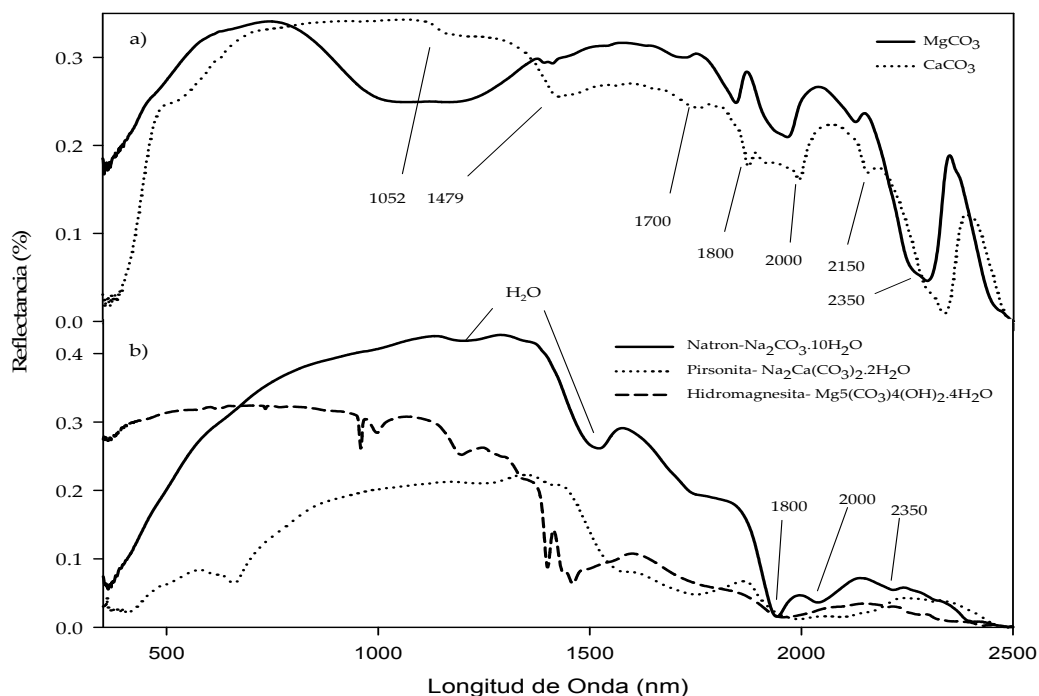


Figura 3. Espectro de reflectancia VIRC para sales de carbonato a) anhidro y b) hidratadas tomadas con FieldSpect3.

Las moléculas hidratadas presentan bandas de absorción a 1200 y 1500 nm que corresponden a vibraciones moleculares del agua, además se observan otras bandas de absorción entre los 1700 y 1800 nm que según Miller y Wilkins (1952) corresponden a bandas del ión carbonato, estos picos son de mayor intensidad en el carbonato de sodio que el carbonato de calcio (Figura 3b).

Los espectros de reflectancia VIRC para diferentes minerales que contienen el anión sulfato de tipo anhidro e hidratado se muestran en la Figura 4a y 4b respectivamente. En ambos casos se observan bandas de absorción en los rangos 1450 ± 50 , 1720 ± 60 y 1920 ± 60 nm, típicas del ion sulfato según lo reportado por Howari *et al.* (2002), además en sulfatos hidratados, la presencia de moléculas de agua se refleja en las bandas de absorción a 970 y 1200 nm, lo anterior es congruente con lo reportado en librerías espectrales como del USGS (Clark *et al.*, 2007).

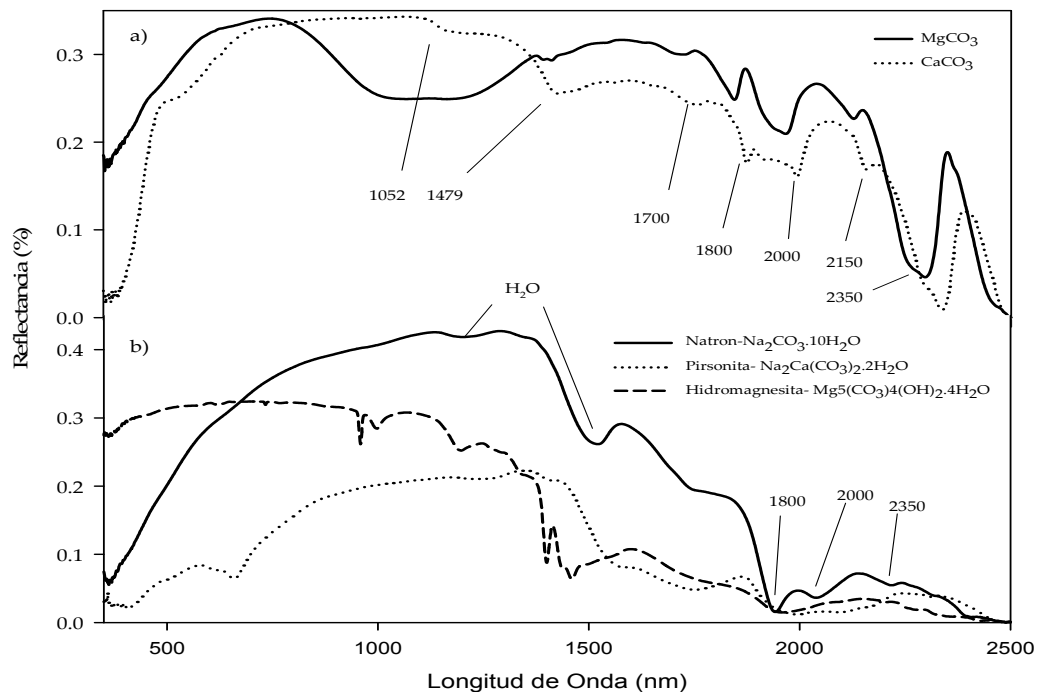


Figura 4. Espectro de reflectancia VIRC para sales de sulfato a) anhidro y b) hidratadas tomadas con FieldSpect3

Los espectros VIRC tomados con FieldSpect3 para diferentes sales de cloruro anhidro e hidratado se muestran en la Figura 5a y 5b respectivamente,

la aparición de picos de absorción ubicados a 1450 ± 20 , 1930 ± 70 y 2200 ± 20 nm está relacionada a la presencia del ión cloruro, resultados similares fueron reportados por la librería espectral del USGS (Clark *et al.*, 2007), los picos de absorción a 950 y 1200 nm en las sales hidratadas corresponden a la molécula de agua (Figura 5b).

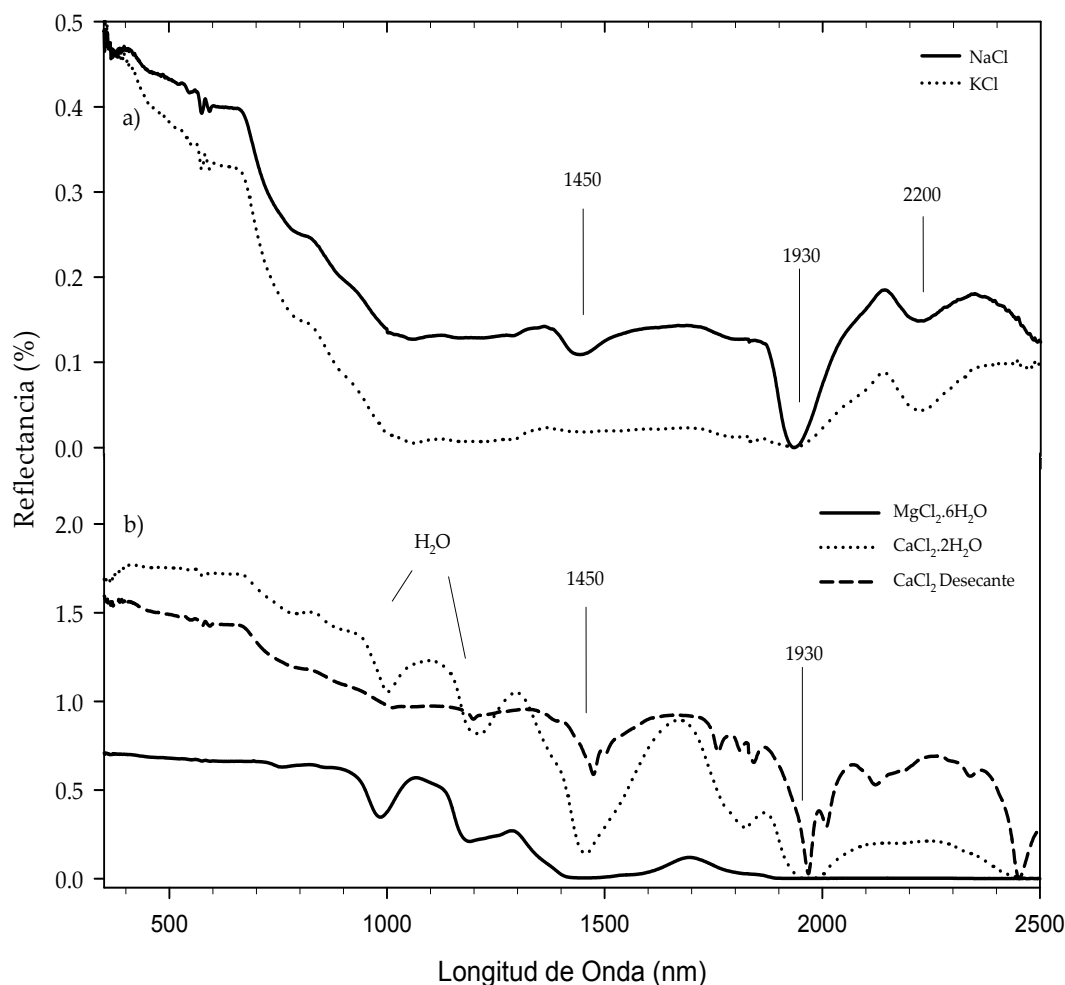


Figura 5. Espectro de reflectancia VIRSC para sales de cloruro a) anhidro y b) hidratado.

Los cationes analizados en este estudio pertenecen al Grupo I (Na y K) y II (Ca y Mg) de la tabla periódica, estos elementos forman comúnmente

moléculas con enlaces del tipo iónico con elementos del Grupo IV (C), VI (S, O) y VII (Cl). Las características espectrales que se observan en la region VIRC corresponden principalmente a los enlaces covalentes del tipo C-H, N-H, O-H y S-H (Workman, 2005), los enlaces iónicos no presentan picos de absorción en esta región, sin embargo, pueden ser detectados gracias a la asimetría de algunas moléculas sobre todo en soluciones acuosas provocando mayores o menores perturbaciones en las bandas de absorción típicas del agua (Miller, 2002; Tsenkova, 2009; Tsenkova, 2010). La Figura 6 muestra algunos espectros de sales que contienen los cationes estudiados capturados con FieldSpect3 en la región VIRC.

3.3.3. Perturbaciones de las bandas de absorción por iones en aguas residuales

Las firmas espectrales de aguas residuales y agua desionizada se muestran en la Figura 7, donde se constata un incremento en absorbancia en la región del visible (< 950 nm) y un decremento en algunas regiones en el infrarrojo cercano (> 950 nm), según Pegau *et al.* (1997) y Tsenkova (2010) estas diferencias se deben a la presencia de iones.

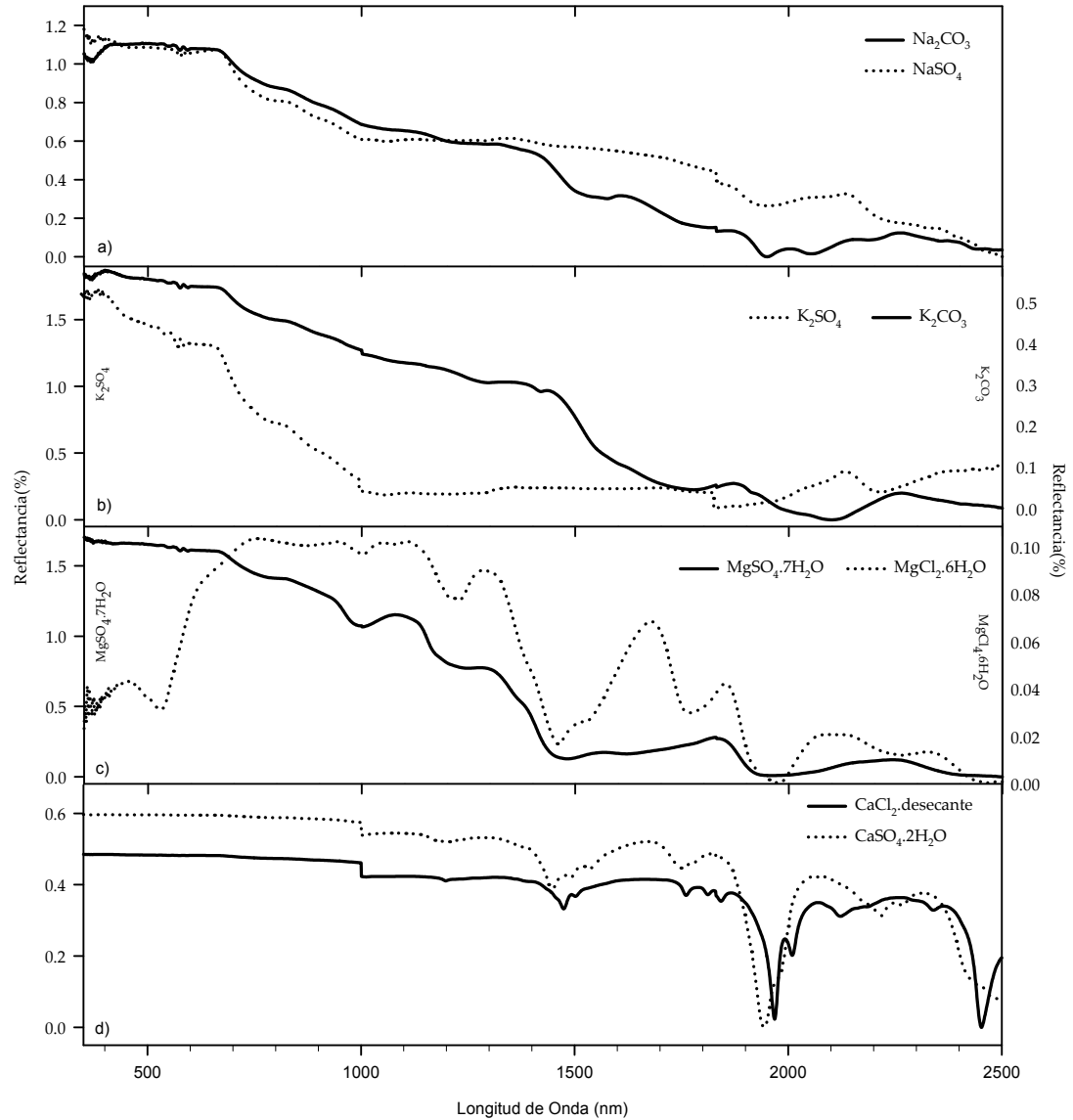


Figura 6. Espectro de reflectancia VIRC para sales que contienen diferentes cationes a) sodio, b) potasio, c) magnesio y d) calcio capturadas con FieldSpect3.

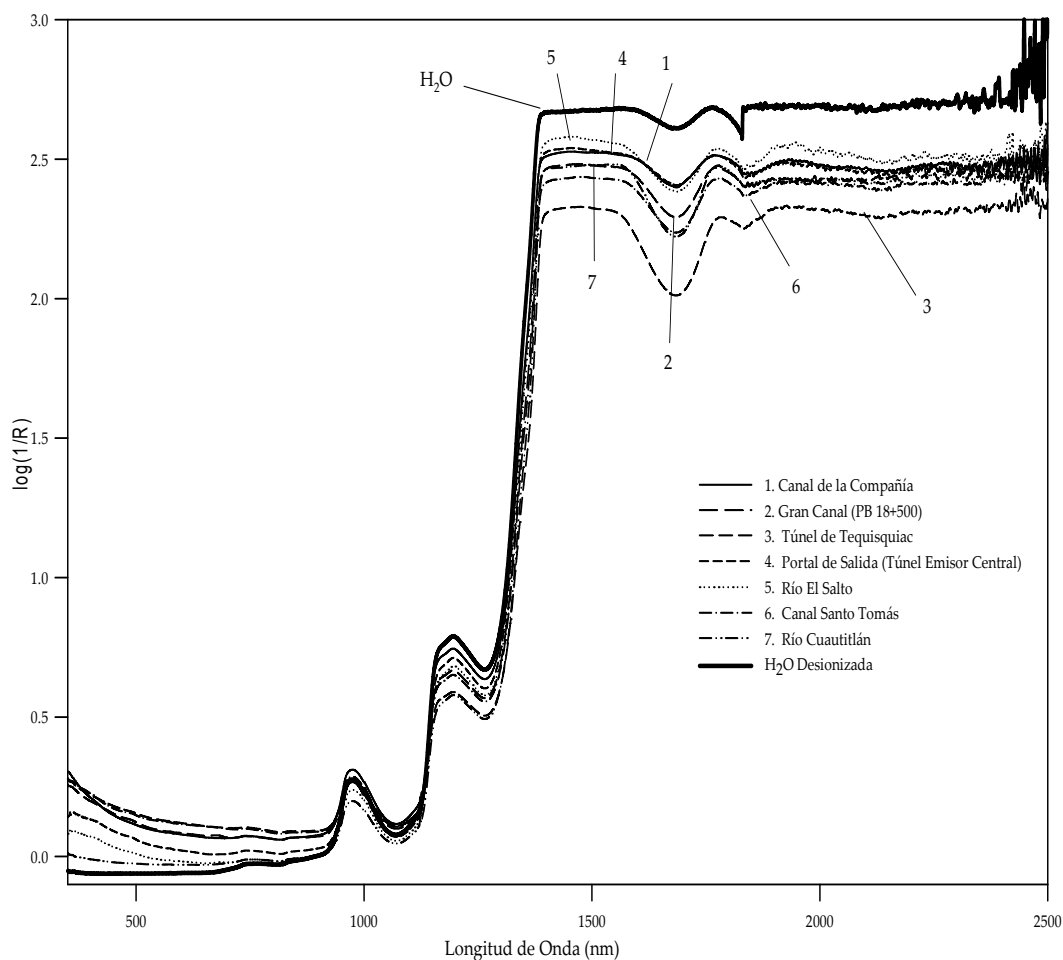


Figura 7. Espectro de absorción de aguas residuales y agua desionizada en la región del infrarrojo cercano capturado con FieldSpect3 a temperatura ambiente (24 ± 0.5 °C).

Según lo sugerido por Frost y Molt (1997) estas diferencias se observan mejor después de la sustracción del espectro de agua desionizada, el resultado de este tratamiento para la región entre 800 a 1800 nm se muestra en la Figura 8, en esta región las diferencias son negativas y se deben principalmente a la hidratación de iones.

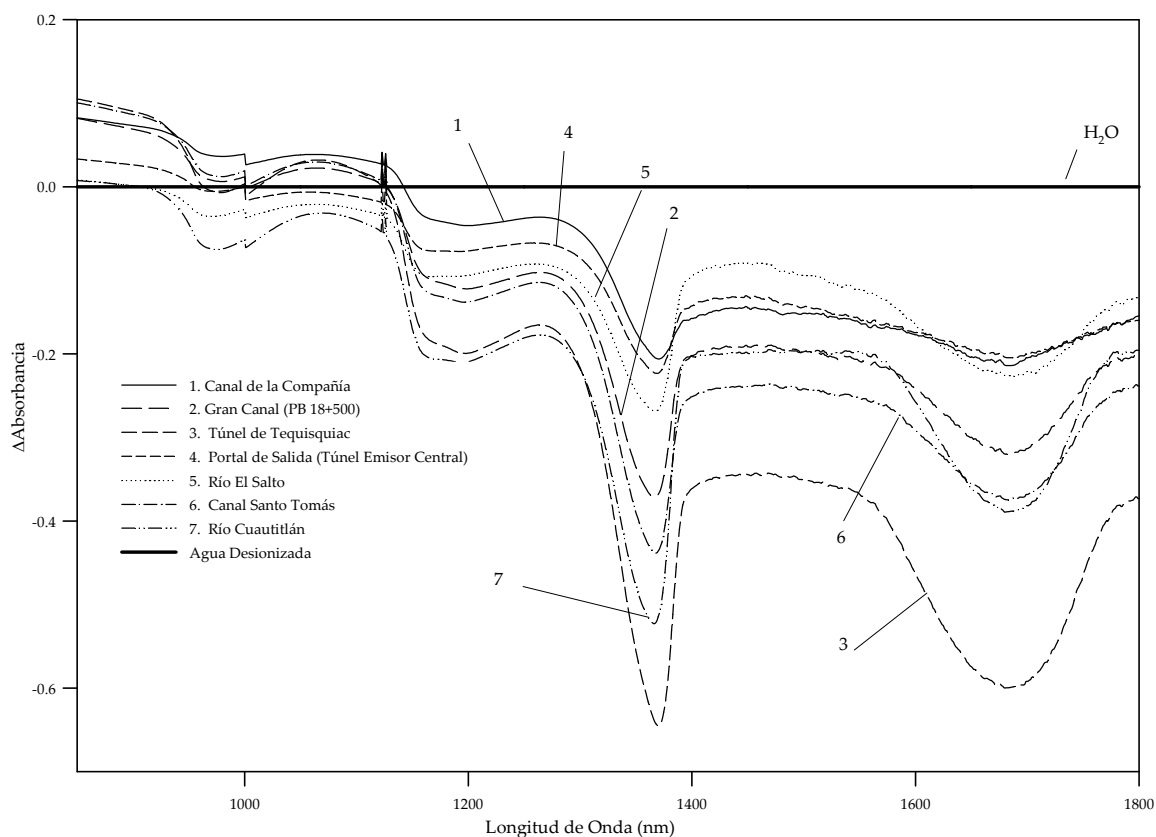


Figura 8. Espectros de aguas residuales después de sustraer el espectro de agua desionizada en la región de 800 a 1800 nm.

El Cuadro 2 muestra la concentración de cationes y aniones en aguas residuales (Ontiveros *et al.*, 2012) de donde se pueden deducir que las sales dominantes son las sales de cationes monovalentes tales como NaCl y KHCO_3 seguidos de las sales de cationes bivalentes (Ca y Mg) en forma de bicarbonatos.

Cuadro 2. Principales iones y su concentración (mmol/kg) en las aguas residuales estudiadas

Sitios	CO_3^{-2}	HCO_3^{-1}	Cl^{-1}	SO_4^{-2}	Ca^{+2}	Mg^{+2}	Na^{+1}	K^{+1}
1	0.1	5.8	5.0	2.0	1.1	1.4	6.2	1.9
2	0.7	7.2	5.7	1.5	1.6	1.8	8.1	2.3
3	0.9	8.6	6.3	1.6	1.8	2.3	7.8	2.1
4	0.3	6.2	3.0	1.5	0.9	1.1	4.8	1.5
5	0.2	7.3	2.5	0.7	1.1	0.9	4.7	1.9
6	0.4	6.5	3.1	1.3	1.1	1.0	3.8	1.4
7	0.1	2.2	1.3	0.3	0.6	0.3	1.3	0.6
Prom.	0.4	6.2	3.8	1.3	1.2	1.2	5.2	1.7

3.3.4. *Perturbaciones de las bandas de absorción por iones en soluciones acuosas de NaCl y KHCO₃*

Las perturbaciones en el espectro del agua se observan en las firmas espectrales VIRC de soluciones acuosas de dos sales (NaCl y KHCO₃) a diferentes concentraciones, el espectro de las soluciones salinas después de sustraer el espectro del agua desionizada se muestra en la Figura 9 para la región 800-1800 nm, los valores de absorbancia son negativas en ambas sales, este decremento es mucho mayor en bajas concentraciones y son atribuidas principalmente a la hidratación de los iones en solución (Tsenkova, 2010).

Para las soluciones de NaCl las perturbaciones en los valores de absorbancia disminuyen aproximadamente a tasas constantes con el incremento de la concentración hasta llegar a ser positivas a mayor concentración, esto se debe principalmente a que en soluciones que contienen

el ion cloruro existe menor cantidad de puentes de hidrógeno a medida que incrementa la concentración por esta razón algunos autores denominan a estas sustancias como destructivas de la estructura del agua (Grant *et al.*, 1989).

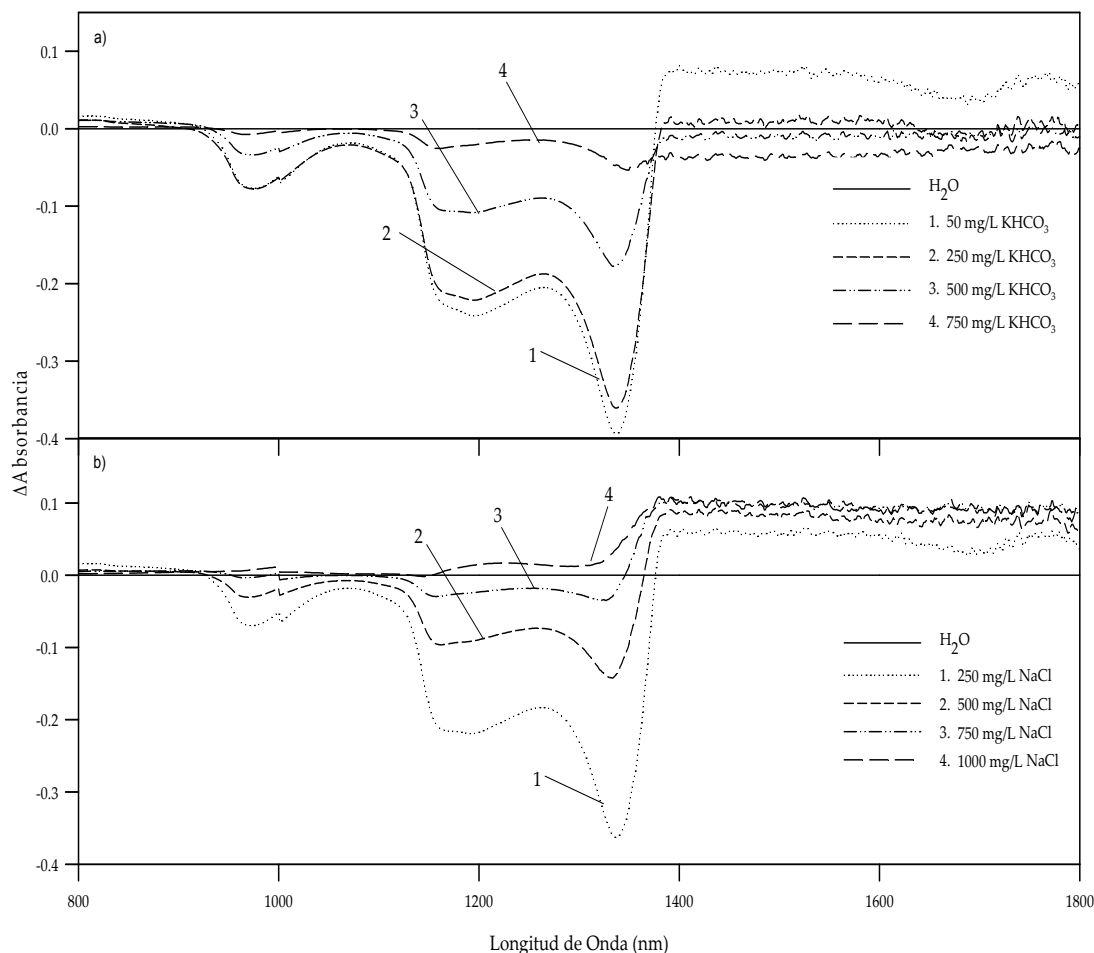


Figura 9. Espectro de soluciones salinas de a) NaCl y b) KHCO_3 a diferentes concentraciones después de sustraer el espectro del agua desionizada en la región de 800-1800 nm.

Para el caso de KHCO_3 la tasa de cambio de las perturbaciones a bajas concentraciones fue menor, después de sustraer el espectro del agua desionizada las perturbaciones siguen causando valores negativos de absorbancia aún con las concentraciones más altas, la presencia de un punto

isobéstico en las sales de KHCO_3 a 1360 nm indica que esta banda puede ser utilizada para detectar o cuantificar componentes o efectos que no se relacionan a la concentración.

Los espectros de aguas residuales y sales de NaCl (250 ppm) y KHCO_3 (50 ppm) después de sustraer el espectro del agua desionizada se muestran en la Figura 10, un desplazamiento de la banda de absorción de 1343 nm en las soluciones a 1370 nm en aguas residuales es el comportamiento más sobresaliente, esto puede deberse al efecto de los cationes divalentes (Ca y Mg) presentes en las aguas residuales.

3.3.5. Estimación de la concentración mediante regresión de componentes principales (RCP)

Los espectros de la solución estándar fueron tomados a temperatura ambiente entre 25 ± 1 °C por lo que se recomienda de acuerdo con Lin y Brown (1993) utilizar el modelo de regresión por componentes principales el cual permite eliminar regiones del espectro que muestran perturbaciones por variaciones de temperatura. De esta manera se realizó un análisis de componentes principales sobre todo el espectro de la solución estándar, el resultado determinó las regiones más significativas en cuanto al decremento de la absorbancia con la disminución de la concentración.

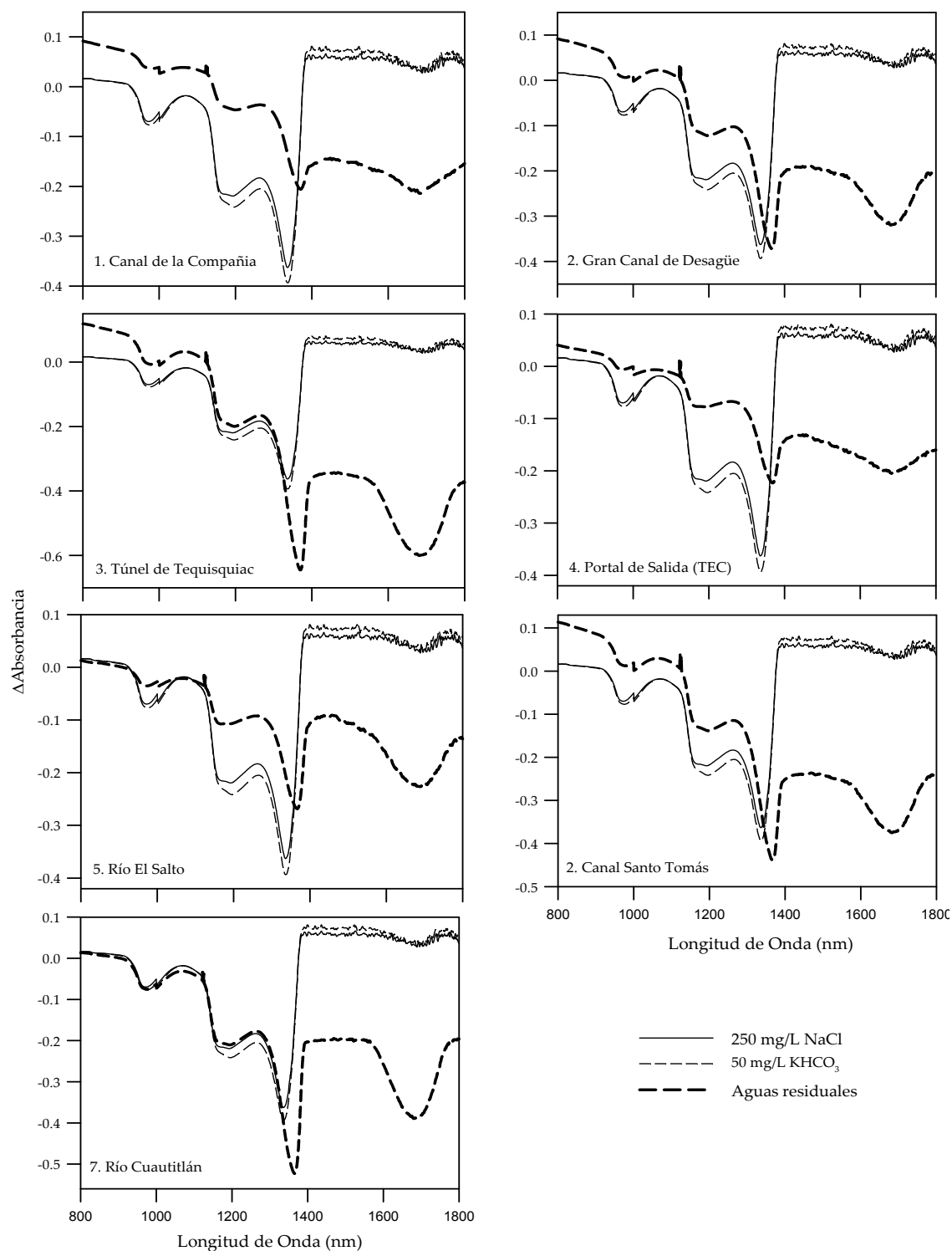


Figura 10. Perturbaciones de las bandas de absorción de las aguas residuales comparadas con las bandas de absorción de soluciones de NaCl (50 mg/L) y KHCO_3 (250 mg/L).

Dos eigenvalores permitieron explicar el 99.8% de la varianza espectral (Figura 11), esto indica que dos regiones del espectro son considerados para el desarrollo del modelo RCP.

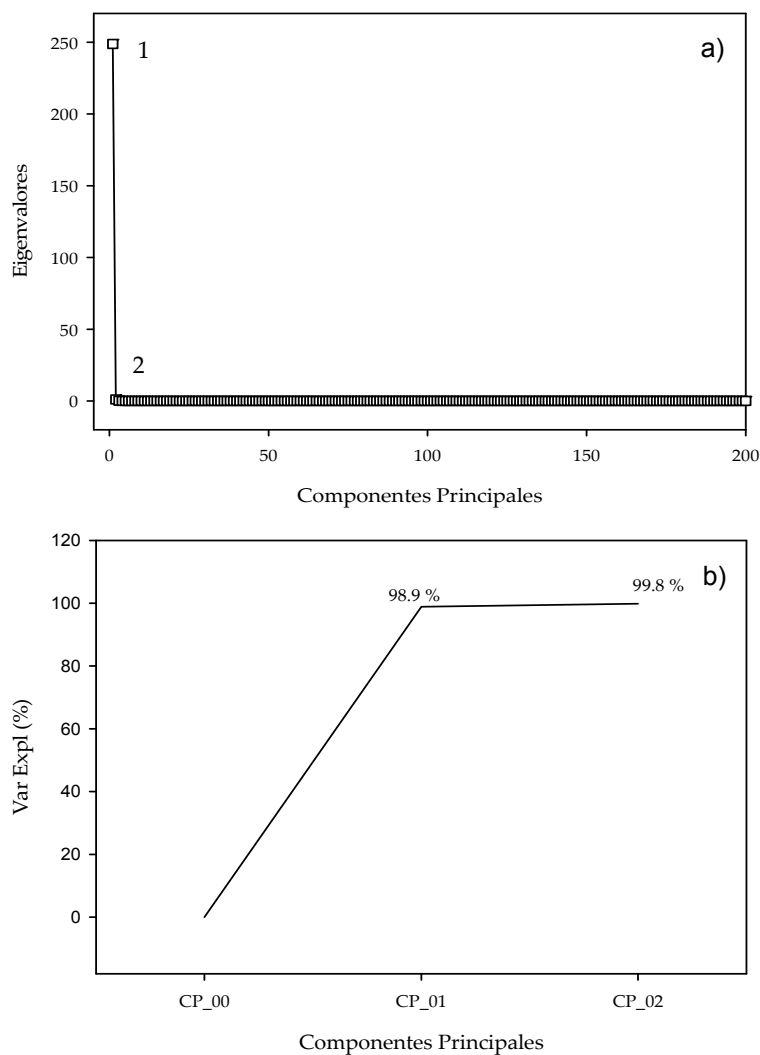


Figura 11. a) Eigenvalores y b) varianza explicada obtenidos a partir del análisis de componentes principales del espectro de soluciones estándar.

Los rangos de longitudes de onda fueron escogidos a partir del valor de contribución de cada variable (Figura 12), las regiones óptimas para la

generación del modelo se encuentran entre 900 a 1370 nm y 1000 a 1135 nm para el CP1 y entre CP2 respectivamente.

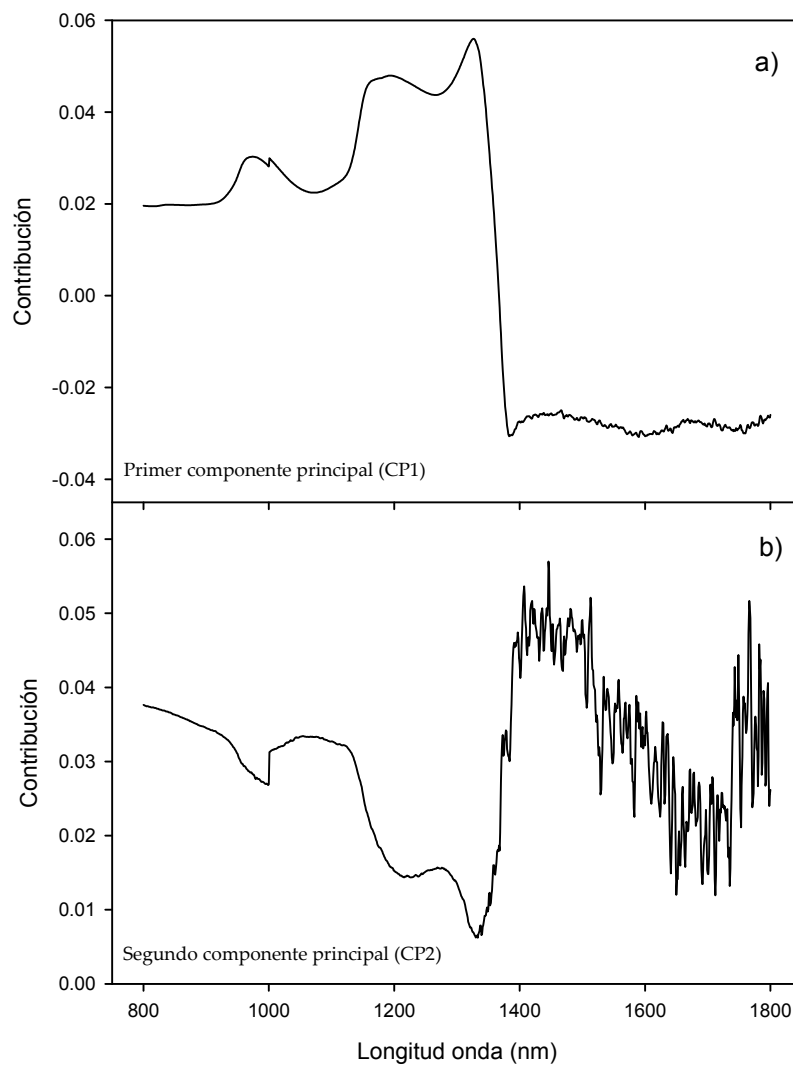


Figura 12. Contribuciones espectrales a) primer componente principal (CP1) y b) segundo componente principal (CP2) de la solución estándar.

El modelo de regresión que estima la salinidad a partir de los valores de absorbancia esta determinada por la siguiente relación:

$$Sal_{cal} = \sum_i^n (a_i Abs_i) + E \quad (1)$$

Donde, i son las longitudes de onda escogidas por el análisis de componentes principales y varían de $i=1.....n$; a_i son los coeficientes de regresión de componentes principales; Abs_i son las absorbancias resultado de la sustracción del espectro de agua residual menos el espectro el agua pura (desionizada); E es el error obtenido en el modelo. Los coeficientes de regresión de componentes principales se muestran en el anexo 1.

El análisis de residuos muestra las regiones donde existen mayores diferencias entre los valores medidos y calculados (Fig. 13).

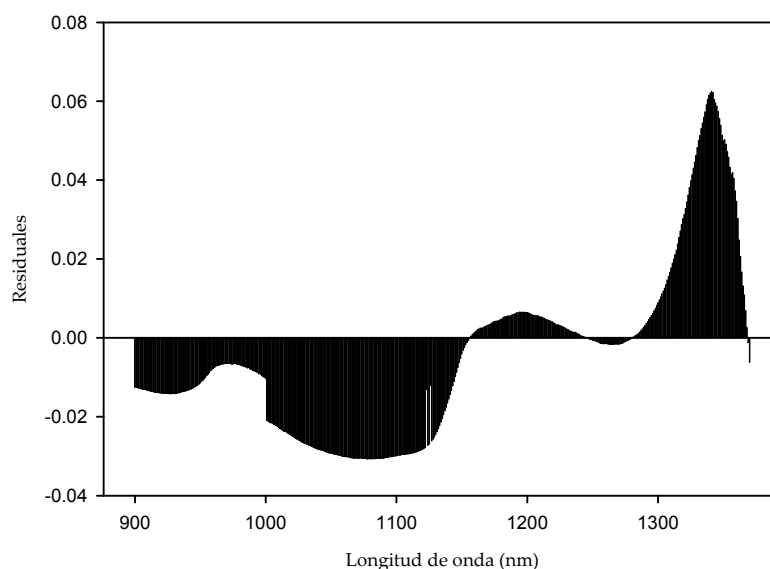


Figura 13. Análisis de residuos resultado de la comparación de valores de salinidad calculados por el modelo contra los valores de referencia obtenidos en laboratorio por métodos analíticos.

Los valores obtenidos por el modelo de regresión fueron comparados con los obtenidos en laboratorio (Fig. 14), como resultado de esta comparación se obtiene que estos valores deben ser ajustados mediante la siguiente ecuación de regresión.

$$Sal_{adj} = 0.6442 * (Sal_{cal}) - 773.93 \quad (2)$$

Donde Sal_{adj} es la salinidad ajustada y Sal_{cal} es la salinidad calculada mediante la ecuación (1).

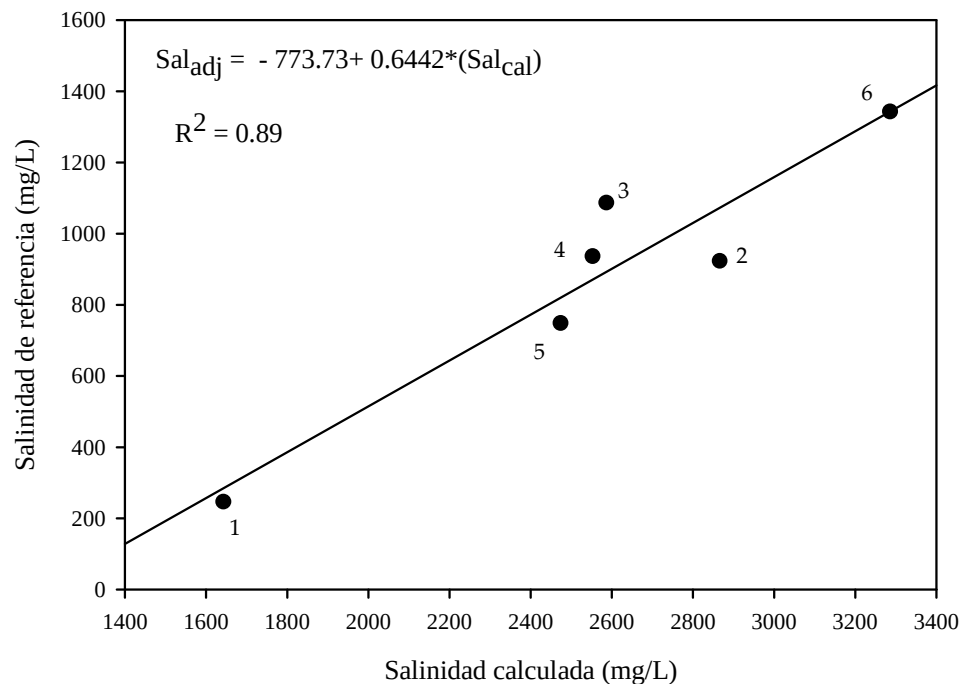


Figura 14. Validación del modelo obtenido contra datos de referencia de análisis de aguas residuales en laboratorio.

Estos resultados indican que el modelo de regresión múltiple RCP permite predecir con adecuada precisión la salinidad ($R^2 = 0.89$ y $CME = 0.12\%$). El análisis de residuos muestra que el modelo permitió estimar mejor la salinidad en los valores más altos de concentración.

3.4. Conclusiones

Las características espectrales VIRC de aguas residuales y soluciones concentradas, permiten estimar con adecuada precisión la salinidad a partir de las diferencias o perturbaciones en las bandas de absorción del agua causadas por las sales. La salinidad puede ser estimada mediante regresión múltiple por análisis de componentes principales.

El bajo error estándar encontrado en este estudio (0.12 ‰) permite afirmar que el método de predicción de salinidad por espectroscopia de infrarrojo cercano es preciso, no obstante no puede reemplazar a los métodos de conductividad eléctrica sino es considerado como un método complementario, rápido, de bajo costo y que se puede usar con mayor frecuencia en las actividades operativas cotidianas de control de calidad de aguas residuales.

Considerando que en forma comercial no se encuentra disponible soluciones estándar de referencia para las aguas residuales como es el caso del “Standart Seawater Service, Institute of Oceanographic Science” de Surrey, Inglaterra para aguas de mar, fue necesario elaborar una solución estándar específica para las aguas residuales estudiadas mediante una mezcla de varias sales de grado analítico de compuestos que son factibles de encontrar en las aguas residuales previamente determinados.

El entendimiento de las propiedades espectrales dentro del visible e infrarrojo cercano tanto de las sales como las aguas residuales permitirá implementar el método de interpretación de imágenes hiperspectrales para la detección y cuantificación de la salinidad en cuerpos de agua mediante análisis espectral.

3.5. Referencias

- BUIJS, K. y CHOPPIN G. Near Infrared Studies of the Structure of Water. I. Pure Water. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 39, Núm. 8, pp. 2035 - 2041
- CHAPLIN, M. Water structure and science. London South Bank University. Actualizada: 26 mayo 2012. [Fecha de consulta: 1 marzo 2012]. Disponible en: <http://www.lsbu.ac.uk/water/index2.html>
- CLARK, R. N., G. A. SWAYZE, R. WISE, K. E. LIVO, T. M. HOEFEN, R. F. KOKALY y S. J. SUTLEY, USGS Digital Spectral Library splib06a. U.S. Geological Survey, Data Series 231, 2007.
- CROWLEY, J.K. Visible and near-Infrared spectra of carbonate rocks reflectance variations related to petrographic texture and impurities. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 91, Núm. B5, Abril 10 1986, pp. 5001-5012.
- CZARNIK-MATUZEWICZ B. y PILORTZ S. Study of the temperature-dependent near-infrared spectra of water by two-dimensional correlation

- spectroscopy and principal components analysis. *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 40, Núm. 2, Marzo 2006, pp. 235-245
- FROST J. V., MOLT K. Analysis of aqueous solutions by near-infrared spectrometry (NIRS). III. Binary mixtures of inorganic salt in water. *Journal of Molecular Structure*, Vol 410-411, 1997, pp. 573-579.
- GRANT A, DAVIES M. C. A. y BILVERSTONE T. Simultaneous Determination of Sodium Hydroxide, Sodium Carbonate and Sodium Chloride Concentrations in Aqueous Solutions by Near-infrared Spectrometry. *Analyst*, Vol. 114, Julio 1989, pp. 819-822.
- HOWARI F. M., GOODELL P. C. y MIYAMOTO S. Spectral Properties of Salt Crusts Formed on Saline Soils. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 31, 2002, pp. 1453–1461.
- HUNT, G. Spectral Signatures of particulate minerals in the visible and near infrared. *Geophysics*, Vol. 42, Núm. 3, Abril 1977, pp. 501-513
- KRAEMER, D., COWAN, M., PAARMANN, A., HUSE, N., NIBBERING, E.T.J., ELSAESSER, T. Temperature dependence of the two-dimensional infrared spectrum of liquid H₂O. *PNAS*, Vol. 105, No. 2, 15 de Enero 2008, pp. 437, 442.
- LIN, J., BROWN, C. Near-IR spectroscopic measurement of seawater salinity. *Environmental Science Technology*, Vol. 27, No. 8, 1993, pp. 1611-1615
- MILLER F. A. y WILKINS C. H. Infrared Spectra and characteristic frequencies of inorganic ions their use in qualitative analysis. *Analytical chemistry*, Vol. 24, Núm. 8. Agosto 1952, pp. 1254-1294.

MILLER, C. Near-infrared Spectroscopy of Synthetic and Industrial Samples.

En: Handbook of Vibrational Spectroscopy, Vol. 1: Theory and instrumentation, Cap.: Near-infrared Spectroscopy of Synthetic and Industrial Samples. Texas: Wiley, 2002.

ONTIVEROS C. R.E., DIAKITE D. L., ÁLVAREZ S. M.E., CORAS M. P.M.

Evaluación de aguas residuales de la Ciudad de México utilizadas para riego. Enviado para su revisión a la *Revista Tecnología y Ciencias del Agua*. Marzo 2012. México.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol.14, No.2, Abril 2003, pp. 198 - 209

PEGAU, W., GRAY, D., ZANEVELD, J. Absorption and attenuation of visible and near-infrared light in water: dependence on temperature and salinity. *Applied Optics*, Vol.36, No.24, Agosto 1997, pp. 6035-6046

REDDY, B. JAGANNADHA y FROST, RAY L. Electronic and vibrational spectra of gaspeite. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie*. Vol 11, 2004, pp. 525-536.

TSENKOVA, R. Introduction Aquaphotomics: dynamic spectroscopy of aqueous and biological systems describes peculiarities of water. *Journal Of Near Infrared Spectroscopy*, Vol. 17, 2009, pp. 303 - 314

TSENKOVA, R. Aquaphotomics: Water in the biological and aqueous world scrutinised with invisible light. *Spectroscopy Europe*, Vol.22, No.6, 2010, pp. 6-10.

USSL. US Salinity Laboratory Staff. *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. Handbook No 60*. Washington, D.C: USDA, 1954, 159 pp.

WORKMAN. J. An Introduction to Near Infrared Spectroscopy. [Fecha de consulta: 1 marzo 2012]. Disponible en: <http://www.spectroscopynow.com/ir/details/education/sepspec1881education/An-Introduction-to-Near-Infrared-Spectroscopy.html?tzcheck=1>

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES GENERALES

4.1. Conclusiones

La evaluación química del agua residual sin tratar proveniente de la ZMCM y utilizada para riego en el Valle del Mezquital refleja que las aguas de los tres canales estudiados, Gran Canal de Desagüe, Túnel Emisor Central y Río El Salto, no son recomendables para riego directo sin tratar por su alta concentración de sales, si bien cumplen con algunos parámetros establecidos por las normas y criterios vigentes tal como pH están fuera de los límites recomendados por los criterios aceptados a nivel internacional en cuanto a turbidez, conductividad eléctrica, sólidos totales disueltos e iones.

En cuanto a salinidad y sodicidad estas aguas pueden ser utilizadas en forma directa siempre y cuando se tome en cuenta las características del suelo donde se va a aplicar como riego, tales como textura, profundidad, conductividad hidráulica y algunas prácticas de manejo como lavado de sales y uso de especies tolerantes a salinidad.

La técnica de espectroscopía de infrarrojo cercano usando el espectroradiómetro portátil de alta resolución es muy confiable, ya que la solución estándar usada para calibración del modelo es elaborada mediante datos analíticos obtenidos utilizando los métodos de análisis químico convencionales certificados por las Normas Mexicanas vigentes y los métodos estándares de análisis internacional (APHA-AWWA-WEF, 1999)

La solución estándar preparada sirve de referencia para los modelos de predicción y puede ser mejorada considerando un mayor número de sitios de muestreo de aguas residuales a lo largo de los canales; la relación básica de la solución estándar de los cationes Ca:Mg:K:Na fue de 1:1:2:5.

El entendimiento de las propiedades espectrales dentro del visible e infrarrojo cercano tanto de las sales como las aguas residuales permiten implementar el método de interpretación de imágenes hiperspectrales para la detección y cuantificación de la salinidad de cuerpos de agua mediante análisis espectral.

Anexo 1. Coeficientes de regresión (α_i) del modelo obtenido mediante componentes principales para las longitudes de onda escogidas (λ)

λ (nm)	a_i	λ (nm)	a_i	λ (nm)	a_i	λ (nm)	a_i	λ (nm)	a_i	λ (nm)	a_i	λ (nm)	a_i	λ (nm)	a_i	λ (nm)	a_i	λ (nm)	a_i	λ (nm)	a_i	λ (nm)	a_i	λ (nm)	a_i	λ (nm)	a_i
900	14.2	934	15.8	968	21.5	1002	21.2	1036	17.7	1070	16.0	1104	17.2	1138	23.4	1172	33.5	1206	33.8	1240	32.0	1274	31.2	1308	36.1	1342	32.6
901	14.3	935	15.9	969	21.5	1003	21.1	1037	17.6	1071	16.0	1105	17.2	1139	23.9	1173	33.6	1207	33.7	1241	31.9	1275	31.3	1309	36.4	1343	31.8
902	14.3	936	16.0	970	21.5	1004	21.0	1038	17.5	1072	16.0	1106	17.3	1140	24.5	1174	33.6	1208	33.7	1242	31.9	1276	31.3	1310	36.6	1344	30.9
903	14.3	937	16.2	971	21.5	1005	20.9	1039	17.4	1073	16.0	1107	17.3	1141	25.1	1175	33.6	1209	33.6	1243	31.8	1277	31.4	1311	36.9	1345	29.9
904	14.3	938	16.3	972	21.5	1006	20.8	1040	17.3	1074	16.0	1108	17.4	1142	25.7	1176	33.6	1210	33.6	1244	31.8	1278	31.4	1312	37.1	1346	28.9
905	14.3	939	16.4	973	21.6	1007	20.7	1041	17.3	1075	16.0	1109	17.5	1143	26.3	1177	33.6	1211	33.6	1245	31.7	1279	31.5	1313	37.4	1347	27.7
906	14.3	940	16.6	974	21.6	1008	20.6	1042	17.2	1076	16.1	1110	17.5	1144	26.9	1178	33.6	1212	33.5	1246	31.7	1280	31.6	1314	37.6	1348	26.5
907	14.3	941	16.7	975	21.6	1009	20.5	1043	17.1	1077	16.1	1111	17.6	1145	27.5	1179	33.7	1213	33.5	1247	31.6	1281	31.6	1315	37.9	1349	25.4
908	14.3	942	16.9	976	21.6	1010	20.4	1044	17.0	1078	16.1	1112	17.7	1146	28.1	1180	33.7	1214	33.4	1248	31.6	1282	31.7	1316	38.1	1350	24.2
909	14.3	943	17.0	977	21.5	1011	20.3	1045	17.0	1079	16.1	1113	17.7	1147	28.7	1181	33.7	1215	33.4	1249	31.5	1283	31.8	1317	38.3	1351	23.1
910	14.3	944	17.2	978	21.5	1012	20.2	1046	16.9	1080	16.1	1114	17.8	1148	29.2	1182	33.8	1216	33.3	1250	31.5	1284	31.9	1318	38.5	1352	21.8
911	14.4	945	17.4	979	21.5	1013	20.0	1047	16.8	1081	16.1	1115	17.9	1149	29.7	1183	33.8	1217	33.2	1251	31.4	1285	32.0	1319	38.7	1353	20.6
912	14.4	946	17.6	980	21.5	1014	19.9	1048	16.8	1082	16.2	1116	17.9	1150	30.2	1184	33.8	1218	33.2	1252	31.4	1286	32.1	1320	38.9	1354	19.3
913	14.4	947	17.8	981	21.5	1015	19.8	1049	16.7	1083	16.2	1117	18.0	1151	30.6	1185	33.9	1219	33.1	1253	31.3	1287	32.2	1321	39.1	1355	18.0
914	14.4	948	18.0	982	21.4	1016	19.7	1050	16.7	1084	16.2	1118	18.1	1152	31.0	1186	33.9	1220	33.1	1254	31.3	1288	32.4	1322	39.3	1356	16.7
915	14.5	949	18.3	983	21.4	1017	19.6	1051	16.6	1085	16.2	1119	18.2	1153	31.4	1187	33.9	1221	33.1	1255	31.3	1289	32.5	1323	39.4	1357	15.5
916	14.5	950	18.5	984	21.3	1018	19.5	1052	16.5	1086	16.3	1120	18.3	1154	31.7	1188	34.0	1222	33.0	1256	31.2	1290	32.6	1324	39.5	1358	14.2
917	14.5	951	18.8	985	21.3	1019	19.4	1053	16.5	1087	16.3	1121	18.4	1155	32.0	1189	34.0	1223	32.9	1257	31.2	1291	32.8	1325	39.6	1359	12.7
918	14.6	952	19.0	986	21.2	1020	19.3	1054	16.5	1088	16.3	1122	18.5	1156	32.2	1190	34.0	1224	32.9	1258	31.2	1292	32.9	1326	39.7	1360	11.2
919	14.6	953	19.3	987	21.1	1021	19.2	1055	16.4	1089	16.4	1123	18.7	1157	32.4	1191	34.0	1225	32.8	1259	31.1	1293	33.1	1327	39.7	1361	9.8
920	14.6	954	19.5	988	21.1	1022	19.1	1056	16.4	1090	16.4	1124	18.8	1158	32.6	1192	34.0	1226	32.8	1260	31.1	1294	33.2	1328	39.6	1362	8.2
921	14.7	955	19.8	989	21.0	1023	19.0	1057	16.3	1091	16.5	1125	19.0	1159	32.8	1193	34.0	1227	32.7	1261	31.1	1295	33.4	1329	39.5	1363	6.7
922	14.7	956	20.0	990	20.9	1024	18.8	1058	16.3	1092	16.5	1126	19.2	1160	32.9	1194	34.0	1228	32.7	1262	31.1	1296	33.6	1330	39.3	1364	5.2
923	14.8	957	20.3	991	20.9	1025	18.7	1059	16.3	1093	16.6	1127	19.4	1161	33.0	1195	34.0	1229	32.6	1263	31.1	1297	33.8	1331	39.0	1365	3.6
924	14.9	958	20.5	992	20.8	1026	18.6	1060	16.2	1094	16.6	1128	19.6	1162	33.1	1196	34.0	1230	32.6	1264	31.1	1298	33.9	1332	38.7	1366	1.7
925	14.9	959	20.7	993	20.7	1027	18.5	1061	16.2	1095	16.7	1129	19.8	1163	33.2	1197	34.0	1231	32.5	1265	31.1	1299	34.1	1333	38.4	1367	0.0
926	15.0	960	20.8	994	20.6	1028	18.4	1062	16.2	1096	16.7	1130	20.1	1164	33.2	1198	34.0	1232	32.5	1266	31.0	1300	34.3	1334	38.1	1368	-1.8
927	15.1	961	21.0	995	20.5	1029	18.3	1063	16.1	1097	16.8	1131	20.4	1165	33.3	1199	34.0	1233	32.4	1267	31.0	1301	34.6	1335	37.7	1369	-3.7
928	15.2	962	21.1	996	20.4	1030	18.2	1064	16.1	1098	16.8	1132	20.7	1166	33.3	1200	34.0	1234	32.3	1268	31.1	1302	34.8	1336	37.3	1370	-5.7
929	15.3	963	21.2	997	20.3	1031	18.1	1065	16.1	1099	16.9	1133	21.1	1167	33.4	1201	33.9	1235	32.3	1269	31.1	1303	35.0	1337	36.6		
930	15.4	964	21.3	998	20.3	1032	18.0	1066	16.1	1100	16.9	1134	21.5	1168	33.4	1202	33.9	1236	32.2	1270	31.1	1304	35.2	1338	36.0		
931	15.5	965	21.3	999	20.2	1033	17.9	1067	16.1	1101	17.0	1135	21.9	1169	33.4	1203	33.9	1237	32.2	1271	31.1	1305	35.4	1339	35.1		
932	15.6	966	21.4	1000	20.0	1034	17.8	1068	16.1	1102	17.1	1136	22.4	1170	33.5	1204	33.8	1238	32.1	1272	31.1	1306	35.6	1340	34.3		
933	15.7	967	21.4	1001	21.4	1035	17.7	1069	16.0	1103	17.1	1137	22.9	1171	33.5	1205	33.8	1239	32.0	1273	31.2	1307	35.9	1341	33.4		