



1 8 0 3

# Implementación de un Modelo de Calidad de Agua Aplicable a la Simulación de Metales Pesados en Corrientes Con Caso de Estudio en la Cuenca del Río Negro

**Luis Miguel Ruiz Jaramillo**

Universidad de Antioquia  
Facultad de Ingeniería, Escuela Ambiental  
Medellín, Colombia  
2017



# **Implementación de un Modelo de Calidad de Agua Aplicable a la Simulación de Metales Pesados en Corrientes Con Caso de Estudio en la Cuenca del Río Negro**

**Luis Miguel Ruiz Jaramillo**

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ingeniería Ambiental**

Director(a):  
Ph.D., M.Sc., I.C. Sara Cristina Vieira Agudelo

Línea de Investigación:  
Modelación Ambiental  
Grupo de Investigación GIGA

Universidad de Antioquia  
Facultad de Ingeniería, Escuela Ambiental  
Medellín, Colombia  
2017



# Agradecimientos

Agradezco a la Universidad de Antioquia, especialmente a la Escuela Ambiental con su posgrado de Maestría en Ingeniería Ambiental: Línea de Investigación en Modelación Ambiental. A mi directora Sara Cristina Vieira Agudelo y a mis asesores Carlos Alberto Palacio Tobón y Julio César Saldarriaga Molina cuyos aportes fueron fundamentales para alcanzar este resultado.

A GOTTA Ingeniería S.A.S que, como empresa, me ha dado la posibilidad de avanzar profesionalmente y me ha brindado la inspiración para enfocar mis objetivos académicos y laborales. En especial a Mario Alberto Jiménez que ha sido un maestro al interior de la organización.

A mi madre que me ha dado su dedicación y amor incondicional, a Ron que ha sido el hermano que me ha dado la vida y a Emilse que ha sido otra madre para mí. A mi padre que estoy seguro estaría orgulloso y feliz de compartir este momento. A mi familia y amigos que llevo siempre en mi memoria.



## Resumen

Este trabajo describe la aplicación de un modelo de calidad de agua para la simulación de metales pesados en sistemas fluviales, a partir de la implementación de una metodología que permite la representación de su comportamiento en escenarios de escasez de información, con el fin de acercarse a mecanismos que sirvan para fortalecer herramientas de gestión del recurso hídrico. La metodología implementada incluye un enfoque de modelación 1D con la extensión del modelo QUASAR-ADZ para la representación del comportamiento de los metales pesados, buscando fortalecer su capacidad predictiva a partir de la integración de variables que juegan un papel importante en la adsorción y desorción de estos compuestos por las partículas en solución. En los resultados se muestra la capacidad de predicción del comportamiento de sustancias de interés ambiental con cierto grado de incertidumbre, lo que se constituye en una herramienta de gestión importante, teniendo en cuenta los escenarios de información escasa para los cuales está diseñada esta metodología.

**Palabras clave:** metales pesados, ADZ-QUASAR, calidad del agua, modelación.

## Abstract

This work describes a water quality model for heavy metals simulation in river systems, with the implementation of a methodology for the representation of their behavior in scenarios with limited information, in order to approach mechanisms to contribute to strengthening tools for water resources management. The implemented methodology comprises an 1D modeling approach with QUASAR-ADZ extension to represent the behavior of heavy metals and seeking to strengthen their predictive capability based on the integration of variables which play an important role in the adsorption and desorption of these particles. Results are showing, with some degree of uncertainty, the capacity to predict the behavior of environmental interesting constituent, which is an important management tool considering scenarios with limited information for which this work designed methodology.

**Keywords:** Heavy metal, ADZ-QUASAR, water quality, modelling.

# Contenido

<b>Agradecimientos</b>	<b>v</b>
<b>Resumen</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de abreviaturas</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Justificación . . . . .	1
1.2 Objetivos . . . . .	2
1.2.1 Objetivo General . . . . .	2
1.2.2 Objetivos Específicos . . . . .	3
1.3 Resumen del Documento . . . . .	3
<b>2 Marco teórico y estado del arte</b>	<b>4</b>
2.1 Modelos de transporte y de calidad del agua . . . . .	4
2.1.1 Modelo de almacenamiento transitorio - <i>TS</i> . . . . .	6
2.1.2 Modelo ADZ (Aggregated Dead Zone) . . . . .	7
2.2 Metales pesados . . . . .	8
2.2.1 Estructura del modelo de metales pesados propuesto . . . . .	9
2.3 Estrategia de implementación para el modelo de calidad de agua para metales pesados	11
2.3.1 Cromo . . . . .	12
2.3.2 Cobre . . . . .	13
2.3.3 Níquel . . . . .	15
2.4 Métodos de simulación para los diferentes constituyentes . . . . .	16
2.4.1 Temperatura . . . . .	16
2.4.2 pH . . . . .	17
2.4.3 Sólidos suspendidos totales . . . . .	20
2.4.4 Oxígeno disuelto . . . . .	20
<b>3 Metodología propuesta</b>	<b>24</b>
3.1 Información requerida . . . . .	25
3.1.1 Descripción de la zona de estudio . . . . .	25
3.1.2 Información secundaria recopilada . . . . .	25
3.2 Caracterización hidráulica . . . . .	30
3.2.1 Mecanismos de dispersión . . . . .	34
3.3 Implementación del modelo . . . . .	35
3.3.1 Modelo acoplado de metales pesados . . . . .	35

---

3.4	Calibración, validación y análisis de incertidumbre . . . . .	36
3.4.1	Calibración del modelo . . . . .	37
3.4.2	Estimación de parámetros de calibración y de incertidumbre del modelo . .	38
3.4.3	Análisis de sensibilidad a las variables del modelo . . . . .	40
3.5	Descripción del ejercicio de aplicación . . . . .	40
3.5.1	Ejercicio preliminar . . . . .	40
3.5.2	Ejercicio de validación del modelo . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Resultados y análisis</b>	<b>47</b>
4.1	Características hidráulicas de la zona de estudio . . . . .	47
4.2	Análisis de sensibilidad . . . . .	48
4.3	Resultados para el ejercicio preliminar con información secundaria . . . . .	51
4.3.1	Análisis de incertidumbre . . . . .	51
4.3.2	Variables de apoyo . . . . .	52
4.3.3	Metales pesados (cobre, cromo y níquel) . . . . .	54
4.4	Resultados obtenidos para el ejercicio de validación . . . . .	54
4.4.1	Resultados de laboratorio . . . . .	54
4.4.2	Resultados de caudal en la estación RN1 . . . . .	56
4.4.3	Resultados de las variables de apoyo . . . . .	57
4.4.4	Resultados para los metales pesados presentes . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>61</b>
5.1	Conclusiones generales . . . . .	61
5.2	Conclusiones de los resultados obtenidos . . . . .	62
5.2.1	Calidad de agua de la corriente . . . . .	62
5.2.2	Simulación de la calidad de agua . . . . .	63
5.3	Recomendaciones generales . . . . .	63
	<b>Bibliografía</b>	<b>65</b>

# Lista de Figuras

<b>2-1.</b> Modelo conceptual del comportamiento de metales pesados, adaptado de Chapra (1997) . . . . .	9
<b>2-2.</b> Diagrama simplificado de <i>Pourbaix</i> para las especies de cromo más comunes presentes en el medio acuoso - Elaborado a partir de Bale et al. (2009) . . . . .	13
<b>2-3.</b> Diagrama simplificado de <i>Pourbaix</i> para las especies de cobre más comunes presentes en el medio acuoso - Elaborado a partir de Bale et al. (2009) . . . . .	14
<b>2-4.</b> Diagrama simplificado de <i>Pourbaix</i> para las especies de níquel más comunes presentes en el medio acuoso - Elaborado a partir de Bale et al. (2009) . . . . .	16
<b>2-5.</b> Modelo conceptual del comportamiento del pH , adaptado de Chapra (1997) . . . . .	17
<b>3-1.</b> Modelo conceptual de la metodología aplicada en el trabajo de investigación . . . . .	24
<b>3-2.</b> Localización de la cuenca del Río Negro, a partir de la información secundaria disponible. Tomada a partir de las bases de datos del IDEAM, SRTM y CORNARE et al. (2011b) . . . . .	26
<b>3-3.</b> Distribución espacial de la temperatura media anual en la región de estudio. Elaborado a partir del modelo de elevación digital disponible (SRTM) . . . . .	30
<b>3-4.</b> Series diarias de caudal en las cinco estaciones relevantes en la zona de estudio . . . . .	31
<b>3-5.</b> Esquema de secciones transversales de las estaciones de caudal reportadas en la Tabla <b>3-2</b> a partir de las cuales se establecen las relaciones geométricas regionales . . . . .	32
<b>3-6.</b> Esquema para clasificación morfológica de tramo (Flores et al., 2006) . . . . .	33
<b>3-7.</b> Relaciones empíricas para la determinación de $t_m$ y $\tau$ (Jiménez et al., 2010) . . . . .	34
<b>3-8.</b> Selección del primer tramo para el ejercicio de simulación preliminar con información secundaria. Información tomada a partir de las bases de datos del IDEAM, SRTM y CORNARE et al. (2011a) . . . . .	41
<b>3-9.</b> Ubicación del tramo de validación del modelo de metales pesados y selección de los puntos de monitoreo de calidad de agua. Información tomada a partir de las bases de datos del IDEAM, SRTM y CORNARE et al. (2011a) . . . . .	43
<b>3-10.</b> Estación RN1 sobre el río Negro, que sirve como condición de frontera para el modelo	44
<b>3-11.</b> Estación RN2 sobre el río Negro, aguas arriba de la quebrada Cimarrona . . . . .	45
<b>3-12.</b> Estación RN3 sobre el río Negro, antes de la confluencia con La Mosca . . . . .	45
<b>3-13.</b> Estación RN4 sobre el río Negro, al final de tramo de interés . . . . .	45
<b>3-14.</b> Ubicación de la estación QC1 sobre la quebrada la Cimarrona . . . . .	46
<b>3-15.</b> Ubicación de la estación QM1 sobre la quebrada la Mosca . . . . .	46

---

<b>4-1.</b> Regionalización de las características hidráulicas de la zona de estudio. a) Relación entre profundidad media y caudal, b) relación entre profundidad media y ancho de banca y, b) relación entre caudal y velocidad media de flujo . . . . .	48
<b>4-2.</b> Sensibilidad del modelo para el cobre con respecto a las variables de entrada . . . . .	49
<b>4-3.</b> Sensibilidad del modelo para el cromo con respecto a las variables de entrada . . . . .	50
<b>4-4.</b> Sensibilidad del modelo para el níquel con respecto a las variables de entrada . . . . .	50
<b>4-5.</b> Diagramas de incertidumbre de los parámetros del modelo de metales pesados . . . . .	51
<b>4-6.</b> Resultados de variables de apoyo para el ejercicio preliminar. a) temperatura, b) pH, c) sólidos suspendidos totales, d) oxígeno disuelto, e) DBO <sub>5</sub> , f) NTK. Las líneas verticales dobles representan los afluentes que entran al río Negro: 1- Qda Pereira, 2- Qda. Cimarrona, 3- Qda. La Mosca y 4- Qda. La Marinilla. . . . .	53
<b>4-7.</b> Resultado de simulación de metales pesados para el ejercicio preliminar. a) cromo total, b) cobre, c) níquel. . . . .	55
<b>4-8.</b> Resultado del aforo realizado en la estación RN1 . . . . .	57
<b>4-9.</b> Resultados de variables de apoyo para el ejercicio de validación. a) temperatura, b) pH, c) sólidos suspendidos totales, d) oxígeno disuelto, e) DBO <sub>5</sub> , f) NTK. Las líneas verticales dobles representan los afluentes que entran al río Negro: 1- Qda. Cimarrona, 2- Qda. La Mosca y 3- Qda. La Marinilla. . . . .	59
<b>4-10.</b> Resultado de simulación de metales pesados para el ejercicio de validación. a) Cobre, b) níquel. . . . .	60

# Lista de Tablas

<b>3-1.</b> Localización de las estaciones en las que se dispuso de datos de precipitación . . . .	28
<b>3-2.</b> Localización de las estaciones en las que se dispuso de datos de caudales y secciones transversales históricas . . . . .	29
<b>3-3.</b> Valores referenciales del criterio de Nash-Sutcliffe (Molnar, 2011) . . . . .	39
<b>4-1.</b> Resultado de los estimadores de desempeño para las variables de apoyo del modelo en el ejercicio preliminar . . . . .	52
<b>4-2.</b> Resultados de laboratorio para el ejercicio de validación en las estaciones definidas .	56
<b>4-3.</b> Resultado de los estimadores de desempeño para las variables de apoyo del modelo en el ejercicio de validación . . . . .	58

# Lista de abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>1D</i>	Unidimensional
<i>ADE</i>	Advection Diffusion Equation
<i>ADZ</i>	Aggregated Dead Zone
<i>ANLA</i>	Autoridad Nacional de Licencias Ambientales
<i>CORANTIOQUIA</i>	Corporación Autónoma Regional del Centro de Antioquia
<i>CORNARE</i>	Corporación Autónoma Regional de las Cuencas de los Ríos Negro - Nare
<i>DBO</i>	Demanda Bioquímica de Oxígeno
<i>DHI</i>	Danish Hydraulic Institute
<i>DQO</i>	Demanda Química de Oxígeno
<i>EPA</i>	Environmental Protection Agency
<i>GLUE</i>	Generalized Likelihood Uncertainty Estimation
<i>IDEAM</i>	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales de Colombia
<i>IGAC</i>	Instituto Geográfico Agustín Codazzi
<i>MDE</i>	Modelo digital de elevaciones
<i>MDLC</i>	Multi-linear Discrete Lag-Cascade model
<i>NASA</i>	National Aeronautics and Space Administration
<i>NGA</i>	National Geospatial-Intelligence Agency
<i>NTK</i>	Nitrógeno total Kjeldahl
<i>OD</i>	Oxígeno Disuelto
<i>OMS</i>	Organización Mundial de la Salud
<i>QUASAR</i>	Quality Simulation Along River Systems
<i>SIGOT</i>	Sistema de Información Geográfica para la Planeación y el Ordenamiento Territorial
<i>SRTM</i>	Shuttle Radar Topography Mission (Misión Topográfica Shuttle Radar)
<i>SST</i>	Sólidos Suspended Totales

# 1 Introducción

La calidad de fuentes de agua superficiales es uno de los campos de la gestión de los recursos naturales que recientemente se viene abordando con mayor profundidad en el entorno nacional como respuesta a los vacíos identificados en las normativas ambientales y al continuo aumento de la presión sobre el recurso hídrico con fines de aprovechamiento. En este campo se han venido desarrollando estrategias de políticas públicas que incluyen el monitoreo de las fuentes de agua superficial. En el país se han implementado modelos de calidad de agua para simular la dinámica de temperatura, oxígeno disuelto (OD), demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y sólidos suspendidos totales (SST) en diferentes casos de estudio. Son evidentes los avances en la aplicación de modelos de calidad de agua en el territorio, que consisten de estructuras complejas debido a la cantidad de procesos que representan; sin embargo, los modelos de metales pesados aún se encuentran en una fase de aplicación muy temprana. Representar el complejo número de reacciones químicas y físicas que se establecen en estos constituyentes hacen que los modelos disponibles en el medio sean de alto costo o difícil acceso por la cantidad de información requerida para la aplicación en nuestro entorno.

Ahora bien, los metales pesados se encuentran naturalmente en las corrientes en concentraciones muy variables; pero las actividades humanas, especialmente las de aprovechamiento de los recursos naturales (tales como la minería, la exploración de hidrocarburos y diferentes industrias) han favorecido su llegada en mayores concentraciones a los cuerpos de agua, lo cual consiste en un peligro para la salud, dada la toxicidad de estos elementos. En el medio existe un potencial impacto a las aguas superficiales debido a la entrada de metales pesados por las actividades mencionadas anteriormente, es por ello que los gestores del recurso hídrico necesitan herramientas que les permitan tomar decisiones restrictivas con uso de criterios para mejorar la toma de decisiones en torno a la Gestión del Recurso Hídrico.

Por ello se propone una estrategia que permita resolver el comportamiento de los metales pesados en el entorno, en un contexto de incertidumbre en escenarios de información escasa. Incluyendo además una visión desde la escala de tramo hasta la visión de cuenca, lo que posibilita la aplicación de la técnica a diferentes instrumentos de planificación y administración del recurso hídrico.

## 1.1. Justificación

Los metales pesados se encuentran naturalmente en los sistemas de corrientes dado que hacen parte de la composición geológica del suelo y, gracias a la capacidad de intercambio catiónico que tiene el agua, se pueden presentar trazas de concentración de los mismos en los ríos. No obstante, los metales pesados se consideran, en su mayoría, tóxicos en niveles por encima de las condiciones que

naturalmente se presentan en las corrientes.

Son varias las afectaciones a la salud atribuibles a los metales pesados como el peligro de envenenamiento por plomo, la posibilidad de contraer cáncer en pulmón y riñones por el contacto prolongado con altas concentraciones de cromo, los daños al sistema inmune y nervioso que puede suponer la exposición a elevadas concentraciones de cadmio, los daños al sistema inmune, nervioso e incluso genético que puede causar la exposición al mercurio, entre muchas otras afecciones que han sido descritas por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y que se han presentado en diferentes latitudes.

Las altas concentraciones de sustancias contaminantes en sistemas lóticos se presentan especialmente por la actividad antrópica y el uso de las aguas superficiales como un sistema de disposición final de desechos, por lo cual es preciso que se desarrollen políticas de control en el país que permitan regular los vertimientos de estas sustancias. Es por ello que la modelación de metales pesados toma una importancia relevante, debido a la necesidad de predecir el comportamiento de los metales en el agua, especialmente en nuestro medio donde la información es escasa y es necesario establecer herramientas que permitan acercarse a resultados eficaces bajo estos escenarios y logren apoyar procesos de gestión de entidades de control ambiental, incluida la planeación.

En la ejecución de los planes de ordenamiento del recurso hídrico, se ha podido avanzar poco a poco en la identificación y cuantificación de fuentes de contaminación puntuales y es claro que la preocupación por el monitoreo de estas sustancias tóxicas incrementa; sin embargo, es necesario determinar el comportamiento en su viaje natural a través de una corriente. De allí surge, entonces, la necesidad de implementar un modelo de calidad de agua para la simulación de metales pesados que considere la relación de estos metales con variables fisicoquímicas ampliamente diferenciadas y el uso de información más asequible en el medio.

Este proyecto de investigación propone la implementación de un modelo de calidad de agua que permita mejorar la capacidad predictiva del comportamiento de los metales pesados a partir de la inclusión de variables fisicoquímicas tales como la temperatura, el oxígeno disuelto, el pH y los sólidos suspendidos totales, planteando estrategias de simulación de escenarios de información escasa que puedan adaptarse a nuestro entorno.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo General**

Implementar un modelo de calidad de agua unidimensional que permita estudiar el comportamiento de la concentración de metales pesados a lo largo de una corriente, considerando la influencia de la temperatura, oxígeno disuelto, sólidos suspendidos y pH, en un tramo de corriente en la cuenca del río Negro ubicado en el oriente del departamento de Antioquia.

### 1.2.2. Objetivos Específicos

- Revisar el estado del arte en materia de modelación de calidad de agua en general y específicamente en modelación de metales pesados.
- Describir los principales procesos físicos y químicos que gobiernan el comportamiento de los metales pesados en una corriente y las relaciones que existen entre estos.
- Seleccionar los modelos adecuados para describir el comportamiento de los diferentes procesos relacionados con la modelación de metales pesados.
- Implementar un modelo numérico de calidad de agua para Cromo, Cobre y Níquel, como metales pesados representativos en la zona de estudio.
- Validar los resultados obtenidos con un caso de aplicación representativo.

## 1.3. Resumen del Documento

En este documento se busca hacer una revisión de las bases teóricas necesarias para entender el caso de estudio, además de proponer las herramientas necesarias para resolver el problema propuesto en la pregunta de investigación. El documento consta de cinco (5) capítulos que se describen a continuación.

El Capítulo 1, descrito anteriormente y que hace referencia a la Introducción, Justificación, Objetivos y el Resumen del Documento. El capítulo 2 hace una revisión bibliográfica con el fin de establecer la línea base a partir de la cual continúa este documento con la propuesta de investigación y tratamiento del problema. En este apartado se describen los conceptos y elementos básicos que se aplicarán en el desarrollo del presente estudio. El capítulo 3 presenta la metodología propuesta que está enmarcada en el cumplimiento de los objetivos planteados. Adicionalmente se hace una descripción de la zona de estudio y la información disponible para la ejecución de la propuesta. En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos, el análisis y la estrategia de aplicación en los instrumentos de planificación y administración del recurso hídrico. El capítulo 5, por su parte, expone las conclusiones y recomendaciones que resultan del análisis detallado y la metodología propuesta. Finalmente se encuentran los Anexos de utilidad al lector y la lista de fuentes bibliográficas y de información empleada.

## 2 Marco teórico y estado del arte

El agua hoy y siempre ha sido considerada como uno de los elementos esenciales para el desarrollo de la vida. El crecimiento acelerado de la población en el planeta lleva consigo un incremento proporcional en la demanda de este elemento, razón por la cual comienza a existir la necesidad de preocuparse en la procura de garantizar el suministro de agua en cantidad y calidad. Debido a que la vida humana y acuática está constantemente en peligro de ser amenazada por el transporte de contaminantes a través de los sistemas fluviales, no es sorprendente encontrar que desde el punto de vista de la calidad del agua los ríos se han estudiado muy ampliamente y durante más tiempo que cualquier otro cuerpo de agua (Thomann and Mueller, 1987).

En los diferentes países se cuenta con entidades gubernamentales encargadas de regular y emitir políticas orientadas hacia la regulación de la calidad del recurso. Para lograr esta regulación, debe estudiarse con antelación las diferentes variables que definen una buena calidad de agua, lo que implica la realización de campañas de muestreo, que permitan conocer la concentración de los diferentes contaminantes o compuestos analizados en una corriente dada. La realización de campañas de calidad no siempre se constituye en la medida más apropiada puesto que las condiciones altamente cambiantes de la composición del agua hacen poco operativa esta alternativa. Por esta razón, se recurre a modelos matemáticos, los cuales permiten evaluar de forma adecuada el comportamiento de la calidad del agua en una corriente natural. Adicionalmente, los modelos permiten la simulación de escenarios a futuro, fundamentales para la planeación y gestión apropiada de los recursos naturales (García, 2008).

Esto ha favorecido el desarrollo de modelos matemáticos y/o algoritmos informáticos que permiten predecir la dispersión de contaminantes en los sistemas naturales de agua, acoplando un sistema de modelación hidrodinámica, física y química de los contaminantes en ríos (Roshanfekar et al., 2008).

En el presente capítulo se abordará, en primer lugar, un marco global en términos de modelación de calidad de agua, presentando las generalidades del modelo adoptado en la presente metodología. Posteriormente, se hace una descripción del modelo conceptual general para la simulación del comportamiento de metales pesados que se amplía en la metodología que se emplea en este trabajo de investigación.

### 2.1. Modelos de transporte y de calidad del agua

Uno de los objetivos primordiales al que se pretende llegar con la modelación de la calidad del agua es adquirir la habilidad para predecir con cierto grado de certeza la calidad del agua, en diferentes

sectores a lo largo de un tramo de río. En la actualidad, existe un sin número de modelos matemáticos, desarrollados con la finalidad de estudiar el comportamiento de un determinado contaminante o un grupo de estos a lo largo de una corriente natural. Comúnmente, la selección del modelo a implementar depende de la disponibilidad de información con que se cuenta, el propósito de la modelación y los procesos a modelar; esto implica que no siempre un modelo puede aplicarse en el estudio de la calidad del agua en una corriente en particular.

En la actualidad existen un sin número de herramientas computacionales, empleadas para modelar la calidad del agua en corrientes naturales. Producto de la complejidad que involucra la modelación de la calidad del agua, la mayoría de estas herramientas presentan limitaciones y restricciones para su implementación en la modelación (García, 2008).

La calidad de agua en las corrientes está influenciada por los procesos de transporte y de reacción, que incluyen las conversiones químicas, biológicas y físicas que se generan a lo largo del tiempo y el espacio. Los procesos de transporte se refieren a los procesos de advección y de dispersión, mientras que los de reacción se refieren a la transformación de los determinantes de calidad de agua, tales como DBO, DQO, NTK, OD, entre otros.

La implementación de modelos matemáticos se constituye en una herramienta fundamental para poder estimar el comportamiento de un contaminante que es vertido en un cuerpo de agua. Toda modelación debe estar enmarcada en un número finito de pasos ordenados (Giraldo et al., 2015, 2010), los cuales permiten desarrollar la modelación mediante una serie lógica, secuencial, de acciones encaminadas hacia la búsqueda de un resultado con la calidad esperada. El objetivo esencial de la modelación es conocer el comportamiento (variación de la concentración) de un contaminante en diferentes sectores del sistema (corriente) que se está modelando, en este caso particular, el sistema de estudio es un tramo de río y se desea conocer el valor de la concentración de una variable o componente de calidad de agua en diferentes sitios del cauce.

La ecuación de advección-dispersión (Taylor, 1954), en su simplificación para el caso unidimensional, es pionera de términos de modelación de calidad de agua. Sin embargo, de acuerdo con (Young and Wallis, 1993) no representa adecuadamente la topología del canal ni los procesos de almacenamiento transitorio, lo que representa las mayores falencias de este modelo. El coeficiente de dispersión longitudinal no es correctamente representado debido a las zonas muertas, dominantes en algunas corrientes como los ríos de montaña. Estas zonas hacen referencia a irregularidades en el lecho, piscinas, islas, material vegetal o elementos rugosos, propiciando que cierta porción del flujo sea retenida o almacenada de manera temporal.

La ecuación 2-1 representa el modelo matemático de advección-dispersión recién mencionado, así:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -U \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2-1)$$

donde  $c[ML^{-3}]$  denota la concentración de solutos,  $U [LT^{-1}]$  la velocidad media del flujo en la

dirección  $x$ , y  $t$  [T] es el tiempo. El coeficiente de dispersión longitudinal  $D$  [ $L^2T^{-1}$ ] representa la dispersión debida a los procesos de advección diferenciales y almacenamiento transitorio. Siendo el primer término de la ecuación 2-1 el que da cuenta de irregularidades hidrodinámicas en el campo de velocidad y el segundo término de la ecuación 2-1 se refiere a la retención de agua y solutos en zonas estancadas que son consecuencia de los ajustes geométricos y morfológicos a largo del cauce (Jiménez, 2015).

Los procesos de advección longitudinal y dispersión turbulenta son los principales mecanismos de transporte que deben tenerse en cuenta a la hora de modelar sustancias vertidas a una corriente. La advección se considera como consecuencia del flujo en una dirección (se considera el transporte unidimensional) y no altera las propiedades químicas de la sustancia que es transportada. Por su parte, los procesos de dispersión son generados por las irregularidades de la geometría del canal y se asemeja en cierta forma al mecanismo difusivo representado por la Ley de Fick (Chapra, 1997). Esta suposición es estrictamente válida solamente para condiciones de turbulencia homogénea y estacionaria (Rutherford, 1994).

### 2.1.1. Modelo de almacenamiento transitorio - TS

Los modelos de transporte de solutos han sido trabajados a partir del análisis unidimensional que hace la ecuación de advección-dispersión. Sin embargo, este modelo representa limitaciones a la hora de describir el transporte en corrientes muy irregulares como los ríos de montaña o con zonas muertas. El transporte longitudinal de sustancias disueltas en estos ríos está caracterizado por una muy alta dispersión que el modelo no es capaz de representar mediante el coeficiente de dispersión y la velocidad media del flujo. Un modelo unidimensional alternativo que corrige esta limitación es el modelo de Almacenamiento Temporal - TS, del inglés Transient Storage - (Bencala and Walters, 1983).

Este modelo es una extensión del modelo ADE que incorpora el efecto de solutos atrapados dentro de zonas de almacenamiento, afectando la dispersión longitudinal. Adicionalmente, cantidades significativas de agua pueden moverse a través del lecho rocoso del río o de las bancas de este, produciendo un efecto de dispersión longitudinal importante que puede asemejarse a un mecanismo de almacenamiento temporal. La ecuación 2-2 (Bencala and Walters, 1983) describe el comportamiento que incorpora los efectos descritos.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -U \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \alpha(c_s - c) \quad \frac{\partial c_s}{\partial t} = \alpha \frac{A}{A_s(c - c_s)} \quad (2-2)$$

donde  $A$  = sección transversal del canal principal;  $A_s$  = sección transversal de la zona de almacenamiento;  $c$  = concentración de soluto en el canal principal;  $c_s$  = concentración de soluto en la zona de almacenamiento.

En las recientes décadas de investigación sobre el comportamiento de solutos en sistemas lóticos se ha logrado el refinamiento del modelo de transporte hasta el desarrollo del modelo ADZ –

Aggregated Dead Zone - (Lees et al., 2000; Young and Wallis, 1986; Beer and Young, 1983), el cual permite modelar adecuadamente el efecto de almacenamiento de una o varias zonas muertas (estancadas).

### 2.1.2. Modelo ADZ (Aggregated Dead Zone)

Beer and Young (1983) proponen un modelo de escala real donde los procesos de almacenamiento que se dan en un tramo se tratan como un modelo agregado en la zona muerta. El modelo representado por la ecuación 2-3, utiliza el concepto de dos zonas, una primera región donde se transporta el soluto durante un período mediante procesos de advección pura y una segunda región agitada en la que el soluto se dispersa antes de ser liberado para el alcance corriente (Richardson and Carling, 2006).

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{1}{t_m - \tau} [C_u(t_m - \tau) - C(t)] \quad DF = 1 - \frac{\tau}{t_m} \quad (2-3)$$

donde  $t$  representa el tiempo [T],  $C_u(t)$  es la concentración de entrada al río y  $C(t)$  es la concentración de salida en la frontera aguas abajo [ $ML^{-3}$ ],  $t_m$  [T] es el tiempo medio de viaje y  $\tau$  [T] es el tiempo de rezago o primer arribo (tiempo de viaje). A diferencia de los parámetros del modelo de TS, el tiempo de viaje  $t_m$  y  $\tau$  se miden fácilmente en el campo mediante el uso de curvas realizando experimentos con trazadores.

El aspecto anteriormente mencionado se ha destacado como una de las ventajas del modelo ADZ. Se pueden considerar además tantas zonas ADZ como se desee, para configurar un esquema agregado más fino, lo cual se podría configurar como regiones ADZ de serie que tienen diferentes escalas temporales o espaciales características e incluso sistemas paralelos que se asemejan a los flujos de trezado. Debido a esta estructura parsimoniosa que es descrita en el modelo ADZ y a que posee una parametrización conceptual de base física, se ha empleado como base para el planteamiento de modelos acoplados de tránsito de caudales y solutos (Giraldo et al., 2005; Camacho, 2000), análisis para la priorización de la inversión de sistemas de tratamiento de agua (Rojas, 2011), caracterización de sistemas fluviales de montaña (González, 2008) y análisis de la calidad del agua en diferentes segmentos de corriente del país.

Ahora bien, la ecuación 2-3 describe adecuadamente el comportamiento en un afluente para sustancias conservativas; sin embargo, para sustancias no conservativas, Lees et al. (1998) desarrollaron una versión mejorada del modelo de calidad de aguas QUASAR, el cual, además de los procesos advectivos y dispersivos representados por el esquema de simulación ADZ, incorpora sumideros o fuentes de masa de la sustancia modelada mediante reacciones de primer orden. La ecuación 2-4 representa el modelo ADZ-QUASAR, donde  $k$  corresponde a la constante de reacción relacionada con la sustancia modelada, integrando de esta manera tanto la dinámica del transporte de solutos como la transformación de constituyentes.

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{1}{t_m - \tau} [e^{-k\tau} C_u(t_m - \tau) - C(t)] + \sum \text{entradas} - \sum \text{salidas} \quad (2-4)$$

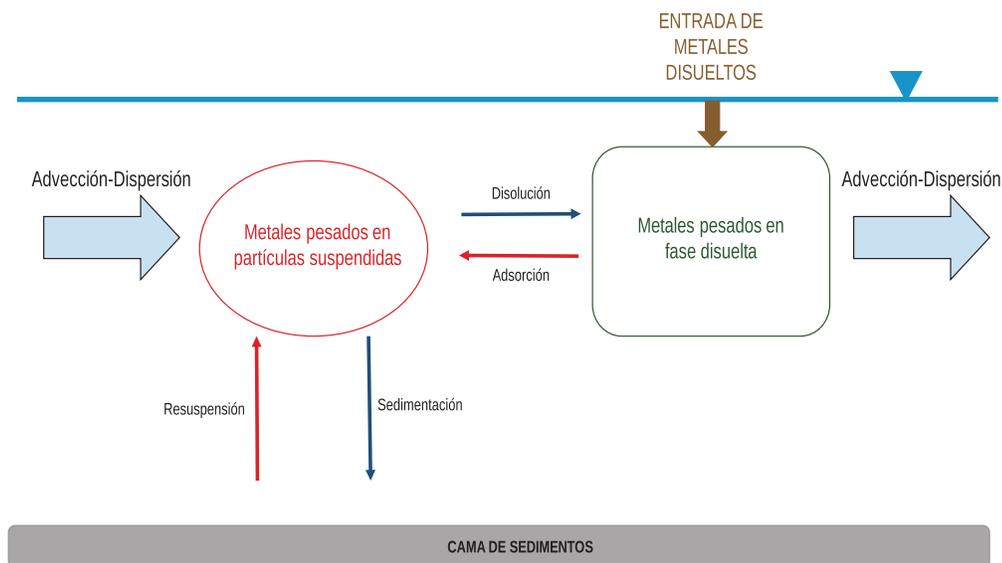
## 2.2. Metales pesados

Los metales pesados son todos aquellos elementos químicos que se encuentran con números atómicos entre 21 y 84. En general, estos se encuentran naturalmente en el ambiente; sin embargo, se debe señalar la importancia de las actividades industriales en la formación de estas sustancias. La procedencia de los metales pesados encontrados en las aguas residuales es variada y suele asociarse a fuentes de contaminación de pequeñas industrias establecidas en zonas urbanas o en polígonos industriales carentes de plantas de tratamiento, a talleres de automóviles, al pequeño y mediano comercio, a grandes infraestructuras como puertos y aeropuertos, a grandes áreas comerciales, al baldeo, la minería no controlada y limpieza de calles e incluso a las de tipo propiamente doméstico (Bitar and Camacho, 2005).

La modelación del transporte de metales disueltos en los ríos necesita de un entendimiento adecuado del comportamiento de estos en equilibrio acuoso. Los metales pesados existen generalmente en dos fases en un río, a través de su fase disuelta en la columna de agua y en partículas en la cama de sedimentos; esta fase disuelta puede ser transportada por los mecanismos de transporte mencionados en el capítulo anterior, tales como los procesos de advección-dispersión (Wu et al., 2005). Estos contaminantes son no conservativos y sus concentraciones dependen de la cantidad de material suspendido que facilita los procesos de adsorción, cuya sedimentación es afectada por el pH y la salinidad. Estos factores tienen variaciones espaciotemporales que afectan el comportamiento de tal forma que el metal disuelto puede formar compuestos solubles o insolubles, dependiendo de las condiciones que se presentan en cada punto de la corriente (Kashefipour and Roshanfekar, 2012).

En la Figura 2-1 se presenta el modelo conceptual de metales pesados. El presente proyecto considera que los metales están en forma disuelta y en forma de partículas, tanto en suspensión como en el lecho de fondo. Entre los procesos físicos que se modelan están la sedimentación, la resuspensión y la difusión. Los metales pesados difieren entonces de los tóxicos convencionales en que estos pueden estar divididos tanto en forma sólida como en forma disuelta en el agua. La razón de esta partición en líquido – sólido es producir una caracterización del modelo más real, además de intervenir en el balance de masa. Se ha encontrado, por ejemplo, que el fenómeno de volatilización actúa sólo en la fracción disuelta. Análogamente, la sedimentación solamente actúa en la fracción que se encuentra en materia sólida (Chapra, 1997).

En el mercado existen diversos modelos para la predicción del comportamiento de metales pesados, entre los más conocidos se encuentra el WASP (Di Toro, 1983), el cual, en su versión de 2005, sigue las especificidades desarrolladas por Chapra (1997). WASP es un modelo que permite simular el comportamiento dinámico de un sistema acuático, incluyendo la columna de agua y los bentos; considera la variabilidad temporal de los diferentes fenómenos o procesos analizados (advección, dispersión, cargas puntuales o difusas), condiciones presentes en las fronteras del modelo y es desarrollado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA), perteneciente al gobierno de los Estados Unidos, la cual lo tiene como un modelo de licencia gratuita. Sin embargo, para el caso de la modelación de metales pesados, es necesario hacer uso de una herramienta externa que responda a la especificación de los metales como corresponde al desarrollo metodológico expuesto y que establece



**Figura 2-1:** Modelo conceptual del comportamiento de metales pesados, adaptado de Charpra (1997)

los coeficientes de partición de cada elemento según el criterio desarrollado por Allison and Allison (2005). Este software, en su versión más reciente, se conoce como MINTEQA2 (Allison and Allison, 2004), el cual es de código cerrado y cuenta con licencia que no hace parte de la liberación del módulo WASP.

Otras instituciones de reconocimiento internacional también se han preocupado por el estudio y desarrollo de este tipo de herramientas, tal es el caso del Instituto de Hidráulica Danés, (DHI por sus siglas en inglés: Danish Hydraulic Institute), el cual desarrolló la familia de modelos MIKE en 1999. En el DHI han desarrollado una familia de programas conocidos genéricamente con el nombre de MIKE. Este trae asociado un módulo de simulación de metales pesados, basado en la ecuación de advección-dispersión; sin embargo, este módulo es de código cerrado y debido a esto se pierde gran control del conocimiento del proceso lo que además se suma a los altos costos de licencia que tiene este software.

### 2.2.1. Estructura del modelo de metales pesados propuesto

Teniendo en cuenta lo difícil que es aplicar un modelo comercial, dadas las circunstancias de desconocimiento del código, las ecuaciones que lo gobiernan y cómo estas pueden ser refinadas o ajustadas al caso de estudio en particular, algunos investigadores han trabajado en el desarrollo de modelos que predicen el comportamiento de estas sustancias tóxicas. En algunos de los estudios que tienen que ver con modelación de metales pesados (Bedoya, 2007; Wu et al., 2005; Shrestha and Orlob, 1996; Nassehi and Bikangaga, 1993), los investigadores han optado por el uso de reacciones constantes; sin embargo, como lo presentan Kashefipour and Roshanfekar (2012), el comportamiento de los metales puede variar en función de la tasa de pH, salinidad, temperatura, incluso, otras sustancias

químicas además de las características hidráulicas del río.

Recientemente, existen investigaciones que se han centrado en la correlación de la tasa de partición de metales pesados en las fases disuelta y particulada con factores ambientales y propiedades del agua. Esta relación ha sido problema para la simulación de metales pesados debido a la complejidad del fenómeno y la cantidad de datos necesarios. Sin embargo, dado que la fracción disuelta de metales puede ser transportada, esto puede significar un daño ambiental aguas abajo, por lo cual es necesario acercarse a una interpretación del comportamiento de los metales estableciendo las relaciones entre estos. Por lo tanto, para los procesos de transporte la solución se puede definir como una ecuación de reacción de primer orden. Esta idea se aplicó por primera vez por Nassehi and Bikangaga (1993) con un coeficiente de decaimiento constante. Kashefipour (2002) sugiere un modelo matemático descrito por la ecuación 2-5, que es un desarrollo de la ecuación ADE propuesta inicialmente por Taylor (1954) para describir el transporte de los metales en modelos unidimensionales.

$$\underbrace{\frac{\partial CA}{\partial t}}_1 + \underbrace{\frac{\partial CQ}{\partial x}}_2 - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left( AD \frac{\partial C}{\partial x} \right)}_3 = \underbrace{S_0^d}_4 + \underbrace{S_t^d}_5 \quad (2-5)$$

Los términos individuales en la ecuación de advección-dispersión modificada presentada en 2-5 se refieren a: (1) efectos locales, (2) transporte por advección, (3) dispersión longitudinal y difusión turbulenta, (4) fuentes de metales pesados disueltos por flujo lateral de entrada y salida y (5) que define la velocidad de transformación de la fase disuelta a suspendida y viceversa. Es importante identificar claramente los fenómenos de dispersión que permiten caracterizar adecuadamente la relación del comportamiento hidrodinámico de la corriente con la simulación de solutos y para ello se deben tener en cuenta las mejores estrategias de estimación de este parámetro que han sido propuestas por diferentes autores (Shen et al., 2010; Tealdi et al., 2010; Perucca et al., 2009; Kashefipour and Falconer, 2002).

Ahora bien, siguiendo la idea de Nassehi and Bikangaga (1993) de establecer una ecuación de decaimiento de primer orden con un coeficiente de decaimiento constante, Roshanfekr et al. (2008) en su investigación observa la necesidad de establecer ecuaciones con coeficientes variables, teniendo en cuenta que existe una alta posibilidad de resuspensión del material particulado y procesos de dilución, estableciendo una relación dada en su ecuación 2-6, donde:

$$S_t^d = -kCA \quad k = f(\text{Temperatura}, \text{pH}, \text{salinidad}, \dots) \quad K_s = K_{20^\circ\text{C}} \theta^{T-20} \quad (2-6)$$

$k$  es un coeficiente de reacción que cambia de acuerdo con la capacidad de formar elementos solubles o no solubles de cada metal, este es afectado especialmente por la temperatura, el pH, el oxígeno disuelto, las sales disueltas, entre otras. En este trabajo se propone llevar la propuesta de Kashefipour and Roshanfekr (2012) a partir de una integración de esta metodología con un esquema de modelación basado en la ecuación ADZ-QUASAR (ver 2-4), integrando como variables de apoyo la temperatura, los sólidos suspendidos totales, el pH y el oxígeno disuelto, teniendo en cuenta que cada uno de ellos es importante en la solubilidad de los metales pesados.

## 2.3. Estrategia de implementación para el modelo de calidad de agua para metales pesados

La estructura topológica y morfométrica de la red de drenaje de una cuenca tiene alta influencia en la respuesta hidrológica del sistema y, en general, determina los mecanismos a través de los cuales se transporta agua, sedimentos y contaminantes hacia la salida de la cuenca. Del mismo modo, los mecanismos a través de los cuales se transportan y asimilan solutos (conservativos y no conservativos) en la red de drenaje, están influenciados por la variabilidad espacial y temporal de la oferta hídrica (caudal), la estructura morfológica de la red de drenaje y las variables que susciten interés ambiental. Dichos factores definen la denominada capacidad de asimilación, presentada en diversos instrumentos de evaluación ambiental, donde subyace la estructura conceptual del modelo de transporte de solutos ADZ (Beer and Young, 1983; Lees et al., 2000), modelo que se ha empleado como base para el planteamiento de modelos acoplados de tránsito de caudales y solutos (Camacho, 2000; Giraldo et al., 2005) entre otros análisis, especialmente de calidad del agua en diferentes segmentos de corriente del país.

Teniendo en cuenta las anteriores premisas, la simulación de la calidad del agua que se realizará en este trabajo, presenta la estructura conceptual ADZ-QUASAR y se pretende encontrar los órdenes de magnitudes que permiten relacionar las diferentes variables fisicoquímicas que se presentan como influyentes en el comportamiento de los metales a lo largo de la corriente y los órdenes de reacción de las especies de metales pesados que se tendrán en cuenta en el presente trabajo de investigación. Se consideran además los avances en el entorno nacional desarrollados. Los trabajos de Santos (2010) y Hernández (2014) son importantes debido a la profundidad abordada en el tema de modelación y a que, en parte, buscan resolver una estrategia de modelación para diferentes variables, como el cromo en el caso de Santos (2010). Adicionalmente se tienen trabajos en otros avances en modelos de metales pesados como los de Cespedes and Camacho (2002) y el de Bitar and Camacho (2005), además de los estudios de aplicabilidad del modelo ADZ-QUASAR en ríos de montaña de Torres (2001).

A continuación se mencionan las características predominantes de los metales seleccionados para la implementación de la metodología en el actual trabajo de investigación; cabe aclarar que los metales fueron escogidos a partir de la búsqueda de información secundaria que permitiera evidenciar posible presencia de estos en el área de estudio, para lo cual se utilizó el informe de *Diagnóstico sobre el uso actual, en términos de calidad del recurso hídrico en las corrientes superficiales de la región, como fase inicial para la formulación del Plan de Ordenamiento* realizado por la Corporación Académica Ambiental de la Universidad de Antioquia para la Corporación Autónoma Regional de las Cuencas de los Ríos Negro y Nare - CORNARE (CORNARE et al., 2011a).

### 2.3.1. Cromo

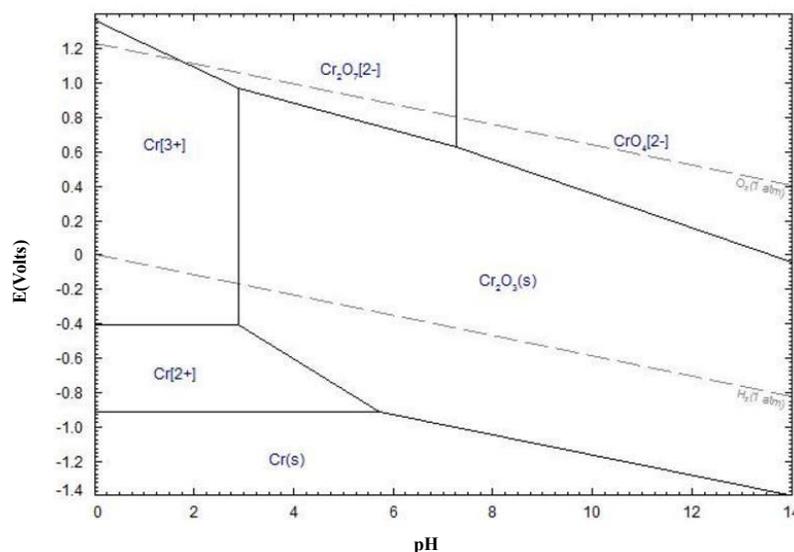
El cromo (Cr) es un elemento que se encuentra de forma natural en rocas, plantas y suelos, en el que se encuentra en combinación con otros elementos para formar diversos compuestos. En la industria, el cromo y sus compuestos tienen una gran variedad de aplicaciones que abarcan entre otras: procesos de curtido, pigmentos textiles, aleaciones, catalizadores, agentes anticorrosivos, baterías, fungicidas, recubrimientos metálicos, electrogalvanizados, etc. Las aguas residuales procedentes de estos procesos están contaminadas con este metal, con el gran componente de riesgo medioambiental y para la salud humana que conlleva. En Colombia, la Resolución 631 de 2015 (MADS, 2015) establece diferentes límites para los valores máximos permisibles de vertimientos con contenido de cromo según la actividad económica característica del usuario del recurso; siendo el rango de restricción valores que oscilan entre 0.1 y 1.5 mg/L.

El cromo posee dos estados de oxidación que pueden encontrarse en los sistemas acuosos, conocidos como cromo trivalente Cr(III) y cromo hexavalente Cr(VI). En algunos países este se encuentra legislado en diferentes medidas para cada estado de oxidación, sin embargo la normatividad colombiana de regulación de vertimientos sólo contempla el cromo total como parámetro (MADS, 2015). Esta caracterización se realiza por las diferencias en el comportamiento químico, toxicológico y epidemiológico de las dos especies. El Cr(VI) es un poderoso irritante epitelial y carcinogénico. En plantas, animales acuáticos y bacterias es tóxico (U.S. Environmental Protection Agency, 1996). Al contrario, el Cr(III) en bajas concentraciones es generalmente benigno y conocido como un micronutriente en forma orgánica (Anderson et al., 1978).

La principal reacción de cromo en agua es la formación de hidróxidos de cromo que varían su solubilidad. El grado de hidroxilación depende del pH. El cromo tiende a precipitarse en soluciones acuosas neutras y básicas, mientras en condiciones ácidas es más susceptible a la solubilización (Kimbrough et al., 1999). El Cr(VI), por su parte, tiende a ser más soluble en todos los niveles de pH, aunque su solubilidad se reduce con la presencia de oxígeno disuelto en el agua (Pawlisz et al., 1997).

La Figura 2-2 presenta un diagrama de *Pourbaix* elaborado a partir de Bale et al. (2009) en el cual se pueden observar las principales subespecies de cromo que pueden encontrarse a lo largo de una corriente. Se puede observar la dependencia del pH para formar diferentes compuestos. El Cr(III) se encuentra naturalmente en muchos vegetales, frutas, carnes, levaduras y granos. Varias maneras de preparación de la comida y almacenaje pueden alterar el contenido de cromo en la comida. Cuando la comida es almacenada en tanques de acero o latas las concentraciones de cromo pueden aumentar. El Cr(III) es un nutriente esencial para los humanos y la falta de este puede causar problemas del corazón, trastornos metabólicos y diabetes. Pero la toma de mucho Cromo III puede causar efectos sobre la salud también, por ejemplo erupciones cutáneas (Anderson et al., 1978). De acuerdo con Kimbrough et al. (1999) el Cr(VI) es conocido porque causa varios efectos sobre la salud, entre ellos se encuentran:

- Erupciones cutáneas
- Malestar de estómago y úlceras



**Figura 2-2:** Diagrama simplificado de *Pourbaix* para las especies de cromo más comunes presentes en el medio acuoso - Elaborado a partir de Bale et al. (2009)

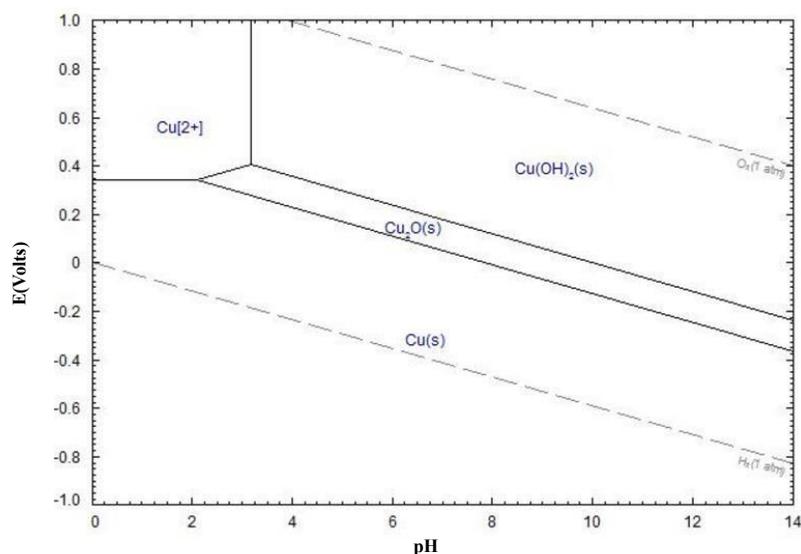
- Problemas respiratorios
- Debilitamiento del sistema inmune
- Daño en los riñones e hígado
- Alteración del material genético
- Cáncer de pulmón

La ingesta de una sal de cromo produce un cuadro gastrointestinal en forma de vómitos, dolores abdominales, diarreas, y hemorragias intestinales. Para el hombre, la dosis letal al 50% -DL50- de un cromato soluble es de unos 50 mg/Kg. A partir de 1-2 mg de cromo hexavalente/Kg se puede ocasionar una insuficiencia renal aguda (Romero, 2009).

### 2.3.2. Cobre

El cobre (Cu) es uno de los metales de transición, su utilidad se debe a la combinación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, así como a sus propiedades eléctricas y su abundancia. La mayor parte del cobre del mundo se obtiene de los sulfuros minerales como la calcocita, covelita, calcopirita, bornita y enargita. Los minerales oxidados son la cuprita, tenorita, malaquita, azurita, crisocola y brocantita.

El cobre se usa para fabricar muchos productos diferentes, como por ejemplo, alambres, cañerías, láminas de metal e incluso algunas monedas. El cobre también se combina con otros metales para fabricar cañerías y grifos de latón y bronce. Los compuestos de cobre son usados comúnmente en la



**Figura 2-3:** Diagrama simplificado de *Pourbaix* para las especies de cobre más comunes presentes en el medio acuoso - Elaborado a partir de Bale et al. (2009)

agricultura para tratar enfermedades de las plantas, como el moho, para tratar agua, y como preservativos para alimentos, cueros y telas. El cobre es liberado por la industria minera, actividades agrícolas y de manufactura y por la liberación de aguas residuales a ríos y lagos. El cobre también es liberado desde fuentes naturales como por ejemplo volcanes, tormentas de polvo, vegetación en descomposición e incendios forestales (Stern et al., 2007).

El cobre precipita en agua salada, lo que explica su escaso contenido en comparación con el agua dulce. La lluvia ácida aumenta la solubilidad de los minerales de cobre. El mayor contenido de cobre en el agua potable con pH bajo se debe, en la mayoría de los casos, a la corrosión de las cañerías. Esto puede modificar el color del agua y producir precipitados verdosos. El cobre queda fuertemente atrapado por intercambios inorgánicos y cuando aumenta el pH, se forman compuestos (Santo et al., 2008).

La Figura 2-3 representa un diagrama de *Pourbaix* elaborado a partir de Bale et al. (2009) en el cual se pueden observar las principales subespecies de cobre que pueden encontrarse a lo largo de una corriente. Se puede observar la dependencia del pH para formar diferentes compuestos.

El cobre es una sustancia muy común que ocurre naturalmente y se extiende a través del ambiente a través de fenómenos naturales. Puede ser encontrado en muchas clases de comidas, en el agua potable y en el aire. La absorción del cobre es necesaria, porque es un elemento traza esencial para la salud de los humanos y, aunque es posible sobrellevar concentraciones proporcionalmente altas, el exceso puede causar problemas de salud. La legislación colombiana de vertimientos reglamenta para todas las actividades en donde es mencionado el cobre como parámetro de restricción, una concentración máxima aceptada de 1 mg/L (MADS, 2015).

Exposiciones de largo periodo al cobre pueden irritar la nariz, la boca y los ojos y causar dolor de cabeza, de estómago, mareos, vómitos y diarreas. Una ingesta grande de cobre puede causar daño al hígado y los riñones. Aún no se ha comprobado que el cobre sea cancerígeno; además, interviene como uno de los posibles causantes de la enfermedad de Wilson y en diferentes trastornos metabólicos (Kim et al., 2013; Uriu-Adams and Keen, 2012).

### 2.3.3. Níquel

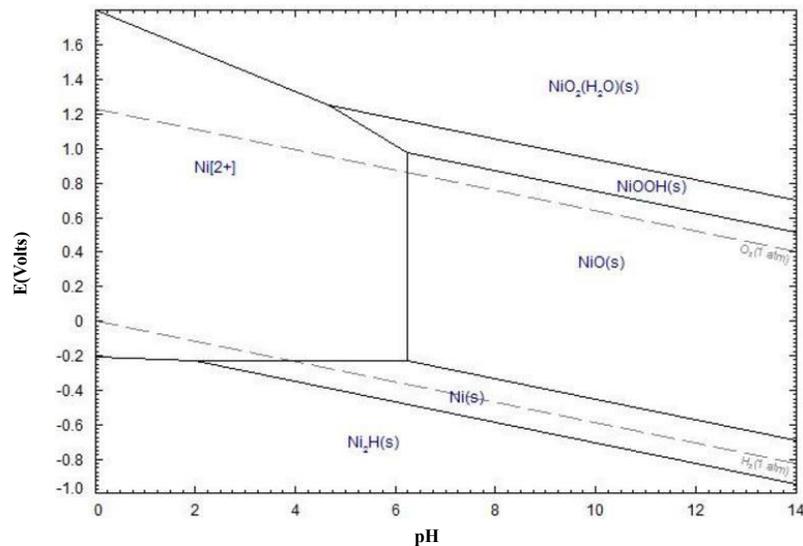
El níquel (Ni) es un elemento bastante abundante, constituye cerca de 0.008 % de la corteza terrestre y 0.01 % de las rocas ígneas. En algunos tipos de meteoritos hay cantidades apreciables de níquel, y se piensa que existen grandes cantidades en el núcleo terrestre. La mayor parte del níquel comercial se emplea en el acero inoxidable y otras aleaciones resistentes a la corrosión. También es importante en monedas como sustituto de la plata. Es un metal duro, blanco-plateado, que tiene propiedades que lo hacen muy deseable para combinarse con otros metales y formar aleaciones. Algunos de los metales con los cuales se combina el níquel son el hierro, cobre, cromo y cinc. Estas aleaciones se usan para fabricar monedas y joyas y en la industria para fabricar artículos tales como válvulas e intercambiadores de calor. La mayor parte del níquel se usa para fabricar acero inoxidable (Das et al., 2008).

El níquel también se combina con muchos otros elementos tales como el cloro, azufre y oxígeno para formar compuestos de níquel. Muchos de estos compuestos son solubles en agua y tienen un color verde característico y se usan para niquelado, colorear cerámicas, fabricar baterías y como catalizadores (Schaumlöffel, 2012). La legislación colombiana de vertimientos reglamenta para todas las actividades en donde es mencionado el níquel como parámetro de restricción, una concentración máxima aceptada entre 0.1 y 0.5 mg/L (MADS, 2015).

En los sistemas acuáticos, el níquel habitualmente se encuentra en su forma  $Ni^{2+}$ . La forma en que se encuentra dentro del agua depende, entre otros factores, del pH. Los compuestos de níquel en los cuerpos de agua superficiales o subterráneos se registran, por regla general, como "níquel total" y los resultados se presentan de la misma manera. La Figura 2-4 representa un diagrama de *Pourbaix* elaborado a partir de Bale et al. (2009) en el cual se pueden observar las principales subespecies de níquel que pueden encontrarse a lo largo de una corriente (Zambelli and Ciurli, 2013).

El níquel es un elemento que se encuentra en el ambiente sólo en bajos niveles (trazas). Los humanos lo usan para muchas aplicaciones diferentes. Los alimentos naturalmente contienen pequeñas cantidades; sin embargo, el chocolate y las grasas son conocidos por contener altas cantidades. Es conocido que las plantas acumulan níquel por su alto potencial fitotoxicológico (Fay et al., 2005); además tiene un alto potencial de toxicidad para macroinvertebrados y ciertas especies de peces (Eisler, 1998). La toma de altas cantidades de níquel puede tener consecuencias como las que se enuncian a continuación (Zambelli and Ciurli, 2013; Kasprzak et al., 2003):

- Elevadas probabilidades de desarrollar cáncer de pulmón, nariz, laringe y próstata.



**Figura 2-4:** Diagrama simplificado de *Pourbaix* para las especies de níquel más comunes presentes en el medio acuoso - Elaborado a partir de Bale et al. (2009)

- Enfermedades y mareos después de la exposición al gas de níquel.
- Embolia de pulmón.
- Fallos respiratorios.
- Defectos de nacimiento.
- Asma y bronquitis crónica.
- Desordenes del corazón.

## 2.4. Métodos de simulación para los diferentes constituyentes

Debido a que el comportamiento de los metales depende necesariamente del comportamiento de otros fenómenos que se dan a lo largo de la corriente, es importante establecer cuáles mecanismos de simulación permiten predecir los valores de estos diferentes parámetros a lo largo de una corriente. A continuación se mencionan las estrategias de modelación de las variables que se presentan en el estudio como parámetros influyentes en el comportamiento de los metales pesados.

### 2.4.1. Temperatura

Muchos coeficientes, módulos, tasas de reacción (decaimiento, absorción, sedimentación...), entre otras, dependen de los valores de la temperatura; es por ello que este parámetro es especialmente

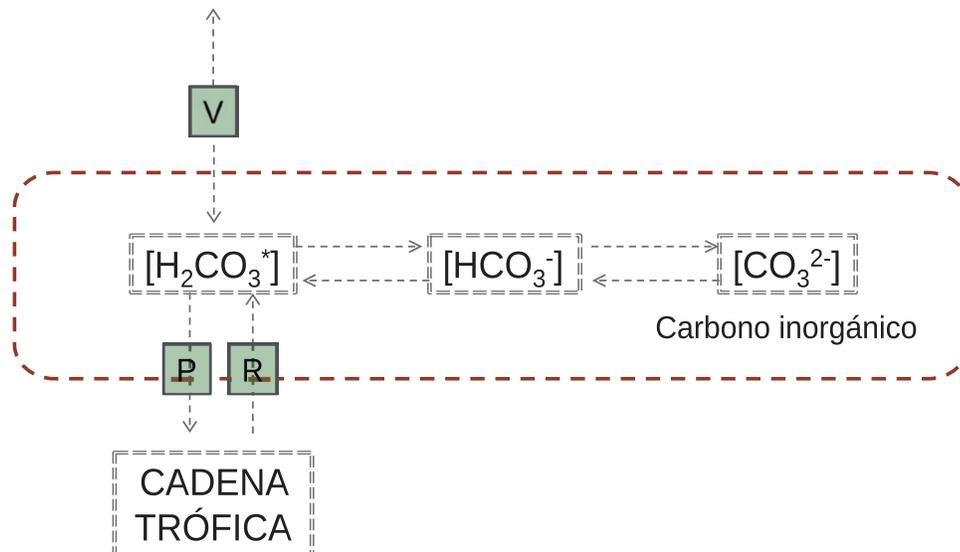
importante en la modelación de metales pesados. Hernández (2014) propone una estrategia para la modelación que se describe en la ecuación 2-7:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{t_m - \tau} [e^{-K_{temp}\tau} T_u(t_m - \tau) - T(t)] - K_{temp} T(t) \quad K_{temp} = \frac{QH_n}{\rho C_p H} \left( \frac{T_w - T_a}{T_m} \right) \quad (2-7)$$

donde  $T$  es la temperatura,  $\rho$  es la densidad,  $C_p$  es la capacidad calorífica,  $H$  es la profundidad y  $QH_n$  es la tasa de entrada de calor (Palmer, 2001). De acuerdo con esto se puede calcular una tasa de entrada de calor, que puede ajustarse con el gradiente de temperatura entre el agua y el ambiente.

### 2.4.2. pH

El pH es una de las variables más difíciles a modelar en un río, debido a que depende de un equilibrio químico muy sensible a las sustancias que pueden ingresar al sistema por muchas vías. Para dar una respuesta lo más intuitiva y cercana posible a la solución, que pueda ser cuantificable, Chapra (1997) propone, como se muestra en la Figura 2-5, un modelo de reacción química en el equilibrio carbonato para hallar la concentración de metales. Se establece entonces una modelación que depende de la presencia de la alcalinidad y el carbono inorgánico en todo momento que se presenta en la serie de ecuaciones que se ejemplifican a continuación en la ecuación 2-8 y siguientes.



**Figura 2-5:** Modelo conceptual del comportamiento del pH , adaptado de Chapra (1997)

$$\frac{dc_t}{dt} = V_v A_s ([H_2CO_3^*]_s - [H_2CO_3] + r_{cx}(R_P)) \quad (2-8)$$

$$C_t = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (2-9)$$

$$Alk = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + [H^+] \quad (2-10)$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \quad (2-11)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (2-12)$$

$$K_w = [OH^-][H^+] \quad (2-13)$$

$$pH = -\text{Log}_{10}[H^+] \quad (2-14)$$

Donde  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_w$  son las constantes de acidez (siendo  $K_w$  la constante de equilibrio del agua);  $Alk$  es la alcalinidad [ $\text{eq}/L^{-1}$ ],  $H_2CO_3^*$  es la suma del dióxido de carbono disuelto, el ácido carbónico, el ion bicarbonato ( $HCO_3^-$ ), el ion carbonato ( $CO_3^{2-}$ ), el ion hidronio ( $H^+$ ), el ion hidroxilo ( $OH^-$ ) y el carbono orgánico total [ $\text{mol}/L$ ]. Cabe anotar que las unidades de concentración de alcalinidad están presentadas en  $\text{eq}/L$  para los cálculos, sin embargo esta suele expresarse en  $\text{mg } CaCO_3/L$ . Las dos unidades se relacionan de la siguiente forma:

$$Alk \left( \text{mg} \frac{CaCO_3}{L} \right) = 50,043x Alk[\text{eq}/L] \quad (2-15)$$

Las constantes  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_w$  dependen explícitamente de la temperatura del medio. Chapra et al. (2012) expone en su trabajo una solución que diversos autores han presentado. Cabe anotar que el sufijo  $p^1$ , que se muestra en las ecuaciones 2-16 y siguientes, representa la función negativa inversa del logaritmo en base 10.

$$pK_w = \frac{4787,3}{T_a} + 7,1321 \text{Log}_{10}(T_a) + 0,010365T_a - 22,80 \quad (2-16)$$

$$\text{Log}K_1 = 356,3094 - 0,06091964T_a + \frac{21834,37}{T_a} + 126,8339 \text{Log}_{10}T_a - \frac{1684915}{T_a^2} \quad (2-17)$$

$$\text{Log}K_2 = -1078871 - 0,03252849T_a + \frac{5151,79}{T_a} + 38,925611 \text{Log}_{10}T_a - \frac{563719,9}{T_a^2} \quad (2-18)$$

Ahora bien, el modelo de pH viene dado por el equilibrio entre el carbono inorgánico y la alcalinidad, donde las ganancias de carbono pueden darse por la oxidación del carbono orgánico. Por reaireación, se puede perder o ganar carbono inorgánico dependiendo de la saturación del  $CO_2$  en el agua.

El modelo matemático que incluye tanto las pérdidas como ganancias para el carbono inorgánico total que se propone en la ecuación 2-19 se basa en la propuesta presentada por Santos (2010) a partir de la adaptación del modelo de pH desarrollado por Chapra (1997).

---

<sup>1</sup> $p(A) = -\text{Log}_{10}(A)$

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{1}{t_m - \tau} [CT_u(t_m - \tau) - CT(t)] + r_{cco} * DBO + K_{ac}(t) * \{[H_2CO_3^*]_s - \alpha_0 * CT(t)\} \quad (2-19)$$

En la ecuación 2-19  $r_{cco}$  es la relación estequiométrica entre el oxígeno y el carbono;  $K_{ac}$  es el coeficiente de reaireación de  $CO_2$  y  $\alpha_o$  es la fracción de dióxido de carbono en el carbono total. La concentración inicial del carbono inorgánico total se calcula a partir de las condiciones iniciales de alcalinidad que están dadas por la ecuación 2-20.

$$CT_u = \frac{Alk + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}}{\alpha_1 + 2 * \alpha_2} \quad (2-20)$$

Los valores de  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  representan las fracciones de carbono inorgánico total en forma de dióxido de carbono, bicarbonato y carbonato, respectivamente. El sistema puede ser resuelto numéricamente a partir de la solución propuesta por Stumm and Morgan (1996), como se muestra en la ecuación 2-21 y siguientes.

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (2-21)$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (2-22)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (2-23)$$

El valor de  $r_{cco}$  que corresponde a la ganancia de carbono inorgánico por oxidación de la materia orgánica puede calcularse a partir de la ecuación 2-24.

$$r_{cco} = \frac{1}{r_{oc}} \frac{gC}{gO_2} \frac{molesC}{12gC} x \frac{m^3}{1000L} \quad r_{oc} = 2,67 \frac{gO_2}{gC} \quad (2-24)$$

La concentración de saturación de  $H_2CO_3^*$  se calcula con la ley de Henry, teniendo en cuenta que  $K_H$  es la constante de Henry para el dióxido de carbono y depende de la temperatura como se muestra en la ecuación 2-25. La presión parcial para el dióxido de carbono se calcula en atmósferas y depende de la concentración atmosférica de  $CO_2$  que se calcula para abril del año 2016 en 407.26 ppm (0.00040726 atm)<sup>2</sup>.

$$[H_2CO_3^*]_s = K_H P_{CO_2} \quad pK_H = -\frac{2385,73}{T_a} - 0,0152642T_a + 14,0184 \quad (2-25)$$

Por su parte, el modelo general del modelo de alcalinidad incluye las pérdidas dadas por la nitrificación y la hidrólisis del fósforo orgánico y las ganancias por la desnitrificación donde la  $K_{Alk}$  representa la variable de cambio de la alcalinidad y está dada por la suma de las constantes representativas de nitrificación y la hidrólisis del fósforo, además de la resta de la constante de

<sup>2</sup><http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>

desnitrificación. Para ilustrar más esta información puede consultarse la metodología propuesta por Chapra et al. (2008) para definir estas reacciones.

$$\frac{dAlk(t)}{dt} = \frac{1}{t_m - \tau} [e^{-K_{Alk}\tau} Alk_u(t_m - \tau) - Alk(t)] + Entradas - Salidas \quad (2-26)$$

Resolviendo las sucesivas ecuaciones presentadas en este numeral, el modelo final para la determinación de pH está dado por una función de cuarto orden descrita por la ecuación 2-27, la cual presenta cuatro soluciones posibles y que son resueltas a partir de métodos de búsqueda de raíces. En esta metodología se realizó la determinación de raíces a partir del método de bisección (Chapra and Canale, 2006).

$$0 = [H^+]^4 + [K_1 + Alk][H^+]^3 + [K_1K_2 - K_w - K_1CT][H^+]^2 + [AlkK_1K_2 - K_1K_w - 2K_1K_2CT][H^+] - K_1K_2K_w \quad (2-27)$$

### 2.4.3. Sólidos suspendidos totales

La concentración de sólidos suspendidos totales es directamente proporcional a la capacidad de adsorción de las partículas suspendidas de metales pesados, favoreciendo la precipitación de estas (Chapra, 1997). A continuación, se presenta la ecuación 2-28 que muestra una ampliación de la ecuación ADZ-QUASAR para la simulación del comportamiento de sólidos suspendidos a lo largo de un río.

$$\frac{dSST(t)}{dt} = \frac{1}{t_m - \tau} [e^{-K_{sst}\tau} SST_u(t_m - \tau) - SST(t)] - K_{sst}SST(t) \quad K_{sst} = \frac{V_s}{H} \quad (2-28)$$

donde  $SST$  [ $mg/L$ ] representa la concentración de sólidos suspendidos totales,  $K_{sst}$  representa la tasa de sedimentación,  $V_s$  [ $m/s$ ] la velocidad de sedimentación, la cual depende de la velocidad de la corriente, la viscosidad del fluido, el diámetro y la densidad de la partícula en suspensión. Puede hallarse a través de ejercicios de sedimentabilidad en campo o a través de ecuaciones empíricas que permitan acercarse al comportamiento de los sólidos suspendidos.

Van Rijn (1993) propuso el sistema de ecuaciones descrito en la ecuación 2-29 de acuerdo con el diámetro característico del sedimento, donde  $G$  corresponde a la gravedad específica del sedimento y  $\nu$  a la viscosidad cinemática.

$$V_s = \frac{(G-1)gd}{18\nu} \quad \text{para } 0,001 < d < 0,1 \text{ mm}$$

$$V_s = \frac{10\nu}{d} = \left[ \left( 1 + \frac{0,01(G-1)sd^3}{\nu^2} \right)^{0,5} - 1 \right] \quad \text{para } 0,1 < d < 1 \text{ mm} \quad (2-29)$$

$$V_s = 1,1[(G-1)gd]^{0,5} \quad \text{para } d > 1 \text{ mm}$$

### 2.4.4. Oxígeno disuelto

El proceso de reaireación es el intercambio de oxígeno entre la atmósfera y el cuerpo de agua, que es empleada cuando los niveles de OD se encuentran por debajo del nivel de saturación. Se puede presentar sobresaturación por procesos de fotosíntesis, conllevando al intercambio de OD en sentido

contrario (Bowie et al., 1985).

En el estudio de la calidad del agua, entre los componentes no conservativos o que varían o se transforman a su paso por un volumen de control, uno de los que representa mayor interés para su modelación, dada la importancia que este representa en cualquier hidrosistema, es el Oxígeno Disuelto cuya presencia o ausencia fue modelada por primera vez por Streeter y Phelps en 1925. La concentración del oxígeno en un río está en función del tiempo y del espacio, y a su vez depende de una serie de parámetros y componentes presentes en la fuente que es analizada.

El oxígeno es importante, debido a que depende de la formación de muchos compuestos con metales pesados. Su presencia favorece la sedimentación adecuada de los metales pesados. En la ecuación 2-30 se presenta el modelo completo para la determinación del oxígeno disuelto en cualquier paso de tiempo y, de acuerdo con las relaciones que se exponen en Rojas (2011), se presenta la ecuación 2-31 en la cual se calcula la tasa de desoxigenación ( $K_{OD}$ ).

$$\frac{dOD(t)}{dt} = \frac{1}{t_m - \tau} [e^{-K_{OD}\tau} OD_u(t_m - \tau) - OD(t)] + O_s K_a(t_m - \tau) \quad (2-30)$$

$$K_{OD} = -K_a \frac{O_u}{O_s} - 4,57 K_n \frac{NTK}{O_s} - K_r \frac{DBO_u}{O_s} \quad (2-31)$$

donde  $OD_u$  [ $mgO_2/L$ ] es el oxígeno aguas arriba y  $OD$  (t) es el oxígeno disuelto esperado aguas abajo.  $O_s$  [ $mgO_2/L$ ] es el oxígeno disuelto de saturación y este, para propósitos de modelación de la calidad del agua, depende esencialmente de la temperatura y la presión atmosférica (ver ecuaciones 2-32 y 2-33, con  $z$  igual a la altura sobre el nivel del mar en kilómetros),  $K_a$  es la tasa de reaireación, la cual se profundiza más adelante,  $K_n$  es la tasa de decaimiento del nitrógeno y  $K_r$  es la tasa de decaimiento de la materia orgánica corregida a partir de la ecuación que se presentará más adelante identificada como 2-37.

$$\ln(O_{sf}) = -139,34411 + \frac{1,575701x10^5}{T_a} - \frac{6,642308x10^7}{T_a^2} + \frac{1,2438x10^{10}}{T_a^3} - \frac{8,621949x10^{11}}{T_a^4} \quad (2-32)$$

$$O_s = O_{sf}(1 - 0,1148z) \quad (2-33)$$

Para determinar la constante de reaireación del sistema se proponen las siguientes ecuaciones empíricas que dependen del tipo de corriente:

$$K_a = 0,1772 \frac{\Delta H}{t_m} \quad (a)$$

$$K_a = 3,93 \frac{U^{0,5}}{H^{1,5}} \quad (b)$$

$$K_a = 5,32 \frac{U^{0,67}}{H^{1,85}} \quad (c)$$

$$K_a = 5,026 \frac{U}{H^{1,67}} \quad (d)$$

$\Delta H$  es el cambio en la elevación entre las estaciones aguas arriba y aguas abajo del tramo en estudio (m),  $U$  es la velocidad media (m/s) y  $H$  es la profundidad del flujo (m). La ecuación 2-34a

es aplicable principalmente en ríos de montaña (Tsvoglou and Neal, 1976). La selección de las ecuaciones obedece a los siguientes criterios:

- Si  $H < 0.61$  m, usar la ecuación 2-34c (Owens et al., 1964).
- Si  $H > 0.61$  m y  $H > 3,45U^{2,5}$ , utilizar la ecuación 2-34b (O'Connor and Dobbins, 1958).
- De otro modo, utilizar la ecuación 2-34d (Churchill et al., 1962).

### **Demanda Bioquímica de Oxígeno**

La dificultad surgida en la determinación de la estequiometría de las diferentes reacciones, resultado de la descomposición de la materia orgánica, condujo a investigadores a establecer aproximaciones empíricas, con el objeto de estimar el consumo de oxígeno que se lleva a cabo en este proceso. Esta aproximación denominada Demanda Bioquímica de Oxígeno (*DBO*), determina la cantidad de oxígeno consumido por los microorganismos en la descomposición de la materia orgánica (Rojas, 2011).

La *DBO* es de suma importancia en la variabilidad del oxígeno disuelto. A continuación se presenta el procedimiento de cálculo para la *DBO* que corresponde a la *DBO* última carbonácea (*CDBO<sub>u</sub>*); sin embargo, dado que la mayoría de laboratorios solo reportan la *DBO<sub>5</sub>* carbonácea (nitrificación inhibida), la *CDBO<sub>u</sub>* se puede estimar como se muestra en la ecuación 2-35, en la cual  $k_1$  la tasa de descomposición de la *CBOD* en botella ( $d^{-1}$ ). Brown and Barnwell (1987) recomiendan usar una tasa de  $0.23 d^{-1}$  para los casos en que no se cuente con información del sistema.

$$CDBO_u = \frac{CDBO_5}{1 - e^{5k_1}} \quad (2-35)$$

De acuerdo con lo anterior, la *DBO* se modela tal como se propone en la ecuación 2-36.

$$\frac{dDBO(t)}{dt} = \frac{1}{t_m - \tau} [e^{-K_r \tau} DBO_u(t_m - \tau) - DBO(t)] \quad (2-36)$$

Donde,  $K_r$  es la tasa de reacción de la materia orgánica en la corriente y depende de la concentración de oxígeno disuelto y un factor de inhibición de la demanda de oxígeno denominado  $K_{ox}$ , como lo ilustra la ecuación 2-37 (Pelletier et al., 2006).

$$K_r [T^{-1}] = (1 - e^{-K_{ox} O_u}) K_d \quad (2-37)$$

### **Nitrógeno total Kjeldahl**

De acuerdo al ciclo natural del nitrógeno en corrientes naturales, el ión amoníaco ( $NH_4^+$ ) puede descomponerse en nitritos ( $NO_2^-$ ) y nitratos ( $NO_3^-$ ), mediante el proceso de nitrificación. Este proceso ocurre en dos etapas: la primera (Nitrosación), el amoníaco se oxida bajo condiciones aeróbicas a nitrito debido a las bacterias Nitrosomonas. En la segunda (Nitratación), el nitrito se

convierte a nitrato productor de la acción de las bacterias Nitrobacter (Chapra, 1997).

De igual forma que la *DBO*, la descomposición del nitrógeno afecta la concentración de oxígeno disuelto. Adicionalmente, también afecta de manera importante el equilibrio de la alcalinidad en el sistema. Para el presente trabajo se propone desarrollar un modelo de nitrificación a partir del decaimiento de la concentración de nitrógeno como *NTK* como se muestra en la ecuación 2-38.

La aproximación es simplificada y está basada en una tasa de oxidación total de nitrógeno orgánico y amoniacal (simultánea), denominada Nitrógeno Total Kjeldahl (*NTK*). Este método utiliza la *DBO* nitrogenácea (*NDBO*), con un valor de oxidación de 4.57 *gO/gN*. Entre los factores que afectan la nitrificación, se pueden enumerar el *pH*, la temperatura, el nivel de *OD*, el tratamiento previo, las concentraciones de Nitrobacter y Nitrosomonas, los parámetros hidráulicos de la corriente y la concentración de sólidos suspendidos totales (*SST*) (Bowie et al., 1985).

$$\frac{dNTK(t)}{dt} = \frac{1}{t_m - \tau} [e^{-K_n \tau} NTK_u(t_m - \tau) - NTK(t)] - K_n NTK(t) \quad (2-38)$$

Donde la constante de decaimiento del nitrógeno total ( $K_n$ ) está calculada a partir del método de Courchaine expuesto por Rojas (2011) y cuyo mejor ajuste se presenta en la ecuación 2-39.

$$K_n [d^{-1}] = 0,4381 \frac{u}{H} + 0,5394 \quad (2-39)$$

# 3 Metodología propuesta

La Figura 3-1 presenta el esquema de trabajo con los pasos para alcanzar los objetivos, los productos alcanzados en cada uno y las limitaciones generales en la aplicación de la metodología. El orden secuencial de la metodología comienza con mencionar la información requerida para el desarrollo del presente trabajo de investigación, luego se prosigue con la descripción de la zona de estudio y las fuentes de obtención de la información y posteriormente se hace la descripción de los métodos para llegar a los resultados de la modelación a partir de las fuentes de información.

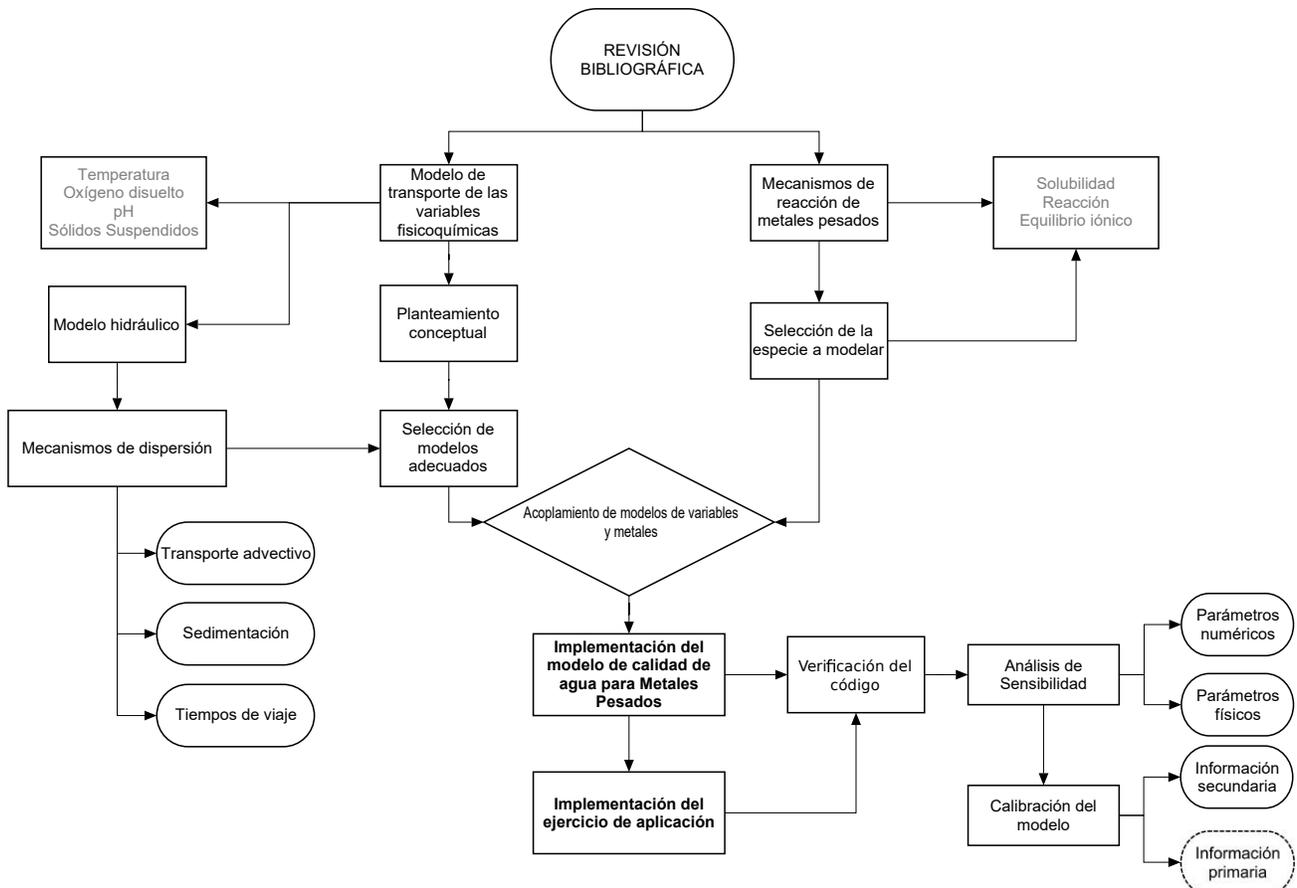


Figura 3-1: Modelo conceptual de la metodología aplicada en el trabajo de investigación

## 3.1. Información requerida

Este numeral describe la información base utilizada para el desarrollo adecuado del estudio. Esta información se ha recopilado como parte del presente proyecto y está conformada por diversas fuentes que incluyen bases de datos provenientes de instituciones públicas a nivel nacional como IDEAM, CORNARE e IGAC. Adicionalmente, se ha recurrido a bases de datos como la misión topográfica *Shuttle Radar* de la Agencia Nacional de Inteligencia-Geoespacial -NGA- y la Administración Nacional de la Aeronáutica y del Espacio -NASA, para el aprovisionamiento de la información topográfica de la zona.

### 3.1.1. Descripción de la zona de estudio

La zona de estudio se encuentra ubicada dentro de la cuenca del río Negro, la cual tiene un área de  $924.83 \text{ Km}^2$ , está conformada por los municipios de Guarne, San Vicente de Ferrer, Rionegro, El Carmen de Viboral, La Ceja, Marinilla, El Peñol y Envigado. El 97 % del área total de la cuenca pertenece a la jurisdicción de CORNARE y el 3 % restante a la jurisdicción de CORANTIOQUIA. El Río Negro nace al sur de la región, en el costado oriental de la cordillera las Palmas, en el Cerro Pantanillo (municipio del Retiro) a 3000 m.s.n.m. Al llegar al municipio del Peñol pasa a llamarse Río Nare, recibe en su recorrido las quebradas Pantanillo, La Pereira, La Mosca, La Marinilla, La Cimarrona y La Compañía (CORNARE et al., 2011b).

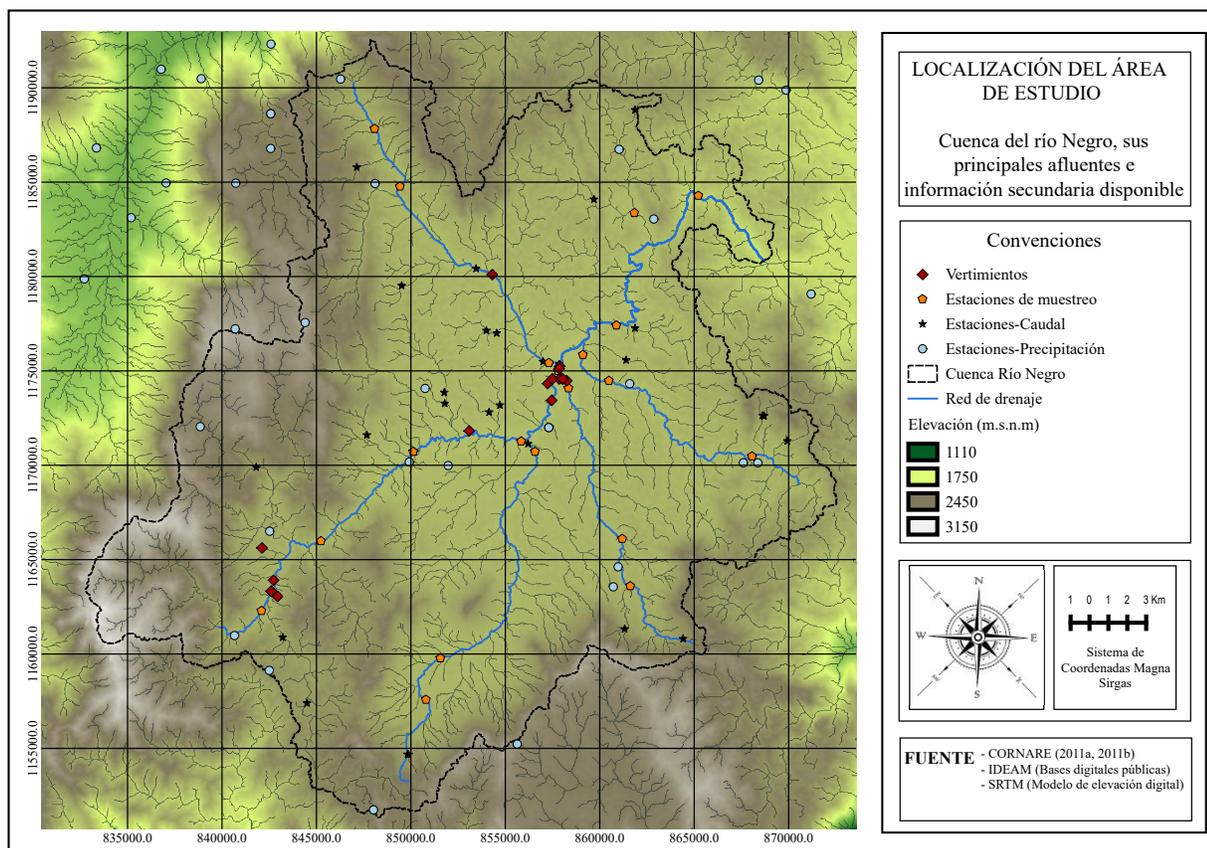
Las condiciones morfológicas e hidroclimáticas de la cuenca del río la convierten en una zona productora de agua, al contar con una precipitación media anual de 2200 mm y una temperatura promedio de  $18^\circ\text{C}$ . La cuenca abastece la zona del Valle de San Nicolás, los embalses de La Fé y Piedras Blancas, abastece el 30 % de los acueductos de Medellín y el Área Metropolitana y también abastece el sistema de Embalses Peñol-Guatapé el cual genera la tercera parte de la energía del país. En la actualidad, afronta problemáticas ambientales y sociales complejas, debido al asentamiento de grandes industrias sobre el corredor vial de la autopista Medellín-Bogotá; además sobre esta zona se concentran los mayores centros poblados del Oriente, condición que hace que sobre la cuenca exista una fuerte presión sobre la tierra y sus usos atentando directamente la calidad del agua (CORNARE et al., 2011b).

En la Figura 3-2 se puede observar, de un lado la localización de la cuenta del río Negro y de otro, la información existente en el medio como información secundaria la cual se describe más adelante en el presente capítulo.

### 3.1.2. Información secundaria recopilada

#### Modelo digital de elevación

La realización de análisis hidrológicos, hidráulicos y de calidad del agua adecuados, demandan la disposición de información topográfica y de drenajes superficiales de excelente calidad, suficiente cobertura y escala apropiada para el estudio. En los análisis de hidrología superficial, un mejor detalle topográfico y de los drenajes superficiales mejora la exactitud con la que se define la geometría



**Figura 3-2:** Localización de la cuenca del Río Negro, a partir de la información secundaria disponible. Tomada a partir de las bases de datos del IDEAM, SRTM y CORNARE et al. (2011b)

de las cuencas y se estiman sus parámetros morfométricos, lo que repercute en la calidad de las estimaciones de caudal. Para los análisis hidráulicos, el detalle en la representación de la geometría del canal de interés condiciona las estimaciones de velocidades y profundidades de flujo, los que determinan importantes procesos relacionados con la calidad del agua.

Para propósitos del análisis hidrológico en el área de interés, se tuvo a disposición el modelo digital de elevaciones (MDE) con resolución de un segundo de arco, interpretado por la NASA a partir de los productos de la misión SRTM (Farr et al., 2007)<sup>1</sup>. Para los análisis hidrológicos se contó también con la información de la red vectorial de los drenajes, cuya escala es 1/25000 y que son producto de los trabajos del Instituto Geográfico Agustín Codazzi (IGAC) habilitados en el Sistema de Información Geográfica para la Planeación y el Ordenamiento Territorial -SIGOT<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Estos productos están disponibles para descarga libre en <http://gdex.cr.usgs.gov/>

<sup>2</sup>Disponibles para consulta y descarga libre en [http://sigotn.igac.gov.co/sigotn/frames\\_pagina.aspx](http://sigotn.igac.gov.co/sigotn/frames_pagina.aspx)

## Precipitación

Se tuvieron a disposición las series de precipitación con resolución diaria en 70 estaciones pluviométricas y climatológicas, las cuales hacen parte de la red de estaciones del Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM). En la Tabla **3-1** se muestran las estaciones utilizadas y sus coordenadas, las cuales se encuentran en el sistema de referencia MAGNA-SIRGAS.

## Estimación del campo de temperatura media ambiental

La temperatura ambiental es importante para diferentes reacciones a lo largo de una corriente. En este trabajo se aprovechan los avances de Chávez, B. & Jaramillo (1998) citados por Poveda et al. (2007) quienes encontraron a partir de análisis regresivos estadísticos, que en Colombia la temperatura promedio anual y la elevación sobre el nivel medio del mar, se hallan fuertemente correlacionadas. Para la región Andina colombiana (dentro de la cual se enmarcan los análisis hidrológicos) la expresión hallada por esos autores se presenta en la ecuación 3-1.

$$T = 29,42 - 0,0061h \quad (3-1)$$

Donde  $T$  es la temperatura media anual en grados Celsius y  $h$  es la elevación del terreno sobre el nivel medio del mar en metros. En la Figura **3-3** se presenta el mapa de la distribución de la temperatura media anual en la región de estudio, calculado a partir de las relaciones expuestas por Chávez, B. & Jaramillo (1998).

## Cargas contaminantes y línea base de calidad de agua

Para el establecimiento de la línea base de calidad de agua se acudió a información perteneciente a CORNARE, institución que ha venido desarrollando proyectos y campañas de medición en diferentes sitios de su jurisdicción con el fin de establecer lineamientos de calidad de agua para las diferentes unidades de ordenamiento del recurso hídrico.

Hacia el año 2011 la Corporación Académica Ambiental de la Universidad de Antioquia realizó un informe de diagnóstico sobre el uso actual, en términos de calidad del recurso hídrico en las corrientes superficiales de la región. Este trabajo de investigación recoge información histórica de la corporación (CORNARE) y los usuarios del recurso hídrico y sirve como elemento fundamental para el establecimiento, a partir de información secundaria, de la línea base de calidad de agua de la cuenca del río Negro.

## Caudales y secciones transversales

En la zona, el IDEAM cuenta con un número amplio de estaciones de caudal; sin embargo, no todas tienen una buena longitud de registro y buena calidad en los mismos. Con motivo de establecer estaciones con una buena resolución de información se seleccionaron las estaciones que se presentan en la Tabla **3-2**; las cuales no solo cuentan con registro de caudales a escala diaria, si no que además

**Tabla 3-1:** Localización de las estaciones en las que se dispuso de datos de precipitación

Código	Departamento	Este	Norte	Corriente	Municipio	Nombre
2308021	Antioquia	842522	1166503	Nare	El Retiro	FE.LA
2308022	Antioquia	848106	1184926	Negro	Guarne	SEVERA.LA
2308023	Antioquia	838846	1172044	Negro	El Retiro	PALMAS.LAS
2308024	Antioquia	844397	1177561	Negro	Rionegro	VASCONIA
2308025	Antioquia	840662	1160977	Negro	El Retiro	RETIRO.EL
2308026	Antioquia	846276	1190461	Negro	Guarne	MOSCA.LA
2308027	Antioquia	857299	1171997	Negro	Rionegro	RIONEGRO.LA.MACARE
2308028	Antioquia	857299	1171997	Negro	El Retiro	CHUSCAL
2308029	Antioquia	849913	1170172	Negro	Rionegro	MONTIJO
2308030	Antioquia	860972	1164614	Negro	El Carmen de Viboral	CARMEN.EL
2308034	Antioquia	862860	1183045	Nare	San Vicente	RIOABAJA
2308035	Antioquia	868365	1170128	Negro	El Santuario	SANTUARIO
2308036	Antioquia	868432	1199624	Nare	Concepción	Concepción
2308037	Antioquia	879459	1181165	Nare	Guatapé	Guatapé
2308038	Antioquia	861024	1186737	Negro	San Vicente	SAN_VICENTE
2308044	Antioquia	868411	1190407	Nare	San Vicente	CORRIENTES
2308045	Antioquia	877649	1197760	Nare	Concepción	REMANGO
2308054	Antioquia	877595	1171952	Samaná Norte	Granada	Granada
2308060	Antioquia	842503	1159129	Negro	El Retiro	SALADOS.LOS
2308064	Antioquia	861585	1174319	Negro	Marinilla	Marinilla
2308065	Antioquia	860717	1163558	La Cimarrona	El Carmen de Viboral	CAMPOALEGRE
2308074	Antioquia	869261	1199284	San Pedro	Concepción	Concepción
2308075	Antioquia	877653	1161260	Cocorná	Cocorná	Cocorná
2308096	Antioquia	848021	1151740	Nare	La Ceja	PLAYA.LA.PANTANILL
2308504	Antioquia	851973	1169982	Negro	Rionegro	SELVA.LA
2308505	Antioquia	879478	1190382	Nare	Alejandro	STA.RITA
2308511	Antioquia	871190	1179072	Negro	Peñol	PENOLE.EL
2308516	Antioquia	869864	1189875	Negro	San Vicente	CORRIENTES
2308517	Antioquia	873924	1181177	Nare	Peñol	PENOLE.EL
2308520	Antioquia	850753	1174072	Negro	Rionegro	APTO J M CORDOVA
2618017	Antioquia	855628	1155224	Piedras	La Unión	UNION.LA
2618502	Antioquia	862550	1142823	Buey	La Unión	MESOPOTAMIA
2701036	Antioquia	827748	1162857	Medellín	Caldas	Caldas
2701037	Antioquia	831534	1196034	Medellín	Bello	FABRICATO
2701038	Antioquia	824094	1175774	Medellín	Medellín	SAN_ANTONIO.DE.PRA
2701047	Antioquia	835187	1183117	Medellín	Medellín	Medellín_MIGUEL.AG
2701048	Antioquia	849989	1199670	Medellín	Barbosa	TASAJERA
2701053	Antioquia	848155	1203362	Medellín	Girardota	ALTO_SAN_ANDRES
2701056	Antioquia	848140	1197831	Medellín	Girardota	Girardota
2701057	Antioquia	861064	1203329	Medellín	Barbosa	Barbosa
2701062	Antioquia	824144	1192368	Medellín	Medellín	BOQUERON
2701073	Antioquia	838933	1203387	Grande	San Pedro de los Milagros	MEDINA
2701076	Antioquia	838913	1196013	Medellín	Bello	NIQUIA
2701079	Antioquia	829583	1159164	Medellín	Caldas	MESETA LA-SENA
2701093	Antioquia	827780	1173919	Medellín	Envigado	AYURA
2701113	Antioquia	829652	1183133	Ana Diaz	Medellín	BOCATOMA_ANA.DIEZ
2701114	Antioquia	833352	1186810	Iguaná	Medellín	CUCARACHO
2701115	Antioquia	825962	1183144	Doña María	Vigía del Fuerte	ASTILLERO
2701521	Antioquia	842576	1186784	Medellín	Guarne	VIVERO.EL
2308079	Antioquia	866475	1149853	Santo Domingo	El Carmen de Viboral	LINDA.LA

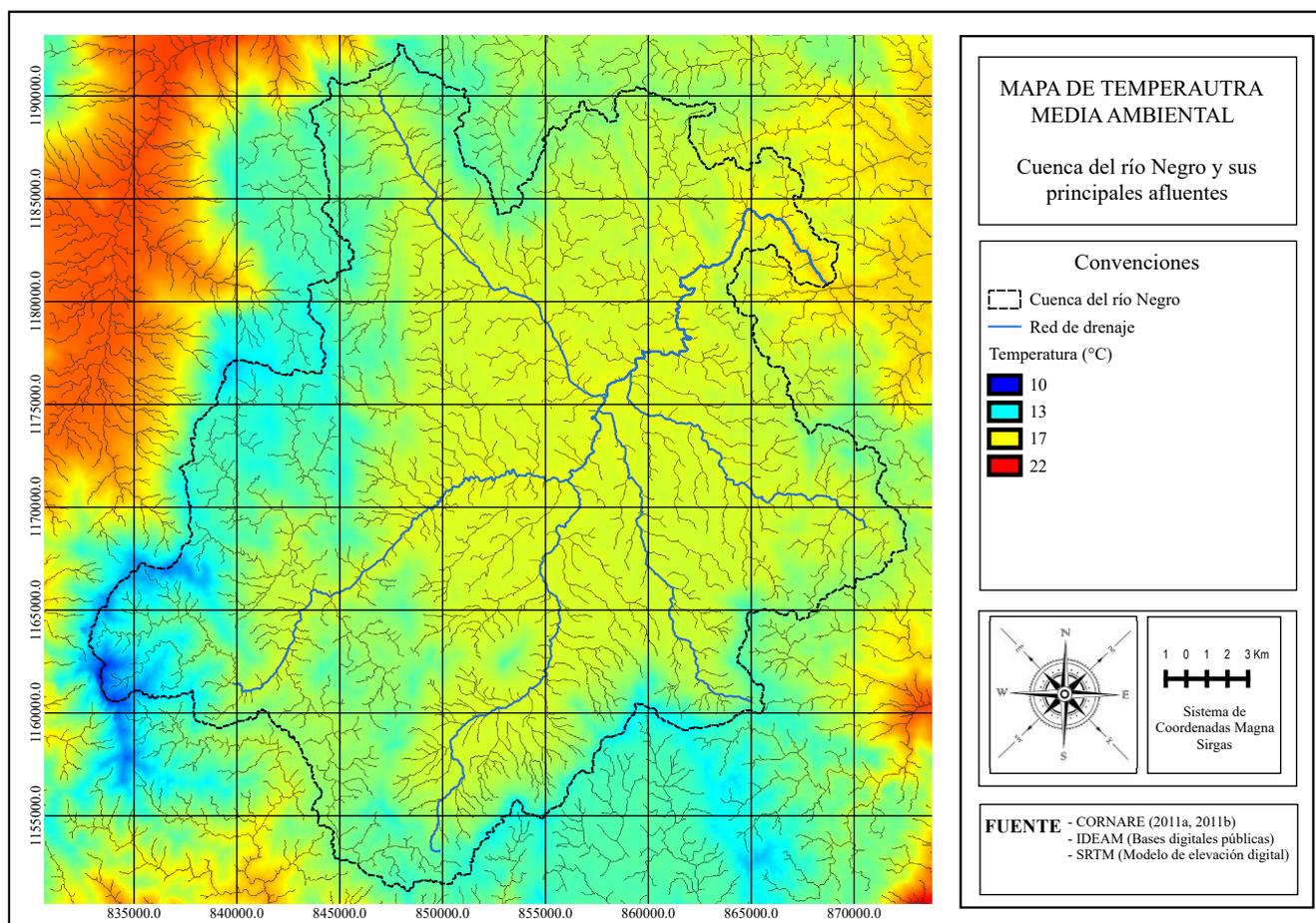
Código	Departamento	Este	Norte	Corriente	Municipio	Nombre
2308092	Antioquia	867600	1170130	Negro	El Santuario	SANTUARIO
2618009	Antioquia	848008	1146209	Buey	Abejorral	BUEY EL
2701034	Antioquia	840727	1184945	Piedras Blancas	Medellín	MAZO
2701035	Antioquia	842581	1188628	Piedras Blancas	Medellín	CHORRILLOS
2701045	Antioquia	837037	1184955	Medellín	Medellín	VILLAHERMOSA PLANT
2701046	Antioquia	827818	1186826	Medellín	Medellín	SAN CRISTOBAL
2701078	Antioquia	822305	1194218	Medellín	Medellín	BOQUERON
2701080	Antioquia	830746	1199693	Medellín	Bello	MESETA LA SN PEDRO
2701081	Antioquia	840696	1177226	Medellín	Medellín	STA HELENA
2701082	Antioquia	847736	1196173	Medellín	Girardota	CUCHILLA LA
2701106	Antioquia	838897	1190481	Medellín	Bello	PLANTA MANANTIALES
2701111	Antioquia	823101	1183961	Doña María	Medellín	ASTILLEROS
2701112	Antioquia	825150	1190478	La Iguaná	Medellín	IGUANA LA
2701122	Antioquia	842592	1192315	Piedras Blancas	Copacabana	CONVENTO EL
2701507	Antioquia	832708	1179873	Medellín	Medellín	APTO OLAYA HERRERA
2701509	Antioquia	836777	1190979	Medellín	Bello	TULIO OSPINA
2701512	Antioquia	842581	1188628	Medellín	Medellín	PIEDRAS BLANCAS
2701515	Antioquia	854051	1201196	Medellín	Barbosa	PROGRESO EL HDA
2701526	Antioquia	828699	1160829	Medellín	Caldas	SALADA LA

cuentan con un registro en el tiempo del perfil transversal de la sección de aforo en la estación.

Adicionalmente, en la Figura 3-4 se presenta el resumen gráfico de los datos de caudal en las diferentes estaciones presentadas en la Tabla 3-2. Esta información es importante debido a que los caudales representan la oferta del recurso. Por otra parte, se cuenta con registros históricos de medidas de perfil transversal en estas estaciones por parte del IDEAM, caracterización que es requerida a la hora de establecer los mecanismos de dispersión predominantes en la región de interés. La Figura 3-5 muestra la estructura típica de cada una de las secciones de las diferentes estaciones de caudal.

**Tabla 3-2:** Localización de las estaciones en las que se dispuso de datos de caudales y secciones transversales históricas

Código	Corriente	Este	Norte	Departamento	Municipio	Nombre
2308715	Negro	855824	1171269	Antioquia	Rionegro	Puente Real
2308730	La Pereira	856202	1171136	Antioquia	Rionegro	Casamia
2308766	La Marinilla	860494	1174497	Antioquia	Marinilla	Puente La Feria
2308767	La Mosca	857000	1175491	Antioquia	Rionegro	Riotex
2308783	Negro	857859	1175350	Antioquia	Rionegro	La Fresera



**Figura 3-3:** Distribución espacial de la temperatura media anual en la región de estudio. Elaborado a partir del modelo de elevación digital disponible (SRTM)

## 3.2. Caracterización hidráulica

Para la implementación de un modelo hidráulico en un escenario de información escasa es necesario establecer métricas que permitan determinar las variables más importantes con el fin de definir características generales a partir de modelos empíricos. Siguiendo el sistema de clasificación morfológica (a nivel descriptivo) propuesto por Montgomery and Buffington (1997), se hará la selección del tramo o de los tramos morfológicamente homogéneos, estableciendo para cada tramo o sección ancho de banca llena,  $W_B$ , profundidad de banca llena,  $H_B$ , pendiente del tramo,  $S$ . De ser posible, se debe identificar la morfología dominante del lecho, caracterizando sus formas y granulometría.

Esto es de vital importancia debido a que las formas del cauce y del lecho son clave en la posterior selección de modelos que representen los procesos de transporte que allí tienen lugar. El tipo de morfología define la estimación de longitudes de mezcla requeridas durante la experimentación. Por ejemplo, morfologías de alta pendiente, donde se desarrollan saltos o rápidas alternadas con pozos, requieren cortas longitudes de mezcla; morfologías de baja pendiente, requieren mayores longitudes

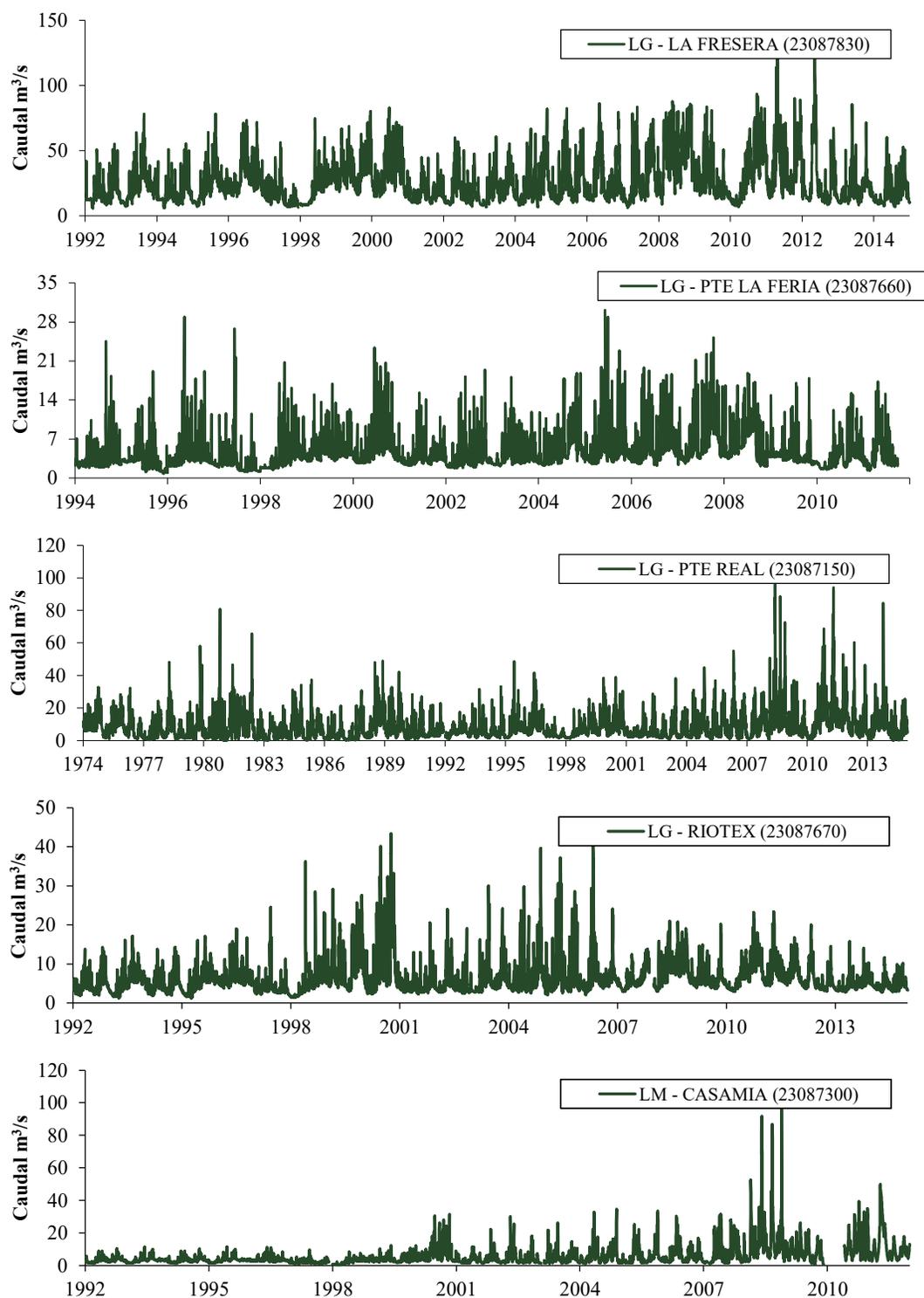
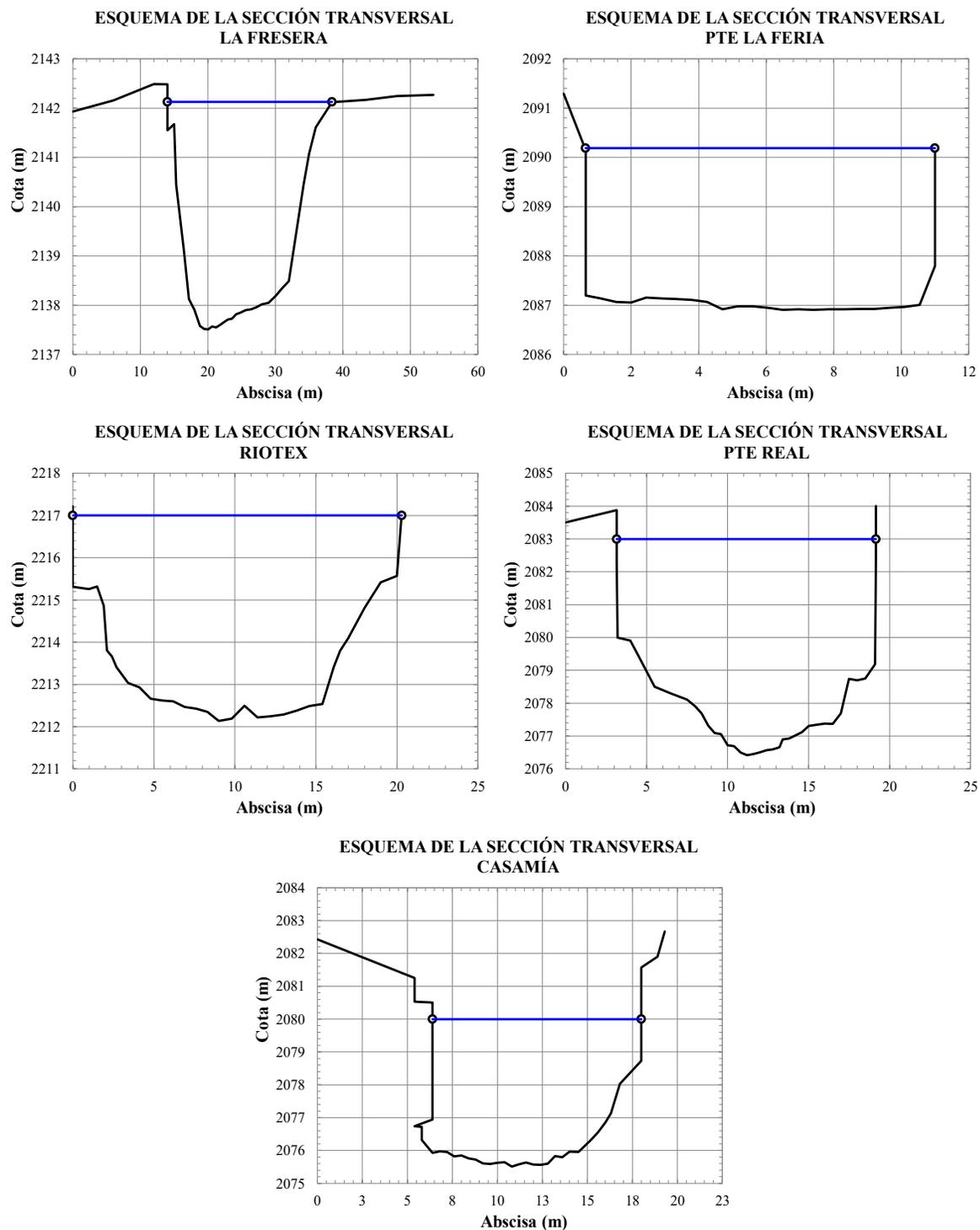
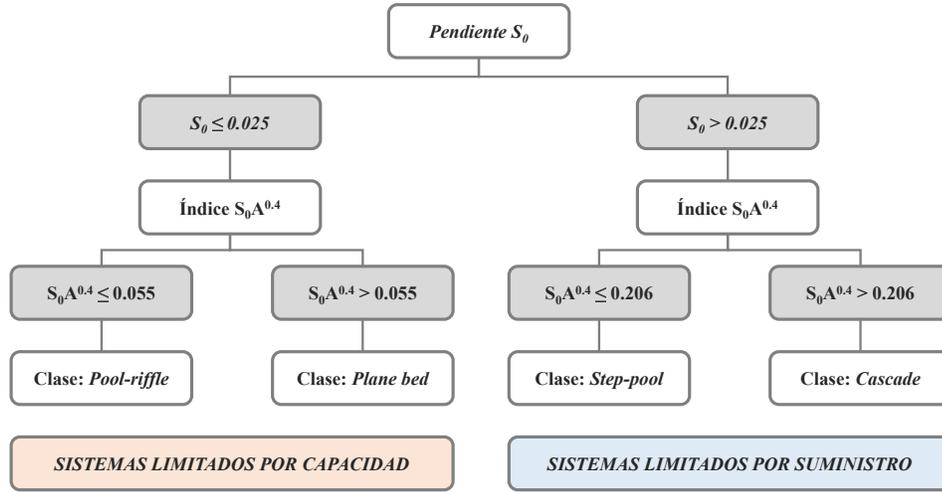


Figura 3-4: Series diarias de caudal en las cinco estaciones relevantes en la zona de estudio



**Figura 3-5:** Esquema de secciones transversales de las estaciones de caudal reportadas en la Tabla 3-2 a partir de las cuales se establecen las relaciones geométricas regionales



**Figura 3-6:** Esquema para clasificación morfológica de tramo (Flores et al., 2006)

de mezcla.

Desde las propuestas iniciales de Leopold and Maddock Jr. (1953), el concepto de geometría hidráulica sigue siendo utilizado como instrumento para la estimación de características morfológicas de corrientes, incluyendo relaciones entre variables como el ancho ( $W$ ), la velocidad media ( $U$ ), y la profundidad media ( $H$ ) con el caudal de flujo como se muestra en la ecuación 3-2; en donde  $a_i$  y  $b_i$  son constantes y dependen de las características morfológicas e hidráulicas.

$$W = a_w Q^{b_w} \quad U = a_u Q^{b_u} \quad H = a_h Q^{b_h} \quad (3-2)$$

Con base en lo anterior, la caracterización morfológica de un tramo de corriente se propone en términos de su clasificación dentro de los tipos morfológicos presentados por Flores et al. (2006), de acuerdo con el árbol de clasificación mostrado en la Figura 3-6, donde la pendiente de un tramo ( $S_0$ ) y el área de cuenca que tributa al mismo ( $A$ ) pueden estimarse mediante el procesamiento del modelo digital de elevación en la región de interés. Los tipos morfológicos se pueden agrupar en dos grandes categorías: sistemas limitados por capacidad de transporte (*transport-limited*) y sistemas limitados por suministro (*supply-limited*). En dichas categorías se encuentran los tipos morfológicos *pool-riffle* (pozo-cruce), *plane-bed* (lecho plano), *step-pool* (escalón-pozo) y *cascade* (cascada).

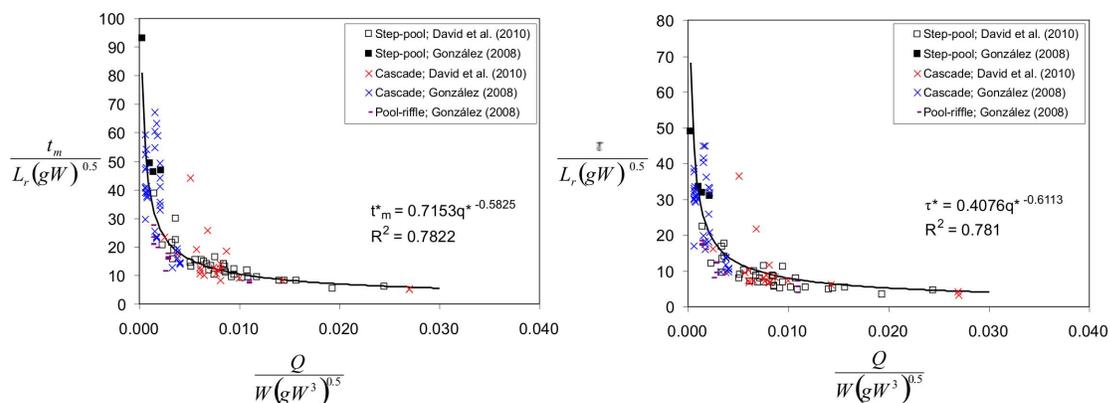
Cabe anotar que diferentes investigaciones (Jiménez, 2015; Flores et al., 2006; Burns, 1998) han mostrado que pueden diferenciar procesos físicos en relación con el tipo de morfología de una corriente, tal como su forma para transportar y/o almacenar sedimento, la disponibilidad de hábitat, la forma en que estos disipan energía y particularmente la forma en que transportan solutos.

### 3.2.1. Mecanismos de dispersión

La estructura geométrica y morfológica en un tramo de río determina cómo las sustancias disueltas se transportan aguas abajo, ya que mecanismos como la advección diferencial y el almacenamiento transitorio tienen una influencia directa en el transporte. En la escala de tramo se ha demostrado que estos procesos pueden ser representados de forma agregada a través del modelo ADZ. Adicional a esto, este tipo de esquema de modelación tiende a convertirse en un modelo de mejor aplicación en los casos en que se carece de información detallada.

El experimento con trazadores tiene como objetivo identificar de forma experimental el tiempo de viaje y la fracción dispersiva característica de un tramo de corriente, los factores tienen que ver con los mecanismos de transporte de solutos. De acuerdo con la representación conceptual del modelo ADZ, describir adecuadamente los mecanismos de dispersión en un tramo de corriente equivale a definir los valores de los parámetros  $t_m$ ,  $\tau$  y  $DF$  para una condición de flujo determinada.

Si bien los efectos que un vertimiento tiene sobre un cuerpo de agua dependen de la magnitud de la carga vertida, es de suma importancia determinar la capacidad que tiene la fuente receptora para autodepurarse a través de sus mecanismos de asimilación. Estos últimos están estrechamente relacionados con las propiedades hidráulicas del sistema y, de igual forma, incluyen los procesos biológicos o químicos que conlleven a la degradación de la sustancia específica que esté siendo analizada.



**Figura 3-7:** Relaciones empíricas para la determinación de  $t_m$  y  $\tau$  (Jiménez et al., 2010)

En Colombia se han desarrollado diversas aproximaciones con miras a la estimación empírica de dichos parámetros. Jiménez et al. (2010) encontraron relaciones estrechas entre los tiempos de viaje y el caudal, que pueden verse en la Figura 3-7. De forma similar, en Camacho (2000) y Lees et al. (2000) se presentan estrategias para el cálculo de los tiempos de tránsito  $t_m$  y  $\tau$  a través del esquema de simulación MDLC-ADZ que permite realizar el tránsito de caudales y el tránsito de solutos en un segmento de corriente en forma acoplada. González (2008) por su parte, analizó el comportamiento de la variabilidad de la fracción dispersiva en ríos de montaña y encontró que

esta tiene alta variabilidad a diferencia de los ríos de planicie, encontrando que su magnitud puede establecerse en  $DF = 0,272 \pm 0,015$ .

Teniendo en cuenta que la simulación de la calidad del agua para metales pesados propuesta en la presente metodología se realiza teniendo en cuenta la posibilidad de enmarcarse en un escenario de escasez de información, en este estudio se han adoptado las contribuciones de los trabajos antes señalados para caracterizar los mecanismos de transporte de solutos en la red de drenaje. Lo anterior se realiza siguiendo especialmente la metodología propuesta por Jiménez (2015, 2008).

### 3.3. Implementación del modelo

Para la determinación del comportamiento de los diferentes constituyentes, el presente trabajo de investigación realiza una simulación de calidad de agua en estado estable, lo que quiere decir que las características del sistema no varían con el tiempo y que los vertimientos implicados realizan su descarga en todo momento, o que la ventana de análisis es tal que permite que todos estén activos durante un periodo tal que corresponda a la ventana de simulación.

#### 3.3.1. Modelo acoplado de metales pesados

Recapitulando, es importante recordar que la presente metodología propone un modelo aplicable a escenarios de escasez de información donde el comportamiento de los constituyentes metálicos se simula a partir de la relación entre estos y las variables fisicoquímicas de mayor nivel de muestreo; siendo así se propone un modelo acoplado de metales pesados que depende de la temperatura, pH, oxígeno disuelto y sólidos suspendidos totales. Como aproximación, este trabajo de investigación propone la ecuación 3-3 en donde se presenta el esquema general de simulación para metales pesados en la estructura de simulación ADZ-QUASAR.

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{1}{t_m - \tau} [e^{-K_{metal}\tau} C_u(t_m - \tau) - C(t)] - K_{metal}C(t) + \frac{V_t}{H} F_{p_{sed}} C_u(t_m - \tau) \quad (3-3)$$

Donde  $K_{metal}$  es la constante de decaimiento de cada metal específico y se obtiene a partir de la ecuación 3-4,  $H$  representa la profundidad media de la sección característica del tramo,  $V_t$  representa la velocidad media del tramo y  $F_{p_{sed}}$  es la fracción suspendida de cada metal de fondo calculada a partir del coeficiente de partición de la capa de sedimentos que se propone en Allison and Allison (2005), según la ecuación 3-5.

$$K_{metal} = \left[ \alpha \left( \frac{pH(t)}{pH(n)} \right) + \beta \left( \frac{OD(t)}{O_s} \right) \right] \frac{V_{s_{metal}}}{H} * F_{p_{metal}} \quad (3-4)$$

$$F_{p_{metal}} = \frac{[SST]K_{d_{sus}}}{1 + [SST]K_{d_{sus}}} \quad (3-5)$$

Donde  $F_{p_{metal}}$  es la fracción particulada o suspendida presente y se calcula como se muestra en la ecuación 3-5,  $V_{s_{metal}}$  es la velocidad de sedimentación de cada especie constituyente (cromo, cobre y níquel para este caso) y se calcula a partir de la relación entre el diámetro de la partícula y la gravedad específica como lo propone Van Rijn (1993) y se muestra en la ecuación 3-7. Los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$ , son parámetros de ajuste del modelo y varían dependiendo de la representatividad del pH y el oxígeno disuelto para cada especie en particular.

Donde  $[SST]$  es la concentración de sólidos suspendidos disueltos en cada punto [ $gm^{-3}$ ] y  $K_{d_{sus}}$  es el coeficiente de partición de cada de la materia suspendida para cada metal [ $m^3g^{-1}$ ]. Los coeficientes de partición pueden ser extraídos del trabajo *Partition Coefficients for Metals in Surface Water, Soil, and Waste* (Allison and Allison, 2005) el cual presenta rangos característicos para cada metal analizado en su estudio. La constante de decaimiento de cada metal ( $K_{metal}$ ) es corregida además por la temperatura del agua en cada punto a partir de la ecuación 3-6.

$$K(^{\circ}C) = K_x \theta^{T(t)-20} \quad \theta \approx 1,047 \quad (3-6)$$

Donde  $K(^{\circ}C)$  representa la corrección de la tasa de decaimiento del metal debido a la temperatura del agua y  $\theta$  es la constante de Arrhenius que para este caso se toma como 1.047 y  $T(t)$  es la temperatura del agua en grados Celsius en el tiempo  $t$ .

$$\begin{aligned} V_{s_{metal}} &= \frac{(G_{metal} - 1)gd}{18\nu} \quad \text{para } 0,001 < d < 0,1 \text{ mm} \\ V_{s_{metal}} &= \frac{10\nu}{d} = \left[ \left( 1 + \frac{0,01(G_{metal} - 1)sd^3}{\nu^2} \right)^{0,5} - 1 \right] \quad \text{para } 0,1 < d < 1 \text{ mm} \\ V_{s_{metal}} &= 1,1[(G_{metal} - 1)gd]^{0,5} \quad \text{para } d > 1 \text{ mm} \end{aligned} \quad (3-7)$$

Donde  $G_{metal}$  corresponde a la gravedad específica del metal en cuestión,  $\nu$  a la viscosidad cinemática,  $g$  es la aceleración de la gravedad ( $9.8067 \text{ m/s}^2$ ) y  $d$  es el diámetro [mm] de la partícula de sedimento.

### 3.4. Calibración, validación y análisis de incertidumbre

En este capítulo se hace la descripción de las técnicas de calibración y análisis de incertidumbre que se utilizaron en el presente trabajo de investigación. El objetivo de esta parte del estudio es conocer el comportamiento global del modelo y la respuesta de este a los cambios en los parámetros físicos y numéricos. Las variaciones de los parámetros se deben hacer dentro de un rango real (Palacio et al., 2005; Palacio, 2002).

En ese orden de ideas, se realiza una breve descripción de la metodología utilizada para los análisis de sensibilidad enfocada en las variables y los parámetros que afectan el comportamiento del modelo de metales pesados descrito. Así mismo, se menciona el enfoque de calibración multiobjetivo adoptado en este trabajo de investigación, indicando las principales funciones objetivo que fueron adoptadas de la literatura para describir el desempeño del modelo, las cuales se seleccionaron dada la naturaleza hidrológica y del modelo de calidad de agua.

### 3.4.1. Calibración del modelo

Los modelos matemáticos se construyen porque permiten hacer ciertas predicciones. Dada una descripción del sistema a modelar, se pueden predecir los valores de algunas variables a la salida del mismo. A este problema de predecir resultados, se le denomina *problema de modelación*, *problema de simulación* o *problema directo*. El *problema inverso* consiste en utilizar mediciones sobre algunas variables para inferir los valores de los parámetros que caracterizan el sistema (Hernández, 2014).

La estimación de dichos parámetros es lo que se denomina *calibración*. Por lo cual, es un proceso de ajuste para lograr ajustar (lo más preciso posible) el comportamiento de los resultados simulados con los resultados obtenidos a partir del medio observado. Por lo cual, es necesario que las variables observadas se encuentren dentro del mismo comportamiento y el mismo sistema simulado, con el fin de tener más certidumbre del ejercicio. Debido a que en los modelos dinámicos de calidad del agua existen múltiples respuestas (por lo menos una por cada contaminante modelado) que están relacionadas de una forma no lineal con los parámetros del modelo, difícilmente se puede llevar a cabo el ajuste de forma manual y las soluciones del tipo regresión lineal explícita no son posibles, por lo que se requiere de técnicas iterativas de estimación de parámetros más sofisticadas (Hernández, 2014).

Definir el correcto desempeño de modelos de calidad de agua requiere establecer una secuencia de elementos que hacen parte de la dinámica del comportamiento de las sustancias a simular, a continuación se mencionan los diferentes elementos que se requieren para la simulación de metales pesados y las estrategias para abordar el correcto desempeño del modelo.

#### Componente hidrológica

En primer lugar, la componente hidrológica es fundamental a la hora de abordar cualquier ejercicio de simulación y modelación de la calidad de agua, debido a que la cantidad de oferta del recurso favorece, entre otras cosas, la dilución de las sustancias contaminantes.

En la calibración del modelo de calidad de agua para metales pesados, debido a que la información disponible para este ejercicio no está sujeta a un análisis de tiempos de viaje que permita seguir adecuadamente la pluma de contaminación, se propone la implementación del modelo en condiciones de caudal medio, teniendo en cuenta de la misma manera las condiciones medias de las concentraciones (y cargas) de vertimientos y análisis de calidad en los puntos de control.

## Componente hidráulica

La caracterización hidráulica del tramo de modelación seleccionado se hará a partir de la regionalización de las principales componentes que afecten el comportamiento de las sustancias a simular, esta regionalización se realizará a partir de la información disponible de secciones transversales con las que dispone el IDEAM en la zona de estudio. Este ejercicio se llevará a cabo para el ancho de flujo, la velocidad de la corriente y la profundidad de fondo del lecho, como se presenta en la ecuación 3-2.

## Mecanismos de transporte

Los mecanismos de transporte, dispersión y difusión de los diferentes contaminantes, así como la determinación de los tiempos de viaje, fueron adoptados a partir de las relaciones empíricas calculadas que son referidas en la Figura 3-7, donde se puede observar la correlación de estos mecanismos con la geometría hidráulica del tramo, que es caracterizada a partir de la regionalización descrita.

### 3.4.2. Estimación de parámetros de calibración y de incertidumbre del modelo

En este trabajo se ha adoptado la utilización de la metodología GLUE, la cual rechaza la idea de una única solución “óptima” que explica el mejor ajuste entre los resultados del modelo y los datos observados, en favor de encontrar un grupo de combinaciones (entradas, estructuras, sets de parámetros, errores) que sean consistentes en comportamiento con las observaciones (no libres de error) (Hernández, 2014).

Esta se aplicará por medio de simulaciones de Monte Carlo (Jiang et al., 2013), la cual permite encontrar una serie de grupos de parámetros que, luego de ejecutar las realizaciones aleatorias, estos describen con diferentes niveles de acercamiento las observaciones. La metodología GLUE permite entonces conocer la incertidumbre de los parámetros en el ejercicio de simulación (Camacho and Cantor, 2006) a partir del análisis de desempeño de los parámetros y la evaluación de su bondad de ajuste. Para el ejercicio propuesto, se propone el análisis de diferentes funciones objetivo (multiobjetivo) que permitan evaluar el correcto desempeño de las combinaciones aleatorias de parámetros.

## Función multiobjetivo

La función objetivo (FO) es una medida de desempeño que utiliza estadísticos de error o combinaciones de ellos. Generalmente la FO se plantea de tal forma que valores pequeños (o en algunos casos grandes) correspondan con mejores ajustes entre las predicciones del modelo y el comportamiento observado del sistema.

En el presente trabajo se analizarán diferentes funciones que permiten evaluar la confianza de los resultados obtenidos a partir del modelo con los valores registrados en estaciones en la corriente

(bondad de ajuste), tanto a partir de información secundaria como de información primaria tomada en campo. A continuación se mencionan las funciones de desempeño aplicadas a la evaluación de los resultados.

#### *Nash-Sutcliffe efficiency (NSE)*

El coeficiente de eficiencia de Nash-Sutcliffe (*NSE*) es un estadístico normalizado que determina la magnitud relativa de la varianza residual ("ruido") en comparación con la variación de datos de medición ("información") (Nash and Sutcliffe, 1970). *NSE* indica qué tan bien se ajustan los datos simulados frente al tramo de observaciones. El *NSE* se calcula como:

$$NSE = 1 - \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i^{obs} - Y_i^{sim})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i^{obs} - Y^{mean})^2} \right] \quad (3-8)$$

donde  $Y_i^{obs}$  es la observación *i*ésima y es comparada con  $Y_i^{sim}$ , dato simulado para el constituyente.  $Y^{mean}$  es la media de los datos observados y  $n$  es el número total de observaciones. El coeficiente *NSE* oscila entre  $-\infty$  y 1.0 (incluyendo el 1.0), con  $NSE = 1$  siendo el valor óptimo. Los valores entre 0,0 y 1,0 son generalmente vistos como niveles aceptables de rendimiento, mientras que los valores 0,0 indican que el valor medio observado es un mejor predictor que el valor simulado, lo que indica un rendimiento inaceptable. En la Tabla **3-3** se presentan los valores referenciales para el criterio de Nash-Sutcliffe.

**Tabla 3-3:** Valores referenciales del criterio de Nash-Sutcliffe (Molnar, 2011)

NSE	Ajuste
<0.2	Insuficiente
0.2-0.4	Satisfactorio
0.4-0.6	Bueno
0.6-0.8	Muy Bueno
>0.8	Excelente

#### *Porcentaje de sesgo relativo (PBIAS)*

El porcentaje de sesgo (PBIAS), presentado en la ecuación 3-9, mide la tendencia media de los datos simulados a ser más grandes o más pequeños que sus homólogos observados. El valor óptimo de PBIAS es 0.0, con valores de baja magnitud que indican una simulación precisa. Los valores positivos indican un modelo con sesgo de subestimación, y los valores negativos indican un modelo con sesgo de sobreestimación (Gupta et al., 1999).

$$PBIAS = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i^{obs} - Y_i^{sim}) * 100}{\sum_{i=1}^n (Y_i^{obs})} \right] \quad (3-9)$$

### *Coefficiente de determinación*

El  $R^2$  (ecuación 3-10) es el cuadrado del coeficiente de correlación de Pearson. Este se encuentra en un rango entre 0 y 1, siendo los valores más grandes indicadores de un mejor ajuste. El  $R^2$  mide el mejor ajuste lineal entre los valores observados y simulados. Por lo tanto, este estadístico es insensible al sesgo y diferencias proporcionales y en consecuencia valores grandes de  $R^2$  pueden obtenerse de modelos con errores grandes y para soluciones que no necesariamente representan adecuadamente el comportamiento del sistema. Además se ha encontrado que el  $R^2$  es más sensible a los valores extremos que a los valores cercanos a la media (Hernández, 2014).

$$R^2 = \frac{\sigma_{xy}^2}{\sigma_x^2 \sigma_y^2} \quad (3-10)$$

### **3.4.3. Análisis de sensibilidad a las variables del modelo**

La sensibilidad es una medida de la influencia de los diferentes componentes del modelo sobre la respuesta en su realización final. La sensibilidad es determinada en este trabajo, a partir de la influencia de las variables de apoyo que hacen parte de los parámetros de entrada al modelo, esto teniendo en cuenta los parámetros de ajuste que son determinados en el ejercicio de calibración y análisis de incertidumbre. De esta manera, se puede tener inferencia de cuál es la variable físico-química que más puede influir en el comportamiento de los metales pesados.

Este ejercicio se llevará a cabo, efectuando un número de realizaciones en las diferentes variables de entrada (pH, oxígeno disuelto, sólidos suspendidos y temperatura), implementando cambios drásticos (dentro de valores posibles) en cada uno de ellos, con el fin de obtener la influencia de estos cambios individuales en el resultado final de la realización.

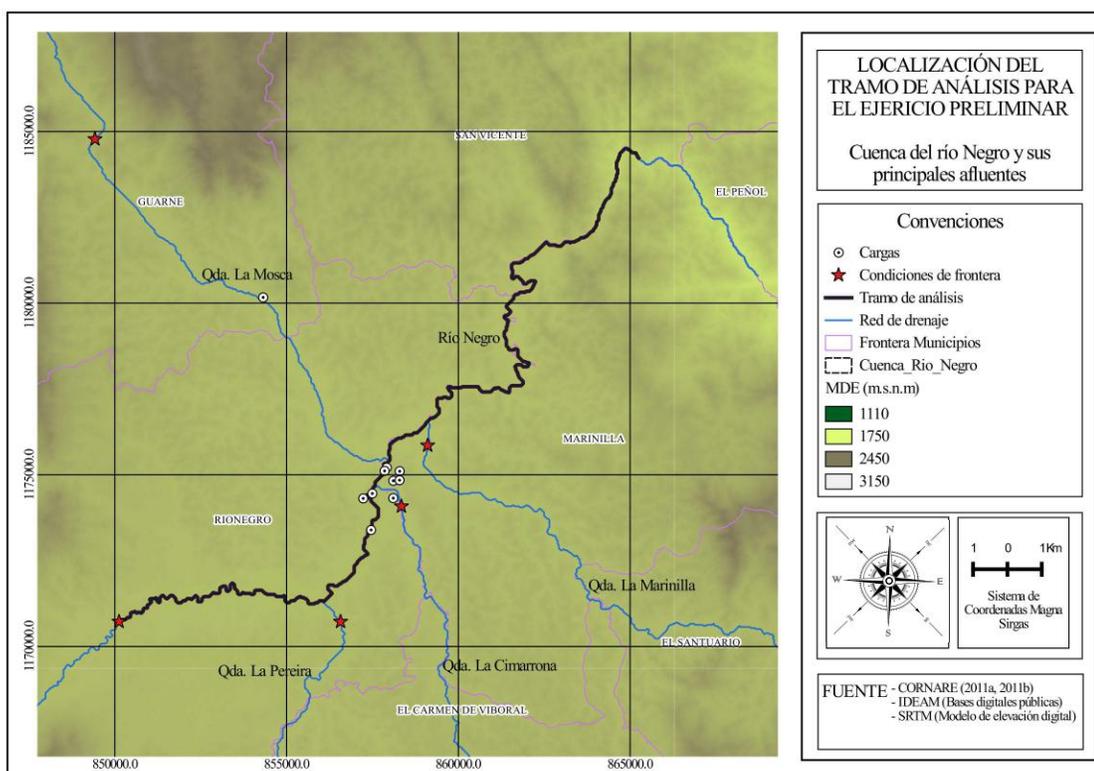
## **3.5. Descripción del ejercicio de aplicación**

Para la aplicación de la presente metodología se propuso un ejercicio de aplicación que pudiera ser validado posteriormente. Para tal objetivo se realiza, en primer lugar, una simulación a partir de la información secundaria recolectada esencialmente del informe de Diagnóstico sobre el uso actual, en términos de calidad del recurso hídrico en las corrientes superficiales de la región (CORNARE et al., 2011a). Luego de la implementación del modelo de metales pesados propuesto con la información secundaria se propone un ejercicio de validación con información recolectada en campo para la verificación de la metodología. A continuación se describe el procedimiento de los ejercicios de aplicación mencionados.

### **3.5.1. Ejercicio preliminar**

En primer lugar, la selección del tramo de análisis para el ejercicio preliminar se hizo a partir de la disponibilidad de información. Por tal motivo se presenta un tramo de simulación de aproximadamente 30 Km. Para este se seleccionaron algunas estaciones en el río como condiciones de frontera,

con el fin de iniciar los valores de los constituyentes a partir de registros estimados. Cabe aclarar que las campañas de muestreo que fueron realizadas en CORNARE et al. (2011a) se realizaron de forma aislada y sin seguir los patrones de tiempos de viaje característicos. En la Figura 3-8 se muestra el tramo seleccionado de simulación para el ejercicio de modelación preliminar.



**Figura 3-8:** Selección del primer tramo para el ejercicio de simulación preliminar con información secundaria. Información tomada a partir de las bases de datos del IDEAM, SRTM y CORNARE et al. (2011a)

### Consideraciones del ejercicio preliminar

- La simulación se realizará en estado de flujo permanente, teniendo en cuenta como entrada de caudal, el caudal medio diario en el periodo de registro de información fisicoquímica disponible en CORNARE et al. (2011a).
- Se tiene en cuenta como condición de frontera para el tramo de simulación, la primera estación de medición que se encuentra en el tramo. De la misma manera, los afluentes más importantes que cuentan con monitoreo continuo de calidad de agua dentro del ejercicio de CORNARE et al. (2011a) tienen como condición de frontera la primera estación desde aguas arriba hacia aguas abajo que cuente con datos de calidad de agua.
- Las estaciones de monitoreo con datos de calidad de agua que se encuentren dentro del Río Negro (y los afluentes) serán tomadas en cuenta como *puntos de control*, es decir, que los

registros disponibles en dichas estaciones servirán para corroborar el desempeño del modelo a través de las medidas de ajuste descritas.

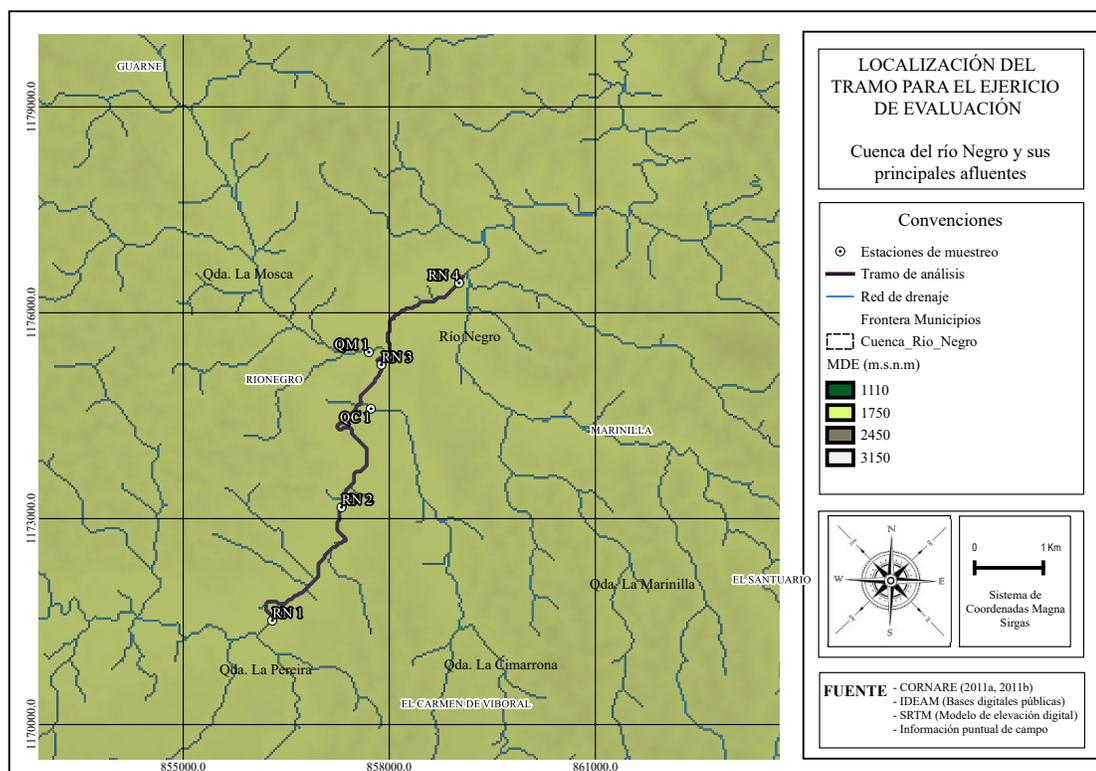
- Los resultados del modelo serán evaluados, de forma multiobjetivo, con el valor medio obtenido en los registros en el periodo de datos disponibles en CORNARE et al. (2011a). Adicionalmente, se analizará la función de distribución de probabilidad, con el fin asegurar que el desempeño se encuentre entre los valores esperados para cada uno de los puntos de control.

### 3.5.2. Ejercicio de validación del modelo

Con el objeto de realizar la validación del modelo se realizó una campaña de campo para levantar información de calidad de agua en seis (6) puntos distribuidos en aproximadamente 7.5 kilómetros de tramo que comprende el sector con mayor impacto en relación a la descarga de contaminantes hacia la corriente. Los sitios fueron ubicados estratégicamente con el fin de facilitar el muestreo y recoger la mayor cantidad de impactos acumulados en los diferentes afluentes al río Negro. En la Figura 3-9 se presenta la ubicación del tramo y los puntos de muestreo de calidad de agua y más adelante se describe en detalle cada uno de los sitios de monitoreo de cantidad y calidad de agua, tanto para el río Negro como para los afluentes influyentes en el tramo de interés.

#### Consideraciones del ejercicio de validación

- La simulación se realizará en estado de flujo permanente, teniendo como entrada de caudal el aforo realizado en el momento de la campaña de medición.
- La condición de frontera para el tramo de modelación sobre el río Negro se establece en la primera estación de monitoreo. Esta estación se encuentra ubicada aguas abajo de las principales descargas sobre el río que pueden ser interferencia en el ejercicio de modelación.
- Sobre los afluentes principales que confluyen en el río Negro se realizan la mayor cantidad de descargas, especialmente industriales, en el área de estudio. Esta caracterización individual de los vertimientos se escapa del alcance de este estudio, por lo cual se realiza el análisis fisicoquímico de cada uno de estos afluentes en el punto accesible más cercano a la confluencia y adicionalmente se realiza la lectura del nivel de estación limnimétrica del IDEAM para establecer el caudal en el momento de la caracterización. Esto se realiza con el fin de que, dado la dificultad de cuantificar individual los vertimientos, estos sean agregados en la corriente antes de confluir con el tramo principal.
- Las estaciones de medición sobre el río Negro, sirven entonces de puntos de control que permiten determinar la bondad de ajuste del modelo.
- Los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  que fueron encontrados para cada uno de los metales pesados analizados en el primer ejercicio de modelación permanecen invariables en este ejercicio, con el fin de analizar la efectiva representatividad de estos en la dinámica del sistema.



**Figura 3-9:** Ubicación del tramo de validación del modelo de metales pesados y selección de los puntos de monitoreo de calidad de agua. Información tomada a partir de las bases de datos del IDEAM, SRTM y CORNARE et al. (2011a)

### Estaciones sobre el río Negro

En la Figura 3-9 se presentan los sitios referidos al río Negro y sus afluentes a lo largo del tramo de validación del modelo. Se puede observar en la imagen de la Figura 3-10, la cual representa la estación RN1, el momento de la realización del aforo de caudal en la estación. A partir de esta información fueron calculados los tiempos de viaje de la masa de agua para realizar la toma de muestras de calidad de agua en los siguientes puntos aguas abajo, teniendo en cuenta que se estén tomando muestras de calidad de la misma masa de agua del sitio aguas arriba.

El equipo utilizado para las mediciones de caudal escurrido en la sección transversal de la estación RN1 es el Perfilador de Corriente Acústico Doppler (ADCP, por sus siglas en inglés). El ADCP es un instrumento que calcula las componentes de la velocidad del agua en diferentes capas de la columna de la misma, en las 3 direcciones. Este sistema trabaja mediante un conjunto de transductores que emiten pulsos de sonido a través de la columna de agua con una frecuencia fija. A medida que el pulso de sonido se propaga, es reflejado en todas las direcciones por las partículas en suspensión. Parte de esta energía retorna al ADCP, que registra el nuevo valor de frecuencia de esta señal. Usando el efecto doppler y el cambio en la frecuencia emitida, se determina la velocidad de las partículas que se considera igual a las del fluido que las transporta.

El alto grado de precisión y facilidad de uso permite medir el caudal con un mayor grado de seguridad sin tener que cambiar los ajustes de medición para una determinada condición del río. El ADCP utilizado para el proyecto es el River Surveyor M9 un sistema de nueve haces, con dos juegos de cuatro haces perfiladores (cada grupo tiene su propia frecuencia) y un haz vertical. Tiene un alcance en la velocidad de perfilado de hasta 30 m y un rango de medición de caudal de 80 m cuando se usa la referencia GPS y el haz vertical.

En la Figura 3-11 se presenta la estación RN2, que se ubica aguas arriba de la confluencia con la quebrada Cimarrona, tal y como se muestra en el esquema de la Figura 3-9. Se puede observar el procedimiento para la toma de variables de campo, tales como pH, temperatura y conductividad. En esta estación se contempla el impacto de descargas municipales, además de descargas de la industria alimentaria, entre otras.

En la Figura 3-12 se presenta la estación RN3, que se ubica aguas arriba de la confluencia con la quebrada La Mosca, tal y como se muestra en el esquema de la Figura 3-9. En esta estación puede observarse la descarga continua de vertimientos industriales hacia el río, recoge las aguas de la quebrada Cimarrona y con ella los impactos generados en el uso de esta como depósito de vertimientos.

Por último se encuentra la estación RN4 que se muestra en la Figura 3-13 y que sirve como punto de cierre para el tramo de interés.



**Figura 3-10:** Estación RN1 sobre el río Negro, que sirve como condición de frontera para el modelo



**Figura 3-11:** Estación RN2 sobre el río Negro, aguas arriba de la quebrada Cimarrona



**Figura 3-12:** Estación RN3 sobre el río Negro, antes de la confluencia con La Mosca



**Figura 3-13:** Estación RN4 sobre el río Negro, al final de tramo de interés

### Estaciones ubicadas en los afluentes al río Negro en el tramo de interés

Las estaciones que se presentan en la Figura 3-14 y 3-15 corresponden a las estaciones ubicadas en las quebradas La Cimarrona y La Mosca, respectivamente. Estas estaciones están ubicadas en los sitios accesibles más cercanos a la confluencia con el río Negro y recogen los impactos acumulados antes de descargar sobre el río Negro, teniendo impactos de la industria textil, farmacéutica, alimentaria, entre otras.



**Figura 3-14:** Ubicación de la estación QC1 sobre la quebrada la Cimarrona



**Figura 3-15:** Ubicación de la estación QM1 sobre la quebrada la Mosca

## 4 Resultados y análisis

En este capítulo se presentan los resultados y análisis correspondientes a la aplicación de la metodología propuesta en el Capítulo 3. Como primera medida se muestran los resultados de la caracterización hidráulica de la zona. Luego de la caracterización hidráulica se procede a presentar los resultados de sensibilidad del modelo a las variables de entrada. Posteriormente se presentan los dos ejercicios de simulación de las variables de entrada al modelo de metales pesados, siendo el primero el que se realiza con información secundaria y el segundo el ejercicio de verificación con información de campo. Por último, se muestran los resultados de la simulación de metales pesados para la zona, mostrando en primera medida el ejercicio realizado con la información secundaria de CORNARE et al. (2011a) y posteriormente los resultados para el ejercicio de aplicación con información de campo.

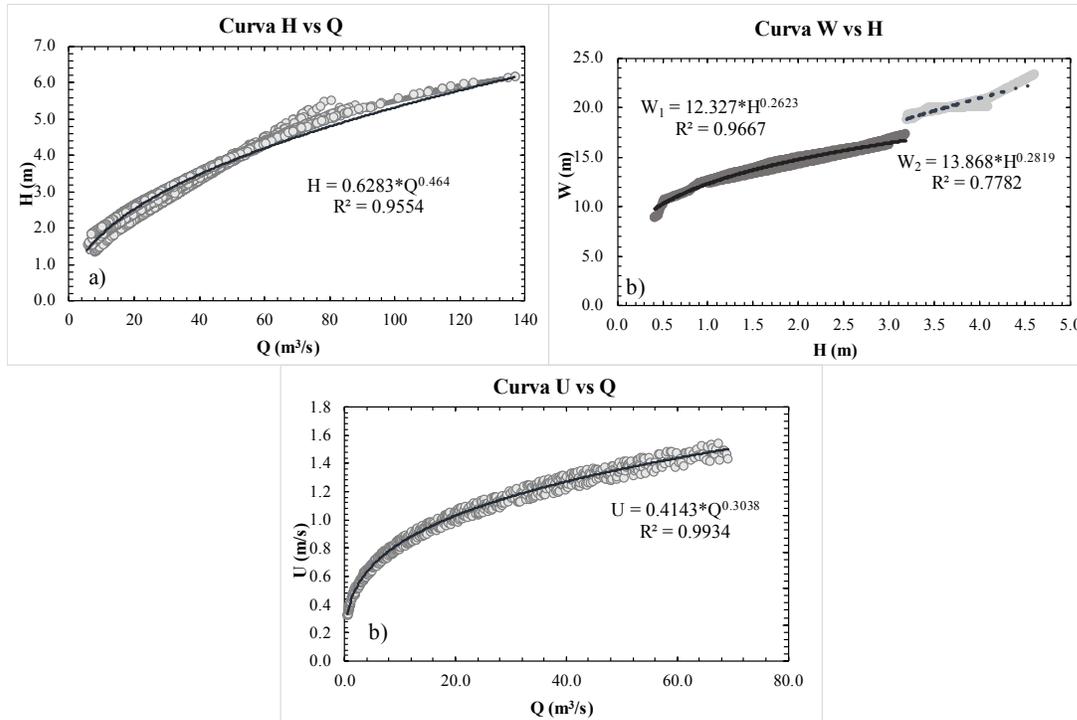
### 4.1. Características hidráulicas de la zona de estudio

Dado que las características hidráulicas son vitales para procesos de sedimentación, reareación y resuspensión, las características hidráulicas agregadas del tramo se calcularon a partir de la información recopilada de la información secundaria del IDEAM en los perfiles transversales de las estaciones seleccionadas para el trabajo. La información del IDEAM para estas secciones contiene datos de perfil transversal, caudal, velocidad y profundidades asociadas a cada aforo en el perfil, esta información fue agregada y con ella se encontraron las relaciones regionales que se presentan en la Figura 4-1.

La Figura 4-1a presenta la relación entre el caudal y la profundidad media de las cinco estaciones y su correlación. La Figura 4-1b muestra la relación entre el ancho de banca y la profundidad media. Puede observarse que para el caso de la Figura 4-1b se exhibe un comportamiento diferenciado a partir de los 3.2 metros de profundidad, aproximadamente, permitiendo establecer relaciones potenciales características definidas para cada tramo de profundidad. Por último, la Figura 4-1c presenta las relaciones entre el caudal y la velocidad media de flujo.

Es importante mencionar que estas características son de vital importancia, dado que los procesos de sedimentación, transporte advectivo, aireación, entre otros, son definidos a partir de la hidráulica del medio. Las relaciones regionalizadas permiten describir estas características en tramos y segmentos del área de estudio donde no se encuentra con suficiente información. Por tal motivo, la utilización de estas relaciones permite realizar simulaciones en escalas regionales, donde la información a escala de tramo puede ser más escasa.

Sin embargo, estas relaciones están estrechamente relacionadas al área de estudio. Por lo cual, es necesario determinar este comportamiento en el área de estudio siempre que se quiera implementar un modelo de calidad de agua. Adicionalmente, en caso de contar con un modelo hidráulico más detallado, este puede ser usado para determinar los componentes que dependen de la hidráulica.



**Figura 4-1:** Regionalización de las características hidráulicas de la zona de estudio. a) Relación entre profundidad media y caudal, b) relación entre profundidad media y ancho de banca y, b) relación entre caudal y velocidad media de flujo

## 4.2. Análisis de sensibilidad

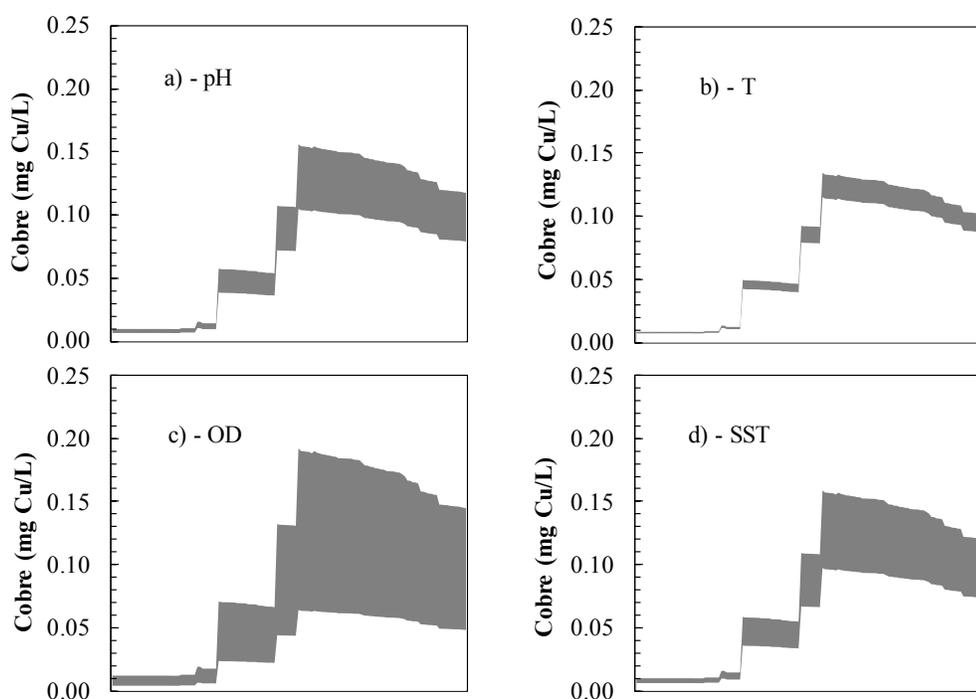
El análisis de sensibilidad propuesto para este trabajo de investigación está enfocado en la representatividad que tienen cambios importantes en las variables de entrada (pH, temperatura, oxígeno disuelto y sólidos suspendidos) del modelo de metales pesados con su respuesta al final de las simulaciones.

De esta manera, se realizaron diferentes simulaciones para cada uno de los metales pesados analizados en el presente trabajo, en las cuales se realizaron corridas con valores extremos de forma individual para cada una de las variables, con el objetivo de conocer el impacto sobre los resultados de cada una de esas variaciones extremas.

La información de entrada y el tramo de simulación fueron seleccionados del ejercicio preliminar de modelación, teniendo en cuenta las posibles entradas de vertimientos que se presentan en el trayecto.

La Figura 4-2 presenta los diagramas de sensibilidad para el cobre, la Figura 4-3 para el cromo y la Figura 4-4 para el níquel. En todas las figuras, el diagrama *a* representa la sensibilidad con respecto al pH, el diagrama *b* con respecto a la temperatura, el *c* con respecto al oxígeno disuelto y el *d* a los sólidos suspendidos totales. Por otro lado, el área que se dibuja en todos los diagramas representa todo el campo de variación que puede esperarse en los cambios que se realizan sistemáticamente en cada una de las variables. Esto indica que las diferencias obtenidas en aquellos que tienen una superficie de variación más estrecha en comparación con aquellos con una superficie más amplia, está relacionada con el grado de sensibilidad a los cambios de dicha variable. De esta manera, una mayor superficie indica una mayor sensibilidad.

En general, se puede decir que los resultados que se tienen del análisis de sensibilidad, muestran una mayor insensibilidad para las variaciones de la temperatura y los sólidos suspendidos totales. Mientras que las variaciones de pH y oxígeno disuelto muestran una mayor sensibilidad y se evidencian cambios notables, es especial para el cromo y el níquel; aunque para el caso del cobre, el modelo es más sensible a los cambios en el oxígeno disuelto y en segundo lugar a las variaciones en los sólidos suspendidos totales, por lo que los mecanismos de adhesión pueden ser importantes en el modelo. Sin embargo, es claro que el modelo es más sensible a las variaciones en oxígeno disuelto, por lo que una buena estrategia de simulación y una adecuada recolección de información de campo para esta variable sugiere un mejor desempeño en los resultados del modelo.



**Figura 4-2:** Sensibilidad del modelo para el cobre con respecto a las variables de entrada

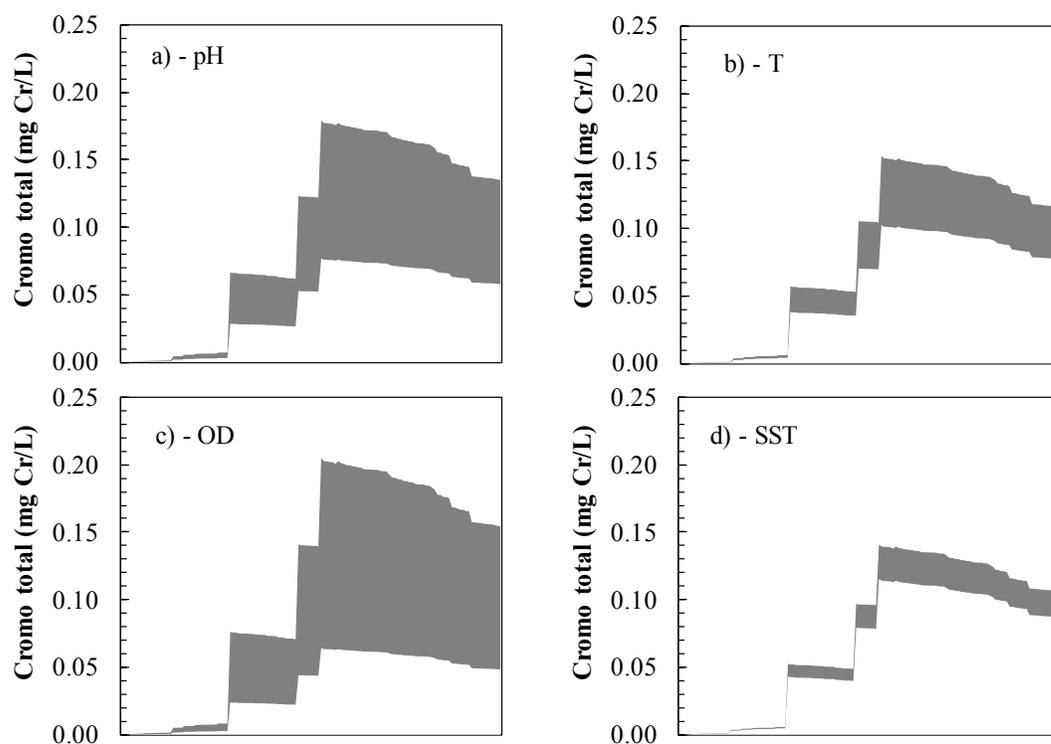


Figura 4-3: Sensibilidad del modelo para el cromo con respecto a las variables de entrada

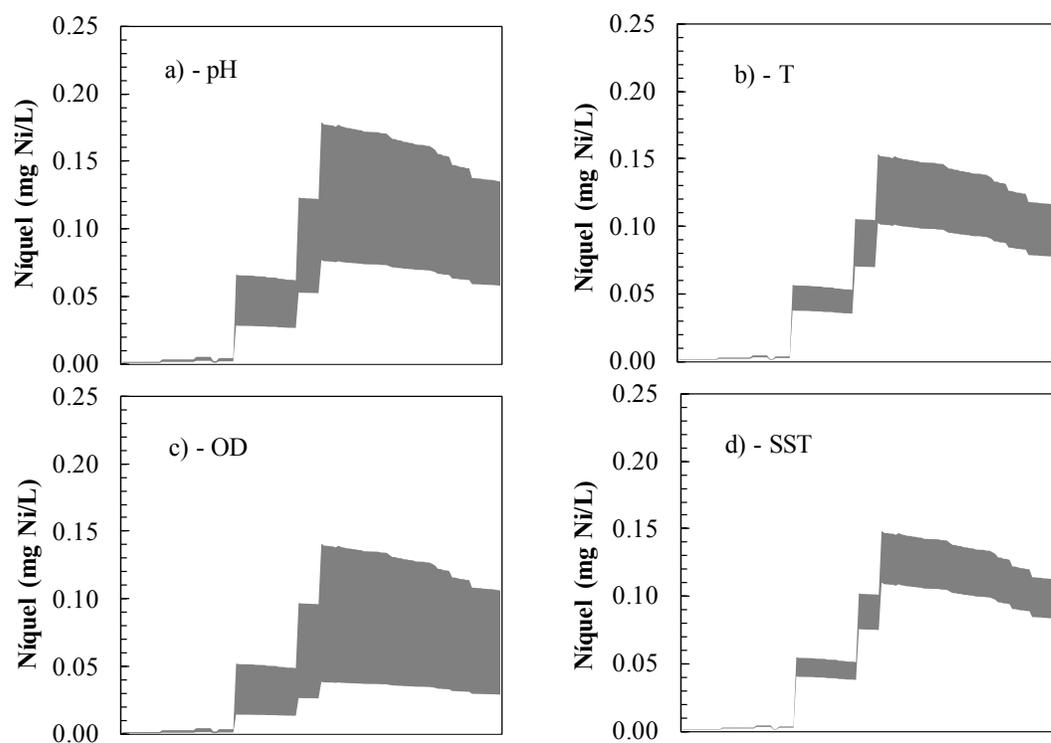


Figura 4-4: Sensibilidad del modelo para el níquel con respecto a las variables de entrada

### 4.3. Resultados para el ejercicio preliminar con información secundaria

#### 4.3.1. Análisis de incertidumbre

Teniendo en cuenta que los parámetros del modelo representan una serie de combinaciones que permiten un adecuado desempeño en las diferentes realizaciones aleatorias. Se presenta a continuación los resultados de las diferentes combinaciones de los parámetros del modelo de metales pesados  $\alpha$  y  $\beta$  para cada uno de los metales pesados que son objeto de estudio en este trabajo de investigación.

La Figura 4-5 presenta los diagramas de cajas y bigotes donde se puede encontrar la incertidumbre relacionada con los parámetros del modelo de metales pesados. Fue construida a partir de las estimaciones de los parámetros con mejor desempeño en la funciones objetivo que se presentan como estimadores de la bondad de ajuste del modelo luego de 10,000 simulaciones.

Se puede observar que, en general, los valores de los parámetros se encuentran cercanos a uno (1); además de que se observan pocas variaciones, por lo que puede decirse que el modelo cuenta con poca incertidumbre asociada.

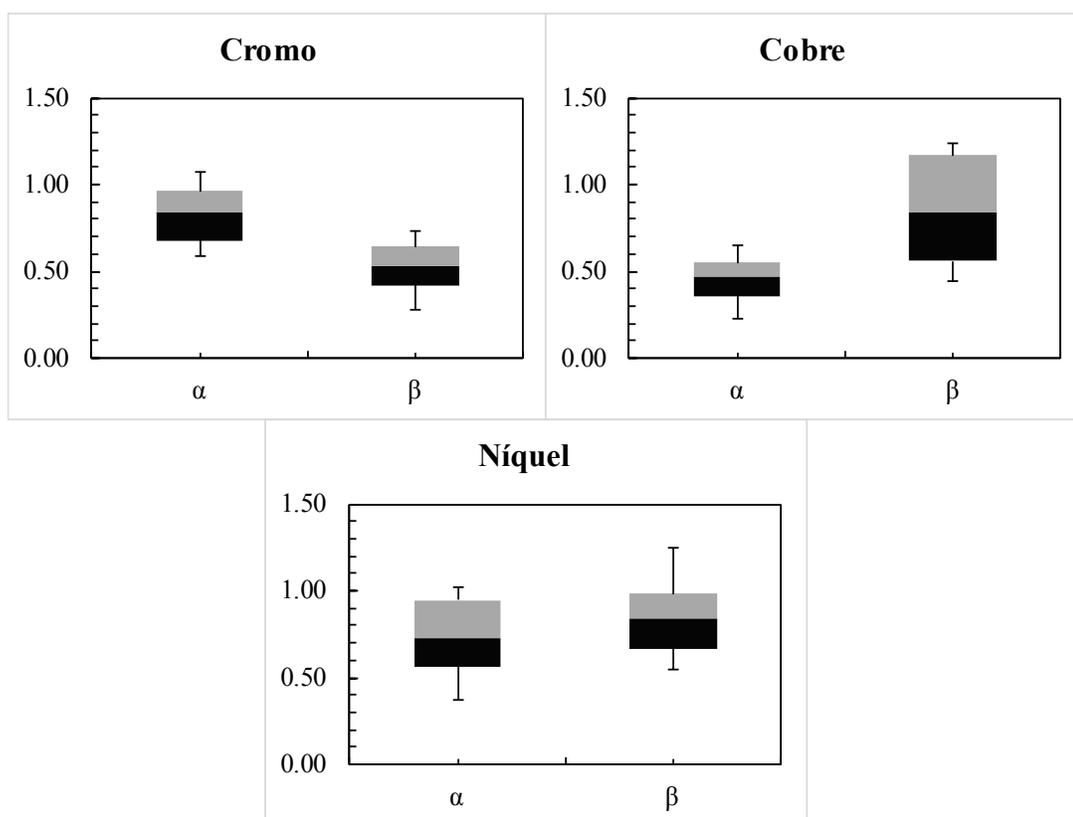


Figura 4-5: Diagramas de incertidumbre de los parámetros del modelo de metales pesados

### 4.3.2. Variables de apoyo

En la Figura 4-6 se muestran los resultados para las diferentes variables de apoyo que sirven para la modelación de metales pesados (temperatura,  $pH$ , sólidos suspendidos y oxígeno disuelto), además de la simulación del comportamiento de la  $DBO_5$  y el Nitrógeno como  $NTK$ , los cuales influyen fuertemente en el comportamiento del oxígeno disuelto (debido a que están relacionados directamente con el consumo de oxígeno y por ende, con su dinámica de comportamiento en corrientes).

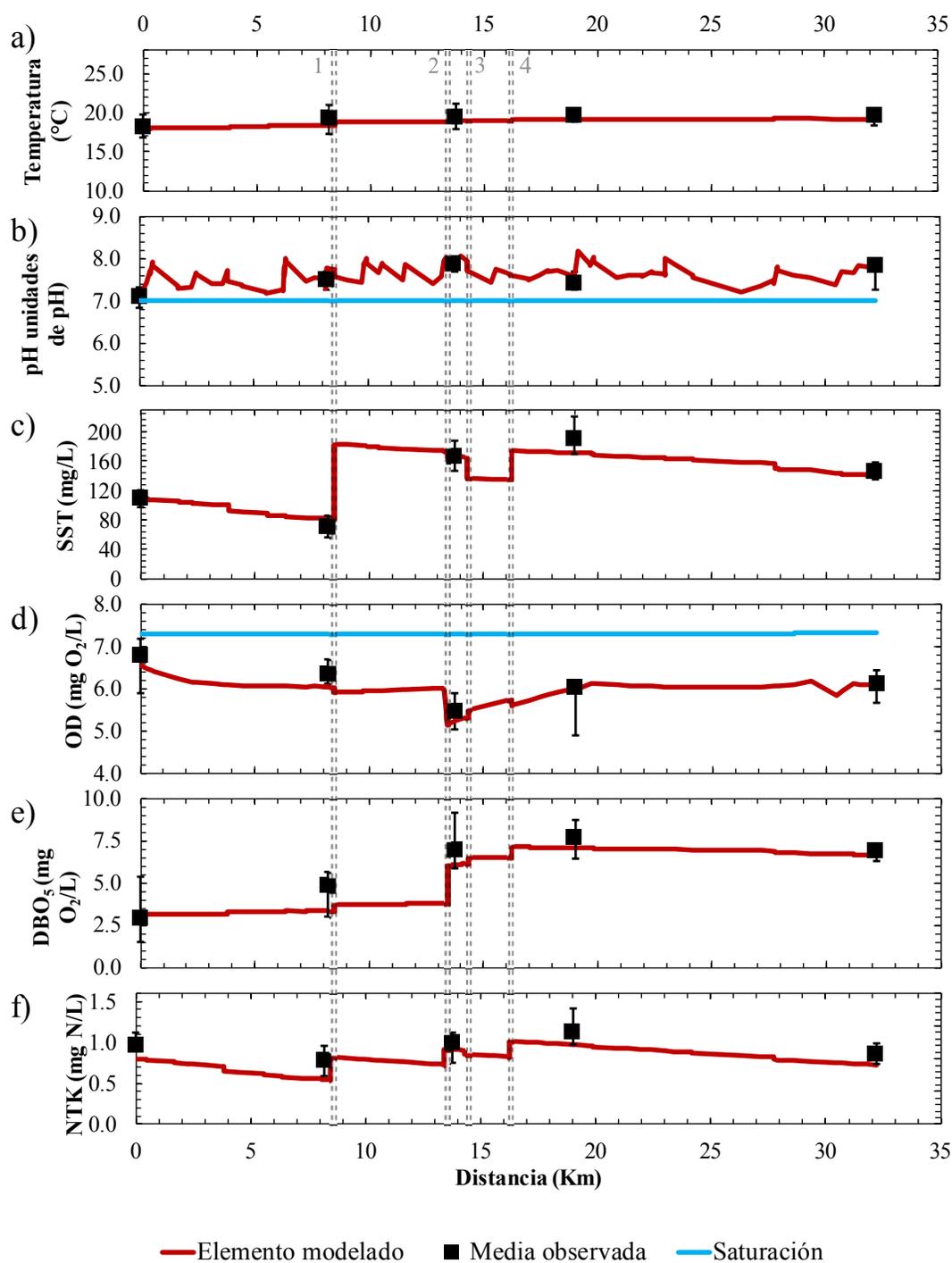
Cabe resaltar que las líneas que se observan en color azul en la Figura 4-6b y la Figura 4-6d corresponden al  $pH$  netro ( $\approx 7$ ) y al oxígeno disuelto de saturación, los cuales se toman como referencia. También es importante resaltar que los cuadros negros representan el valor medio de los parámetros en diferentes puntos (con sus barras de error característico); esta diferenciación de los puntos de monitoreo y verificación con barras de error se hizo debido a que la temporalidad de la información secundaria no permite definir condiciones de simulación transitoria, puesto que se trata de muestreos aislados realizados en diferentes sitios de monitoreo y en temporadas diferentes.

Los resultados que se observan en las gráficas presentadas en la Figura 4-6 muestran un buen ajuste en lo referente a las variables de apoyo del modelo. Esto se corrobora con los resultados que se presentan en la Tabla 4-1, los cuales representan un ajuste que está dentro de lo propuesto por trabajos como los realizados por Moriasi and Arnold (2007) y Gupta et al. (1999). Es importante tener en cuenta que los resultados que se presentan en la Tabla 4-1 se relacionan con los análisis de sensibilidad, para lo cual las variables de  $pH$  y oxígeno disuelto son las más importantes en el momento de esperar la respuesta de las simulaciones.

Los resultados más notables se observan en la simulación de conductividad, que se modela como constituyente conservativo. Es importante resaltar que la modelación de  $pH$ , a pesar de tener una estimación en el coeficiente de Nash-Sutcliffe menos ajustada que los demás parámetros, está en un rango adecuado y el valor estimado en el sesgo garantiza que los resultados son fiables, lo cual asegura una entrada importante para el modelo de metales pesados.

**Tabla 4-1:** Resultado de los estimadores de desempeño para las variables de apoyo del modelo en el ejercicio preliminar

Parámetro	Nash–Sutcliffe	PBIAS (%)	$R^2$
Temperatura [°C]	0.86	2.15	0.82
$pH$	0.74	-1.25	0.88
SST [mg/L]	0.87	4.59	0.90
Oxígeno disuelto [mg $O_2$ /L]	0.80	2.48	0.93
$DBO_5$ [mg $O_2$ /L]	0.80	9.08	0.89
$NTK$ [mg $N$ /L]	0.90	-1.88	0.91
Conductividad [ $\mu S/cm$ ]	0.94	-1.88	0.99



**Figura 4-6:** Resultados de variables de apoyo para el ejercicio preliminar. a) temperatura, b) pH, c) sólidos suspendidos totales, d) oxígeno disuelto, e) DBO<sub>5</sub>, f) NTK. Las líneas verticales dobles representan los afluentes que entran al río Negro: 1- Qda. Pereira, 2- Qda. Cimarrona, 3- Qda. La Mosca y 4- Qda. La Marinilla.

### 4.3.3. Metales pesados (cobre, cromo y níquel)

La Figura 4-7 presenta la simulación para los tres metales pesados analizados en el presente estudio (cromo, cobre y níquel). Puede observarse un comportamiento diferenciado entre el cromo total con respecto al cobre y el níquel, donde estos dos últimos exhiben resultados similares con órdenes de magnitudes diferentes.

Es importante resaltar que las líneas verdes que se observan en las tres gráficas y se ubican en la parte inferior corresponden al límite de detección del método de laboratorio para cada uno de los constituyentes. Por otro lado, las líneas horizontales azules que se observan en la Figura 4-7a y la Figura 4-7c, corresponden al límite mínimo exigido en los vertimientos según la Resolución 631 de 2015 (MADS, 2015). Por último, se pueden observar dos líneas grises punteadas. Estas líneas representan el valor máximo y mínimo obtenido a partir de 10,000 Simulaciones de Monte Carlo realizadas a partir de la variación del diámetro característico de las partículas, la densidad del metal y el coeficiente de partición (ver ecuaciones 3-3 a 3-7).

La Figura 4-7a presenta la modelación de cromo total, es importante tener en cuenta que la modelación de cromo incluye la modelación de cromo hexavalente y trivalente de forma individual, debido a que cada una de estas tiene un comportamiento característico en las corrientes, el cual fue descrito previamente. Sin embargo, dado que los registros por parte de CORNARE et al. (2011a) presentan información de cromo total, en la Figura se presenta el resultado de esta modelación que se traduce como la suma de las especies de cromo hexavalente y trivalente.

La Figura 4-7b y la Figura 4-7c presentan la modelación para el cobre y el níquel respectivamente. Puede observarse gran similitud en el comportamiento de estos dos metales en el tramo de análisis, lo cual indica que las descargas de cromo y níquel se presentan en el mismo sitio con magnitudes diferentes.

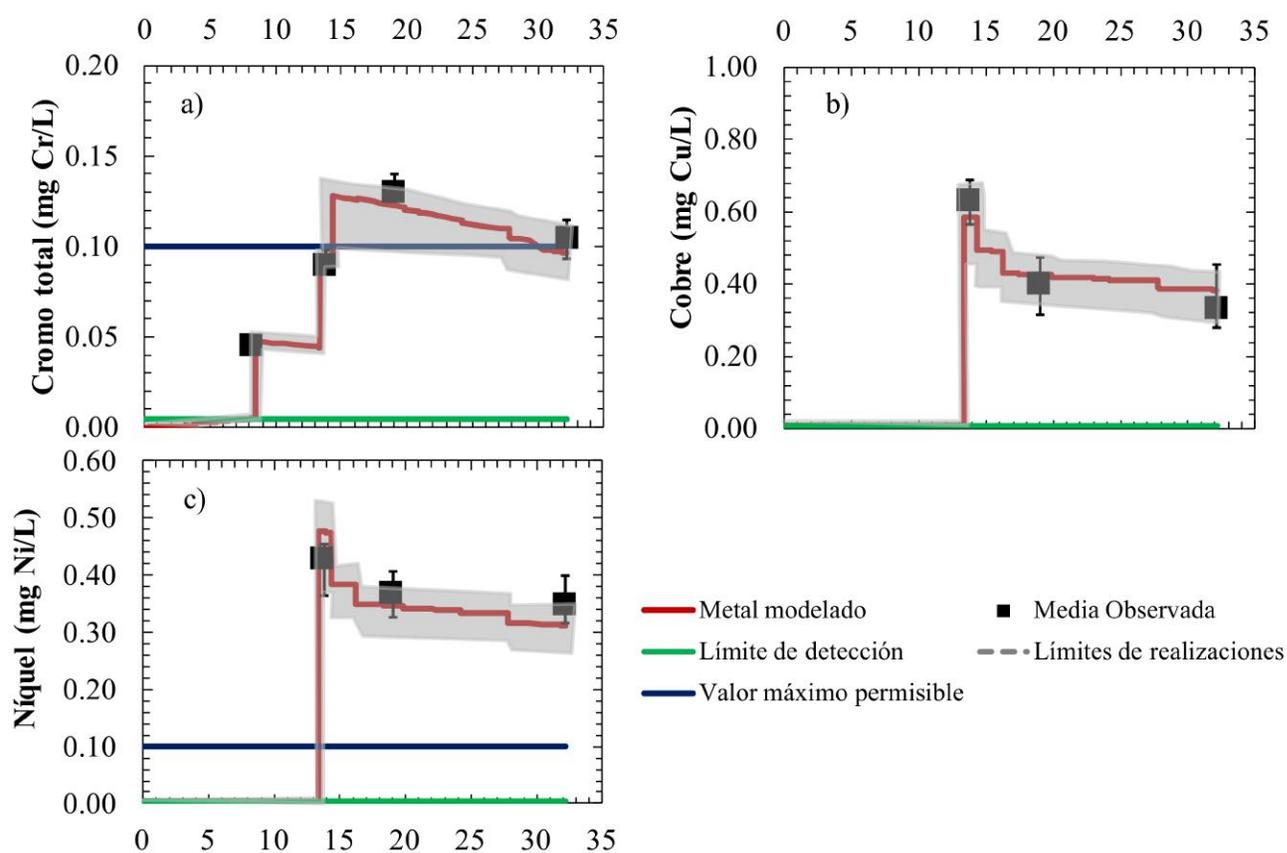
## 4.4. Resultados obtenidos para el ejercicio de validación

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para el ejercicio de validación, a partir de los resultados obtenidos en la salida de campo realizada en el tramo de análisis en el río Negro el día 23 de junio del año 2016.

### 4.4.1. Resultados de laboratorio

En primer lugar, se contemplan los resultados de laboratorio obtenidos para las seis (6) estaciones de monitoreo que se presentaron en el Capítulo 3.5.2, en el cual se describe en detalle la realización de la campaña de campo y cada uno de los sitios referidos.

En la Tabla 4-2 se puede encontrar la localización geográfica de los puntos y los resultados de las variables de laboratorio. Para el caso de los metales pesados se tiene en cuenta que como su concentración suele estar en órdenes de trazas, es muy común que se encuentre por debajo de los



**Figura 4-7:** Resultado de simulación de metales pesados para el ejercicio preliminar. a) cromo total, b) cobre, c) níquel.

índices de detección de las metodologías comunes de determinación de los laboratorios. Para el caso del cromo total en esta etapa de validación se puede observar que se encuentra por debajo del límite en la mayoría de los puntos de muestreo, por lo cual no es posible realizar una corroboración de los resultados de la metodología para este metal.

La estación RN1 representa las condiciones de frontera del tramo de análisis. Los valores de Níquel en esta estación se encuentran por debajo del límite de detección del laboratorio, por tal motivo, para establecer condiciones de frontera en el tramo de análisis para este metal, este se estima como el valor del límite de detección ( $0.001 \text{ mg Ni/L}$ ), siendo esta la condición más desfavorable en afección en calidad de agua, estos resultados se corroboran más adelante con la simulación hacia aguas abajo y el análisis de la función objetivo en los sitios RN2, RN3 y RN4. Lo cual sugiere que los valores de Níquel iniciales estén cercanos al sugerido.

Los resultados de oxígeno disuelto,  $\text{DBO}_5$ ,  $\text{DQO}$  y  $\text{NTK}$  que se presentan en la Tabla 4-2 muestran un grado de contaminación importante de origen orgánico, que se muestra con valores de oxígeno disuelto cercano a cero para las quebradas afluentes al río Negro (Quebrada la Mosca y Cimarrona).

De igual modo, los valores de pH que presenta la quebrada con valores básicos, para el caso de la quebrada Cimarrona ( $pH = 10,25$ ), lo cual indica de alguna manera la posibilidad de contaminación de origen industrial con presencia de metales pesados, debido a que los procesos de eliminación de estos requieren pH elevados que favorecen la formación de sales de precipitado y que son factibles de eliminar por sedimentación. Estos pH elevados favorecen entonces que se presenten mayores índices de eliminación de metales en las cercanías al vertimiento y que vaya disminuyendo esta capacidad de remoción conforme avanza en la corriente y el pH tienda a estabilizarse. Sin embargo, esta capacidad de sedimentación de los metales pesados se ve contrarrestada con la ausencia de oxígeno disuelto, el cual, para los diferentes compuestos formados de metales pesados suele favorecer la solubilidad de estos en concentraciones bajas. El informe del laboratorio responsable de la caracterización se presenta en el **Anexo 1** como soporte digital en la presentación del presente trabajo de investigación.

**Tabla 4-2:** Resultados de laboratorio para el ejercicio de validación en las estaciones definidas

Punto	QM 1	QC 1	RN 1	RN 2	RN 3	RN 4
Este [m]	857694	857729	856289	857291	857908	859002
Norte [m]	1175432	1174602	1171519	1173056	1175169	1176426
DBO [mg $O_2$ /L]	8.89	6.67	3.04	3.04	3.68	9.49
DQO [mg $O_2$ /L]	27.2	23.2	12.4	13.5	16.8	29.3
NTK [mg $N$ /L]	1.410	4.660	0.257	0.212	0.860	2.670
Oxígeno Disuelto [mg $O_2$ /L]	0.99	2.68	3.81	4.51	3.82	4.21
SST [mg/L]	221	193	8	8	38	96
Alcalinidad [mg $CaCO_3$ /L]	244.0	245.0	78.0	133.4	165.3	138.9
Conductividad [ $\mu$ S/cm]	243	325	85	105	133	128
pH	9.23	10.25	6.23	7.55	8.12	8.06
Temperatura [°C]	27.4	30.8	23.2	23.5	25.7	26.7
Cobre [mg $Cu$ /L]	0.169	0.118	0.008	0.004	0.023	0.014
Cromo [mg $Cr$ /L]	< LDM	0.005				
Níquel [mg $Ni$ /L]	0.085	0.145	< LDM	< LDM	0.021	0.003

< LDM Significa que el resultado del laboratorio es inferior al límite de detección de la metodología para la cuantificación de dicho elemento.

#### 4.4.2. Resultados de caudal en la estación RN1

En la Figura 4-8 se resenta el aforo realizado en la estación RN1 donde se puede observar la batimetría de la sección de área mojada estimada a partir del recorrido ADCP, el valor estimado de caudal para la sección de la estación RN1 aforada en la salida de campo es de  $3.8 m^3/s$ ; el cual representa el caudal a partir del cual serán calculadas las cargas para la condición de frontera y siguientes.

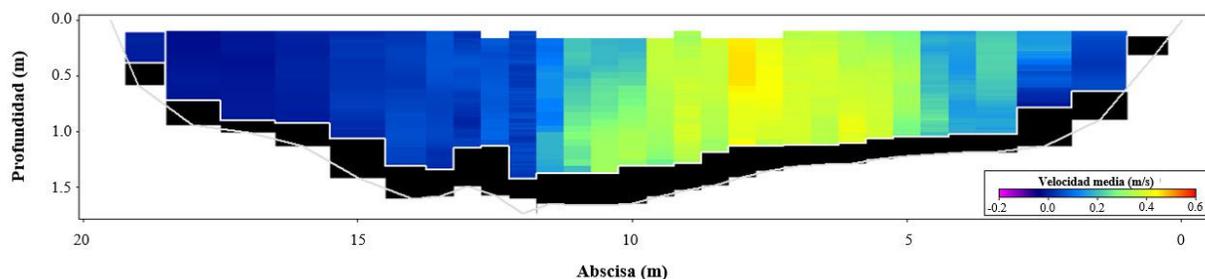


Figura 4-8: Resultado del aforo realizado en la estación RN1

### 4.4.3. Resultados de las variables de apoyo

A partir de los resultados de calidad de agua que se presentan en la Tabla 4-2 se establece como condición de frontera los valores que se presentan en RN1 y como valores de calidad de los afluentes los que se presentan en las estaciones QC1 y QM1. Por tal motivo, las estaciones RN2, RN3 y RN4 constituyen los sitios de valores observados con los cuales se hace la verificación de desempeño del modelo. Los resultados de la evaluación de este desempeño se presentan en la Tabla 4-3, y los resultados de la modelación completa se presentan en la Figura 4-9. De igual forma que para el ejercicio preliminar con información secundaria, se puede evidenciar que el ajuste del modelo se acerca adecuadamente a los datos observados.

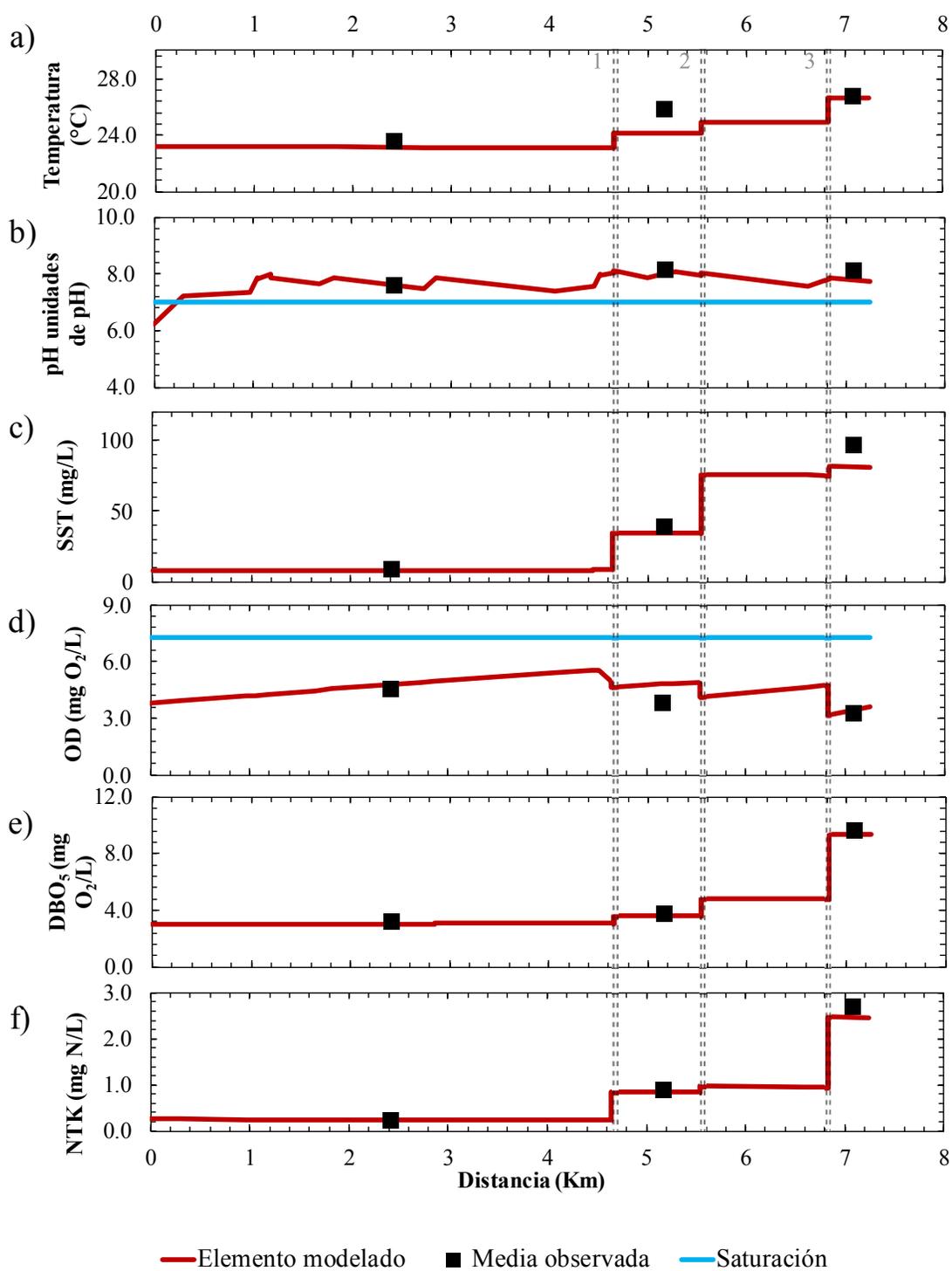
Es importante destacar para el caso del oxígeno disuelto que se presenta en la Figura 4-9d (cuyos resultados de estimación tienen una precisión menor debido a que este procedimiento no fue estimado en campo a partir de una sonda sino fijado y posteriormente medido en el laboratorio). Este proceso de fijación puede ocasionar diferencias entre el oxígeno real en campo y el calculado en el laboratorio, mientras que el valor del pH que fue calculado a partir de equipos de campo da unos resultados bien ajustados en el modelo.

Por otro lado, los valores de temperatura que se presentan obedecen a los cambios de irradiación diurna, debido a que el modelo, como está concebido, asume las condiciones de temperatura media de la zona. Sin embargo los valores obtenidos en el modelo se encuentran en un rango de buena estimación.

Los parámetros de calidad de agua, en general, presentan aproximaciones cercanas a los valores observados. Los resultados en la modelación de  $\text{DBO}_5$ , NTK y sólidos suspendidos totales, reportan valores en los estimadores como el coeficiente de Nash-Sutcliffe y coeficiente de determinación muy cercanos a uno y sesgos relativamente cercanos a cero, lo que indica que la valoración es confiable (Moriasi and Arnold, 2007; Gupta et al., 1999).

**Tabla 4-3:** Resultado de los estimadores de desempeño para las variables de apoyo del modelo en el ejercicio de validación

<b>Parámetro</b>	<b>Nash–Sutcliffe</b>	<b>PBIAS (%)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Temperatura [°C]	0.74	2.61	0.82
pH	0.83	1.56	0.95
SST [mg/L]	0.94	8.72	0.98
Oxígeno disuelto [mg O <sub>2</sub> /L]	0.71	-12.09	0.76
DBO <sub>5</sub> [mg O <sub>2</sub> /L]	0.97	1.03	0.99
NTK [mg N/L]	0.96	4.78	0.98
Conductividad [μS/cm]	0.90	1.29	0.55

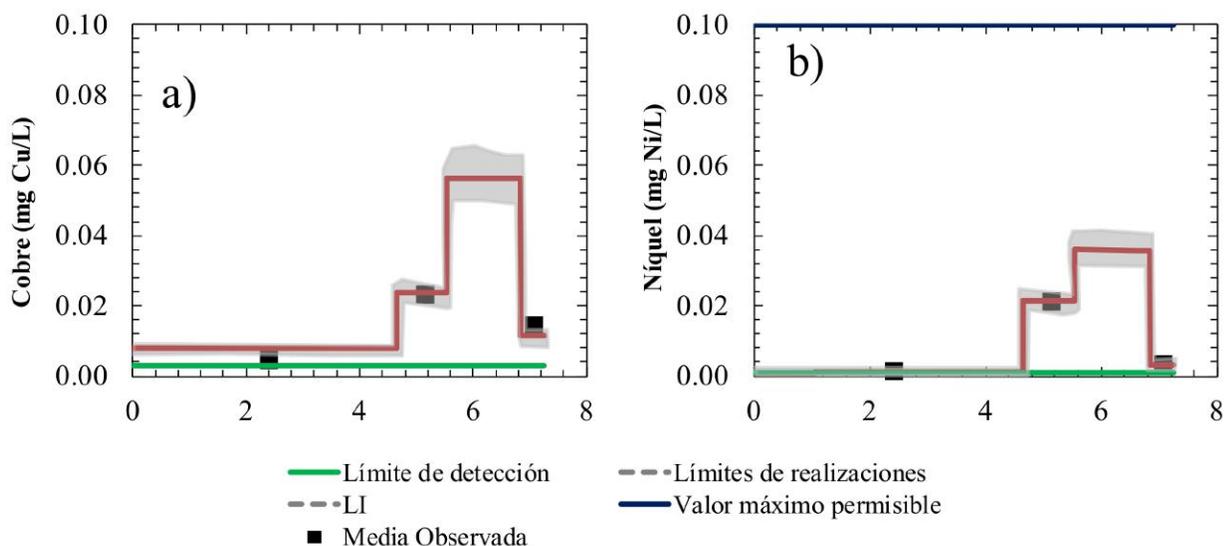


**Figura 4-9:** Resultados de variables de apoyo para el ejercicio de validación. a) temperatura, b) pH, c) sólidos suspendidos totales, d) oxígeno disuelto, e) DBO<sub>5</sub>, f) NTK. Las líneas verticales dobles representan los afluentes que entran al río Negro: 1- Qda. Cimarrona, 2- Qda. La Mosca y 3- Qda. La Marinilla.

#### 4.4.4. Resultados para los metales pesados presentes

En la Figura 4-10 se presentan los resultados para la modelación de metales pesados, de igual forma que en la Figura 4-7, se muestran las franjas grises que simbolizan los límites (resultados máximos y mínimos) de las realizaciones llevadas a cabo a partir de de 10,000 Simulaciones de Monte Carlo con respecto a la variación del diámetro característico de las partículas, la densidad del metal y el coeficiente de partición (ver ecuaciones 3-3 y siguientes). Sin embargo, se mantienen los valores óptimos de los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  que se encontraron en el ejercicio preliminar que sirve como método de calibración del modelo, con el fin de validar los resultados que se encontraron en ese primer acercamiento.

En la Figura 4-10 se presentan la modelación para el cobre y el níquel, debido a que como se muestra en la Tabla 4-2 los resultados obtenidos en la salida de campo para cromo no representan significancia y los valores reportados están por debajo del límite de detección del laboratorio.



**Figura 4-10:** Resultado de simulación de metales pesados para el ejercicio de validación. a) Cobre, b) níquel.

# 5 Conclusiones y recomendaciones

En el presente capítulo se presentan las principales conclusiones de la implementación de la metodología propuesta para la modelación de la calidad en lo que respecta a la modelación de metales pesados en escenarios de escasez de información. Cabe aclarar que se trata de una metodología que busca aproximarse a una estimación en escenarios de información escasa, con el fin de construir herramientas que sirvan a la gestión de calidad de agua en escalas regionales.

Es claro que la información de calidad de agua disponible está sujeta a diferentes escenarios hidrológicos e hidráulicos, lo cual hace difícil que pueda ser utilizada de forma transparente en escenarios de calibración y validación, para solventar estas dificultades se buscaron los valores históricos de calidad de agua asociados al caudal medio y se realizaron las simulaciones a partir de un escenario de flujo permanente con estas condiciones, lo que en algunos casos puede llevar a subestimar y en otros casos a sobrestimar la contaminación real en el momento, sin embargo, se trata de una metodología que busca aproximarse a una estimación en escenarios de información escasa y teniendo estos presente se busca además que la concentración estimada no sólo se ajuste a la concentración asociada al caudal medio sino que además esté dentro de la función de distribución de probabilidad de los históricos de concentración en cada sitio de interés. Se recomienda, para trabajos posteriores, hacer una modelación para diferentes escenarios hidráulicos que permita ser más precisos con la estimación de las variables de calidad del agua.

## 5.1. Conclusiones generales

En los modelos tradicionalmente empleados para la modelación de la calidad del agua, la solución de los sistemas de ecuaciones resultantes se realiza de forma lineal, las relaciones no lineales existentes entre las diferentes variables de la calidad del agua son tratadas como constantes. En este trabajo se pretende mostrar que una modelación con relaciones variables puede mejorar el comportamiento del sistema y asegurar mejores ajustes con las observaciones.

Es importante anotar que la presente metodología no realiza la modelación de metales pesados a partir de la caracterización de las subespecies de todos los componentes, debido a que para este tipo de modelación se requiere de un volumen importante de información y caracterización. Por tal motivo no se incluyen las diferentes especies de cromo, cobre y níquel en el presente trabajo, sin embargo es importante tener en cuenta que estas reacciones se consideran para la determinación del nivel de significancia de variables como los sólidos suspendidos, el pH y el oxígeno disuelto, en cada una de las etapas de la construcción de la metodología.

La metodología propuesta permitió involucrar al estado del arte, investigaciones de modelación de la calidad del agua en cauces, nueva información de campo, productos e insumos que permitieron mayor certeza en los resultados hallados. Sin embargo, la precisión de los resultados depende de variables como la caracterización hidráulica del cauce, el tamaño de pixel en el modelo de elevación digital, la información de oferta hídrica y distribución en el área de análisis, la selección de las condiciones de fronteras, la estimación de parámetros del modelo de calidad de agua empleado. En los resultados presentados aquí se puede observar que existe una aceptable correspondencia con los parámetros calibrados, a partir de datos tomados de estudios secundarios y de la información primaria tomada en campo.

Uno de los objetivos primordiales al que se pretende llegar con la modelación de la calidad del agua es adquirir la habilidad para predecir con cierto grado de certeza la calidad del agua, en diferentes sectores a lo largo de un tramo de río. En la actualidad existe un sin número de modelos matemáticos, desarrollados con la finalidad de estudiar el comportamiento de un determinado contaminante o un grupo de estos a lo largo de una corriente natural. Comúnmente la selección del modelo a implementar depende de la disponibilidad de información con que se cuenta, el propósito de la modelación y los procesos a modelar; esta condición implica que no cualquier modelo puede aplicarse en el estudio de la calidad del agua en una corriente en particular.

La inclusión de un modelo de calidad de agua como el modelo ADZ-QUASAR, implica una disminución en el volumen de información necesaria para la modelación, además que su facilidad en la programación se aprovecha para la construcción de un modelo distribuido que permite la solución de problemas regionales.

En general, se puede concluir que la metodología propuesta es de fácil aplicación y se puede emplear para cualquier zona del territorio nacional (e.g. cuencas) con el objetivo de identificar puntos y zonas críticas que comprometan los usos del recurso, en zonas localizadas aguas abajo de los vertimientos. En especial para determinar potenciales afectaciones con actores que realicen actividades susceptibles a las descargas de metales pesados en las corrientes.

## **5.2. Conclusiones de los resultados obtenidos**

### **5.2.1. Calidad de agua de la corriente**

Los resultados de calidad de agua en el tramo de análisis del río Negro, tanto los históricos (CORNARE et al., 2011a) como la caracterización realizada para la validación de la metodología que se expone en el presente trabajo de investigación corresponde a una deficiente calidad de agua. Con una elevada carga orgánica que tiende a abatir el oxígeno disuelto en algunas condiciones hidrológicas y de concentración en el río.

Los niveles de concentración de materia orgánica, nutrientes y la baja concentración de  $\text{DBO}_5$  obedecen al uso de la corriente para la descarga de aguas residuales domésticas, aguas provenientes de

matederos y de industrias del sector alimentario localizadas en la zona.

La concentración de metales pesados es considerable en el área de influencia que sirve como ejercicio de aplicación para la presente metodología, sin embargo es importante resaltar que los esfuerzos normativos para que se implementen estrategias de eliminación han servido para que disminuyan las cargas contaminantes que llegan al río, de acuerdo a la revisión de los datos en el registro histórico. Aun así, es claro que la presencia de estos hace que la corriente no sea apta para ningún tipo de uso sin previo tratamiento.

### 5.2.2. Simulación de la calidad de agua

En primer lugar es importante mencionar que tanto para la modelación del ejercicio preliminar como el ejercicio de validación se obtuvieron valores óptimos de desempeño del modelo, lo cual indica en buena medida el adecuado uso de la estrategia para los fines propuestos.

Previo a la modelación de la calidad del agua, se realizó la modelación hidráulica de la corriente, con el fin de determinar los diferentes parámetros hidráulicos relevantes en el proceso de modelación. En el modelo actual, dicha modelación es realizada a partir de coeficientes de relaciones potenciales, entre el caudal y los diferentes parámetros de interés o con base en la ecuación de Manning. Sin embargo, esta metodología no descarta la posibilidad de usar información de escala más fina que permita un acercamiento más preciso de la hidrodinámica del sistema y disminuir los grados de libertad que tiene la metodología.

Con base en lo anterior, la metodología no permite conocer las especiaciones y el adecuado comportamiento de todas las especies, sino que se asignan a partir de los coeficientes de partición determinados por Allison and Allison (2005), es por ello que es necesario realizar un número importante de simulaciones con el fin de ejecutar un análisis de sensibilidad general para el modelo.

Como respuesta a esto se presentan los límites de las realizaciones que se trazan en las gráficas finales, los cuales aparentemente suelen ser más dispersos en los momentos en que se presenta mayor concentración en el sistema de modelación, sin embargo, es notable como el desempeño del modelo, incluyendo la franja de incertidumbre, se ajusta en su totalidad a las observaciones en términos de los metales pesados que hacen parte del presente estudio.

## 5.3. Recomendaciones generales

En primera medida se debe hacer una recomendación respecto a los insumos utilizados en el presente estudio, debido a que estos son la base fundamental para el desarrollo adecuado de estudios similares. Es importante realizar una apropiada selección del área de estudio, la correcta definición de la hidráulica del sistema y del tramo de análisis, con el fin de disminuir la incertidumbre que se genera en la simplificación de procesos que se presenta en la metodología.

De igual forma, se recomienda que se realice una extensión, complementación, mejoramiento y validación en otros ejercicios de aplicación que pueden aplicarse la metodología del presente estudio. Con el fin de corroborar en qué medida pueda ser útil para la Gestión del Recurso Hídrico, evaluando su capacidad para involucrar otras regiones de análisis y así poder extender una herramienta que sirva para la Gestión del Recurso en un entorno regional.

Es importante resaltar que el presente trabajo pretende aplicar una estrategia para abordar la modelación de metales pesados en ausencia de información que sirva de herramienta para los instrumentos de planificación y gestión del recurso hídrico en la materia que compete la modelación de estos elementos.

Por último, el autor hace una cordial invitación para que las personas que estén interesadas en mejorar y complementar la metodología propuesta, lo hagan y permitan contribuir en el conocimiento de la contaminación hídrica nacional y las acciones para su mitigación. Siendo conscientes de las limitaciones en términos de robustez en la descripción de los procesos pero siendo claros en que se trata de una herramienta con fines de ser usada en escenarios de escasez de información, donde los procesos robustos no pueden ser caracterizados por la limitación de información necesaria.

# Bibliografía

- Allison, J. D. and Allison, T. L. (2004). MINTEQA2 Geochemical Speciation Workshop. Technical report, Allison Geoscience Consultants, Inc., Buford.
- Allison, J. D. and Allison, T. L. (2005). Partition Coefficients for Metals in Surface Water , Soil , and Waste. *Rep EPA600R05*, 74:93.
- Anderson, R. A., Brantner, J. H., and Polansky, M. M. (1978). Assay for Biologically Active Cr An Improved Assay for Biologically Active Chromium. *J. Agric. Food Chem*, 26(5).
- Bale, C., Bélisle, E., Chartrand, P., Decterov, S., Eriksson, G., Hack, K., Jung, I.-H., Kang, Y.-B., Melançon, J., Pelton, A., Robelin, C., and Petersen, S. (2009). FactSage thermochemical software and databases — recent developments. *Calphad*, 33(2):295–311.
- Bedoya, J. F. (2007). *Modelo de simulación de transporte y calidad de agua para metales pesados en la cuenca baja del río Tunjuelo*. Tesis de pregrado, Universidad de La Salle.
- Beer, T. and Young, P. C. (1983). Longitudinal Dispersion in Natural Streams. *Journal of Environmental Engineering*, 109(5):1049–1067.
- Bencala, K. E. and Walters, R. A. (1983). Simulation of solute transport in a mountain pool-and-riffle stream with a kinetic mass transfer model for sorption. *Water Resources Research*, 19(3):732.
- Bitar, J. D. and Camacho, L. A. (2005). Implementación de un modelo de transporte de metales pesados en el Río Magdalena tramo Girardot - Honda.
- Bowie, G., Mills, W., Porcella, D., Campbell, C., Pagenkopf, J., Grupp, G., Johnson, K., Chan, P., and Gherini, S. (1985). Rates, constants and kinetics formulations in surface water quality modeling. Technical report, Environmental Protection Agency (EPA).
- Brown, L. C. and Barnwell, T. O. (1987). The enhanced stream water quality models QUAL2E and QUAL2E-UNCAS: documentation and user manual. Technical report, Environmental Research Laboratory, US EPA, Athenas.
- Burns, M. M. (1998). Limitations of Hydraulic Geometry Techniques in Stream Restoration Design. In *Engineering Approaches to Ecosystem Restoration*, pages 126–132, Reston, VA. American Society of Civil Engineers.

- Camacho, L. A. (2000). *Development of a hierarchical modeling framework for solute transport under unsteady flow conditions in rivers*. Phd dissertation, Imperial College of Science Technology and Medicine.
- Camacho, L. A. and Cantor, M. (2006). Calibración y análisis de la capacidad predictiva de modelos de transporte de solutos en un río de montaña colombiano. *Avances en Recursos Hidráulicos*, 14.
- Cespedes, D. and Camacho, L. A. (2002). *Implementación de un modelo agregado de flujo y transporte de metales pesados en el Río Bogotá*. PhD thesis, Universidad de los Andes.
- Chapra, S. C. (1997). *Surface Water-Quality Modeling*. Waveland Press, Tufts University.
- Chapra, S. C. and Canale, R. P. (2006). *Métodos numéricos para ingenieros*. McGraw Hill, Mexico D.F, 5 edition.
- Chapra, S. C., Pelletier, G. J., and Tao, H. (2008). *QUAL2K: A modeling framework for simulating river and stream water quality, Version 2.11: Documentation and Users Manual*. Civil and Environmental Engineering Department., Tufts University, Medfort.
- Chapra, S. C., Pelletier, G. J., and Tao, H. (2012). *QUAL2K: A Modeling Framework for Simulating River and Stream Water Quality*.
- Chávez, B. & Jaramillo, A. (1998). Regionalización de la Temperatura del Aire en Colombia. *Cenicafé (Colombia)*.
- Churchill, M., Elmore, H., and Buckingham, R. (1962). The prediction of stream reaeration rates. *International Journal of Air and Water Pollution*, 6(5):467–504.
- CORNARE, UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA, and CORPORACIÓN ACADÉMICA AMBIENTAL (2011a). Diagnóstico sobre el uso actual, en términos de calidad del recurso hídrico en las corrientes superficiales de la región, como fase inicial para la formulación del Plan de Ordenamiento.
- CORNARE, UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA, and CORPORACIÓN ACADÉMICA AMBIENTAL (2011b). Plan de Ordenamiento del Recurso Hídrico (PORH) en los tramos receptores de vertimientos líquidos de la jurisdicción de la Corporación Autónoma Regional de los ríos Negro y Nare - CORNARE.
- Das, K. K., Das, S. N., and Dhundasi, S. a. (2008). Nickel, its adverse health effects & oxidative stress. *The Indian journal of medical research*, 128(4):412–425.
- Di Toro, D. (1983). Documentation for Water Quality Analysis Simulation Program (WASP) and Model Verification Program (MVP). Technical report, Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency.
- Eisler, R. (1998). Nickel hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. Technical report.

- Farr, T. G., Rosen, P. A., Caro, E., Crippen, R., Duren, R., Hensley, S., Kobrick, M., Paller, M., Rodriguez, E., Roth, L., Seal, D., Shaffer, S., Shimada, J., Umland, J., Werner, M., Oskin, M., Burbank, D., and Alsdorf, D. E. (2007). The shuttle radar topography mission. *Reviews of Geophysics*, 45(2).
- Fay, M., Wilbur, S., Abadin, H., Ingerman, L., and Swarts, S. G. (2005). Toxicological Profile for Nickel. *U.S Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, (August):397.
- Flores, A. N., Bledsoe, B. P., Cuhaciyar, C. O., and Wohl, E. E. (2006). Channel-reach morphology dependence on energy, scale, and hydroclimatic processes with implications for prediction using geospatial data. *Water Resources Research*, 42(6):1–15.
- García, H. A. (2008). *Modelación de la calidad del agua en corrientes naturales mediante sistemas no lineales acoplados*. PhD thesis, Pontificia Universidad Javeriana.
- Giraldo, J. D., Díaz-Granados, M., and Camacho, L. A. (2005). Modelo distribuido de tránsito de crecientes en cuencas. *Avances Hidráulicos*, (12):91–101.
- Giraldo, L. C., Agudelo, R. A., and Palacio, C. A. (2010). Spatial and Temporal Variation of Nitrogen in the Medellin River. *Revista DYNA Universidad Nacional de Colombia*, 76(163):124–131.
- Giraldo, L. C., Palacio, C. A., Molina, R., and Agudelo, R. A. (2015). Water quality modeling of the Medellin river in the Aburrá Valley. *Revista DYNA Universidad Nacional de Colombia*, 82(192):195–202.
- González, R. A. (2008). *Determinación del comportamiento de la fracción dispersiva en ríos característicos de montaña*. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia.
- Gupta, H. V., Sorooshian, S., and Yapo, P. O. (1999). Status of automatic calibration for hydrologic models: comparison with multilevel expert calibration. *Journal of Hydrologic Engineering*, 4(2):135–143.
- Hernández, J. S. (2014). *Análisis de la capacidad predictiva de un modelo dinámico de calidad del agua aplicando técnicas de computación evolutiva, optimización multiobjetivo y procesamiento recursivo de datos*. PhD thesis, Universidad Nacional de Colombia.
- Jiang, Y., Nan, Z., and Yang, S. (2013). Risk assessment of water quality using Monte Carlo simulation and artificial neural network method. *Journal of Environmental Management*, 122:130–136.
- Jiménez, M. A. (2008). *MUTC - Un modelo de transporte en ríos: Aplicación al río Sinú*. Magíster en ingeniería – recursos hidráulicos, Universidad Nacional de Colombia.
- Jiménez, M. A. (2015). *Morphological representation of drainage networks, implications on solute transport and distributed simulation at the basin scale*. A thesis submitted to the national university of colombia, department of geosciences and environment in partial fulfilment of the requirements for the degree of doctor in engineering, Universidad Nacional de Colombia.

- Jiménez, M. A., Camacho, L. A., and Vélez, J. I. (2010). A Stream Morphology Classification for Eco-hydraulic Purposes Based on Geospatial Data: A solute transport application case. In *American Geophysical Union, Fall Meeting 2010*.
- Kashefipour, S. M. (2002). *Modeling Flow, Water Quality and Sediment Transport Processes in Riverine Basins*. Phd thesis, Cardiff University.
- Kashefipour, S. M. and Falconer, R. A. (2002). Longitudinal dispersion coefficients in natural channels. *Water Research*, 36(6):1596–1608.
- Kashefipour, S. M. and Roshanfekar, A. (2012). Numerical Modelling of Heavy Metals Transport Processes in Riverine Basins. In Miidla, P., editor, *Numerical Modelling*, pages 91–114. Shangai, intech edition.
- Kasprzak, K. S., Sunderman, F. W., and Salnikow, K. (2003). Nickel carcinogenesis.
- Kim, H., Wu, X., and Lee, J. (2013). SLC31 (CTR) family of copper transporters in health and disease.
- Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A. M., Creelman, L., and Mabuni, C. (1999). A Critical Assessment of Chromium in the Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29(1):1–46.
- Lees, M. J., Camacho, L. A., and Chapra, S. C. (2000). On the relationship of transient storage and aggregated dead zone models of longitudinal solute transport in streams. *Water Resources Research*, 36(1):213–224.
- Lees, M. J., Camacho, L. A., and Whitehead, P. (1998). Extension of the QUASAR river quality model to incorporate dead-zone mixing. *Hydrology and Earth System*, 2(2-3):353–365.
- Leopold, L. and Maddock Jr., T. (1953). The hydraulic geometry of stream channels and some physiographic implications. *USGS Professional Paper*, 252(252):57.
- MADS (2015). Resolución 631: Por la cual se establecen los parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones.
- Molnar, P. (2011). Calibration. *Watershed Modelling*.
- Montgomery, D. R. and Buffington, J. M. (1997). Channel-reach morphology in mountain drainage basins. *Bulletin of the Geological Society of America*, 109(5):596–611.
- Moriasi, D. and Arnold, J. (2007). Model evaluation guidelines for systematic quantification of accuracy in watershed simulations. *Transactions of the ASABE*, 50(3):885–900.
- Nash, J. and Sutcliffe, J. (1970). River flow forecasting through conceptual models part I — A discussion of principles.

- Nassehi, V. and Bikangaga, J. H. (1993). A mathematical model for the hydrodynamics and pollutants transport in long and narrow tidal rivers. *Applied Mathematical Modelling*, 17(8):415–422.
- O'Connor, D. and Dobbins, W. (1958). Mechanism of Reaeration in Natural Streams. *Trans. ASCE.*, 123:641–684.
- Owens, M., Edwards, R., and Gibbs, J. (1964). Some Reaeration Studies in Streams. *International Journal of Air and Water Pollution*, 8:469–486.
- Palacio, C. A. (2002). *Metodología para la Validación de Modelos Hidrodinámicos utilizando amplia información de campo: Aplicación a la Bahía Meldorf en la costa del mar del Norte Alemán*. PhD thesis, Universidad Nacional de Colombia.
- Palacio, C. A., Maryele, R., Toro, M., and Jiménez, N. (2005). Modelling of flow in a tidal flat area in the South-Eastern German Bight. *Die Küste*, 69:141–174.
- Palmer, M. D. (2001). *Water Quality Modeling: A Guide to Effective Practice*. World Bank Publication, Washington.
- Pawlisz, A. V., Kent, R. A., Schneider, U. A., and Jefferson, C. (1997). Canadian water quality guidelines for chromium. *Environmental Toxicology and Water Quality*, 12(2):123–183.
- Pelletier, G. J., Chapra, S. C., and Tao, H. (2006). QUAL2Kw – A framework for modeling water quality in streams and rivers using a genetic algorithm for calibration. *Environmental Modelling & Software*, 21(3):419–425.
- Perucca, E., Camporeale, C., and Ridolfi, L. (2009). Estimation of the dispersion coefficient in rivers with riparian vegetation. *Advances in Water Resources*, 32(1):78–87.
- Poveda, G., Vélez, J. I., Mesa, O. J., Cuartas, A., Barco, J., Mantilla, R. I., Mejía, J. F., Hoyos, C. D., Ramírez, J. M., Ceballos, L. I., Zuluaga, M. D., Arias, P. a., Botero, B. a., Montoya, M. I., Giraldo, J. D., and Quevedo, D. I. (2007). Linking Long-Term Water Balances and Statistical Scaling to Estimate River Flows along the Drainage Network of Colombia. *Journal of Hydrologic Engineering*, 12(1):4–13.
- Richardson, K. and Carling, P. A. (2006). The hydraulics of a straight bedrock channel: Insights from solute dispersion studies. *Geomorphology*, 82(1-2):98–125.
- Rojas, A. F. (2011). *Aplicación de factores de asimilación para la priorización de la inversión en sistemas de saneamiento hídrico en Colombia*. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia.
- Romero, J. A. (2009). *Calidad del Agua*. Bogotá, tercera ed edition.
- Roshanfekr, A., Kashefipour, S. M., and Jafarzadeh, N. (2008). Numerical modelling of heavy metals for riverine systems using a new approach to the source term in the ADE. *Journal of Hydroinformatics*, 10(3):245–255.

- Rutherford, J. C. (1994). *River mixing*. NIWA Ecosystems, New Zeland.
- Santo, C. E., Taudte, N., Nies, D. H., and Grass, G. (2008). Contribution of copper ion resistance to survival of *Escherichia coli* on metallic copper surfaces. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(4):977–986.
- Santos, T. (2010). *Modelación dinámica de la calidad del agua de efluentes de curtiembres, río Bogotá (tramo Villapinzón Chocontá)*. Magíster en ingeniería- recursos hidráulicos, Universidad Nacional de Colombia.
- Schaumlöffel, D. (2012). Nickel species: Analysis and toxic effects.
- Shen, C., Niu, J., Anderson, E. J., and Phanikumar, M. S. (2010). Estimating longitudinal dispersion in rivers using Acoustic Doppler Current Profilers. *Advances in Water Resources*, 33(6):615–623.
- Shrestha, P. L. and Orlob, G. T. (1996). Multiphase Distribution of Cohesive Sediments and Heavy Metals in Estuarine Systems. *Journal of Environmental Engineering*, 122(8):730–740.
- Stern, B. R., Solioz, M., Krewski, D., Aggett, P., Aw, T.-C., Baker, S., Crump, K., Dourson, M., Haber, L., Hertzberg, R., Keen, C., Meek, B., Rudenko, L., Schoeny, R., Slob, W., and Starr, T. (2007). *Copper and human health: biochemistry, genetics, and strategies for modeling dose-response relationships.*, volume 10.
- Stumm, W. and Morgan, J. J. (1996). *Aquatic Chemistry*. 3rd ed, New York, wiley-inte edition.
- Taylor, G. (1954). The Dispersion of Matter in Turbulent Flow through a Pipe. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 223(1155):446–468.
- Tealdi, S., Camporeale, C., Perucca, E., and Ridolfi, L. (2010). Longitudinal dispersion in vegetated rivers with stochastic flows. *Advances in Water Resources*, 33(5):562–571.
- Thomann, A. and Mueller, J. A. (1987). *Principles of Surface Water Quality Modelling Control*. Harper & Row, New York.
- Torres, M. (2001). *Investigación de la aplicación del modelo ADZ de transporte de solutos de un río de montaña (Río Guavio)*. PhD thesis, Universidad de los Andes.
- Tsivoglou, E. C. and Neal, L. A. (1976). Tracer measurements of reaeration: III. Predicting the reaeration capacity of inland streams. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 48(2):2669–2689.
- Uriu-Adams, J. Y. and Keen, C. L. (2012). Copper, oxidative stress, and human health. *Molecular aspects of medicine*, 26(November):268–98.
- U.S. Environmental Protection Agency (1996). Quality criteria for water. Technical Report 3.

- 
- Van Rijn, L. (1993). Principles of sediment transport in rivers, estuaries and coastal seas. *Aqua publications*, 2(3):4.
- Wu, Y., Falconer, R. A., and Lin, B. (2005). Modelling trace metal concentration distributions in estuarine waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 64(4):699–709.
- Young, P. C. and Wallis, S. G. (1986). The Aggregated Dead Zone (ADZ) model for dispersion in rivers. In *International Conference on Water Quality Modelling in the Inland Natural Environment*, pages pp. 421–433.
- Young, P. C. and Wallis, S. G. (1993). Solute transport and dispersion in channels. *Channel Network Hydrology*, Jhon Wiley:129–173.
- Zambelli, B. and Ciurli, S. (2013). Nickel and human health. *Metal Ions in Life Sciences*, 13:321–357.