



UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y METALURGIA**

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA REDISOLUCIÓN DE COBRE EN
MEDIO ACUOSO, A PARTIR DE SEDIMENTOS DE UN
EFLUENTE MINERO, UTILIZANDO UN DISEÑO DE
EXPERIMENTOS FACTORIAL 2^3**

Tesis

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta

Héctor Omar Torres Olivas

Hermosillo, Sonora

Diciembre 2013

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
AGRADECIMIENTOS.....	iii
INDICE DE FIGURAS.....	vi
INDICE DE TABLAS.....	viii
RESUMEN.....	ix
1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS.....	1
1.1. Justificación.....	1
1.2. Objetivos.....	4
1.2.1 Objetivo General.....	4
1.2.2 Objetivos Específicos.....	4
2. ANTECEDENTES.....	5
2.1. Metales pesados.....	5
2.2. Estudio de los metales pesados en el medio ambiente.....	8
2.3. contaminación de aguas y sedimentos superficiales por metales pesados.....	10
2.3.1 Contaminación por cobre.....	11
2.4. Importancia de la granulometría de los sedimentos.....	13
2.5. Estudios cinéticos de lixiviación.....	13
2.5.1. Aspectos generales de la lixiviación.....	13
2.5.2. Métodos de lixiviación.....	14
2.5.3. Química de la lixiviación	14
2.6. Diseño factorial 2^3	15
2.6.1. Diagrama de Pareto	17
2.7. Toxicidad de los metales pesados.....	18
2.7.1. Toxicidad del cobre	20
2.8. Estudios realizados en el efluente la Mexicana.....	21
2.9. Normatividad Ambiental.....	22
3. ÁREA DE ESTUDIO.....	24
3.1. Localización geográfica	24
3.2. Climatología.....	24

3.3 Hidrología.....	25
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	27
4.1. Preparación del Material de Muestreo y Laboratorio.....	28
4.2. Muestreo de Campo	28
4.2.1 Muestreo de sedimento superficial.....	28
4.2.2 Transporte y conservación de muestras.....	29
4.3. Análisis de Laboratorio.....	29
4.3.1. Preparación de las muestras.....	29
4.3.2. Elección de la Muestra	30
4.3.3. Análisis Granulométrico.....	31
4.3.4. Digestión de Muestras por tamaño de Partícula.....	32
4.4 Análisis de la Cinética de la redisolución de Cobre.....	34
4.4.1 Consideraciones iniciales.....	34
4.4.2. procedimiento experimental para el análisis de la cinética de redisolución de cobre.....	35
4.5. Diseño experimental.....	38
4.5.1. Estrategia para el diseño experimental.....	38
5. RESULTADOS Y DISCUSION.....	39
5.1. Pruebas iniciales.....	39
5.2. Análisis gráfico para el diseño de experimentos con el modelo factorial 2^3	44
5.3. Efecto de la Interacción doble AC (Relación Sólido-líquido y Tamaño de Partícula.....	49
5.4. Formulación de la ecuación de predicción.....	50
6. CONCLUSIONES.....	54
7. RECOMENDACIONES.....	55
8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	56

3.3 Hidrología.....	25
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	27
4.1. Preparación del Material de Muestreo y Laboratorio.....	28
4.2. Muestreo de Campo	28
4.2.1 Muestreo de sedimento superficial.....	28
4.2.2 Transporte y conservación de muestras.....	29
4.3. Análisis de Laboratorio.....	29
4.3.1. Preparación de las muestras.....	29
4.3.2. Elección de la Muestra	30
4.3.3. Análisis Granulométrico.....	31
4.3.4. Digestión de Muestras por tamaño de Partícula.....	32
4.4 Análisis de la Cinética de la redisolución de Cobre.....	34
4.4.1 Consideraciones iniciales.....	34
4.4.2. procedimiento experimental para el análisis de la cinética de redisolución de cobre.....	35
4.5. Diseño experimental.....	38
4.5.1. Estrategia para el diseño experimental.....	38
5. RESULTADOS Y DISCUSION.....	39
5.1. Pruebas iniciales.....	39
5.2. Análisis grafico para el diseño de experimentos con el modelo factorial 2^3	44
5.3. Efecto de la Interacción doble AC (Relación Sólido-líquido y Tamaño de Partícula.....	49
5.4. Formulación de la ecuación de predicción.....	50
6. CONCLUSIONES.....	54
7. RECOMENDACIONES.....	55
8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	56

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1 Esquema del diseño factorial 2^3	16
Figura 2. Localización geográfica del área de estudio y distribución de las estaciones de muestreo de “La Mexicana 1, 2,3”.....	26
Figura 3. Fotografía de campo del efluente La Mexicana.....	28
Figura 4 Procedimiento de la obtención de una muestra composito a partir de tres muestras de una estación.....	29
Figura 5. Reactor experimental marca Caframo.....	36
Figura 6. Comportamiento de la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25 ⁰ C, No. Malla: -100, Relación S/L: 0.5 g/L.	39
Figura 7. Comportamiento de la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25 ⁰ C, No. Malla: -100, Relación S/L: 1 g/L.	40
Figura 8. Comportamiento de la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 50 ⁰ C, No. Malla: - 100, Relación S/L: 0.5 g/L.	40
Figura 9. Comportamiento de la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25 ⁰ C, No. Malla: +10, Relación S/L: 0.5 g/L.	41
Figura 10. Efecto de la temperatura sobre la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: (a) son 25 ⁰ C, y (b) son 50 ⁰ C, No. Malla: -100, Relación S/L: 0.5 g/L.....	42

Figura 11. Efecto de la relación solido-liquido sobre la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25 ^o C, No. Malla: -100, Relación S/L: (a) es 0.5 g/T, y (b) es 1 g/L.....	43
Figura 12. Efecto del tamaño de partícula en la concentración de cobre disuelto en una solución acuosa, con una Temperatura de 25 ^o C, y una relación S/L 0.5 g/L. Donde (a) es No. malla -100, y (b) es No. Malla +10.....	44
Figura 13. Efectos principales e interacciones sobre la concentración de cobre redisoluelto en solución acuosa	46
Figura 14. Efectos Principales e Interacciones sobre la Desviación Estándar, para la concentración de cobre redisoluelto en solución acuosa.....	47
Figura 15. Diagrama de Pareto para la concentración de cobre redisoluelto en solución acuosa	48
Figura 16. Análisis de las Interacciones entre los Factores Principales para el Proceso de disolución de cobre en medio acuoso.	50

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
TABLA I Criterio Ecológico de la cantidad máxima de cobre permisible expresado en mg/l ó ppm	23
TABLA II Localización geográfica de las estaciones de muestreo en el efluente “La Mexicana”	27
TABLA III Distribución Granulométrica de Cobre en la estación “La mexicana 2”	31
TABLA IV Concentración de cobre por tamaño de partícula en el sedimento del efluente “La mexicana”	33
TABLA V Variables (factores) establecidas para la cinética de redisolución de cobre	35
TABLA VI Matriz de datos experimentales para el proceso de redisolución de cobre en medio acuoso con un Diseño Factorial 2 ³	45
TABLA VII Matriz de diseño codificada para la ecuación de predicción	52
TABLA VIII Comparación de los resultados obtenidos mediante la ecuación de predicción y los datos experimentales para la concentración de cobre disuelto en medio acuoso	52

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio de la redisolución y movilidad de cobre en el sedimento superficial contenido en las inmediaciones de la región de Cananea Sonora, en el efluente La Mexicana. Se colectaron muestras de sedimento superficial en 3 estaciones de muestreo en dicho efluente. El procedimiento utilizado para el muestreo, preservación y transporte de las muestras se realizó en base a la metodología recomendada por el Handbook for Sampling and Sample Preparation of Water and Wastewater (EPA, 1982), y el Manual of Aquatic Sediment Sampling (Mudroch y Azcue, 1995). Se procedió a determinar la concentración de cobre mediante la técnica de Absorción Atómica. Posteriormente se realizó un análisis granulométrico que sirvió de punto de partida para establecer los parámetros en el proceso de lixiviación de cobre en medio acuoso. Por último, se llevó a cabo el proceso de redisolución de cobre en medio acuoso en un reactor experimental de laboratorio, utilizando un Modelo Factorial 2^3 completo con una réplica para cada corrida. Con dicha experimentación se pretendió simular la disolución de cobre ocasionada por efectos naturales, y en base al análisis de los resultados obtenidos se comparó con la normatividad mexicana, logrando diagnosticar el nivel de contaminación en la zona de estudio.

Los resultados obtenidos señalan que en dichos sedimentos se encuentra una cantidad considerable de cobre, la cual, tiene un alto grado de disolución en el medio lixivante (que en este caso es el agua). Se encontró que el tratamiento o conjunto de condiciones que dieron lugar a una mayor redisolución de cobre dentro del intervalo de niveles estudiados son: Tamaño de partícula: 2540 μm (malla +10); Relación Sólido-Líquido: 1 g/L; Temperatura: 50°C. Es decir, los resultados nos arrojan valores por encima de los estipulados como permisibles en los "Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89", y se puede inferir que esta contaminación de cobre en dicho efluente puede llegar a ser un problema hacia la flora y fauna presentes en esa área geográfica.

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Justificación

La contaminación de los sedimentos, el suelo y las aguas subterráneas por metales potencialmente dañinos, es una de las amenazas más importantes para el medio ambiente la calidad y la salud humana. Las altas concentraciones de metales se liberan en el medio acuático, como resultado de la lixiviación de rocas, la deposición atmosférica, drenaje, escorrentía de las riberas de los ríos, y la descarga de aguas residuales urbanas e industriales (Bibi, et al., 2007). Las actividades mineras se asocian a menudo con el impacto al medio ambiente como la contaminación por metales de los sedimentos y los sistemas acuáticos (Gómez-Álvarez et al., 2013).

La actividad minera-metalúrgica a través del procesamiento de minerales y fundición, podría causar la dispersión y depósito de grandes cantidades de metales hacia el medio ambiente, si existe alguna operación inadecuada. La contaminación del agua por metales disueltos en las zonas mineras ha sido principalmente asociada con la oxidación de minerales que contienen sulfuros expuestos a condiciones atmosféricas, lo que resulta en los efluentes de baja calidad y pH ácido, mismos que contienen un alto nivel de metales disueltos, tales como cadmio, cobre y zinc, además de aniones como sulfatos y carbonatos, así como también materiales en suspensión (Penreath, 1994; Salomons, 1995).

Debido a que los desechos mineros denominados "jales" están expuestos al intemperismo, los minerales que contienen pueden ser afectados por diferentes procesos, como reacciones de óxido-reducción, ácido base, hidrólisis, adsorción-desorción, etc., que pueden modificar la movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de los metales contenidos, derivando en su liberación y subsecuente acumulación e infiltración. La movilidad de los metales es afectada por diversos parámetros fisicoquímicos, especialmente por el pH, salinidad, textura, capacidad de

intercambio catiónico, potencial redox y composición mineralógica. De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, la peligrosidad de un jale aumenta en función del incremento en el potencial de lixiviación de metales o de elementos tóxicos solubles en agua (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006; Martín-Romero, et al., 2008; Navarro-Flores y Martínez-Sola, 2008; Rodríguez, et al., 2009).

En México, la minería ha sido una actividad económica de gran importancia desde los tiempos de la colonia española. Los procesos de beneficio han generado, en estos 400 años de actividad, una gran cantidad de desechos, que han sido depositados en los alrededores de las minas y en los lechos de los ríos (Sommer et al., 2000). La industria minera es una de las actividades económicas de mayor tradición en México, la cual es en su mayor parte metálica y se dedica principalmente a la producción de Cu, Zn, Ag y Pb (Gómez-Álvarez et al., 2013).

Esta actividad tiene un alto impacto ambiental, ya que afecta desde el subsuelo hasta la atmósfera, incluyendo suelos y cuerpos de agua (Monge-Amaya et al., 2008). El proceso de beneficio de yacimientos minerales sulfurados produce residuos mineros de granulometría fina denominados jales que contienen sulfuros metálicos residuales como pirita (FeS_2), galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y arsenopirita (FeAsS).

Un ejemplo de lo anterior se encuentra en el estado de Sonora (México), donde por varias décadas la minería se ha enfocado principalmente a la Ag y al Cu. La tecnología utilizada para el manejo de los desechos ácidos y arenas de molienda ("jales") no siempre ha sido la adecuada, lo cual ha traído como consecuencia que tales desechos que se generan a través del procesamiento del mineral de cobre, han sido fuentes de contaminación de las corrientes formadoras de los Ríos San Pedro, Sonora y Bacanúchi, los cuales han recibido en varias ocasiones desechos ácidos provenientes de la explotación minera (Gómez-Álvarez et al., 1993, 1994). Las actividades mineras de extracción de cobre, constituyen una de las fuentes

más importantes de este metal en el medio ambiente debido a los grandes volúmenes de residuos liberados, que generalmente afectan a áreas relativamente pequeñas de un ecosistema dado, y porque, en un número de casos, estos residuos tienen un impacto directo en las zonas costeras y ríos, localizados en sitios alejados de las operaciones mineras.

Históricamente, las actividades mineras han generado residuos de granulometría fina, los cuales se han acumulado en las denominadas "presas de jales". Estas presas de jales están distribuidas en diferentes regiones de México y, dependiendo de su peligrosidad potencial y de las medidas que se tomaron al momento de su abandono, pueden representar un riesgo para el ambiente. En el caso particular del área de Cananea, Sonora, existen depósitos de almacenamiento de aguas ácidas ferro-cupríferas que se localizan sobre las corrientes naturales formadoras de los Ríos San Pedro y Bananuchi. (Gómez-Álvarez et al., 2013).

En el presente trabajo se pretende analizar el impacto ambiental generado por efluentes mineros en las inmediaciones del municipio de Cananea Sonora. Para ello se toman ciertos criterios de evaluación; es decir; el estudio se concentra básicamente en el metal más representativo, en este caso el cobre, además la medición del contenido total es un criterio insuficiente para evaluar el verdadero riesgo, debido a que la movilidad de los metales pesados y su biodisponibilidad depende de la especie química en la que se encuentren asociados; es por ello que el estudio se centrara en la capacidad de movilidad que tiene el metal en este caso el cobre.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Desarrollar un modelo factorial 2^3 que evalúe la redisolución de cobre en sedimentos del efluente “La Mexicana” en las inmediaciones de la región de Cananea Sonora, usando como extractante agua desionizada a diferentes niveles de temperatura, tamaño de partícula y relación sólido-líquido.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Realizar la colecta de sedimento superficial en las inmediaciones de la región de Cananea, Sonora, en el lugar conocido como Efluente La Mexicana.
- Determinar la concentración del metal de estudio, en este caso el cobre, a diferentes tamaños de partícula en el sedimento del Efluente “La Mexicana.”
- Llevar a cabo un proceso de redisolución de cobre en un reactor a nivel laboratorio, contemplando las siguientes variables: tamaño de partícula, relación sólido-líquido, y temperatura, utilizando agua como agente lixivante.
- Evaluar el efecto de las variables como tamaño de partícula, relación sólido-líquido y temperatura, en la redisolución de cobre.
- Proponer una ecuación de predicción para el comportamiento de la redisolución de cobre, tomando en cuenta los factores más importantes.
- Establecer si las concentraciones de cobre rebasan los valores máximos permitidos establecidos en la Normatividad Mexicana Vigente.

2 ANTECEDENTES

2.1. Metales pesados

El término “metal pesado”, a pesar de ser ampliamente utilizado entre los profesionales y científicos, no tiene una base científica rigurosa o una definición química. Aunque muchos de los elementos que se enlistan en el término “metal pesado” tienen una gravedad específica mayor que cinco, existen diversas excepciones a esta regla. Estrictamente, y desde el punto de vista químico, los metales pesados están constituidos por elementos de transición y post-transición incluyendo algunos metaloides como el arsénico y selenio. Estos elementos tienen una gravedad específica significativamente superior a la del sodio, calcio, y otros metales ligeros. Por otro lado, estos elementos se presentan en diferente estado de oxidación en agua, aire y suelo, y presentan diversos grados de reactividad, carga iónica y solubilidad en agua. Una forma opcional de nombrar a este grupo es como “elementos tóxicos”, los cuales, de acuerdo a la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), incluyen a los siguientes elementos: Arsénico, cromo, cobalto, níquel, cobre, zinc, plata, cadmio, mercurio, titanio, selenio y plomo (www.inecc.gob.mx).

Los metales pesados se encuentran en forma natural en la corteza terrestre. Estos se pueden convertir en contaminantes si su distribución en el ambiente se altera mediante actividades humanas. En general esto puede ocurrir durante la extracción minera, el refinamiento de productos mineros o por la liberación al ambiente de efluentes industriales y emisiones vehiculares. Además, la inadecuada disposición de residuos metálicos también ha ocasionado la contaminación del suelo, agua superficial, subterránea y de ambientes acuáticos. Tanto las fuentes naturales como antropogénicas pueden contribuir importantemente a la emisión de elementos metálicos a la atmósfera. Cabe señalar que al comparar las emisiones globales, la emisión de elementos como selenio, mercurio y manganeso se realizan en su mayoría por fuentes naturales;

sin embargo, en el plano regional las fuentes antropogénicas pueden contribuir de manera importante y estos metales se convierten en contaminantes en la escala local (www.inecc.gob.mx). Entre las principales fuentes de emisión de los metales de mayor preocupación en México se tiene:

Mercurio

- Actividades mineras de extracción de oro, plata y cobre.
- Fundición primaria y secundaria de metales.
- Producción de carbón y coque.
- Combustión de combustóleo y carbón en la generación de electricidad.
- Industria de cloro-sosa.
- Incineración de residuos peligrosos y biológicos infecciosos.

Plomo

- Fundición primaria y secundaria de metales.
- Loza vidriada
- Producción de pinturas
- Elaboración de latas soldadas con plomo
- Industria electrónica y de cómputo
- Uso de gasolina con plomo

Cadmio

- Baterías Recargables de Níquel/Cadmio (Ni/Cd):
- Fertilizantes
- Pigmentos y Estabilizadores en Plástico y PVC
- Pigmentos en Pinturas
- Galvanización
- Catalizadores y Conservadores en la Industria del Plástico
- Elaboración de Pinturas
- Aleaciones

Cobre

- Actividades mineras de extracción
- Fundición primaria y secundaria de metales.
- Industria eléctrica, electrónica y de cómputo
- Uso de tuberías de cobre en las redes de agua potable

Los principales convenios internacionales en los que participa nuestro país y de los cuales se han derivado diversos compromisos y oportunidades para el control de la contaminación por metales pesados son:

Convenio de Basilea, 1989. El objetivo de este convenio, es el de regular los movimientos transfronterizos de materiales y residuos peligrosos.

Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE), 1990. En 1990, el Consejo de la OCDE adoptó la Decisión/Recomendación para la Cooperación en la Investigación y la Reducción de Riesgos de las Sustancias Químicas Existentes [C (90) 163/Final]. Esta Acta del Consejo de la OCDE trata de la reducción de riesgos de sustancias químicas al ambiente, o que dañen la salud de la población o los trabajadores. Se basa en la premisa de la cooperación internacional en actividades de reducción de riesgos que favorezcan los aspectos institucionales y técnicos del manejo de riesgos en los países miembros al compartir esfuerzos y reducir la duplicación de éstos. Dentro de la OCDE se manejan cuatro sustancias, tres de las cuales son metales pesados: cadmio, mercurio, plomo (www.inecc.gob.mx).

Grupo de Trabajo para la Selección de Sustancias Químicas de la Comisión de la Cooperación de América del Norte. Este grupo de trabajo, el cual forma parte del Grupo de Trabajo de Manejo Adecuado de Sustancias Químicas (MASQ) está trabajando para la nominación del Plomo como sustancia para la cual se tomen acciones para su control en Canadá, Estados Unidos y México (www.inecc.gob.mx).

Declaración para la Reducción de Riesgos por Plomo, 1996. Esta declaración fue adoptada por los gobiernos de los países miembros de la Organización de Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE) en la reunión del Comité de Políticas Ambientales a nivel Ministerial (www.inecc.gob.mx).

2.2. Estudio de los metales pesados en el medio ambiente

El contenido de los metales en la corteza terrestre es inferior a 0.1 % y en general, se encuentran en los minerales, rocas, suelo y agua, a concentraciones usualmente bajas. Sin embargo, las actividades antropogénicas han aumentado sus concentraciones en el ambiente, lo cual tiene relevancia toxicológica por la exposición de los seres vivos. En efecto, desde hace siglos, los metales han sido empleados por el hombre para fabricar utensilios de cocina, armas, herramientas de trabajo, medios de transporte, etcétera. Recientemente, su uso se ha ampliado e incrementado de manera importante en actividades industriales, agrícolas e incluso en medicina. Todas estas actividades han contaminado el medio ambiente y han aumentado la exposición de los seres vivos a los metales; sin embargo, conviene señalar que los metales, especialmente en su forma iónica, desempeñan un doble papel en la homeostasis corporal, algunos son indispensables para la vida (metales esenciales) y otros pueden ser tóxicos (aunque a dosis altas todos son tóxicos) (Jaramillo-Juárez et al., 2009). Ampliando lo antes descrito, los metales esenciales e indispensables (oligoelementos) para el funcionamiento metabólico de los seres vivos incluyen: Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Mo, Se, Sn, etc.; además el Na, K, Ca y Mg son cationes de importancia extraordinaria para la actividad celular en concentraciones traza. El grupo de los metales pesados incluye aquellos que tienen una densidad igual o superior a 5 g/mL cuando están en forma elemental o cuyo número atómico es superior a 20 (excepto los metales alcalinos y alcalino-térreos). Los metales pesados en su forma inorgánica son parte de los minerales de la corteza terrestre, por lo cual las emisiones volcánicas han sido identificadas como una fuente natural de metales y su dispersión en el

ambiente. Adicionalmente, la extracción y el procesamiento de minerales también son actividades que conducen a la exposición e intoxicación de los seres vivos por estos metales (Jaramillo-Juárez et al., 2009).

Desde los inicios del siglo XX, el crecimiento industrial, los avances de la agricultura tecnificada y el desarrollo tecnológico han impulsado el uso excesivo de los metales, conduciendo al manejo inadecuado de sus desechos y a su dispersión en el ambiente. Por ello la exposición de los seres vivos a los metales se ha identificado en el agua, el suelo, el aire y los alimentos. Es conveniente señalar que el contacto del hombre con los metales generalmente ocurre a dosis bajas y durante tiempos largos (intoxicación crónica), aunque en ambientes industriales se pueden presentar intoxicaciones agudas por la exposición a concentraciones mayores en menor tiempo (horas o días). En este contexto existen muchas actividades que involucran el manejo de metales como: la minería, industrias de la transformación, cromadoras, fundidoras, metalurgia, producción de pigmentos y de vasijas, entre otras, estas actividades generan riesgos de exposición a los metales (Jaramillo-Juárez et al., 2009).

Para adoptar medidas preventivas, y evitar daños a la salud, se deben conocer las concentraciones de las sustancias tóxicas a las cuales están expuestos los humanos. Estas concentraciones están reglamentadas detalladamente en muchos países para el ambiente laboral (fabricas). Además, aunque las concentraciones ambientales también están sujetas a normatividades son menos susceptibles de ser controladas. En este contexto, si se requiere conocer la exposición que sufre un grupo de individuos en una población, se debe conocer primero la concentración a la cual están expuestos, esto es, conocer la dosis externa o dosis ambiental en la que están inmersos y que depende de varias características; cercanía a las fuentes emisoras de contaminantes, condiciones geográficas, vientos dominantes, cuerpos de agua contaminados, etcétera (Jaramillo-Juárez et al., 2009).

2.3. Contaminación de aguas y sedimentos superficiales por metales pesados

La descarga de desechos de metales pesados en las aguas receptoras puede dar lugar a numerosas respuestas físicas, químicas, y biológicas. Estos se pueden separar en dos amplias categorías: (i) los efectos del medio ambiente sobre el metal, y (ii) los efectos del metal sobre el medio ambiente. La primera categoría hace hincapié en que las condiciones en las aguas receptoras pueden conducir a un cambio en la especiación y la toxicidad de los metales. Tales condiciones incluyen la entrada diferencial de material antropogénico y geoquímico, la calidad de los efluentes industriales, y la concentración de los quelantes y sólidos en suspensión. Las respuestas biológicas bajo la segunda categoría son a menudo igualmente diversas. Dependiendo de las condiciones ambientales, puede haber un cambio en la densidad, la diversidad, la estructura de la comunidad, y la composición de especies de las poblaciones. La naturaleza y el alcance del cambio dependen en gran medida de la concentración de las especies de metales pesados en el agua y los sedimentos. Por lo tanto, los procesos físico-químicos dentro de efluentes y aguas naturales tienen un mayor, aunque indirecto, efecto sobre las respuestas biológicas (Moore-Ramamoorthy, 1983).

El medio acuático se caracteriza por (i) las variaciones longitudinales en los sólidos en suspensión, partículas coloidales, ligandos naturales y sintéticos; y (ii) las variaciones verticales en las condiciones redox, el grado de mezcla y densidades de los organismos vivos. El destino de los metales en las aguas naturales depende en gran medida de estas variables. Las transformaciones como la metilación y la reducción de las formas metálicas se deben a efectos constitutivos del medio ambiente en los metales. Del mismo modo el movimiento de caída de los metales en el fondo de los cuerpos de agua resulta de la captación por sólidos en suspensión y sedimentación concomitante. Ligandos orgánicos (naturales / sintéticos) cloruros complejos, y metales, reducen el

proceso de sorción y aumentan el tiempo de residencia en el agua. En esencia, la especiación son las respuestas a las alteraciones (Moore-Ramamoorthy, 1983).

La distribución y transporte de metales en el medio ambiente acuático están controlados principalmente por la columna de sedimento y el agua, respectivamente. La movilización de los metales, o la falta de ella, a partir de los sedimentos de fondo dependen de la textura física y la naturaleza química de los sedimentos, que a su vez determinan la cantidad y la fuerza de soporte del metal. La composición físico-química de la columna de agua determina el modo (s) de transporte de metales, tales como partículas, coloidal, iónico disuelto, y las formas complejadas disueltas. Insumos geológicos y antropogénicos conforman el carácter de los sedimentos superficiales activos y el compartimiento portador de la columna de agua. Así, las aguas naturales del mundo están obligadas a variar en su efecto sobre la distribución y el transporte de metales (Moore-Ramamoorthy, 1983).

2.3.1. Contaminación por cobre

El cobre se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza en estado libre sulfuros, arseniuros, cloruros y carbonatos. Es suave y dúctil con una alta conductividad térmica y eléctrica, en segundo lugar solamente después de la plata. El cobre se clasifica como intermedia entre los ácidos duros y blandos en sus interacciones químicas con átomos donadores. El cobre pertenece a la tercera serie de metales de transición, que presenta una amplia variación en las propiedades tales como espectral, magnética, la capacidad complejante y estados de oxidación. Estas propiedades resultan de la subcapa parcialmente llena. Se conocen complejos de cobre de los estados de oxidación (+1), (+2), y (+3), a pesar de Cu (+2) es más común. Cu (+1) es un ácido suave típico (Moore-Ramamoorthy, 1983).

Propiedades tales como la maleabilidad, ductilidad, conductividad, resistencia a la corrosión, además de las cualidades de aleación y apariencia agradable hacen el uso del cobre universal en la construcción, plomería, industria automotriz, y eléctrica. Por lo tanto, el consumo total se ha mantenido elevado, aunque, relativamente estable a lo largo de la última década. El más grande usuario de cobre es la industria eléctrica con una cantidad > 50 % del consumo total. Bajo el uso de esta categoría se incluyen transmisión de energía, electrónica y equipos eléctricos (Moore-Ramamoorthy, 1983).

En medios acuáticos, el cobre puede existir en tres grandes categorías: partículas, coloidal, y soluble. La fase disuelta podría contener tanto el ion libre, así como el cobre complejado con ligandos orgánicos e inorgánicos. La especiación de cobre en aguas naturales está determinada por la físico-química, características hidrodinámicas y el estado biológico del agua. El cobre es absorbido rápidamente en los sedimentos, lo que resulta en niveles elevados de residuos. La tasa de absorción varía con el tipo de arcilla / sedimento, pH, cationes en competencia y la presencia de ligandos, y óxidos Fe / Mn. La desorción de los sedimentos en el agua depende del pH, la salinidad, y la presencia natural y o agentes quelantes (Moore-Ramamoorthy, 1983).

El Cobre puede ser encontrado en muchas clases de comidas, en el agua potable y en el aire, es por ello que absorbemos una cantidad eminente de cobre cada día por la comida, bebiendo y respirando. La absorción del Cobre es necesaria, debido a que el mismo es un elemento traza esencial para la salud de los humanos. Aunque los humanos pueden manejar concentraciones de Cobre proporcionalmente altas, mucho Cobre puede también causar problemas de salud. Exposiciones de largo periodo al cobre pueden irritar la nariz, la boca, los ojos y causar dolor de cabeza, de estómago, mareos, vómitos y diarreas. Una toma grande de cobre puede causar daño al hígado y los riñones e incluso la muerte. (<http://www.lenntech.es>).

2.4. Importancia de la granulometría de los sedimentos

La concentración de metales pesados en los sedimentos no sólo depende de las fuentes antropogénicas y litogénicas, sino también de las características texturales, contenido de la materia orgánica, composición mineralógica y ambiente deposicional de los sedimentos (Rosas-Rodríguez, 2001). Uno de los factores más significativos que controlan la capacidad del sedimento (suspendido y depositado) para retener constituyentes inorgánicos es el tamaño de partícula (Horowitz, 1985). El tamaño de partícula es una de las causas más comúnmente investigadas para la observación de la variabilidad temporal y espacial de concentraciones de metales en el sedimento (Horowitz y Elrick, 1987).

Los metales biodisponibles unidos al sedimento dependen de una significativa extensión sobre el tamaño de partícula con la cual un metal está asociado (De Gregori, 1996). Así, las fracciones de tamaños finos (minerales arcillosos, materia orgánica, óxidos de Fe y Mn) presentan el siguiente orden para concentrar metales: óxidos de Mn > materia orgánica > óxidos de Fe > minerales arcillosos. Dentro de esta categoría hay una variabilidad sustancial dependiendo del carácter geoquímico del medio ambiente (tipo de mineral de arcilla presente, concentración de materia orgánica, pH, Eh) y los metales implicados (Horowitz, 1985). En limos y en las fracciones finas de arenas las concentraciones de metales generalmente disminuyen, al igual que en la fracción denominada como componentes de cuarzo (Rosas-Rodríguez, 2001).

2.5. Estudios cinéticos de lixiviación.

2.5.1 Aspectos generales de la lixiviación

La lixiviación es el proceso de disolución de metales valiosos de un mineral, generalmente mediante una solución acuosa como agente lixivante. El término

puede ser extendido para incluir la disolución de materiales secundarios tales como residuos y desechos. Idealmente la lixiviación produce un residuo suficientemente libre de metales, y una solución enriquecida con iones metálicos de la cual pueden separarse los metales en un estado de pureza (Gutiérrez-Véjar, 1998).

2.5.2 Métodos de lixiviación

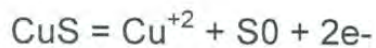
El método a escoger para lixiviar un mineral o material de desecho dependerá principalmente de los valores del metal contenido en el material, el costo de minado y traslado del mineral a la superficie, el costo de molienda, la facilidad de disolución etc. (Gutiérrez-Véjar, 1998). Los métodos de lixiviación pueden ser divididos en 4 principales categorías:

- Lixiviación in situ
- Lixiviación en terrero (dump leaching) o montones (heap leaching)
- Lixiviación en tanque o pilas (vat leaching)
- Lixiviación agitada

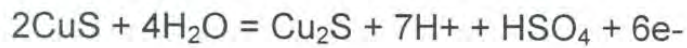
2.5.3 Química de la lixiviación

En el caso particular del cobre, dado que es un metal, su disolución solo puede ser llevada a cabo mediante la reducción de oxígeno o algún otro agente oxidante. Esto ocurrirá más favorablemente en condiciones ácidas ($\text{PH} < 6.0$). La disolución química directa no ocurre fácilmente y usualmente se aplica lixiviación oxidativa con una solución ácida conteniendo sales de hierro (III) y/o algún otro agente oxidante. El cobre exhibe 2 estados de oxidación, los cuales dan como resultado la formación de sulfuros Cu_2S y CuS , así como sus óxidos CuO y Cu_2O . (Gutiérrez-Véjar, 1998).

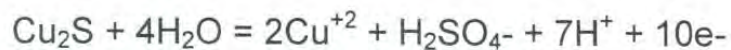
La disolución anódica del CuS produce azufre elemental y iones de Cu^{+2} .



En tanto que ha pH bajos la reacción probable es:



Seguido por



2.6 Diseño factorial 2^3

El diseño factorial 2^3 tiene ocho combinaciones de tratamiento. Geométricamente el diseño es un cubo como se muestra en la Figura 1, con las ocho ejecuciones formando las esquinas del cubo (Montgomery y Hines, 2002). Este diseño permite estimar tres factores principales (A, B y C) junto con tres interacciones de dos factores (AB, AC y BC) y una interacción de tres factores (ABC). Los efectos principales pueden estimarse con facilidad. Las letras minúsculas (1), a b, c, ac, bc, ab y abc representan el total de todas las n replicas en cada una de las ocho combinaciones de tratamiento en el diseño. Con respecto al cubo en la Figura 1, se estimaría el efecto principal de A promediando las cuatro combinaciones de tratamiento en el lado derecho del cubo, donde A esta en el nivel alto, y sustrayendo en esa cantidad el promedio de las cuatro combinaciones de tratamiento en el lado izquierdo del cubo, donde A esta en el nivel bajo. Esto da como resultado:

$$A = (1/4n) [a + ab + ac + abc - b - c - bc - (1)] \quad (1)$$

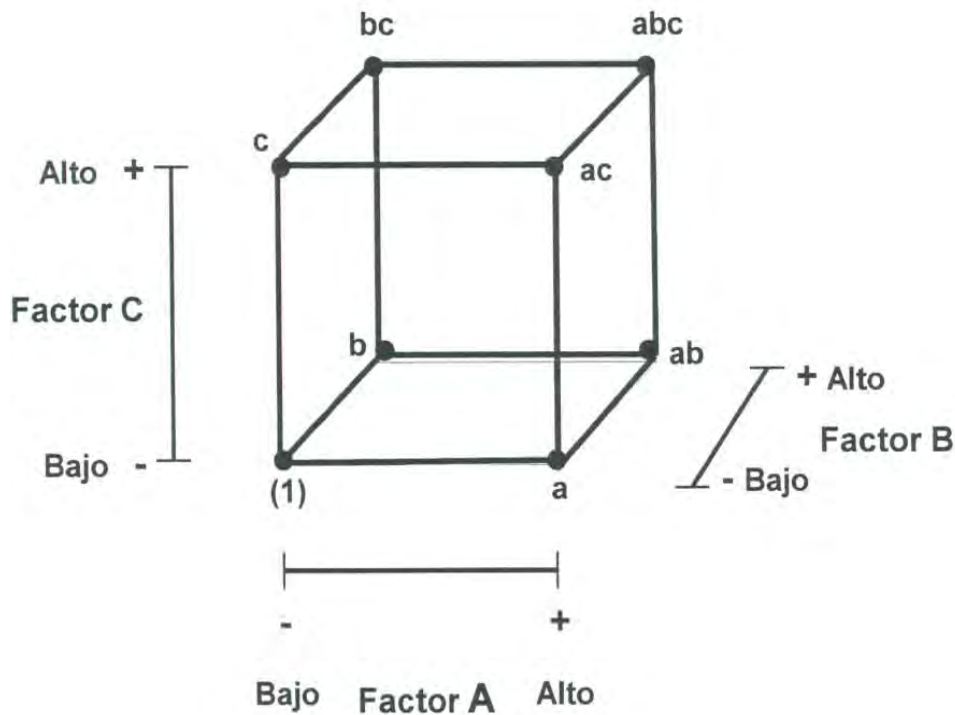


Figura 1. Esquema del diseño factorial 2^3 .

De manera similar, el efecto de B es la diferencia promedio de las cuatro combinaciones de tratamiento en la cara posterior del cubo y las cuatro en el frente, es decir:

$$B = (1/4n) [b + ab + bc + abc - a - c - ac - (1)] \quad (2)$$

Y el efecto de C es la diferencia promedio entre las cuatro combinaciones de tratamiento en la cara superior del cubo y las cuatro en la base, es decir:

$$C = (1/4n) [c + ac + bc + abc - a - b - ab - (1)] \quad (3)$$

Después de esto considérese la interacción de dos factores AB. Cuando C está en el nivel bajo, AB es justo la diferencia promedio en el efecto A en los dos niveles de B, es decir:

$$AB(C \text{ baja}) = (1/2n) [ab - b] - (1/2b) [a - (1)] \quad (4)$$

En forma similar, cuando C está en el nivel alto, la interacción AB es

$$AB(C \text{ alta}) = (1/2n) [abc - bc] - (1/2n) [ac - c] \quad (5)$$

La interacción AB es exactamente el promedio de estas dos componentes, o

$$AB = 1/4n [ab + (1) + abc + c - b - a - bc - ac] \quad (6)$$

Al emplear un tratamiento similar, se puede demostrar que las estimaciones de los efectos de interacción AC y BC son como sigue:

$$AC = (1/4n) [ac + (1) + abc + b - a - c - ab - bc] \quad (7)$$

$$BC = (1/4n) [bc + (1) + abc + a - b - c - ab - ac] \quad (8)$$

El efecto de la interacción ABC es la diferencia promedio entre la interacción AB en los niveles de C. De tal modo que:

$$ABC = 1/4n \{[abc - bc] - [ac - c] - [ab - b] + [a - (1)]\} \quad (9)$$

$$ABC = 1/4n [abc - bc - ac + c - ab + b + a - (1)] \quad (10)$$

Estas ecuaciones proporcionan los efectos de las interacciones en un diseño de experimento 2^3 (Montgomery y Hines, 2002).

2.6.1 Diagrama de Pareto

El análisis de Pareto es una herramienta estadística, que utiliza como base de su análisis una tabla de distribución de frecuencias y un diagrama de barras verticales, que permite observar de manera cualitativa y cuantitativa los factores que intervienen en un problema, en orden decreciente de incidencia (Magaña, 2012).

Algunos autores llaman a este método de análisis, el principio del 80-20, pues con él se establece que en todos los problemas por resolver, la solución de una cuantas causas o problemas llamados pocos vitales corresponden a un bajo porcentaje del total de ellos con una cifra aproximada 20%; la solución de unas muchas causas o problemas llamados muchos triviales corresponden a un alto porcentaje del total de ellos, con una cifra aproximada al 80 %.

Esta herramienta es valiosa porque su análisis da prioridades a ciertas actividades principales, evitando perder esfuerzos, recursos y tiempo, atacando causas que en muy poco contribuyen a mejorar un problema. El análisis de Pareto permite identificar cual o cuales causas tienen mayor contribución importante en el problema y actuar de manera acertada y con efectividad en la solución (Magaña, 2012).

Aplicación del análisis de Pareto. Se puede utilizar para muchos tipos de problemas donde se necesite mostrar la importancia relativa de todos los problemas de una actividad, con el fin de seleccionar el punto de inicio para la solución de problemas o para la identificación de la causa fundamental de un problema.

2.7. Toxicidad de los metales pesados

La captación y toxicidad de metales pesados en los organismos acuáticos está influido por factores fisicoquímicos y biológicos, así como por el tiempo de exposición y la concentración del metal. Algunos de los factores que intervienen en la toxicidad de los metales pesados en solución son:

- a) Forma del metal en agua. soluble o en partículas y como ion, complejo, quelato en forma coloidal, precipitado o adsorbido.

- b) Presencia de otros metales. La presencia de otros cationes (sales de Ca y Mg) afecta la toxicidad de Cu, Zn, Cd, y Hg, ya sea por precipitación o por competencia.
- c) Factores que modifican la fisiología del organismo. Temperatura, pH, oxígeno disuelto, luz, salinidad. También nutrientes como el fósforo. Sobre el efecto del pH existen informes contradictorios por lo que no es posible generalizar acerca de una mayor toxicidad al aumentar o disminuir su valor.
- d) Otros factores ambientales. Tal como la densidad de la población que, por ejemplo en microalgas y protozoarios, al aumentar disminuye la toxicidad del metal.

Por la contaminación por metales pesados también se altera la composición de las poblaciones de un ecosistema. Ya que cada especie responde de diferente manera a las concentraciones de contaminantes y por lo tanto acumula en mayor o menor medida determinados metales pesados. En general, desaparecen muchas especies, conduciendo a que predominen aquellos que son resistentes a los agentes contaminantes (Cervantes y Moreno, 1999).

La variabilidad de respuestas de los organismos por intervención de los factores fisicoquímicos ya descritos dificulta la explicación de los mecanismos para los efectos observados y dificulta también la determinación de concentraciones letales y subletales de los metales pesados. A pesar de estas circunstancias, se han determinado los valores límite de concentración letal para metales pesados (Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn), en varias clases de organismos marinos como peces, crustáceos, moluscos, poliquetos, y equinodermas. Los efectos subletales de los metales pesados, en una gran variedad de organismos, conducen a cambios en su morfología o histología; fisiología (crecimiento, desarrollo, capacidad de nado, respiración, y circulación); Bioquímica (química sanguínea, actividades enzimáticas), y endocrinología, conducta y reproducción (Cervantes y Moreno, 1999).

2.7.1 Toxicidad por Cobre

El cobre es altamente tóxico para más de las plantas acuáticas, la inhibición del crecimiento se produce generalmente a $< 0,1$ ppm, independientemente de las condiciones de prueba y de las especies; otros efectos tales como la reducción de la captación de carbono y ácido silícico, se producen a concentraciones de cobre desde 0,003 hasta 0,03 ppm. El mercurio es el único metal que es consistentemente mucho más tóxico para las plantas acuáticas que el cobre. Los efectos subletales de intoxicación de cobre incluyen una pérdida inicial de potasio debido al aumento de la permeabilidad de la célula. También puede inhibir la evolución de oxígeno, la asimilación de carbono y la disminución de la tasa de fotosíntesis, por otra parte, volúmenes de células, partículas de carbono, niveles de nitrógeno, y la absorción de ácido silícico pueden reducirse a concentraciones por debajo de 0,05 ppm (Moore-Ramamoorthy, 1983).

La presencia de sustancias complejantes en agua reduce en gran medida la toxicidad, tales agentes en general se originan a partir de la materia en descomposición, aunque la mayoría de las especies de algas también excreta ligandos complejantes para regular la concentración de cobre en el medio ambiente. Además, dado que un pH bajo aumenta la proporción de iones libres en solución, la toxicidad es mayor en las aguas ácidas que en aguas básicas. Aunque las combinaciones de cobre / plomo y cobre / cadmio son antagónicas en sus efectos sobre las algas, las combinaciones de cobre / níquel actúan de forma sinérgica. La sinergia también se ha observado para la combinación de cobre y el fluoruro, el cobre y el manganeso, además de cobre y zinc. El cobre es generalmente muy tóxico para los peces de agua dulce, más que cualquier otro metal pesado excepto el mercurio. El rango LC50 es de 0,017 a 1,0 ppm en la mayoría de condiciones. Sin embargo, excepcionalmente una alta dureza del agua puede aumentar el LC50 a 3 ppm. El cobre es mucho menos tóxico para los peces marinos debido a la alta capacidad complejante del agua salada (Moore-Ramamoorthy, 1983).

El cobre no es muy tóxico para los seres humanos. En cambio la toxicidad moderada a los animales acuáticos resultados forma su secuestro y la precipitación de los ácidos carboxílicos esenciales. En algunos casos, la deficiencia de cobre en los seres humanos imita la intoxicación crónica del cobre. No hay indicación de que el cobre es carcinogénico o mutagénico para los seres humanos (Moore-Ramamoorthy, 1983).

2.8 Estudios Realizados en el Efluente La Mexicana.

Se han realizado estudios muy cercanos al efluente La Mexicana; es decir; en la región inmediata a la Ciudad de Cananea, cuyas condiciones se asemejarían a dicho efluente. La Universidad de Sonora a través de los Departamentos de Ingeniería Química y Metalurgia, e Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Sonora, desde hace varios años ha trabajado en forma conjunta en lo que se refiere al desarrollo de proyectos de investigación para llevar a cabo la evaluación de la calidad del agua de los ríos Sonora, Bacanuchi y San Pedro. Estos ríos han sido severamente dañados por los desechos ácidos ocasionado por la explotación del mineral de cobre en la región de Cananea, Sonora (Gómez Álvarez, A. 2008). Se han realizado algunos estudios en áreas aledañas al efluente La Mexicana, como son los siguientes:

- Propuesta para decretar el área de protección de recursos naturales de la sierra la Mariquita-San Pedro, municipios de Cananea, Naco y Santa Cruz, Sonora, México.
- Evaluación de la calidad física y química del agua y sedimento del Río San Pedro, Sonora, México, durante el periodo 1997-2000
- Modelación Geohidrológica del acuífero del Río San Pedro

- Estudio hidrológico de la cuenca del Rio San Pedro, Sonora, utilizando el Modflow
- Evaluación preliminar del riesgo a la salud y caracterización de la contaminación del acuífero del Rio San Pedro, Sonora, México.

2.9 Normatividad Ambiental

Para el siguiente trabajo se utilizó Los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89, el cual, faculta a la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología para formular los Criterios Ecológicos que deberán observarse en la aplicación de la política general de ecología y que, uno de los asuntos al que se le otorga especial atención dentro de dicha política, es el aprovechamiento racional y la prevención y control de la contaminación del agua, así como la protección de la flora y la fauna acuáticas.

El presente Acuerdo tiene como propósito establecer los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89, con base en los cuales la autoridad competente puede calificar a los cuerpos de agua como aptos para ser utilizados como fuente de abastecimiento de agua potable, en actividades recreativas con contacto primario, para riego agrícola, para uso pecuario, en la acuicultura, o para la protección de la vida acuática. Para los efectos de este Acuerdo se consideran las definiciones contenidas en la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, los cuales son:

- Calidad para la protección de la vida de agua dulce
- Calidad para uso en la acuicultura
- Calidad para riego agrícola
- Calidad para uso como fuente de abastecimiento de agua potable

- Calidad para uso pecuario
- Calidad para uso recreativo con contacto primario
- Cuerpo de agua
- Fuente de abastecimiento de agua potable.

Los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua con lo que respecta a la cantidad de cobre de este Acuerdo, son los que se establecen en la tabla siguiente:

Tabla I. Criterio Ecológico de la cantidad máxima de cobre permisible expresado en mg/Lo ppm.

Sustancia o parámetro	Fuente de abastecimiento de agua potable	Recreativo con contacto primario	Riego agrícola	Pecuario	Protección de la vida acuática	
					Agua dulce	Agua marina (Arenas costeras)
Cobre	1	-	0.2	0.5	-	0.003

3. ÁREA DE ESTUDIO

3.1 Localización geográfica

El municipio de Cananea está ubicado al norte del estado de Sonora, se localiza en el paralelo 30°58' de latitud norte y a los 110°18' de longitud al oeste del meridiano de Greenwich; a una altura de 1600 metros sobre el nivel del mar. Colinda con los municipios siguientes: al noroeste con Naco, al sur con Arizpe, al suroeste con Bacoachi, y al oeste con Imuris y Santa Cruz. Cuenta con una extensión territorial de 4,141.17 km², que representa el 2.2 por ciento del territorio estatal y un 8.7 por ciento de la superficie total del Distrito. (Instituto de Estadística y Geografía, 1985) Figura 2.

El municipio de Cananea se encuentra localizado en una zona totalmente montañosa, se extiende en la región septentrional del estado, parte dominante del sistema orográfico. Las serranías más importantes son las de "Manzanal", "Los Ajos", "Elenita", "Magallanes", "Azul" y "La Mariquita". Por el municipio pasan varios arroyos y ríos, entre los que destacan los ríos Sonora, Bacanuchi y San Pedro. La principal actividad económica es la industria minera, sin embargo, existen varias actividades de igual relevancia en la región como lo son la ganadería y la agricultura (Instituto de Estadística y Geografía, 1985).

3.2 Climatología

El clima predominante de la zona es semiseco templado BS1Kw(x_i), cubriendo un 91.28 % de la superficie del municipio de Cananea, Sonora. El 7.92 % hacia la porción noreste se considera seco templado, BS0Kw(x_i) y el restante 0.80 % es templado subhúmedo C (W0)(x_i) con lluvias en verano de menor humedad.

La temperatura máxima se presenta para Cananea en Julio (35.9°C) y Junio (37.7°C), siendo estos dos meses los más calurosos en esta zona. El mes de Enero es el más frío, donde se presentan las temperaturas mínimas de las cuatro estaciones climatológicas, seguidas por las temperaturas del mes de Diciembre. El lugar más frío es Cananea con -4.2°C en Enero. Los valores en la cuenca son de -4.2°C en Cananea y de 1.21°C en Naco (Instituto de Estadística y Geografía, 1993).

En lo que respecta a la precipitación, en toda la cuenca se muestran condiciones templadas con régimen predominantemente de lluvias en verano. La distribución de lluvias es bimodal, con dos picos, en Julio y en Agosto, y en invierno. La precipitación promedio mensual máxima en los meses de Julio y Agosto fluctúa en un rango de 120.2 a 131.2 mm; mientras que en el mes de Diciembre es de 48.27 mm. (Instituto de Estadística y Geografía, 1993).

3.3 Hidrología

De acuerdo a la distribución de regiones Hidrológico-Administrativas de la república Mexicana. Comisión Nacional del Agua, la superficie donde se encuentra el efluente "La Mexicana" al norte de la región Hidrológica denominada RH09, es decir, en la región Hidrológica Rio Sonora Sur, en la cuenca del Río Sonora (Secretaria de Recursos Hidráulicos, 1970).

El efluente la Mexicana pertenece a la subcuenca del Río Sonora-Arispe, es considerado una corriente intermitente de agua cuyo origen está en las coordenadas 30.96162° N de latitud y 110.30822 ° W de longitud, su longitud aproximada es de 5.6 Km, recibe influencia de otras corrientes intermitentes como La Bombita y desemboca en la presa de jales (Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2010). "La Mexicana" tiene su origen en las inmediaciones de la ciudad de Cananea a una altitud de 1600 msnm.



Figura 2. Localización geográfica del área de estudio y distribución de las estaciones de muestreo de "La Mexicana 1,2,3".

4. MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizó un muestreo de campo en el sedimento del efluente conocido como La Mexicana, que presenta problemas de contaminación derivados de la actividad minera de la región de Cananea, Sonora. Colectándose muestras de sedimento superficial en 3 estaciones de muestreo (E1 a E3) (Tabla II y Figura 2).

El procedimiento utilizado para el muestreo, preservación y transporte de las muestras se realizó en base a la metodología recomendada por el Handbook for Sampling and Sample Preparation of Water and Wastewater (EPA, 1982), el Manual de Campo para el Muestreo de la Calidad de Agua (AWRRC and ADEQ, 1995), y el Manual of Aquatic Sediment Sampling (Mudroch y Azcue, 1995), y las Normas Mexicanas NMX-AA-115-SCFI-2001 y NMX-AA-132-SCFI-2006.

Tabla II. Localización geográfica de las estaciones de muestreo en el efluente “La Mexicana”.

Lugar	Latitud	Longitud	Altitud (m.s.n.m)
LA MEXICANA			
M1	30°56'33.9''	110°16'26.2''	1504
M2	30°56'28.9''	110°16'18.3''	1500
M3	30°56'27.8''	110°16'9.6''	1494

4.1 Preparación del Material de Muestreo y Laboratorio

Para evitar la contaminación de las muestras, fueron utilizados para el muestreo de sedimentos materiales de plástico. Se utilizó para esto la metodología recomendada por la Norma Mexicana (NMX-AA-115-SCFI-2001) para su preparación, el cual fue sometido a un procedimiento de limpieza (incluyendo el material utilizado en el laboratorio), que consiste en un lavado con detergente, enjuague con agua corriente y sumergirlo en una disolución de ácido nítrico al 20% (v/v) durante 3 días. Posteriormente se enjuagó con agua deionizada, se secó y se guardó en bolsas de plástico para su posterior utilización.

4.2 Muestreo de Campo

4.2.1 Muestreo de sedimento superficial

Las muestras de sedimento se colectaron a una profundidad de 0 a 20 cm, introduciendo manualmente nucleadores de plástico limpios y descontaminados, teniendo cuidado al realizar el muestreo para no perturbar demasiado los sedimentos. Se colectaron tres muestras de sedimento en cada estación de muestreo, con la finalidad de obtener una muestra compuesta que sea representativa para realizar las determinaciones de laboratorio (Figura 3).



Figura 3. Fotografía de campo del efluente La Mexicana.

4.2.2 Transporte y Conservación de las Muestras

Las muestras de sedimento superficial fueron conservadas en hielo. Inmediatamente después de su colecta fueron transportadas al laboratorio para la determinación de los parámetros de interés. Las muestras de sedimentos, éstos fueron secados a temperatura ambiente durante 24 horas, se aplicó el método de muestreo por cuarteo y coneo (Mudroch y Azcue, 1995) para la obtención de muestras representativas; se homogenizaron y se almacenaron en recipientes de plástico (previamente lavados en ácido).

4.3 Análisis de Laboratorio

4.3.1 Preparación de las muestras

Cada muestra fue homogenizada usando el método de cuarteo y coneo propuesto por Mudroch y Azcue (1995). Seguido de esto se preparó una muestra compósito por estación de muestreo, tomando el 25% en peso de cada una de las tres muestras por estación (figura 4). Esto se realizó con la finalidad de obtener una muestra representativa (compósito). Una porción de muestra de sedimento compósito se pulverizó en un mortero de porcelana a un tamaño menor de 80 mallas (180 μ) para poder realizar los distintos análisis químicos.



Figura 4. Procedimiento de la obtención de una muestra compósito a partir de tres muestras de una estación.

4.3.2 Elección de la muestra

Se optó por trabajar con la muestra del efluente La Mexicana (más representativa), es decir, se seleccionaron las muestras Mexicana 1, Mexicana 2, y Mexicana 3, para analizar el contenido en cobre y reconocer cuál de las tres presenta mayor concentración del mismo, para ello se siguió la siguiente metodología para preparar las muestras.

1. Se tomaron las cantidades mostradas en la Tabla II (la muestra tomada se encuentra homogenizada y molida a aproximadamente -100 mallas.
2. Las muestras se colocaron en vasos de teflón de 100 mL, además se colocaron 3 vasos más como blancos.
3. Se añaden los siguientes ácidos concentrados: 5 mL de HNO_3 y 10 mL de HF.
4. Se colocaron los vasos de teflón en un baño de arena, en donde se pusieron a calentar a una temperatura de $110 \pm 10^\circ\text{C}$ hasta reducir el volumen a 1 ± 0.5 mL.
5. Se repitieron los pasos 3 y 4, debido a que algunos componentes presentes en la muestra no se disuelven en su totalidad con una sola digestión.
6. Se retiraron los vasos de teflón del baño de arena y se dejaron enfriar a temperatura ambiente.
7. Se añadió 10 mL de HCl concentrado y se colocaron nuevamente en el baño de arena a calentar suavemente los vasos de teflón hasta reducir el volumen a 5 mL.

8. Se añadieron 40 mL de agua deionizada y se continuó con el calentamiento durante un tiempo de 40 minutos.
9. Se filtró la muestra a través de papel Whatman No. 40, recibiendo la solución en un matraz volumétrico.
10. Se lavó el filtro de 3 a 4 veces con agua deionizada.
11. Se aforó a un volumen conocido y se determinó cobre utilizando la técnica de absorción atómica, con un equipo Perkin Elmer modelo AAAnalyst 400, obteniéndose los siguientes resultados: Mexicana 1 (251 ppm), Mexicana 2 (1063.17 ppm), Mexicana 3 (1102.06 ppm).

De los resultados obtenidos de las muestras analizadas se seleccionó "La Mexicana 2" como objeto de estudio, esto debido a que se ubica en el lugar intermedio entre "La Mexicana 1" y "La Mexicana 3".

4.3.3 Análisis granulométrico

La distribución granulométrica de "La Mexicana 2", se puede apreciar en la Tabla III.

Tabla III. Distribución granulométrica de cobre en la estación "La Mexicana 2".

# Malla	Peso g	Fracción
+10	33.6188	0.3383
+20	9.1300	0.0919
+40	30.4266	0.3062
+70	15.4611	0.1556
100	4.4078	0.0444
-100	6.3200	0.0636
	99.3643	1.0000

Se tomaron las muestras de las mallas +10, +20, +40, +70, +100, para pulverizar en morteros (previamente esterilizados), con el fin de realizar el análisis de cobre y conocer a que determinado número de malla existe mayor concentración de cobre.

4.3.4 Digestión de la muestra por tamaño de partícula

Se tomaron cantidades de muestra a los diferentes tamaños de partícula en el rango de ± 0.25 y se sometieron al ataque mediante el siguiente procedimiento:

1. Las muestras se colocaron en vasos de teflón de 100 mL, además se colocaron 3 vasos más como blancos.
2. Se añaden los siguientes ácidos concentrados: 5mL de HNO_3 y 10 mL de HF.
3. Se colocaron los vasos de teflón en un baño de arena, en donde se pusieron a calentar a una temperatura de $110 \pm 10^\circ\text{C}$ hasta reducir el volumen a 1 ± 0.5 mL.
4. Se repitió el paso 3 y 4 (se recomienda, debido a que algunos componentes presentes en la muestra no se disuelven en su totalidad con una sola digestión).
5. Se retiraron los vasos de teflón del baño de arena y se dejaron enfriar a temperatura ambiente.
6. Se añadió 10 mL de HCl concentrado y se colocaron nuevamente en el baño de arena a calentar suavemente los vasos de teflón hasta reducir el volumen a 5 mL.

7. Se añadieron 40 mL de agua deionizada y se continuo con el calentamiento durante un tiempo de 40 minutos.
8. Se filtró la muestra a través de papel Whatman No. 40, recibiendo la solución en un matraz volumétrico
9. Se lavó el filtro de 3 a 4 veces con agua deionizada.
10. Se aforó el matraz volumétrico y se utilizó la técnica de absorción atómica utilizando un equipo Perkin Elmer modelo AANALYST 400, obteniéndose los resultados de cobre (Tabla IV).

Tabla IV. Concentración de cobre por tamaño de partícula en el sedimento del efluente "La Mexicana".

Malla	Muestra (g)	Lectura (g/T)	Fracción	Lectura Calculada (ppm)
+10	0.25	1828.33	0.33	618.34
+20	0.27	2080.77	0.09	191.01
+40	0.25	597.01	0.30	182.68
+70	0.26	405.35	0.15	63.03
+100	0.26	516.15	0.04	22.86
-100	0.25	705.46	0.06	44.86
			Total Calculado	1122.80

A manera de ejemplo se muestra el siguiente cálculo comparativo:

La concentración de cobre en la muestra "La Mexicana" analizada fue de 1063.17 ppm. La Concentración de cobre en la muestra "La Mexicana" calculada fue de 1122.80 ppm.

De acuerdo con los resultados obtenidos la mayor concentración de cobre se presenta en el tamaño de partícula más grande, es decir en la malla +10.

Nota: El hecho de que la mayor concentración de cobre se presente en un tamaño de partícula superior se justifica en que conforme aumenta el tamaño de partícula existirá una mayor área de contacto en los sedimentos del efluente debido a su interacción con el agua.

4.4 Análisis de la Cinética de Redisolución de Cobre

4.4.1 Consideraciones iniciales

Para el análisis de la cinética de redisolución de cobre se tomaron en cuenta los 3 parámetros siguientes:

- Temperatura
- Relación sólido-líquido
- Tamaño de partícula

En el caso de la temperatura se seleccionaron 2, una mínima de 25°C, que representa una la temperatura promedio de todo el año en la ciudad de Cananea y basándose en la temperatura máxima registrada en el año de 37.7°C se optó por una temperatura máxima de trabajo de 50°C.

Con respecto al tamaño de partícula, y de acuerdo a los resultados obtenidos del análisis de muestras, se utilizó el tamaño de partícula en donde se encuentra la mayor concentración de cobre, en este caso la malla +10, y aunque la malla -100 no es la de menor concentración de cobre se optó por elegirla; esto debido a que se amplía más el margen del tamaño de partícula.

Para la relación sólido-líquido se decidió seleccionar la de 1 g/L, y 0.5 g/L, esto señala el sólido en suspensión tanto mínima como máxima que se presentan en el efluente.

Por tal razón, las variables (factores) establecidas para el análisis de la cinética de redisolución de cobre, se pueden apreciar en la Tabla V.

Tabla V. Variables (factores) establecidas para la cinética de redisolución de cobre.

	+	-
RELACIÓN S/L	1 g/L	0.5 g/L
TEMPERATURA	50°C	25°C
TAMAÑO DE PARTICULA	+10	-100

Los siguientes parámetros fueron establecidos como constantes:

- Volumen de la solución para lixiviación: 500 mL.
- PH controlado a 7.
- Velocidad de agitación de 300 rpm.

4.4.2 Procedimiento experimental para el análisis de la cinética de redisolución de cobre.

El proceso de lixiviación se llevó a cabo en un reactor experimental de capacidad para 500 ml, el cual cuenta con un sistema de calentamiento mediante una chaqueta en la parte inferior del mismo, y en la parte superior presenta un motor que hace funcionar un sistema de agitación con velocidad programable (figura 5).

1. Previo uso del reactor se lavó con ácido nítrico y se enjuagó con agua deionizada. Para evitar contaminación externa por metales.
2. Se coloca el reactor en el soporte ajustando la chaqueta y la propela.
3. Se agregan 500 mL de la solución lixivante (en este caso agua).

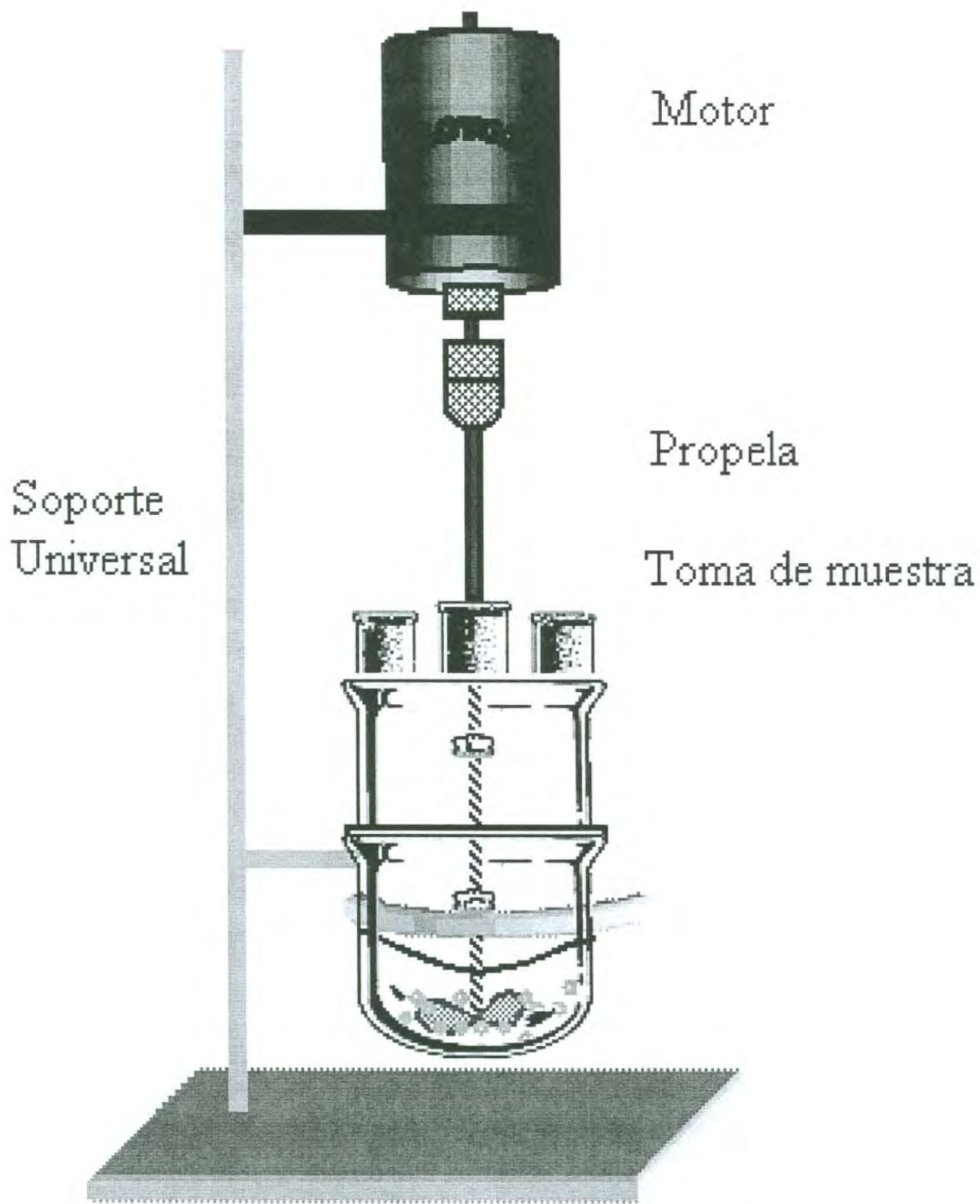


Figura 5. Reactor experimental marca Caframo.

4. Se coloca la tapa en la parte superior del reactor junto con el termómetro (previamente esterilizado).
5. Si se ocupa elevar la temperatura de la solución se enciende la chaqueta de calentamiento y se espera hasta que llegue a la temperatura adecuada.
6. Se agrega la muestra de sedimento a lixiviar por los orificios de toma de muestra.
7. Se enciende el motor, y se programa las revoluciones por minuto que se desean para la correcta agitación
8. Inicia el proceso de redisolución.
9. Para la toma de muestra se pausa la agitación y se toman alícuotas de acuerdo a los tiempos acordados con una pipeta (clase A) de 5 ml, se hace pasar por un filtro Whatman No. 40 y se recoge la solución en tubos de ensaye, se agregan 2 gotas de HNO_3 (2% de la solución) con fines de conservar la muestra es decir que no se precipite el cobre.
10. Se sellan con teflón los tubos y se rotulan.
11. Se guardan bajo refrigeración a 4°C para su posterior lectura mediante absorción atómica.

4.5 Diseño experimental

Para cumplir con el objetivo planteado de la presente investigación, y después de una revisión discriminatoria sobre los tipos de modelos, funciones y objetivos de los mismos, se optó por utilizar un modelo factorial 2^3 completo, con dos réplicas de cada tratamiento. El diseño experimental se muestra esquemáticamente en la Figura 1 (Montgomery, 1991).

En este diseño se estudiaron los factores:

- Relación sólido-líquido codificado como (A)
- Temperatura codificada como (B)
- Tamaño de partícula codificado como (C)

Los niveles respectivos se pueden apreciar en la Tabla V.

4.5.1. Estrategia para el diseño experimental

Para el análisis de los datos obtenidos en la sección experimental, inicialmente se desarrolló un análisis cinético, para conocer la naturaleza del proceso de lixiviación de cobre en medio acuoso. Seguidamente, se desarrollaron análisis gráficos tanto para los efectos sobre los valores promedio de concentración de cobre redissuelto, así como para los efectos sobre la desviación estándar, con lo cual se pudo obtener conocimiento de los factores más relevantes, de la variabilidad del proceso, y así poder definir cuáles de los factores se proyectan como “Factores de Control” y cuáles de ellos no presentan esta característica. También se llevó a cabo la construcción de un diagrama de Pareto, el cual permitió conocer las magnitudes para cada uno de los factores y sus interacciones, y con esta información construir una ecuación de predicción de la concentración de cobre redissuelto.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Pruebas iniciales

Para evaluar el efecto de la relación sólido-líquido, tamaño de partícula y temperatura, sobre la velocidad de disolución de cobre en medio acuoso se realizaron 4 pruebas preliminares con el objeto de visualizar el tiempo en el que se alcanza el equilibrio, para el proceso cinético de redisolución de cobre. Los resultados aparecen en la Figuras 6-9. En estas figuras se puede apreciar claramente el gran efecto que presentan en este proceso la relación sólido- líquido y el tamaño de partícula, contrastando con el efecto casi nulo de la temperatura, en el intervalo estudiado.

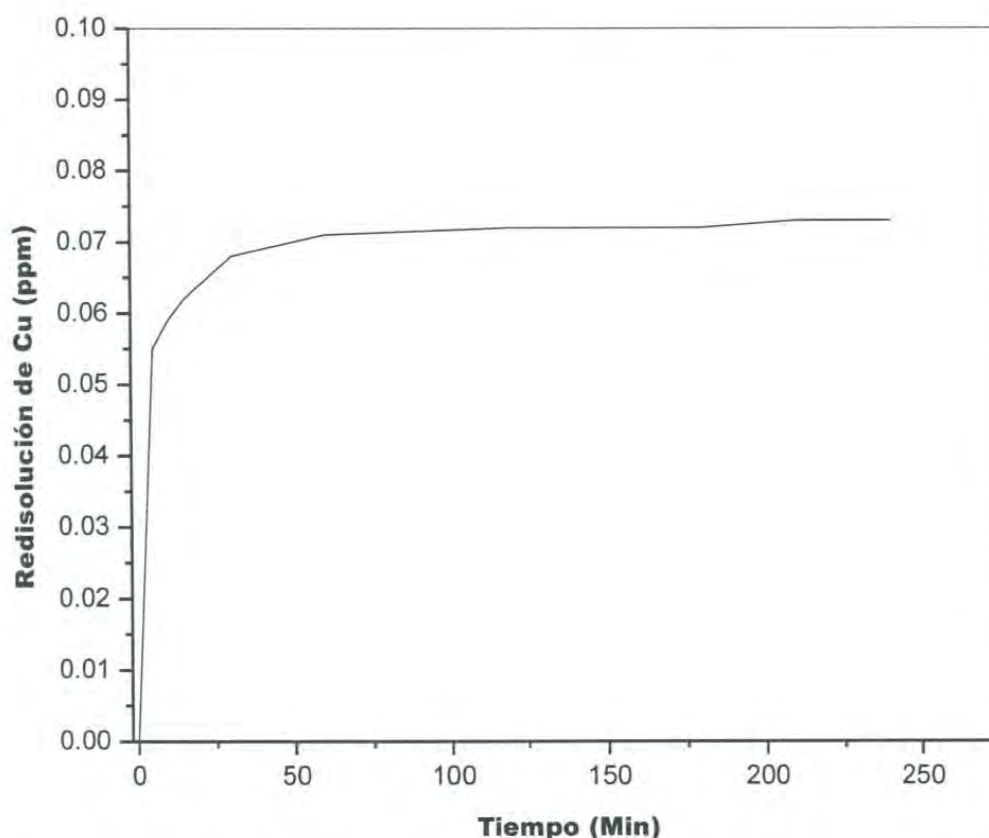


Figura 6. Comportamiento de la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25°C, No. Malla: -100, Relación S/L: 0.5 g/L.

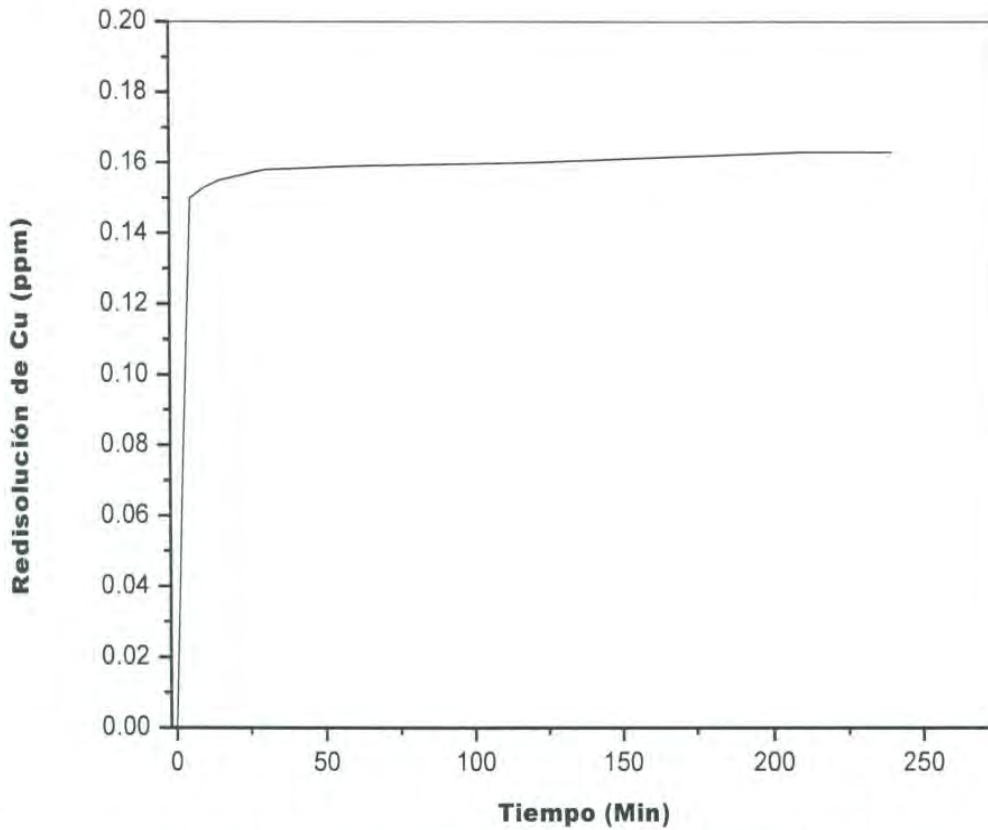


Figura 7. Comportamiento de la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25°C, No. Malla: -100, Relación S/L: 1 g/L.

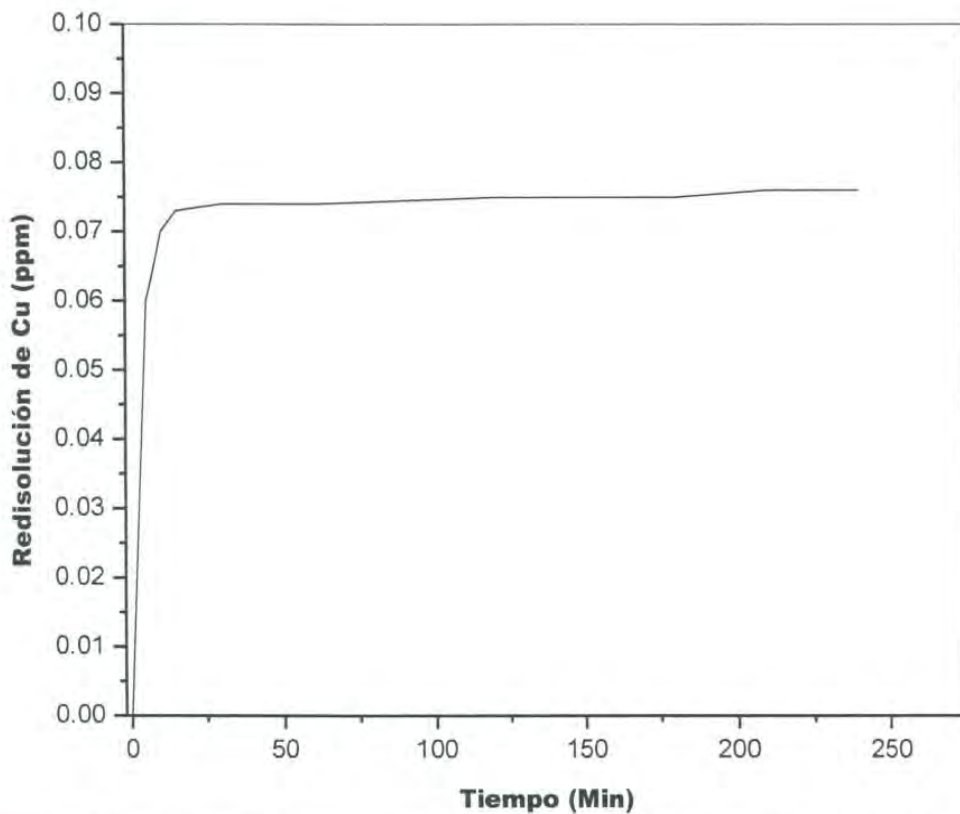


Figura 8. Comportamiento de la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 50°C, No. Malla: - 100, Relación S/L: 0.5 g/L.

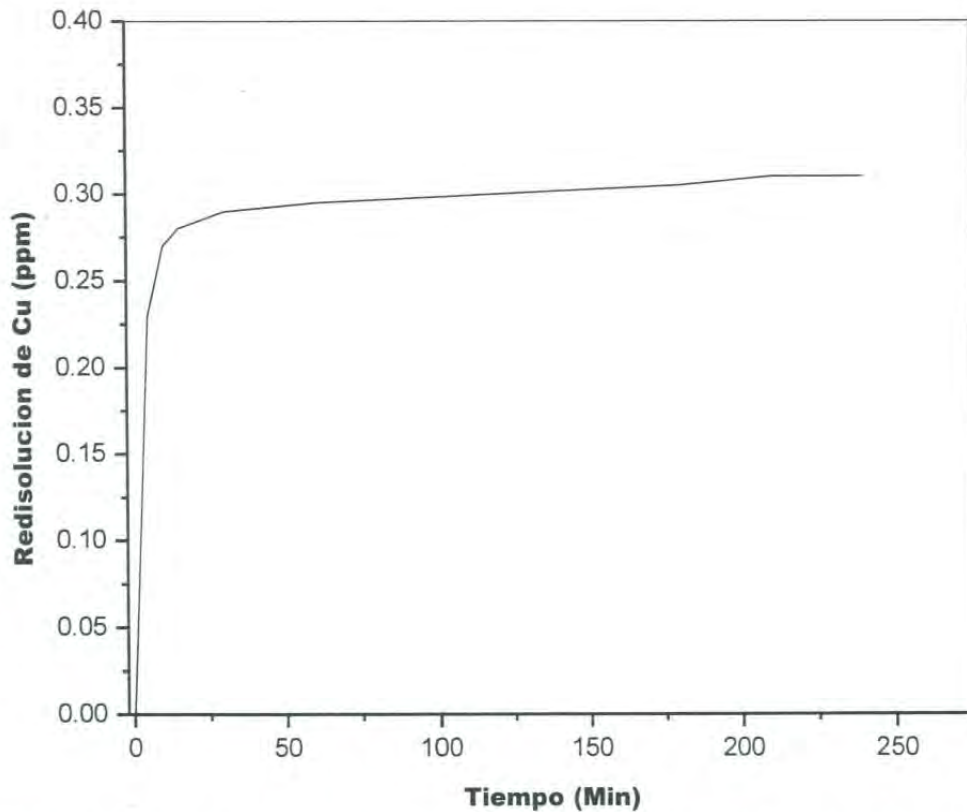


Figura 9. Comportamiento de la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25°C, No. Malla: +10, Relación S/L: 0.5 g/L.

Con los resultados obtenidos, se encontró que el equilibrio para esta reacción de redisolución de cobre, se alcanza aproximadamente en la primera hora de contacto entre el sedimento y la solución acuosa. Por tal razón, todas las corridas desarrolladas en la sección de diseño del experimento factorial, se extendieron a una hora de reacción, corroborando de esta forma, que el tiempo no es una variable adicional en este estudio.

La Figura 10 presenta el efecto de la temperatura sobre la redisolución de cobre en una solución acuosa, donde se aprecia que a medida que se aumenta la temperatura en el sistema desde 25°C hasta 50°C, manteniendo una relación S/L y un tamaño de partícula de 1g/L y No. Malla +10 respectivamente; la concentración de cobre que pasa a solución incrementa ligeramente, lo que hace pensar que el efecto de la temperatura en el intervalo de estudio, es casi despreciable, si se compara con la respuesta de las otras dos variables (Relación sólido/líquido y tamaño de partícula). Contrario a lo que se reconoce, que con el

aumento de la temperatura se ven favorecidas en general las reacciones de disolución, no se descarta que para este sistema, esto pueda suceder a temperatura superiores a los 50°C; sin embargo, para las condiciones térmicas utilizadas en este estudio, tal efecto no se ve reflejado de manera pronunciada.

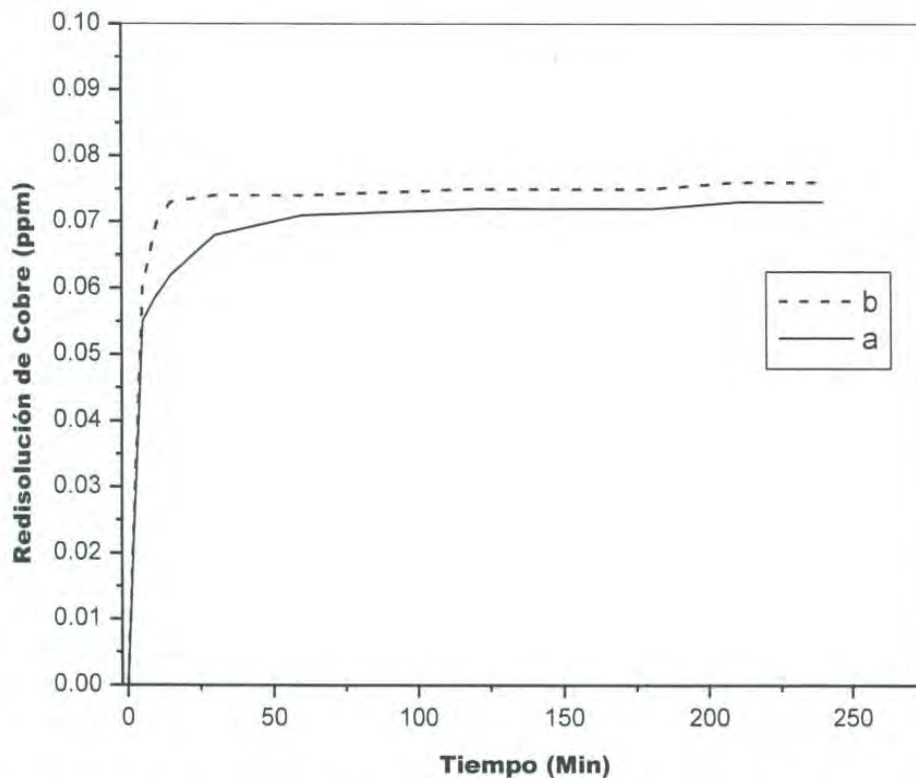


Figura 10. Efecto de la temperatura sobre la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: (a) 25°C, y (b) 50°C, No. Malla: -100, Relación S/L: 0.5g/L.

La Figura 11 presenta el efecto de la relación sólido-líquido sobre la redisolución de cobre en medio acuoso, en la cual se aprecia que a medida que se aumenta esta relación desde 0.5 g/L hasta 1 g/L, manteniendo el tamaño de partícula y temperatura del sistema con No. Malla -100 y 25°C respectivamente, la concentración de cobre que pasa a solución se incrementa en una proporción aproximada del 130%, es decir superior al doble de lo encontrado cuando se evaluó este parámetro en su condición más baja. Lo anterior puede deberse a que existe mayor posibilidades de redisolución de cobre en el medio acuoso al incrementar la cantidad del sedimento suspendido, alcanzando con ello, mayor contenido de este metal en solución.

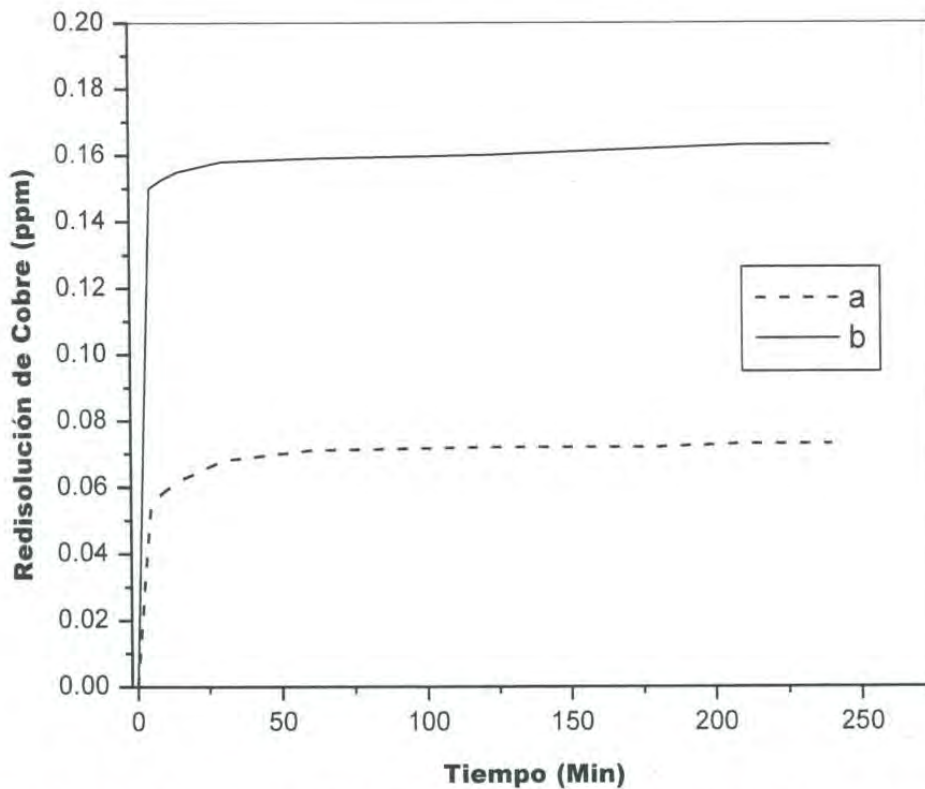


Figura 11. Efecto de la relación sólido-líquido sobre la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25°C, No. Malla: -100, Relación S/L: (a) 0.5 g/L, y (b) 1 g/L.

La Figura 12 presenta el efecto del tamaño de partícula sobre la redisolución de cobre en medio acuoso, en la cual se aprecia que a medida que se aumenta el tamaño desde -100 mallas hasta +10 mallas, manteniendo la temperatura y la relación S/L, en 25°C y 1 g/L respectivamente, la concentración de cobre que pasa a solución se incrementa en una proporción aproximada del 900%, es decir 9 veces superior de lo encontrado cuando se evaluó este parámetro en su condición más baja. Lo anterior puede deberse a que existe mayor contenido de cobre en la malla +10 en relación con el existente en la malla -100, como se demostró anteriormente, la malla +10 presentó una concentración de cobre de 1828.33 ppm, mientras que la malla -100 presenta una concentración de cobre de 705.46 ppm. Por otro lado, se sabe que este cobre presente en los sedimentos de mayor tamaño, no se encuentra formando parte de especies minerales complejas, sino que son especies de cobre simples, producto de redisoluciones y precipitaciones anteriores.

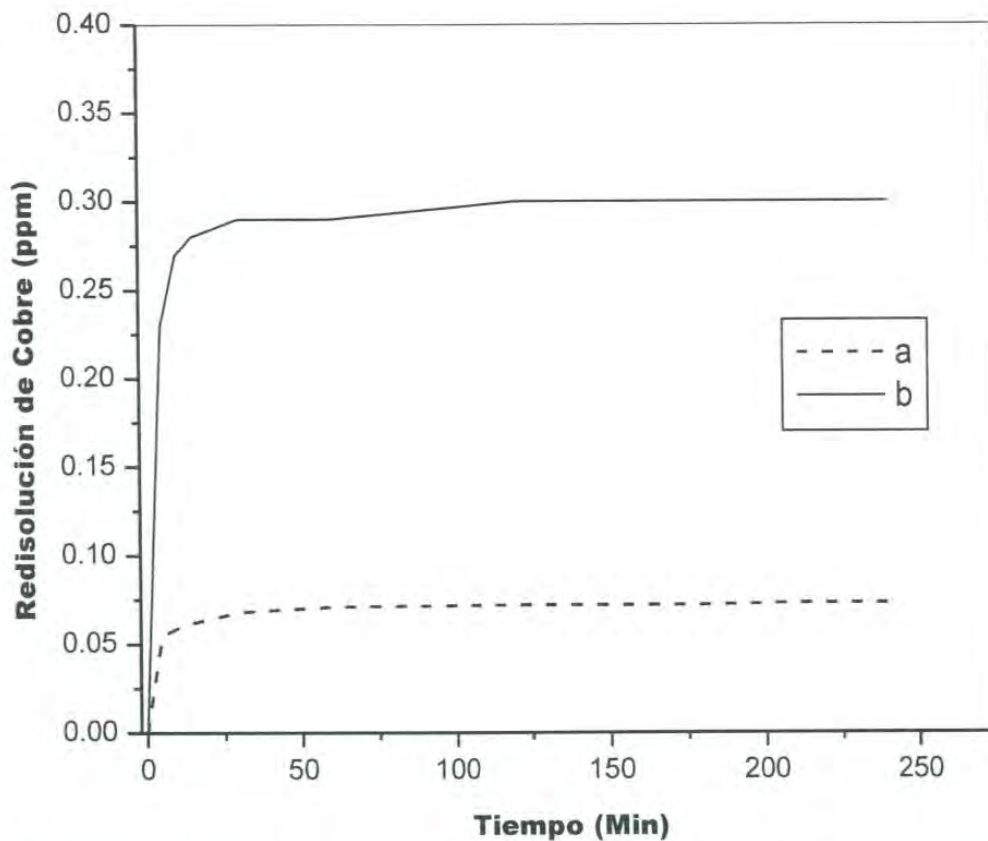


Figura 12. Efecto del tamaño de partícula en la concentración de cobre disuelto en una solución acuosa, con una Temperatura de 25°C, y una relación S/L 0.5 g/L. Donde (a) es No. Malla -100, y (b) es No. Malla +10.

5.2 Análisis gráfico para el diseño de experimentos con el modelo factorial 2^3 .

Para desarrollar un estudio más sistematizado del efecto de la temperatura, relación sólido-líquido y tamaño de partícula sobre la redisolución de cobre, se procedió a realizar un diseño de experimentos factorial 2^3 completo, con dos réplicas. La Tabla VI, muestra la matriz de diseño, la cual contiene las 8 corridas, producto de la interacción de los 3 factores en sus niveles alto y bajo, como lo señala la teoría de modelos factoriales (Montgomery, 1991). Todas estas corridas desarrolladas durante un lapso de 60 minutos, tiempo en el cual se demostró que se alcanza el equilibrio para este sistema. Asimismo, se señala el resultado individual de las dos réplicas, su valor promedio y su desviación estándar.

Tabla VI. Matriz de datos experimentales para el proceso de redisolución de cobre en medio acuoso con un diseño factorial 2³.

PRUEBA	RELACIÓN SÓLIDO LIQUIDO (A)	TEMPERATURA (B)	TAMAÑO DE PARTÍCULA (C)	Y1	Y2	PROM	S
1	-	-	-	0.077	0.073	0.075	0.00282
2	-	-	+	0.25	0.296	0.273	0.03252
3	-	+	-	0.073	0.071	0.072	0.00141
4	-	+	+	0.277	0.287	0.282	0.00707
5	+	-	-	0.17	0.186	0.178	0.01131
6	+	-	+	0.663	0.645	0.654	0.01272
7	+	+	-	0.157	0.18	0.1685	0.01626
8	+	+	+	0.97	0.975	0.9725	0.00353

En esta tabla se aprecian concentraciones de redisolución de cobre que varían desde 0.075 ppm hasta 0.9725 ppm, con valores de desviación estándar pequeños en relación con los valores de concentración de cobre disuelto. Con la finalidad de distinguir mejor los efectos individuales y combinados (interacciones) sobre la redisolución de cobre y la desviación estándar del proceso de las tres variables contempladas en este estudio, se desarrollaron una serie sistemática de análisis gráficos.

Las Figuras 13 y 14, muestran el efecto individual de cada factor, así como el de sus interacciones sobre la variable de respuesta y la desviación estándar, respectivamente. Por lo que respecta a la Figura 13, se puede apreciar que el mayor efecto sobre el proceso de redisolución de cobre, se atribuye al Factor C (tamaño de partícula), seguido del factor A (relación sólido-líquido), las interacciones AC, BC, ABC, AB, y finalmente el factor B.

El efecto que el tamaño de partícula tiene en este sistema es considerable, ya que al aumentar el tamaño de la malla -100 a la malla +10 del experimento, la concentración de cobre disuelto en una solución acuosa aumenta considerablemente pasando de 0.123 ppm a 0.547 ppm. El factor A (relación

sólido-líquido) es otro factor interesante ya que se observa que al pasar de su nivel bajo a su nivel alto su valor incrementa de 0.177 hasta 0.493 respectivamente. Por otro lado, la interacción entre ambos factores ocupa el tercer lugar en importancia, ya que su efecto supera al del factor B y al del resto de las interacciones, las cuales se consideran prácticamente despreciables, según los resultados de este estudio.

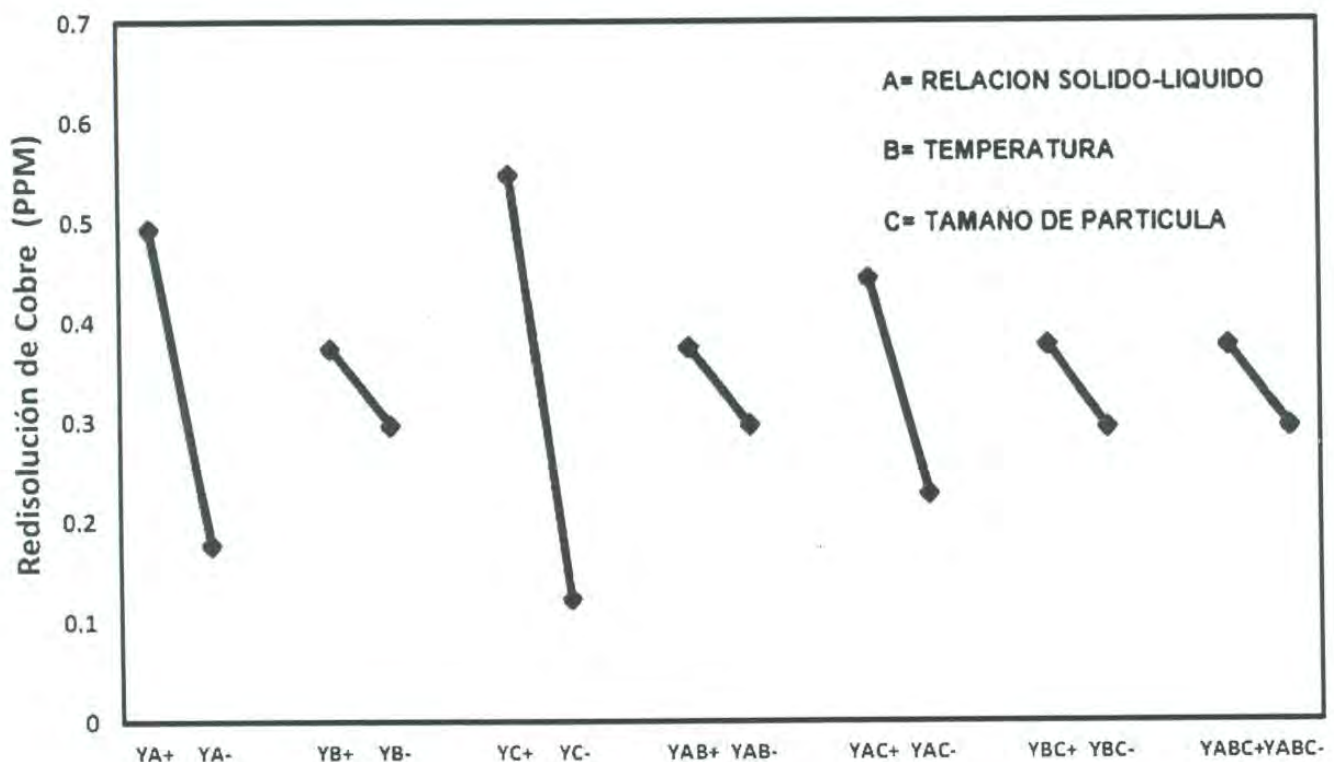


Figura 13. Efectos principales e interacciones sobre la concentración de cobre redissuelto en solución acuosa

Por lo que respecta a desviación estándar, la Figura 14 muestra mayores cambios para las interacciones AC, BC y el factor B. Sin embargo, para todos los casos dichos cambios presentan valores de desviación estándar pequeños con respecto a los valores de concentración de cobre redissuelto en solución acuosa. Estos datos muestran que la variación real de los datos es mínima, dando certeza de los

experimentos realizados y proporcionando una base fuerte para los siguientes diagramas que se presentan en este trabajo.

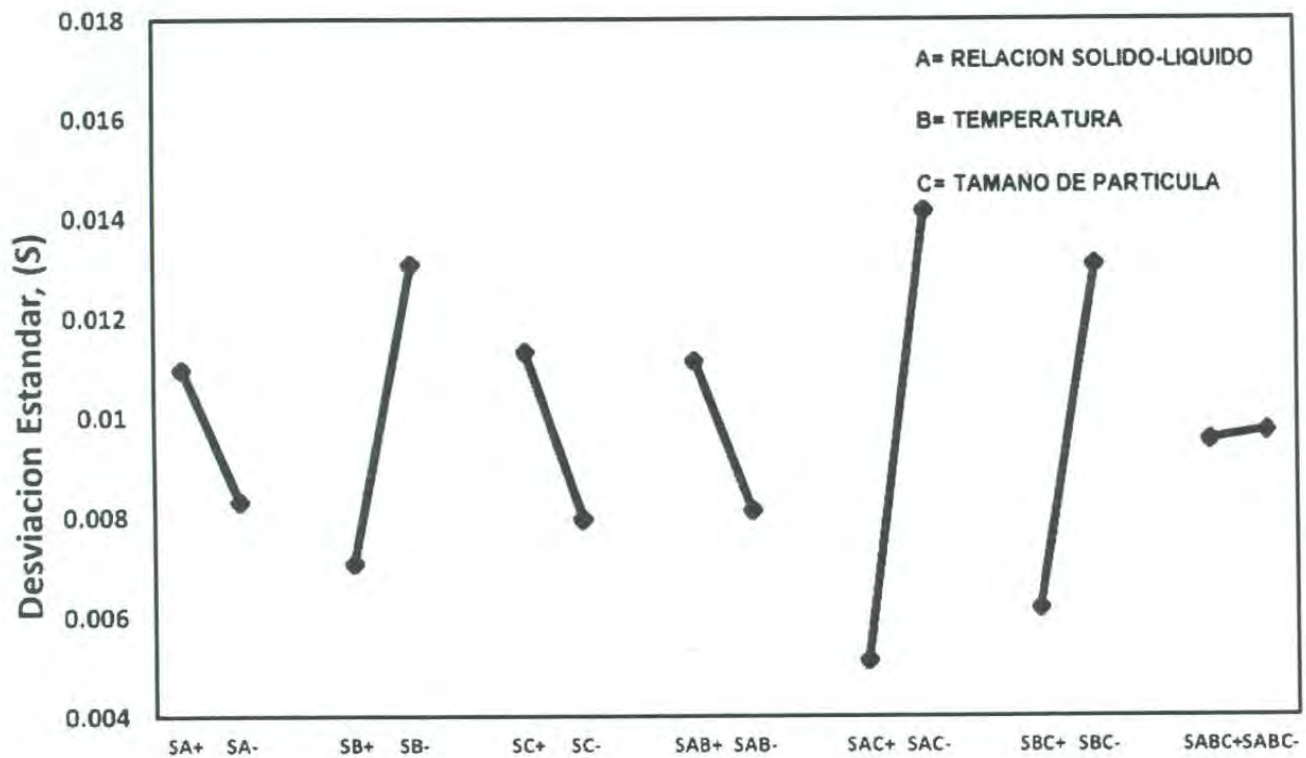


Figura 14. Efectos Principales e Interacciones sobre la desviación estándar, para la concentración de cobre redissuelto en solución acuosa.

En la Figura 15, se ilustra el diagrama de Pareto para este sistema, en el cual se grafican los valores absolutos ($\Delta/2$) para destacar la importancia de los factores sobre la respuesta. Se observa que el orden de significancia de los factores e interacciones resultó como se muestra a continuación: el tamaño de partícula (factor C), la relación sólido-líquido (A), la interacción entre la relación sólido-líquido y tamaño de partícula (AC). La interacción entre la temperatura y el tamaño de partícula (BC), la interacción ABC, AB y finalmente el factor B.

Lo anterior puede tener las siguientes implicaciones según la naturaleza del proceso de disolución de cobre. Por lo que respecta al tamaño de partícula, puede asumirse que el gran efecto manifestado sobre la disolución de cobre sería que existe mayor concentración de cobre, con mayor potencial de disolución, en el

nivel de tamaño de partícula alto de la muestra de estudio, (debido a las interacciones fisicoquímicas que se presentan en el efluente) dando una mayor concentración de cobre disuelto. Por lo que se refiere a la relación sólido-líquido, se encontró una mayor concentración de disolución de cobre al pasar de nivel bajo a un nivel alto; esto puede deberse a que en el proceso de redisolución de cobre se cuenta con una mayor cantidad de soluto (mineral rico en cobre) en una misma cantidad de solvente (agua deionizada) lo cual potencializa dicho proceso. Para el resto de los factores e interacciones, se aprecia que no tienen un efecto significativo en este proceso de redisolución.

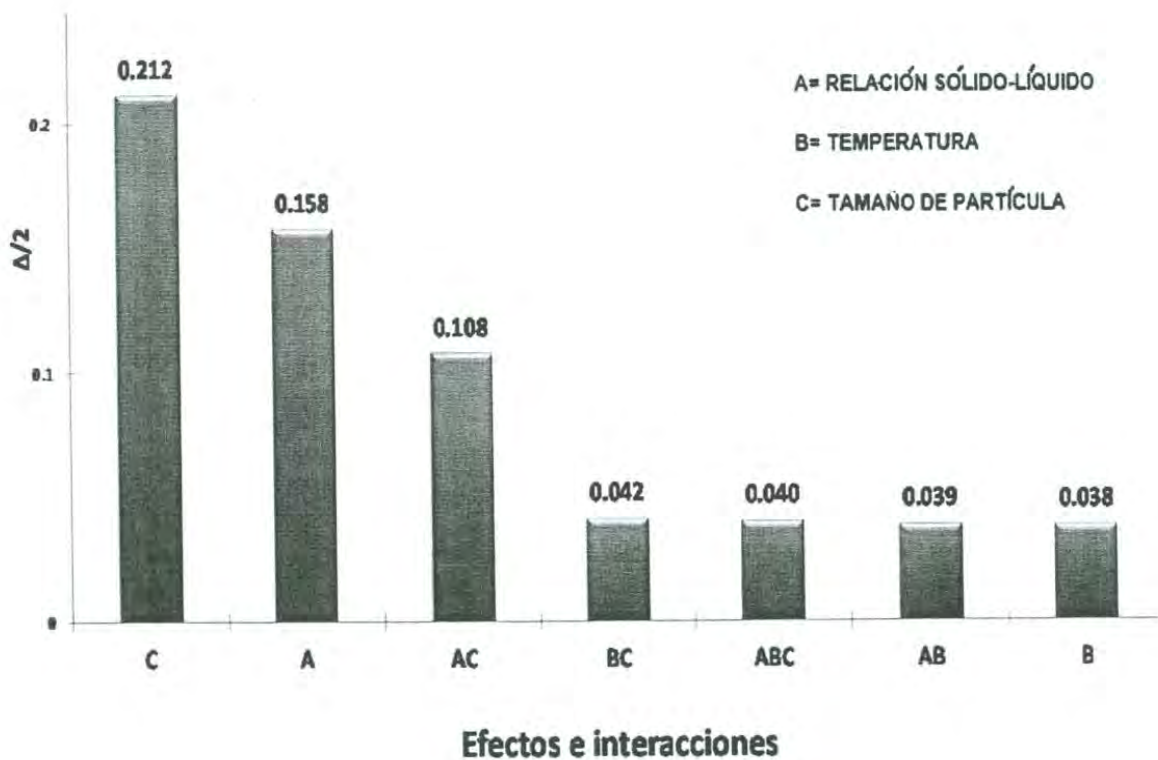


Figura 15. Diagrama de Pareto para la concentración de cobre redisolto en solución acuosa.

5.3. Efecto de la Interacción doble AC (Relación Sólido-líquido y Tamaño de Partícula).

La Figura 16, presenta el efecto de las interacciones entre los dos factores que resultaron más importantes, la relación sólido-líquido y el tamaño de partícula, mostrando el efecto combinado que surge al cambiar sus respectivos valores, desde los niveles bajos hasta los niveles altos, reafirmando las apreciaciones encontradas en los análisis gráficos anteriores. En esta figura se observa primeramente, que cuando se mantiene constante el factor A (relación sólido-líquido) en su nivel bajo (0.5 g/L) y variando el factor C (tamaño de partícula) en sus dos niveles bajo y alto, se presenta un incremento de la concentración de disolución de cobre de 0.072 ppm a 0.282 ppm. También se puede observar como al cambiar el factor A de su nivel bajo a su nivel alto, manteniendo los valores constantes del factor C en sus niveles bajo y alto respectivamente, se presenta un efecto importante sobre la redisolución de cobre, resultando de mayor magnitud cuando se mantiene el valor del factor C en su nivel más alto, variando de 0.282 ppm de cobre hasta 0.972 ppm de cobre. De lo anterior se destaca que efectivamente el efecto combinado de ambos factores resulta en una pronunciada respuesta de la redisolución de cobre, ya que cuando aumenta el tamaño de partícula y la relación sólido líquido, se obtienen los valores de redisolución más altos; reafirmado los planteamientos anteriores, donde se mencionó el gran efecto del tamaño de partícula en su nivel alto, el cual puede deberse a las interacciones fisicoquímicas que se presentan en el efluente, dando lugar a especies de cobre precipitadas en el sedimento, cuyas proporciones son mayores en los tamaños de partícula superiores. Adicionalmente, se encontró que el porcentaje de redisolución de cobre resultó mayor cuando se utilizó un tamaño de partícula en su nivel alto y una relación sólido-líquido en su nivel bajo, en relación a la respuesta obtenida cuando se utilizó el tamaño de partícula en su nivel bajo manteniendo la una relación sólido líquido en su nivel alto, lo cual demuestra contundentemente las afirmaciones anteriores.

Fig. 140068

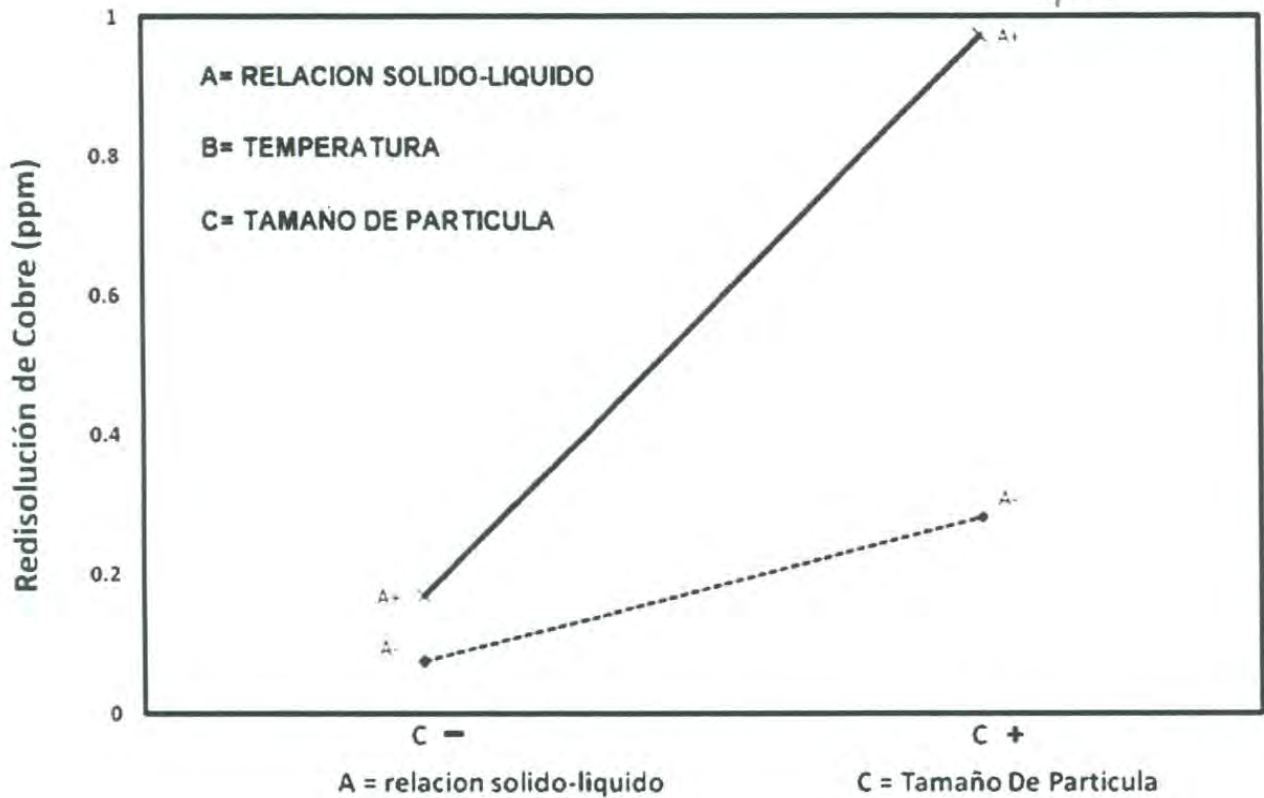


Figura 16. Análisis de las Interacciones entre los factores principales para el proceso de disolución de cobre en medio acuoso.

5.4 Formulación de la Ecuación de Predicción

Con la información anterior se obtuvo una ecuación de predicción en la cual se expresa la variable de respuesta (Y), en función de los factores e interacciones significativas. Esta se muestra en la ecuación (11).

$$Y = \hat{Y} + (\Delta A / 2) A + (\Delta B / 2) B + (\Delta C / 2) C + (\Delta AB / 2) AB + (\Delta AC / 2) AC + (\Delta BC / 2) BC + (\Delta ABC / 2) ABC \quad (11)$$

Dónde:

Y = Valor calculado por la correlación.

\hat{Y} = Promedio global de las respuestas.

A, B = Factores codificados en los niveles alto y bajo (+1 y -1).

Δ = Diferencia entre los promedios en los niveles bajo y alto de cada factor.

Las variables se codificaron como el siguiente caso:

Se codificará la variable A, (relación sólido-líquido) en sus dos niveles alto y bajo (0.5 y 1.0 g/L), a través de la relación siguiente:

$$X = \frac{2(\bar{x} - x)}{x_a - x_b} \quad (12)$$

Donde X es la variable codificada, \bar{x} es el promedio entre los dos niveles, Xa es el nivel alto, Xb es el nivel bajo y x es el valor que se desea codificar. Sustituyendo se tiene para el nivel bajo de 0.5 g/L.

$$X = \frac{2(0.5 - 0.75)}{0.5 - 1} = -1 \quad (13)$$

Para el nivel alto de 1 g/L.

$$X = \frac{2(1 - 0.75)}{1 - 0.5} = 1 \quad (14)$$

Mediante este procedimiento se lleva a cabo el desarrollo de la matriz de diseño para cada una de las interacciones presentadas; en la tabla VII se puede apreciar la matriz de diseño para la ecuación de predicción, la cual, nos ayudara a obtener los resultados calculados de la concentración de cobre redissuelto bajo la influencia de los factores A, B, y C respectivamente.

Tabla VII. Matriz de diseño codificada para la ecuación de predicción.

Corrida	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
2	-1	-1	1	1	-1	-1	1
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1
4	-1	1	1	-1	-1	1	-1
5	1	-1	-1	-1	-1	1	1
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1
7	1	1	-1	1	-1	-1	-1
8	1	1	1	1	1	1	1

Con la información anterior resultó la siguiente ecuación de predicción, para la redisolución de cobre en medio acuoso.

$$Y = 0.3353125 + 0.1579375 A + 0.2119375 C + 0.1080625 AC \quad (15)$$

Con esta ecuación se calcularon las concentraciones de cobre redissuelto para todas las pruebas, cuyos resultados se presentan en la Tabla VIII.

Tabla VIII. Comparación de los resultados obtenidos mediante la ecuación de predicción y los datos experimentales para la concentración de cobre disuelto en medio acuoso.

Corrida	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Experimental	Calculado
								\bar{Y}	Y
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	0.075	0.0735
2	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0.2805	0.28125
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	0.072	0.0735
4	-1	1	1	-1	-1	1	-1	0.282	0.28125
5	1	-1	-1	-1	-1	1	1	0.178	0.17325
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	0.654	0.81325
7	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0.1685	0.17325
8	1	1	1	1	1	1	1	0.9725	0.81325

Esto demuestra que la correlación encontrada así como la asociación de factores puede ser utilizada con gran confiabilidad para la predicción de la concentración de cobre disuelto en solución acuosa, a cualquier otro nivel dentro del intervalo de los factores analizados.

A partir de los resultados del análisis anterior y el criterio de maximización de la respuesta y minimización de la desviación estándar, se determinó que el tratamiento o conjunto de condiciones que dieron lugar a una mayor redisolución de cobre dentro del intervalo de niveles estudiados son: A (+), B (+), C (+); es decir, malla +10, 50 °C, 1 g/L.

La cantidad máxima de cobre que se alcanza con este conjunto de condiciones es de 0.97 ppm. Esta cantidad de cobre disuelto se comparó con los "Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89", los cuales señalan que puede llegar a ser un problema hacia la flora y fauna presentes en esa área geográfica.

Dicha norma señala lo siguiente: "El presente Acuerdo tiene como propósito establecer los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89, con base en los cuales la autoridad competente puede calificar a los cuerpos de agua como aptos para ser utilizados como fuente de abastecimiento de agua potable, en actividades recreativas con contacto primario, para riego agrícola, para uso pecuario, en la acuicultura, o para la protección de la vida acuática." Es decir, en base a los presentes criterios la cantidad de cobre máxima permisible expresado en mg/l ó ppm son:

1. Fuente de abastecimiento de agua potable..... 1
2. Riego agrícola..... 0.2
3. Pecuario..... 0.5

Por lo anterior, es prudente señalar que la cantidad obtenida de 0.97 ppm en el presente estudio, es una cantidad que sobrepasa el criterio en los puntos 2 y 3, lo cual evidentemente puede afectar a la fauna y a toda la flora en general.

6. CONCLUSIONES

De acuerdo al estudio realizado al sedimento del Efluente “La Mexicana” se demuestra que existe una redisolución significativa de cobre en solución acuosa.

La experimentación se lleva a cabo hasta cierto punto simulando el fenómeno real que se presenta en el efluente bajo condiciones naturales; es decir, se consideró un el pH del agente disolvente de 7 y una velocidad de agitación en el reactor de 300 rpm, aproximando el efecto del movimiento de los sedimentos por la corriente del arroyo.

A partir de los resultados del análisis anterior y el criterio de maximización de la respuesta y minimización de la desviación estándar, se encontró que el tratamiento o conjunto de condiciones que dieron lugar a una mayor redisolución de cobre dentro del intervalo de niveles estudiados son:

- Tamaño de partícula: 2540 μm (malla +10)
- Relación Sólido-Líquido: 1 g/L
- Temperatura: 50°C

La ecuación de predicción de la concentración de cobre redisuuelto en función de los efectos e interacciones más significativos dio lugar a muy buenas correlaciones entre la información experimental y la predicha por esta ecuación.

La cantidad máxima de cobre que se alcanza con este conjunto de condiciones es de 0.97 ppm. Esta cantidad de cobre disuelto comparada con el Acuerdo “Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89”, puede llegar a ser un problema hacia la flora y fauna presentes en esa área geográfica.

7. RECOMENDACIONES

Se recomienda trabajar con un pH menor a 7 en el agente disolvente (pH ácido), con el fin de evaluar el comportamiento de la redisolución de cobre en ambientes ligeramente más agresivos. Una alternativa puede ser la utilización de un agente de referencia como el ácido acético en una solución al 0.11M, donde se simularían condiciones de acidez extremas y se encontrarían los valores máximos de redisolución de cobre.

Se recomienda realizar experimentos de redisolución similares para otros metales contenidos en los sedimentos del efluente la Mexicana, debido a que posiblemente se presenten otros metales en menor proporción que el cobre pero con mucha mayor peligrosidad hacia el medio ambiente según las normatividad ambiental.

Realizar un estudio de partición química (extracción secuencial) para evaluar la especiación o las diferentes formas químicas en que se encuentra el cobre en los sedimentos del Efluente La Mexicana.

Realizar estudios de la distribución espacial y temporal de metales pesados, específicamente de cobre en el Efluente La Mexicana que impactan directamente a zonas de actividades agrícolas y ganaderas.

Realizar estudios de la bioacumulación de metales en la biota, a fin de evaluar los efectos ecológicos y fisiológicos resultado del ingreso de niveles elevados de metales pesados, específicamente cobre.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AWRRC and ADEQ (Arizona Water Resources Research Center and Arizona Department of Environmental Quality), 1995. Manual de Campo para el muestreo de la calidad de agua. Documento técnico Tm 94-3. University of Arizona. Tucson, Arizona. USA. 57 p.
- Bibi, M.H., Faruque, A. and Hiroaki, I. 2007. Assessment of metal concentrations in lake sediments of southwest Japan based on sediment quality guidelines. *Environmental Geology* 52 (4): 1-15.
- Carlos Cervantes y Rafael Moreno Sánchez 1999. Contaminación Ambiental por Metales Pesados. Impacto en seres vivos, pp. 11-13
- Comisión Nacional del Agua, 2007. Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México D.F. 20-40 p.
- De Gregori, H.I., Pinochet, C.H., Arancibia, J.M., Vidal, B.A. 1996. Grain size effect on trace metals distribution in sediments from two coastal areas of Chile. *Bulletin Environment Contamination Toxicology*, 57: 163-170.
- EPA (Environmental Protection Agency), 1982. Handbook for sampling and sample preservation of water and wastewater (Report No.EPA-600/4-82-029), U.S.A. 415 p.
- Fernando Jaramillo Juárez, Ana Rosa Rincón Sánchez y Roberto Rico Martínez 2009. Toxicología Ambiental, Universidad Autónoma de Aguascalientes, Universidad de Guadalajara, pp. 261-264
- Gómez-Álvarez, A. 1996. Curso Básico de Absorción Atómica. Departamento. de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad De Sonora. Hermosillo, Sonora, México. 145 P.

- Gómez-Álvarez, A. 1997. Manual De Métodos Analíticos para Rocas y Minerales. Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, México. 200 P.
- Gómez-Álvarez, A., Yocupicio-Anaya, M.T. de J. y Ortega-Romero, P. 1993. Concentraciones de Cu, Fe, Mn, Pb y Zn en los sedimentos del Río Sonora y su afluente el Río Buncanuchi, Sonora, México. Boletín del Departamento de Geología 10 (1): 49-62. Universidad de Sonora, México.
- Gómez-Álvarez, A., Kulatilake, P.H.S.W., Villalba-Atondo, A. I., Burgos-Flores, D. y Sortillón-Valenzuela, M. R. 1994. Investigación de la calidad del agua en la cuenca hidrológica del Río San Pedro, Sonora, México. (Primera Etapa) Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Sonora. México. 97 p.
- Gómez-Álvarez, A., Villalba-Atondo, A. I. y Romero-Acosta, A. 1996. Investigación de la calidad del agua en la cuenca hidrológica del Río San Pedro, Sonora, México. (Segunda Etapa) Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia y Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Sonora. México. 76 p.
- Gómez-Álvarez, A. 2001. Evaluación de la calidad física y química del agua y sedimento del Río San Pedro, Sonora, México, durante el periodo 1997-2000. Tesis de Maestría. Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora. México. 243 p.
- Gómez-Álvarez, A. 2008. Estudio de Caracterización y Biodisponibilidad de Metales Pesados (Agua y Sedimento) del Río San Pedro, localizado en una Región Semi-Árida del Noroeste de México. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Baja California. México. Pp.52

- I.N.E.G.I (Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática), 1985. Cartas Hidrológicas de Aguas superficiales: Cananea H12-2 y H12-5, Escala 1:250,000. Primera Edición, México, D.F.
- I.N.E.G.I (Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática), 1993. Estudio Hidrológico del Estado de Sonora. Gobierno del Estado de Sonora. México D.F. 185 p.
- Horowitz J. A, Elrick, A. K. 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied geochemistry*. Vol. 2, pp. 437-451.
- Horowitz J. A, 1985. A primer on trace metal- sediment chemistry. U.S Geological Survey Water-supply Paper 2277. Departamento of the interior. USA. 67.)
- Hun-Bok, J., Seong-Tack, Y., Bernhard, M., Soon-Oh, K., Seong-Sook, P., Pyeong-Koo, L., 2005. Transport and sediment-water partitioning of trace metals in acid mine drainage: an example from the abandoned Kwangyang Au-Ag mine area, South Korea. *Environ. Geol.* 48, 437-449.
- Humberto Gutiérrez, 1998. Lixiviación agitada de colas agotativas de la flotación de cobre, tesis de licenciatura pp. 1-5.
- Martín-Romero F., Armienta M.A., Gutiérrez M.E., Villaseñor G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el Impacto ambiental de jales mineros. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24, 43-54.
- Moore, W.S and Ramamoorthy, S. 1984 *Heavy Metals in Natural Waters, Applied monitoring and impact assessment.* Springer-Verlag, New York.
- Mudroch, A and Azcue, J.M 1995. *Manual of aquatic sediment sampling.* Lewis Publishers. USA.

Penreath, R.J. 1994. The discharge of waters from active and abandoned mines. In: Hester, R.E. & Harrison, R.M. (eds.) Mining and its environmental impact. Issues in Environmental Science and Technology no. 1. Royal Society of Chemistry, Herts, UK. Pp. 121-132.

Ramos-Arroyo J.R. y Siebe-Grabach D. 2006. Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato México. Rev. Mex. Cienc. Geol. 23, 54-74.

Rosas-Rodríguez, H. 2001. Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Tesis de doctorado. Universidad Politécnica de Cataluña, España.

Sommer, C.I., Fernández, I. P. Rivas, S. H. y Gutiérrez, R.E. 2000. La Geoestadística como Herramienta en Estudios de Contaminación de suelos. Análisis de Caso: Afectación por Arsénico, Plomo y Cadmio contenidos en Jales Mineros. Revista Internacional de Contaminación Ambiental 16(4)205-214.

Jones AL, Dargan PI. Hepatic toxicology. In: Shannon MW, Borron SW, Burns MJ, eds. Haddad and Winchester's Clinical Management of Poisoning and Drug Overdose. 4th ed. Philadelphia, Pa: Saunders Elsevier; 2007:chap 11.

Artículo de internet publicado en <http://www.inecc.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales#1> Lunes, 17 de Agosto de 2009 18:03)

Artículo de internet publicado 2012, Pedro Pablo Magaña, <http://www.slideshare.net/pedrosky123>, pp 1-2)

Artículo de internet publicado en 1998

<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm#ixzz2InOV6oa7>