



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y METALURGIA

ESTUDIO DE LA REDISOLUCIÓN DE COBRE EN SEDIMENTOS CONTAMINADOS POR LA ACTIVIDAD MINERA, A TRAVÉS DE UN MODELO FACTORIAL, UTILIZANDO ÁCIDO ACÉTICO COMO AGENTE LIXIVIANTE

Tesis

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta

SARAHÍ GUTIÉRREZ FÉLIX

Hermosillo, Sonora

Junio 2018

Universidad de Sonora

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
ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE TABLAS	VI
RESUMEN	VII
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	4
1.2.1 Objetivo General	4
1.2.2 Objetivos Específicos	4
2. JUSTIFICACIÓN	5
3. ANTECEDENTES.....	7
3.1 Metales Pesados en el Medio Ambiente.....	7
3.2 Transporte de Metales Pesados en Sistemas Acuáticos.....	8
3.3 Contaminación de Sedimentos por Metales	9
3.4 Toxicidad de los Metales en el Medio Ambiente	9
3.5 Diseño Factorial 2 ³	11
3.6 Diagrama de Pareto	14
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	16
4.1 Área de Estudio.....	16
4.2 Aspectos Climatológicos	18
4.3 Muestreo de Campo	18
4.4 Análisis de Laboratorio.....	18
4.5 Diseño Experimental	19
4.6 Metodología de la Lixiviación	21
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24

5.1 Metales Totales, pH, SO₄⁻²	24
5.2 Análisis Granulométrico.....	24
5.3 Pruebas Iniciales.....	26
5.4 Análisis Gráfico Para el Diseño de Experimentos con el Modelo Factorial 2³	33
5.5 Formulación de la Ecuación de Predicción	38
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	45
6.1 Conclusiones.....	45
6.2 Recomendaciones	46
7. BIBLIOGRAFÍA.....	47

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Derrame del Represo Tinajas 1, de la Minera Buenavista del Cobre (Fuente: CONAGUA, 2014).....	2
Figura 2. Descripción geométrica del diseño factorial 2^3	12
Figura 3. Localización de estación de muestreo Represo Tinajas 1 (estación No. 1).....	17
Figura 4. Esquema del reactor experimental.	22
Figura 5. Comportamiento de la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25 °C, No. Malla: +325, Relación S/L: 0.5 g/L.....	27
Figura 6. Comportamiento de la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25 °C, No. Malla: +325, Relación S/L: 1 g/L.....	28
Figura 7. Comportamiento de la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 50 °C, No. Malla: +325, Relación S/L: 0.5 g/L.....	28
Figura 8. Comportamiento de la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25 °C, No. Malla: +35, Relación S/L: 0.5 g/L.....	29
Figura 9. 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: +325, Relación S/L: 0.5 g/L.	30
Figura 10. Efecto de la relación sólido/líquido sobre la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25 °C, No. Malla: +325, Relación S/L: (a) 0.5 g/L, y (b) 1 g/L.....	31
Figura 11. Efecto del tamaño de partícula sobre la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25 °C, Relación S/L: 0.5 g/L, No. Malla: (a) +325, y (b) +35.....	32
Figura 12. Principales efectos e interacciones sobre la concentración de cobre disuelto en solución acuosa.	35
Figura 13. Principales efectos e interacciones sobre la desviación estándar, para la concentración de cobre disuelto en solución acuosa.	36
Figura 14. Diagrama de Pareto para la concentración de cobre redisolto en solución acuosa.	37

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla I. Variables establecidas para la cinética de redisolución de cobre.....	20
Tabla II. Parámetros fisicoquímicos en el sedimento superficial en la estación Represo Tinajas 1.	24
Tabla III. Análisis de fracciones granulométricas en la estación Represo Tinajas 1.....	25
Tabla IV. Porcentaje de Cobre por fracción granulométrica en Represo Tinajas 1.....	26
Tabla V. Matriz de datos experimentales para el proceso de redisolución de cobre en medio acuoso con un diseño factorial 2 ³	34
Tabla VI. Matriz de diseño codificada para la Ecuación de Predicción.	39
Tabla VII. Comparación de los resultados obtenidos mediante la ecuación de predicción y los datos experimentales para la concentración de cobre disuelto en medio acuoso.....	40
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, utilizando solamente la variable C en la ecuación de predicción.....	42
Tabla IX. Concentraciones máximas permisibles de cobre en cuerpos de agua según los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89.	43

RESUMEN

Las actividades antropogénicas son la principal causa de contaminación hacia el medio ambiente. Si bien, es indispensable la explotación de recursos naturales para el desarrollo y crecimiento económico, es necesario detenernos a valorar el impacto ejercido, concientizarnos y disminuir en la medida posible los daños hacia los ecosistemas. Entre las principales actividades económicas en el estado de Sonora, México, se encuentra la minería. La mina Buenavista del Cobre ubicada en la ciudad de Cananea, Sonora, es una de las más importantes del estado, pero a su vez, las actividades de extracción y la mala gestión de desechos causan un alto grado de contaminación.

En el presente trabajo se desarrolló un estudio para conocer la concentración de Cobre presente en sedimentos del Represo Tinajas 1, en el cual se presentó un derrame con aguas ferrocupríferas con altos niveles de sulfato de cobre y bajos valores de pH. El derrame ocurrido afectó corrientes formadoras del Río Bacanuchi el cual es afluente del Río Sonora.

Se evaluó la redisolución de cobre presente en sedimentos del Represo Tinajas 1 mediante un modelo factorial 2^3 , empleando como agente lixiviante ácido acético 0.11 M, tomando como variables la temperatura, el tamaño de partícula y la relación sólido/líquido.

Se demostró que la concentración de cobre que puede redisolverse sólo podría rebasar el límite máximo permisible para riego agrícola cuando la concentración de sólidos disueltos sea mayor a 0.5 g/L y se cumplan las condiciones bajo las cuales se realizaron las pruebas experimentales. En cuanto al uso del agua para abastecimiento de agua potable, la concentración de cobre no representa un peligro.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

El Estado de Sonora es el estado líder en productividad minera de la República Mexicana. Es el principal productor de cobre, grafito, wollastonita, carbón antracítico y el único productor de molibdeno. La minería es una de las principales actividades económicas del estado, pero a su vez, la explotación minera provoca daños irreversibles al medio ambiente; siendo uno de los principales afectados los sistemas acuáticos. Los metales pesados ingresan al medio ambiente acuático principalmente por descargas directas de fuentes industriales, siendo la industria minera una de las más importantes (Alloway y Ayres, 1993).

El día 6 de agosto del 2014 se presentó un derrame del Represo Tinajas 1 de la minera Buenavista del Cobre, afectando con 40 000 m³ de aguas ferrocupríferas con altos niveles de sulfato de cobre y bajos valores de pH, afectando las corrientes formadoras del Río Bacanuchi, el cual es afluente del Río Sonora (CONAGUA, 2014). Los contaminantes encontrados, entre otros, son los siguientes: cobre, arsénico, aluminio, cadmio, cromo, hierro, manganeso y plomo, cuyos niveles han estado fuera de las normas ecológicas, de salud y del estado de la calidad del río previo al derrame (CONAGUA, 2014).

En el presente trabajo se pretende estudiar el efecto de redisolución de cobre generado debido a efluentes mineros, específicamente el lugar donde ocurrió el derrame, en la estación Represo Tinajas 1 (Figura 1).

Represo poniente, zona de erosión en donde se produjo el derrame



Represo poniente, zona de erosión por donde se produjo el derrame



Bordo exterior del represo poniente y zona de escurrimiento



Figura 1. Derrame del Represo Tinajas 1, de la Minera Buenavista del Cobre (Fuente: CONAGUA, 2014).

La principal motivación del estudio es determinar la cantidad de cobre presente en los sedimentos del Represo Tinajas 1, debido a que es el metal encontrado en mayor proporción. Por otra parte, 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; por lo que la investigación se centrará 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 (Cu) en sedimentos del Represo Tinajas 1 (Cuenca alta del río Bacanuchi), utilizando como extractante ácido acético a diferentes niveles de temperatura, tamaño de partícula y relación sólido/líquido, y con ello generar una ecuación de predicción para el comportamiento de estas variables en los límites establecidos.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Realizar los procedimientos analíticos de laboratorio, para conocer la concentración total y bioaccesible de Cobre en el Represo Tinajas 1 (Cuenca alta del río Bacanuchi).
- Llevar a cabo un estudio de lixiviación en un reactor a nivel laboratorio, contemplando las siguientes variables: tamaño de partícula, relación sólido/líquido y temperatura, con ácido acético como agente lixiviante.
- Evaluar el efecto que tienen las variables tamaño de partícula, relación sólido/líquido y temperatura, en la redisolución de cobre.
- Proponer una ecuación de predicción del comportamiento de la disolución de cobre en el sedimento a partir del estudio de lixiviación.
- Establecer si las concentraciones de cobre rebasan los valores máximos permitidos establecidos en la Normatividad Mexicana Vigente, y puedan representar un riesgo potencial para los seres vivos.

2. JUSTIFICACIÓN

La acumulación de metales pesados en sistemas acuáticos representa una amenaza importante para el medio ambiente y la salud humana; principalmente si estos se encuentran en zonas cercanas a poblaciones o esta acumulación es transportada por lluvia o ríos.

Una de las formas en las cuales se transfieren y concentran en su mayoría los metales pesados ya estando en los sistemas acuáticos es en sedimentos. Dependiendo de las condiciones en las que se encuentren los metales acumulados en ellos, estos podrían estar biodisponibles para los seres vivos. Desde el punto de vista toxicológico la fracción de metal biodisponible es muy importante, ya que metales como cadmio, cobre, cromo, mercurio, plomo a niveles traza, presentan un gran espectro de efectos tóxicos provocando problemas ecológicos y de salud. Por lo tanto, los sedimentos son importantes para el estudio de la contaminación de metales pesados en sistemas acuáticos y generalmente reflejan la calidad total del ecosistema en términos de contaminación metálica (Lacerda et al., 1993).

Históricamente, las actividades mineras han impactado ambientalmente las inmediaciones de los municipios en las que se encuentran localizadas. 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., 1993).

En el presente trabajo se pretende analizar el impacto ambiental generado por efluentes mineros en las inmediaciones del municipio de Cananea, Sonora, México. En base a lo anterior, se realizó un estudio de la redisolución de cobre en el sedimento del Represo Tinajas 1, el cual vertió aguas ferrocupríferas con alto contenidos de metales y acidez tóxica hacia los sedimentos del río Bacanuchi. Esto es con la finalidad de evaluar los niveles de metales pesados, específicamente cobre total en dichos sedimentos y puedan ser potencialmente tóxicos y disponibles para los seres vivos, y que pueden constituir un peligro potencial a la salud del hombre.

3. ANTECEDENTES

3.1 Metales Pesados en el Medio Ambiente

Los metales pesados son aquellos que tienen un peso atómico mayor al del hierro (55.58 g/mol). Estos metales pueden encontrarse de manera natural en forma aislada o formando minerales (Rojas, 2011). Los metales pesados, y en general los elementos traza, están presentes en relativamente bajas concentraciones (< mg/Kg) en la corteza terrestre, los suelos y las plantas. Los metales pesados de forma natural pueden proceder de la propia roca madre en la que se formó el suelo, de la actividad volcánica o del lixiviado de minerales (Galán y Romero, 2008). Las principales fuentes de contaminación naturales en su mayoría son provocadas por erupciones volcánicas, incendios forestales, tormentas, terremotos, entre otras.

Como consecuencia de las diversas actividades humanas, principalmente la industrial, los metales pesados se han acumulado en los suelos en grandes cantidades y/o en formas solubles; rompiendo el equilibrio natural y causando la contaminación de acuíferos y, en ocasiones, la introducción de estos elementos en la red trófica. (Bautista, 1999). Entre las principales actividades industriales causantes de contaminación por metales destaca la actividad minera.

Los metales pesados ingresan al medio ambiente acuático principalmente por descargas de fuentes industriales, principalmente por la actividad minera. Estas descargas contienen altos niveles de metales pesados como cobre, manganeso, hierro y zinc. Después de que entran al medio ambiente acuático, los metales son distribuidos en el agua, los seres vivos, suelos y sedimentos.

3.2 Transporte de Metales Pesados en Sistemas Acuáticos

Una vez que los metales pesados se encuentran en el suelo y/o sedimento pueden quedar retenidos en el mismo, pero también pueden ser movilizados mediante distintos mecanismos. Los metales liberados hacia los ríos, lagos o presas, ya sea por procesos naturales o actividades humanas, pueden ser distribuidos entre varias diferentes formas dentro del sistema acuático; ya sea como parte de la fase soluble como especies disueltas en el agua, o en forma suspendida o particulada (Gómez-Álvarez et al., 2010).

Los metales pesados una vez incorporados al suelo quedan retenidos de distintas formas: disueltos en la fase acuosa del suelo, ocupando sitios de intercambio o específicamente adsorbidos sobre constituyentes inorgánicos del suelo, asociados con la materia orgánica del suelo y/o precipitados como sólidos puros o mixtos. De forma fisicoquímica se conoce que los metales pesados pueden precipitarse como resultado de cambios en el pH, oxidación y otros cambios en su composición química, ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las cadenas tróficas, pasar a la atmósfera por volatilización y moverse a las aguas superficiales o subterráneas (Aguilar, 2013).

La importancia del estudio de concentración de metales pesados reside en que son muy difíciles de eliminar del medio, una vez que ingresan a los organismos son incorporados y acumulados en sus tejidos. La toxicidad de los metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos. Un metal disuelto en forma iónica puede absorberse más fácilmente que estando en forma elemental, y si esta se encuentra reducida finamente, aumentan las posibilidades de su oxidación y retención por los diversos organismos (Rosas, 2001).

3.3 Contaminación de Sedimentos por Metales

Los sedimentos constituyen un material fundamental para conocer el grado de contaminación de una determinada zona (Chen et al., 1996). Actúan como sumideros de contaminantes, y cuando las condiciones ambientales cambian se convierten en fuente importante de metales, que pueden ser incorporados por los seres vivos (Rojas, 2011).

De forma natural los sedimentos contienen concentraciones bajas de metales pesados, a su vez, son excelentes absorbentes de contaminantes, por lo que pueden ser posibles fuentes de contaminación, ya que los metales pesados no se quedan permanentemente y pueden ser liberados a la columna del agua, por cambios en las condiciones ambientales (Rojas, 2011). La composición físico-química de la columna de agua determina la forma de transporte del metales, tales como partículas, coloidal, iónico disuelto, y las formas complejas disueltas (Torres, 2013).

La movilidad de un metal además de depender de su especiación química, depende de una serie de parámetros característicos del suelo y/o sedimento en el que se encuentre, tales como: pH, materia orgánica, carbonatos, minerales de arcilla, entre otros. Si el metal está en forma precipitada tendrá diferente comportamiento si se encuentra como carbonato, sulfato o fosfato. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido, porque son menos fuertemente adsorbidos, excepto As, Mo, Se y Cr, que son más móviles a pH alcalino (Galán y Romero, 2008).

3.4 Toxicidad de los Metales en el Medio Ambiente

La importancia del estudio de concentraciones de metales pesados en aguas y sedimentos radica en su alta toxicidad, alto grado persistencia y la rápida acumulación que presentan en los seres vivos. Las altas concentraciones de

metales pesados en aguas y sedimentos son un riesgo potencial para los seres vivos. Los metales son difíciles de eliminar del medio, puesto que los propios organismos los incorporan a sus tejidos y éstos a sus depredadores, en los que se acaban manifestando (Rojas, 2011).

La toxicidad de los metales pesados depende de factores como la presencia de otros metales que ocasionan sinergismo o antagonismo en su efecto, factores fisicoquímicos del agua y factores biológicos del organismo potencialmente afectado. Sin embargo, los metales en concentraciones normales son componentes esenciales de funciones bioquímicas (Vásquez y Páez, 1986). La mayoría de los metales pesados, sean esenciales o no, son potencialmente tóxicos para los organismos vivos. De ahí que por su exposición a corto y a largo plazo, exista la posibilidad de la acumulación de éstos en los tejidos (bioacumulación) a través de varios niveles de la cadena alimenticia (Stoker y Seager, 1981).

Cada metal tiene un mecanismo de acción distinto en el organismo humano y lugar de acumulación preferido. A continuación, se describe el potencial de toxicidad de algunos metales (Pérez, 2011): El Cobre (Cu) es una sustancia esencial para la vida humana, pero en altas dosis puede causar anemia, daño del hígado y del riñón, así como irritación del estómago e intestino. El Cromo (Cr) se encuentra en el suelo como catión trivalente Cr (III) o en forma aniónica como cromato o dicromato Cr (VI). El cromo (VI) es más tóxico. En cuanto a las afecciones generales, produce tos, bronquitis crónica, dolores respiratorios y dermatitis aguda. El Zinc (Zn) es un elemento esencial, pero en cantidades elevadas puede ejercer una toxicidad baja para animales y humanos. Los síntomas incluyen náuseas, vómitos, diarreas, cólicos y fiebre. El Cadmio (Cd) es un metal sumamente tóxico. La intoxicación causa severos daños renales; disminuye la actividad pulmonar, produciendo enfisema, y cáncer pulmonar. Al igual que el Cd, el Plomo es un metal tóxico, la intoxicación ocasiona los

siguientes trastornos: fatiga, dolores de cabeza, dolores óseos, dolores abdominales, trastornos del sueño, dolores musculares, impotencia, trastornos de conducta, y otros. En cuanto al Manganeso (Mn), los efectos mayormente ocurren en el tracto respiratorio y el cerebro. Los síntomas por envenenamiento son alucinaciones, olvidos y daños en los nervios. Puede causar párkinson, embolia de los pulmones y bronquitis.

3.5 Diseño Factorial 2^3

Los diseños factoriales son ampliamente utilizados en experimentos en los que intervienen varios factores para estudiar el efecto conjunto de estos sobre una respuesta. El más importante de estos casos es cuando se tienen K factores, cada uno con 2 niveles, donde cada experimento se realiza con varias réplicas conocidos como diseños factoriales 2^K , donde K representa el número de factores y el 2 el número de niveles (Montgomery, 1991).

Para el presente estudio y tomando en cuenta los objetivos planteados, se pretende trabajar con el diseño 2^3 , ya que 3 es el número de variables a considerar y dos los niveles de evaluación de los mismos, este diseño puede representarse para su mejor interpretación en la Figura 2.

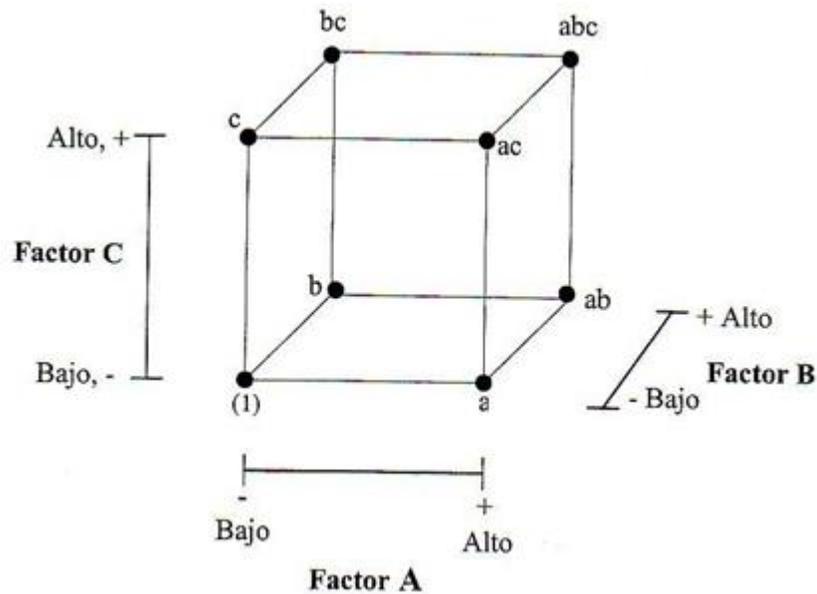


Figura 2. Descripción geométrica del diseño factorial 2^3 .

El diseño factorial 2^3 tiene ocho combinaciones de tratamiento. Geométricamente el diseño es un cubo, con las ocho ejecuciones formando las esquinas del cubo. 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 (Montgomery 1991). Las letras minúsculas a, b, c, ac, bc, ab y abc representan el total de todas las n réplicas en cada una de las ocho combinaciones de tratamiento en el diseño. Con respecto al cubo, 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:

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

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

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

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

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

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, o

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

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

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

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

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

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

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

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

El efecto de la interacción ABC es la diferencia promedio entre la interacción AB en los niveles de C, por lo que

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

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

Estas ecuaciones proporcionan los efectos de las interacciones en un diseño de experimento 2^3 (Montgomery 1991).

3.6 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. 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, 2011).

El diagrama de Pareto es una herramienta de análisis que ayuda a tomar decisiones en función de prioridades, y se basa en el principio enunciado de acuerdo a Vilfredo Pareto (1906) que dice: "El 80% de los problemas se pueden solucionar, si se eliminan el 20% de las causas que los originan". En otras palabras, un 20% de los errores vitales causan el 80% de los problemas, o lo que es lo mismo: en el origen de un problema, siempre se encuentran un 20% de causas vitales y un 80% de triviales.

El diagrama de Pareto es un caso particular del gráfico de barras, en el que las barras que representan los factores correspondientes a una magnitud cualquiera están ordenados de mayor a menor (en orden descendente) y de izquierda a derecha (Magaña, 2011).

Concretamente, este tipo de diagrama es utilizado básicamente para:

- Conocer cuál es el factor o factores más importantes en un problema.
- Determinar las causas raíz del problema.
- Decidir el objetivo de mejora y los elementos que se deben mejorar.

Con objeto de realizar correctamente un diagrama de Pareto se realizaron los siguientes pasos:

- Recolectar o recoger datos y clasificarlos por categorías
- Ordenar las categorías de mayor a menor indicando el número de veces que se ha producido.
- Calcular los porcentajes individuales y acumulados de cada categoría, el acumulado se calcula sumando los porcentajes anteriores a la categoría seleccionada.
- Construcción del diagrama en función de los datos obtenidos anteriormente

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Área de Estudio

El municipio de Cananea está ubicado al norte del estado de Sonora, México, a una altura de 1654 metros sobre el nivel del mar (Figura 3). Se encuentra localizado en una zona totalmente montañosa, las sierras más importantes son: "El Manzanal", "Los Ajos", "Elenita", "Magallanes", "Azul" y "La Mariquita". La Cuenca del Río Sonora se localiza en el Estado de Sonora, México, entre las coordenadas 29° y 31° Latitud Norte y 110° y 111° de Longitud Oeste a elevaciones de 204 y 240 metros sobre el nivel del mar. Por su extensión de 21035 km² y la magnitud de sus aportaciones ocupa el tercer lugar en la región hidrológica No. 9.

El Río Sonora tiene su origen en el Ojo de Agua Arvayo, localizado en el parteaguas con el Río Bavispe en la Sierra de Magallanes, 5 km al Este de la Ciudad de Cananea, Sonora. En su parte alta, donde recibe como único afluente el Río Bacanuchi, su curso es aproximadamente Norte-Sur. Sucesivamente el Río Sonora corre al Suroeste y desemboca sus aguas en la Presa El Molinito. Anteriormente desembocaba en la Presa Abelardo L. Rodríguez, la cual se encuentra en el límite Este de la Ciudad de Hermosillo, Sonora (Gómez-Álvarez et al., 1993).

Estudios previos documentan que existen problemas de contaminación por metales pesados en el Río Bacanuchi, el cual es afluente del Río Sonora, considerado una de las fuentes de abastecimiento de agua en las poblaciones localizadas en su cauce incluyendo la ciudad de Hermosillo, capital del estado de Sonora (Gómez-Álvarez et al., 2011).

En el presente trabajo se realizó un muestreo de campo en el sedimento de la estación conocida como Represo Tinajas 1. La estación mencionada es el sitio

en el que se presentaron problemas de contaminación derivados de la actividad minera de la región de Cananea, Sonora. Las muestras de sedimento superficial fueron recolectadas en el Represo Tinajas 1 (Estación No. 1 en Figura 3). La localización de la estación de muestreo Represo Tinajas 1, se ubica en las coordenadas UTM (WGS-84, Zona 12N): X=562841, Y=3421621.

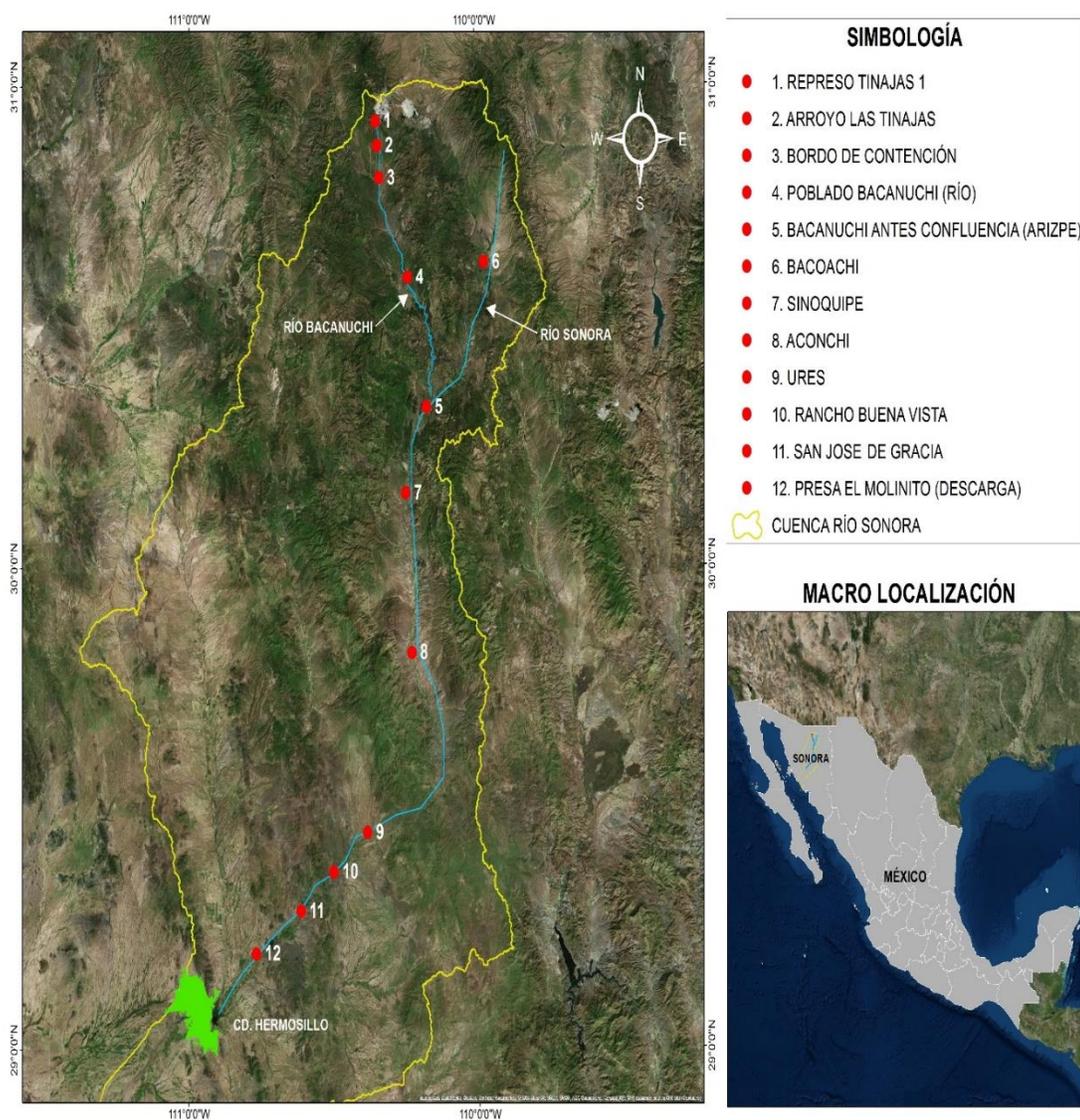


Figura 3. Localización de estación de muestreo Represo Tinajas 1 (estación No. 1).

4.2 Aspectos Climatológicos

El municipio de Cananea cuenta con un clima semicálido subhúmedo, con una temperatura media máxima mensual de 23.5° C en los meses de junio a septiembre y con una temperatura media mínima mensual de 7.4° C en diciembre y enero; la temperatura media anual es de 15.3°C.

El periodo de lluvias se presenta en verano en los meses de julio a septiembre, contándose con precipitación media anual de 545 milímetros. En los meses de febrero, marzo y abril se llegan a presentar frecuentemente heladas, granizadas y en ocasiones nevadas. En invierno las lluvias son de menor intensidad, pero de mayor duración llamadas equipatas, cayendo también en forma de nieve

4.3 Muestreo de Campo

Se utilizaron muestras de sedimento recolectadas en el Represo Tinajas 1. Las muestras fueron colectadas a una profundidad de 0 a 20 cm, introduciendo manualmente nucleadores de plástico limpio (tubo de PVC de 4") y descontaminado (lavado en HNO₃ 6N). Las muestras fueron conservadas herméticamente y transportadas en hielo al laboratorio. El procedimiento utilizado para el muestreo, preservación y transporte de las muestras se realizó en base a la metodología recomendada por el Manual of Aquatic Sediment Sampling (Mudroch y Azcue, 1995).

Antes de realizar el muestreo de campo, el material de muestreo se sometió a un control estricto para evitar una posible contaminación, principalmente de metales. Para esto, se utilizó la metodología recomendada por la Norma Oficial Mexicana (NMX-AA-115-SCFI-2001).

4.4 Análisis de Laboratorio

Los sedimentos fueron secados a temperatura ambiente durante 72 horas; posteriormente, se aplicó el método de muestreo por cuarteo y coneo (Mudroch

y Azcue, 1995); se homogenizó y se almacenó en recipientes de plástico. Posteriormente, en el desarrollo experimental se contemplarán las siguientes etapas:

1. Análisis Granulométrico de los sedimentos.
2. Preparación y digestión de muestras de sedimento para determinar cobre total, así como en los diferentes tamaños de partícula.
3. Estudio de Lixiviación de cobre en sedimentos, utilizando un Reactor de Vidrio de 500 ml.
4. Análisis químico de Cobre de la solución lixiviada y en sedimento (Técnica de Espectrofotometría de Absorción atómica).

4.5 Diseño Experimental

Para desarrollar el modelo cinético que evalúe la redisolución de cobre del sedimento superficial de la estación Represo Tinajas 1, se desarrolló un diseño de experimentos factorial que evalúe la posible redisolución de este metal. En el modelo se contempló el efecto de factores tales como: temperatura, tamaño de partícula y relación sólido/líquido en la lixiviación de metales considerando que pueden cambiar con las condiciones ambientales.

En el caso de la temperatura, se seleccionaron dos valores de este parámetro. La temperatura mínima de estudio fue de 25°C, que representa la temperatura promedio de todo el año en la ciudad de Cananea. La temperatura máxima registrada en el año fue de 37.7°C, por lo que se optó por establecer una temperatura máxima de trabajo de 50 °C.

En base a los resultados obtenidos en el análisis granulométrico de los sedimentos, se definieron dos valores de tamaño de partícula. Los tamaños de partícula estudiados fueron de +35 y +325 mallas. Lo anterior fue establecido tomando en cuenta el criterio de utilizar un tamaño de partícula donde se encontrarán una concentración alta y una baja de cobre (Tabla III). El tamaño de

partícula con alta concentración de cobre elegido fue +35. La malla +325 presentó una baja concentración de cobre, por lo que fue el segundo tamaño de partícula estudiado en el presente trabajo.

La relación sólido/líquido fue establecida teniendo en cuenta las relaciones sólido/líquido que presentan los efluentes. Las relaciones sólido/líquido a estudiar fueron de 1 g/L, y 0.5 g/L.

Las variables establecidas para el análisis de la cinética de redisolución de cobre se pueden apreciar en la Tabla I.

Tabla I. Variables establecidas para la cinética de redisolución de cobre.

Variables	+	-
Temperatura	50 °C	25 °C
Tamaño de Partícula	+35	+325
Relación sólido/líquido	1 g/L	0.5 g/L

Para este diseño experimental se establecieron las siguientes condiciones constantes:

Condiciones constantes:

1. Volumen de solución para lixiviación: 500 mL
2. Solución de lixiviación ácido acético 0.11 M. (pH \approx 2.5)
3. Velocidad de agitación de 300 rpm.

La experimentación se lleva a cabo hasta cierto punto simulando el fenómeno real que se presenta en el efluente bajo condiciones naturales. El ácido acético es una solución utilizada como extractante en estudios de contaminantes

metálicos en suelos y sedimentos. La velocidad de agitación en el reactor se definió en 300 rpm para aproximar el efecto del movimiento de los sedimentos por la corriente del río.

4.6 Metodología de la Lixiviación

Con la finalidad de que las pruebas de lixiviación sean representativas se seleccionaron ocho combinaciones posibles, las cuales fueron realizadas por triplicado, lo que generó un total de 24 pruebas, éstas fueron seleccionadas al azar en el momento de realizarse. Las pruebas consisten en la lixiviación del sedimento recolectados en el Represo Tinajas 1, agregando cierta cantidad de muestra en un reactor de vidrio, con agitación y baño de temperatura (cuando fue necesario). Previamente a las pruebas de lixiviación, se realizaron pruebas de cinética en las cuales se determinó el tiempo necesario para realizar las pruebas.

El proceso de lixiviación se llevó a cabo en un reactor experimental de capacidad para 500 ml marca Cafrano, 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. En la Figura 4 se muestra el esquema del reactor utilizado en las pruebas.

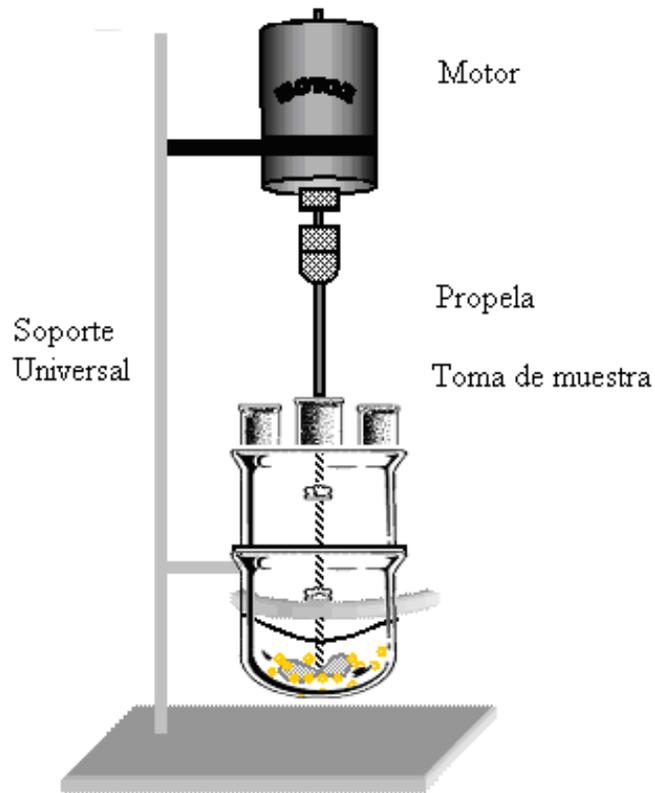


Figura 4. Esquema del reactor experimental.

El procedimiento realizado para llevar a cabo cada una de las pruebas fue el siguiente:

1. El reactor y cada uno de los materiales utilizados fueron lavados con ácido (HNO_3 , 6N) y enjuagados con agua deionizada para evitar contaminación externa por metales.
2. Una vez seleccionadas las variables para cada prueba, se procede a pesar la muestra seleccionada para su análisis.
3. Se coloca el reactor en el soporte ajustando la chaqueta y la propela.

4. Se agrega 500 mL de la solución lixiviante (Ácido acético 0.11 M).
5. En caso de que la prueba requiera un aumento en la temperatura se enciende la chaqueta de calentamiento. Antes de agregar la muestra la temperatura se debe haber alcanzado el valor deseado.
6. Se pesa y se agrega la muestra de sedimento al reactor.
7. Se inicia la agitación estableciéndose en 300 rpm con el fin de mantener la muestra de sedimento en suspensión.
8. Se toman muestras con una pipeta volumétrica (clase A) de 10 ml en determinados tiempos pausando la agitación.
9. La alícuota tomada se pasa por un filtro Whatman No. 40 y se colecta la solución en tubos de ensaye de plástico y se añaden 2 gotas de ácido nítrico al 2%.
10. Los tubos de ensaye con solución son sellados y refrigerados para su posterior análisis de concentración de cobre a través de la técnica de espectroscopia de absorción atómica, utilizando un equipo de absorción atómica Perkin Elmer, Modelo AAnalyst 400.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Metales Totales, pH, SO_4^{2-}

En la Tabla II, se presentan los resultados del análisis fisicoquímico realizado a los sedimentos de la estación Represo Tinajas 1; la cual fue la estación más cercana a la fuente de contaminación presentando un pH de 3.1. Las condiciones ácidas favorecen la movilización de metales en sedimentos, al aumentar su solubilidad conforme el pH disminuye (Wenzel, 2005). Un valor de pH ácido en un sedimento puede indicar que, bajo ciertas condiciones, algunos metales que se encuentran en el sitio podrían redisolverse al ocurrir escurrimientos pluviales y así, ser movilizados a otras áreas. Por otra parte, la concentración de sulfatos en la estación Represo Tinajas 1 se encontró en un valor de 1.7%.

Tabla II. Parámetros fisicoquímicos en el sedimento superficial en la estación Represo Tinajas 1.

Estación	Concentración de Cu (mg/kg)	pH	SO_4^{2-} (%)
Represo Tinajas 1	716	3.1	1.7

5.2 Análisis Granulométrico

La concentración total de cobre en sedimentos de la estación Represo Tinajas 1 fue mostrada en la Tabla II. En la Tabla III se muestran las fracciones granulométricas analizadas en la estación Represo Tinajas 1.

Tabla III. Análisis de fracciones granulométricas en la estación Represo Tinajas 1.

# Malla	Peso (g)	Fracción (%)	Cu (ppm)
+10	55.9	40.68	233.26
+35	46.4	33.77	228.93
+60	12.5	9.10	63.33
+120	7.2	5.24	36.39
+230	3.9	2.84	19.10
+325	6.8	4.95	34.03
-325	4.7	3.42	23.18
Cabeza Calculada			638.22
Cabeza Analizada			716

La cabeza calculada fue obtenida al sumar la concentración de cobre de cada fracción. Para la cabeza analizada se realizó el análisis de la concentración de cobre en la muestra de sedimento sin realizar la separación de fracciones granulométricas, es decir se incluyeron todos los tamaños de partículas contenidos en la muestra del Represo Tinajas 1. En la Tabla III, se muestran los resultados en la concentración de cobre en ppm de la cabeza analizada y calculada. La diferencia entre la cabeza analizada y calculada es de 77.78 ppm, lo cual se considera aceptable.

Las fracciones granulométricas se realizaron basándose en la metodología propuesta por Folk (1980). Las fracciones se separaron en cuatro grupos, de acuerdo con su tamaño de partícula: gravas (>2 mm), arenas (2-0.063 mm), limos (0.063-0.004 mm), y arcillas (<0.004 mm).

Las fracciones obtenidas en la estación Represo Tinajas 1 fueron pulverizadas en morteros (previamente lavados en HNO₃ 6N). Posteriormente, se prepararon las muestras para llevar a cabo los análisis de cobre correspondientes.

El objetivo de la realización del análisis granulométrico fue determinar el número de malla en qué existe mayor concentración de cobre. En la Tabla IV se presentan los resultados de la distribución granulométrica de la estación Represo Tinajas 1.

Tabla IV. Porcentaje de Cobre por fracción granulométrica en Represo Tinajas 1.

Fracción	Cu (%)
Gravas	37
Arenas	54
Limos	5
Arcillas	4
Total	100

Los porcentajes de cobre obtenidos por fracción granulométrica indican que la concentración de cobre fue mayor en los tamaños de partícula mayores. Lo anterior, es posible que se deba a que el sulfato de cobre presente en los desechos ferrocupríferos almacenados en el Represo Tinajas 1, se depositaron sobre la superficie del sedimento. Por lo que, las partículas de tamaño mayor contienen mayor concentración de cobre.

5.3 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 8 pruebas preliminares con el objeto de visualizar el tiempo en el que se alcanza el equilibrio, para el proceso cinético de redisolución de cobre.

Para llevar a cabo las pruebas iniciales se llevaron a cabo los pasos mencionados en el apartado 4.6 (Metodología de la lixiviación) y se recuperaban muestras de 5 ml del reactor a los tiempos 0, 5, 10, 15, 30, 60 minutos, etc. minutos para su posterior análisis a través de la técnica de espectroscopia de absorción atómica.

Los resultados obtenidos para el análisis de cobre presente en sedimentos de la estación Represo Tinajas 1 se muestran en las Figuras 5-11. 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.

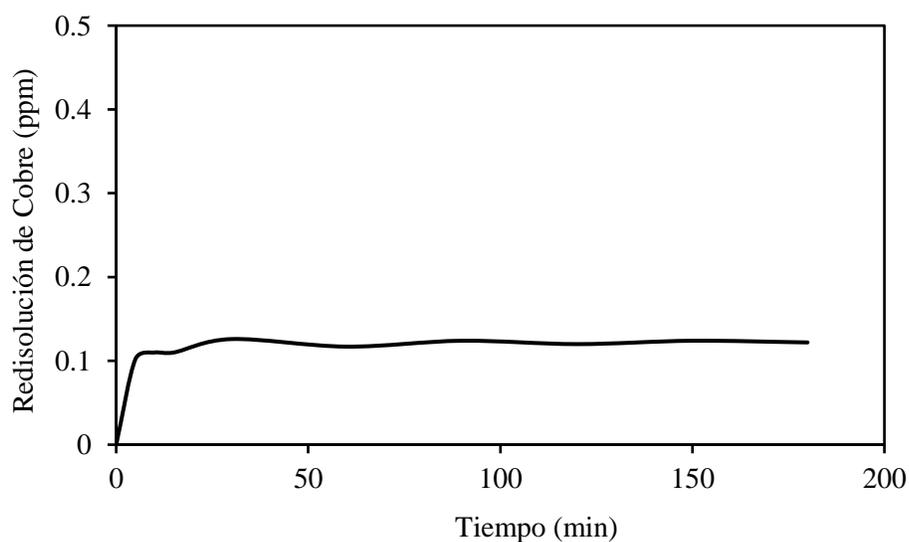


Figura 5. Comportamiento de la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25 °C, No. Malla: +325, Relación S/L: 0.5 g/L.

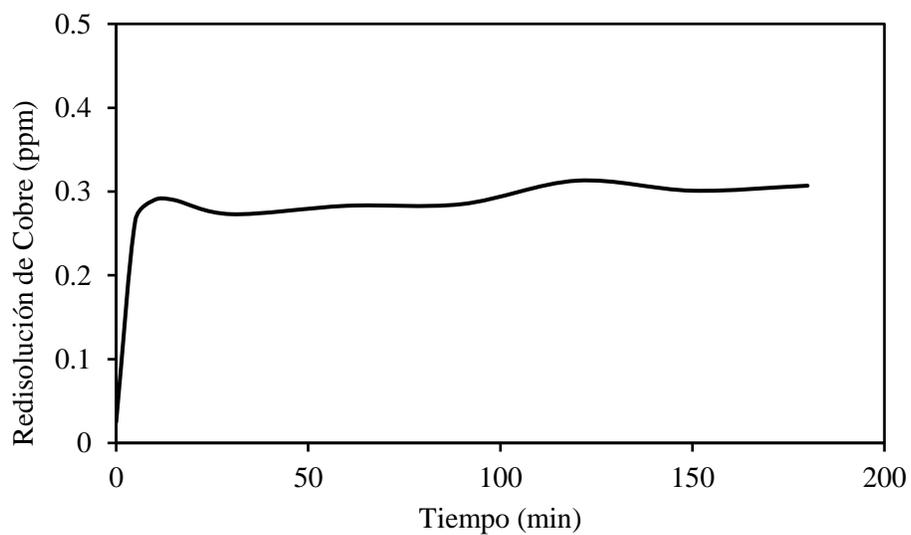


Figura 6. Comportamiento de la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25 °C, No. Malla: +325, Relación S/L: 1 g/L.

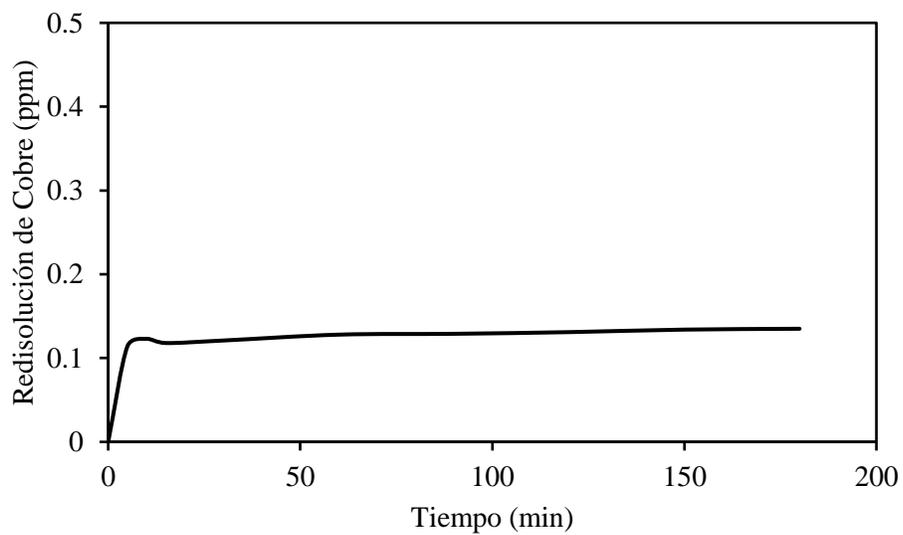


Figura 7. Comportamiento de la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 50 °C, No. Malla: +325, Relación S/L: 0.5 g/L.

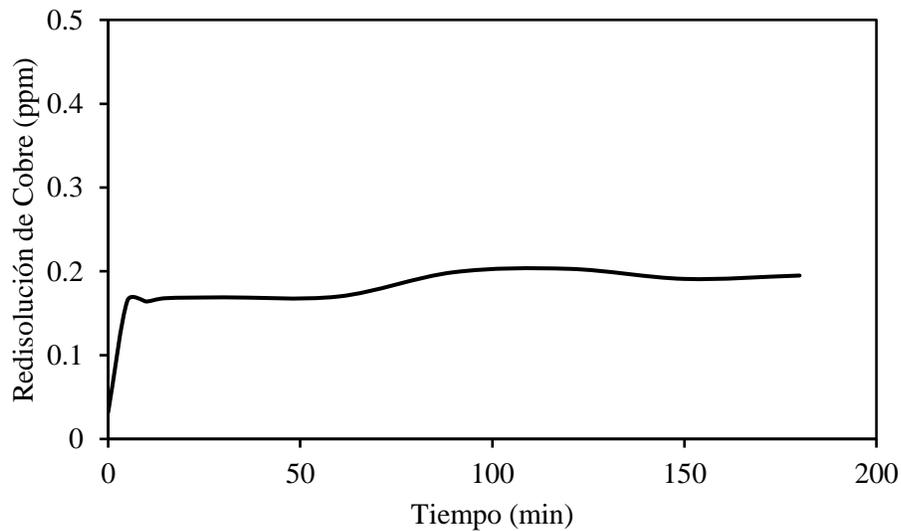


Figura 8. Comportamiento de la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25 °C, No. Malla: +35, Relación S/L: 0.5 g/L.

Con los resultados obtenidos, se encontró que el equilibrio para la reacción de redisolución de cobre se alcanza aproximadamente antes de la segunda 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 dos horas de reacción, corroborando de esta forma, que el tiempo no es una variable adicional en este estudio.

La Figura 9, 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 1 g/L y No. Malla +35 respectivamente; la concentración de cobre que pasa a solución se incrementa ligeramente, lo que hace suponer 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). Contario 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 pudiera suceder a temperaturas superiores a los 50 °C. Sin embargo, para las condiciones térmicas utilizadas en este estudio, tal efecto no se ve reflejado de manera pronunciada.

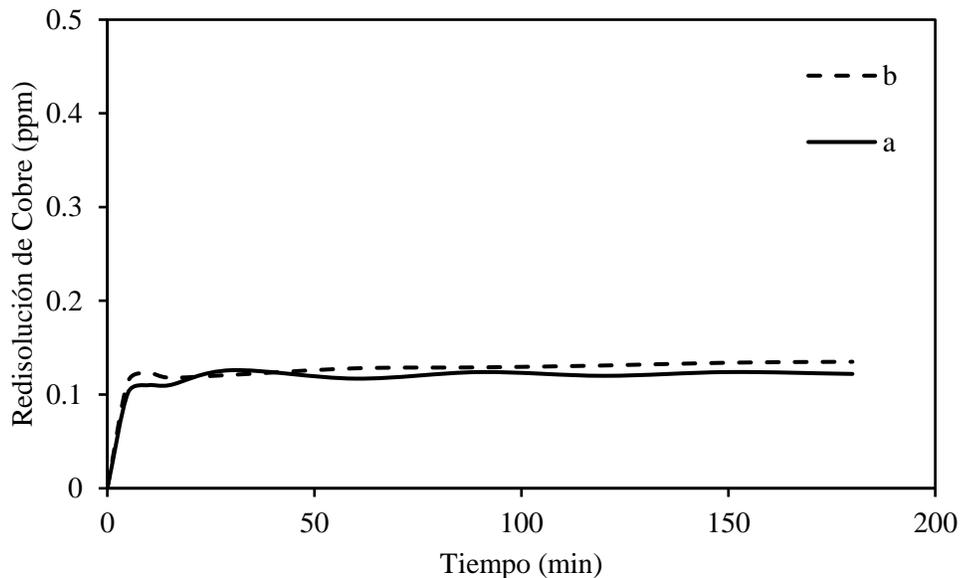


Figura 9. Efecto de la temperatura sobre la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: (a) 25 °C, y (b) 50 °C, No. Malla: +325, Relación S/L: 0.5 g/L.

La Figura 10, presenta el efecto de la relación sólido/líquido sobre la redisolución de cobre en medio acuoso. Se puede apreciar que a medida que se aumenta la relación sólido/líquido de 0.5 g/L a 1 g/L, manteniendo constante el tamaño de partícula y la temperatura en el sistema, la concentración de cobre que se libera a la solución se incrementa en una proporción aproximada del 150%, es decir superior al doble de lo encontrado cuando se evaluó este parámetro en su condición más baja. Lo anterior puede deberse a que existen mayores 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.

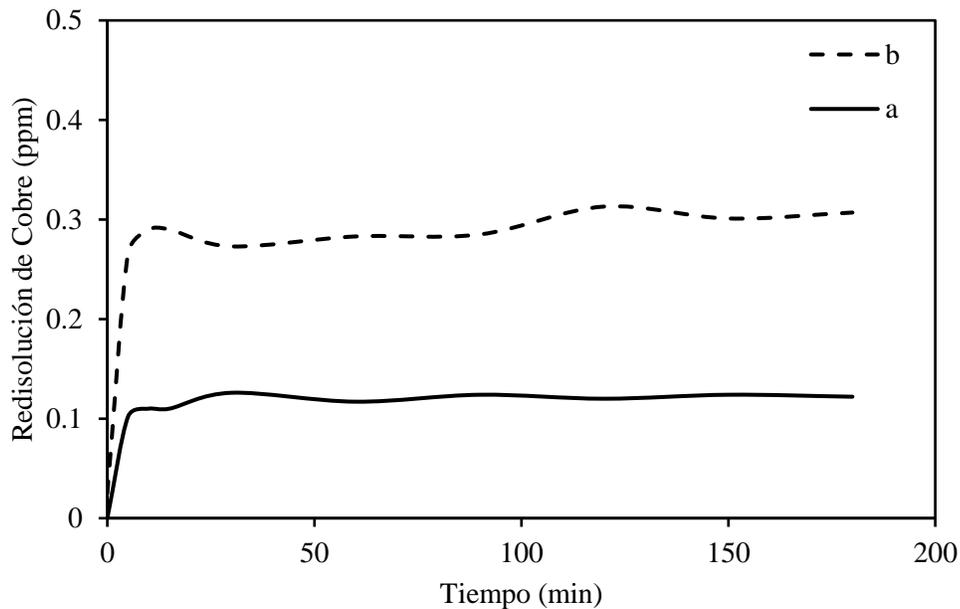


Figura 10. Efecto de la relación sólido/líquido sobre la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25 °C, No. Malla: +325, Relación S/L: (a) 0.5 g/L, y (b) 1 g/L.

En la Figura 11, se presenta el efecto del tamaño de partícula sobre la redisolución de cobre en medio acuoso. Se puede apreciar que logrando mantener la temperatura y relación sólido/líquido constantes (25 °C y 1 g/L, respectivamente), se observa que a medida que aumenta el tamaño de partícula de +325 mallas a +35 mallas, la concentración de cobre que se encuentra en solución se incrementa en una proporción aproximada del 59%. Lo anterior puede deberse a que existe un mayor contenido de cobre en la malla +35 en relación con el existente en la malla +325, como se demostró anteriormente, en donde la malla +35 presentó una concentración de cobre de 228.93 ppm, mientras que la

malla +325 presenta una concentración de cobre de 34.03 ppm. Por otro lado, es conocido 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.

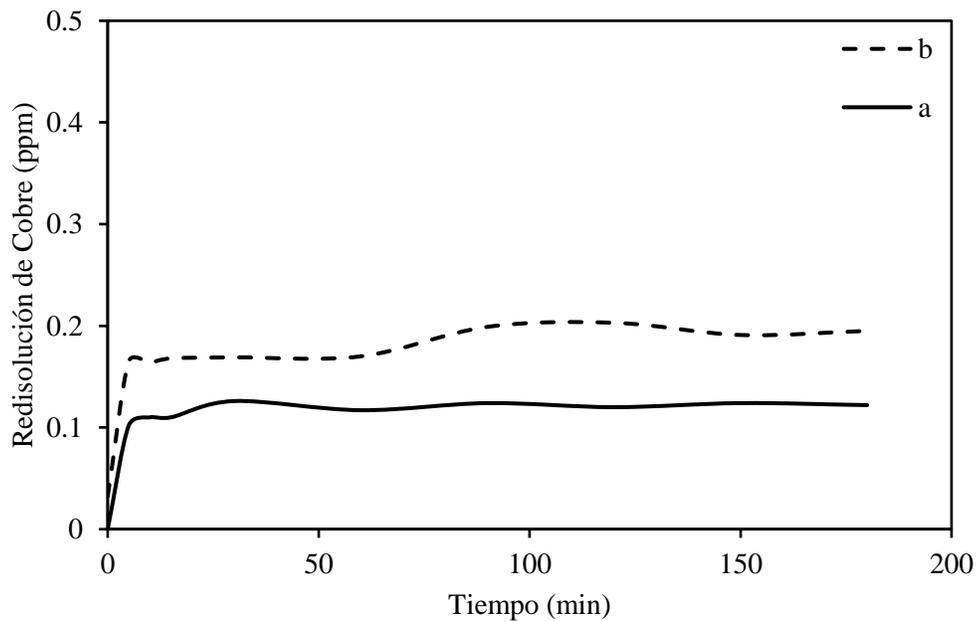


Figura 11. Efecto del tamaño de partícula sobre la redisolución de cobre en solución acuosa, con respecto al tiempo. Temperatura: 25 °C, Relación S/L: 0.5 g/L, No. Malla: (a) +325, y (b) +35.

Por lo tanto, la redisolución de cobre en la estación de Represo Tinajas 1, muestra mayores efectos de relación sólido/líquido. Lo anterior, era de esperarse debido a que al aumentar la cantidad de sedimento suspendido existen mayores posibilidades de redisolución para el cobre.

5.4 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, por triplicado para la estación Represo Tinajas 1. La Tabla V 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).

Las corridas se desarrollaron durante un lapso de 120 minutos, tiempo en el cual se demostró que se alcanza el equilibrio para este sistema. Asimismo, se señala el resultado individual de los triplicados, su valor promedio y su desviación estándar.

En la Tabla V, se aprecian concentraciones de redisolución de cobre promedio que varían desde 0.120 ppm hasta 0.254 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.

Tabla V. Matriz de datos experimentales para el proceso de redisolución de cobre en medio acuoso con un diseño factorial 2^3 .

Prueba (F)	T (A)	D _p (B)	Rel. S/L (C)	Y ₁	Y ₂	Y ₃	PROM \bar{Y}	s
1	-	-	-	0.129	0.138	0.137	0.135	0.005
2	-	-	+	0.245	0.247	0.258	0.250	0.007
3	-	+	-	0.116	0.124	0.121	0.120	0.004
4	-	+	+	0.244	0.271	0.236	0.250	0.018
5	+	-	-	0.149	0.144	0.145	0.146	0.003
6	+	-	+	0.245	0.230	0.262	0.246	0.016
7	+	+	-	0.140	0.130	0.126	0.132	0.007
8	+	+	+	0.259	0.251	0.251	0.254	0.005

Dónde:

T = Temperatura

D_p = Tamaño de Partícula

Rel. S/L = Relación Sólido Líquido

Y₁ = Concentración de cobre redissuelto en ppm

Y₂ = Concentración de cobre redissuelto en el duplicado en ppm

Y₃ = Concentración de cobre redissuelto en el triplicado en ppm

\bar{Y} = Concentración de cobre promedio redissuelto en ppm

s = Desviación estándar de las 3 pruebas

Las Figuras 12 y 13, 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 12, se puede apreciar que el mayor efecto sobre el proceso de redisolución de cobre se atribuye al Factor C (relación sólido/líquido).

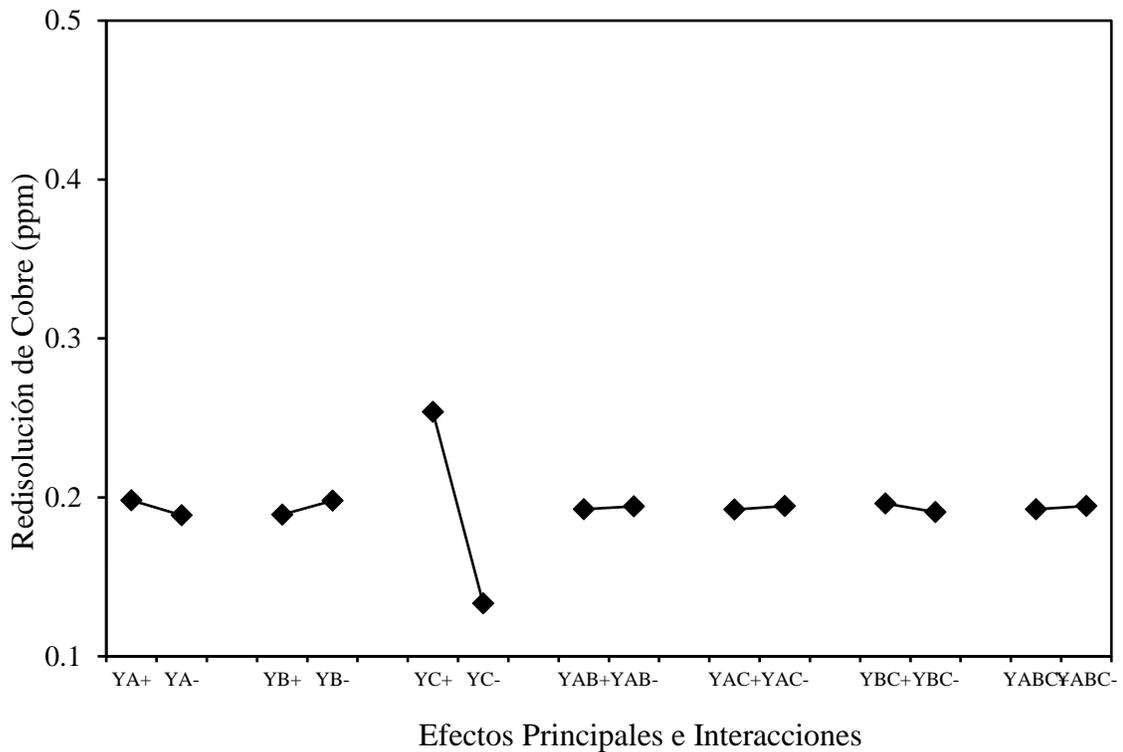


Figura 12. Principales efectos e interacciones sobre la concentración de cobre disuelto en solución acuosa.

En la Figura 13, se observan los principales efectos e interacciones sobre la desviación estándar, la cual muestra valores de desviación estándar pequeños con respecto a los valores de concentración de cobre redisolto en solución acuosa para todos los casos. Lo anterior, demuestra que la variación real de los datos es mínima, dando certeza de los experimentos realizados y proporcionando una base fuerte para los diagramas presentados en el actual trabajo.

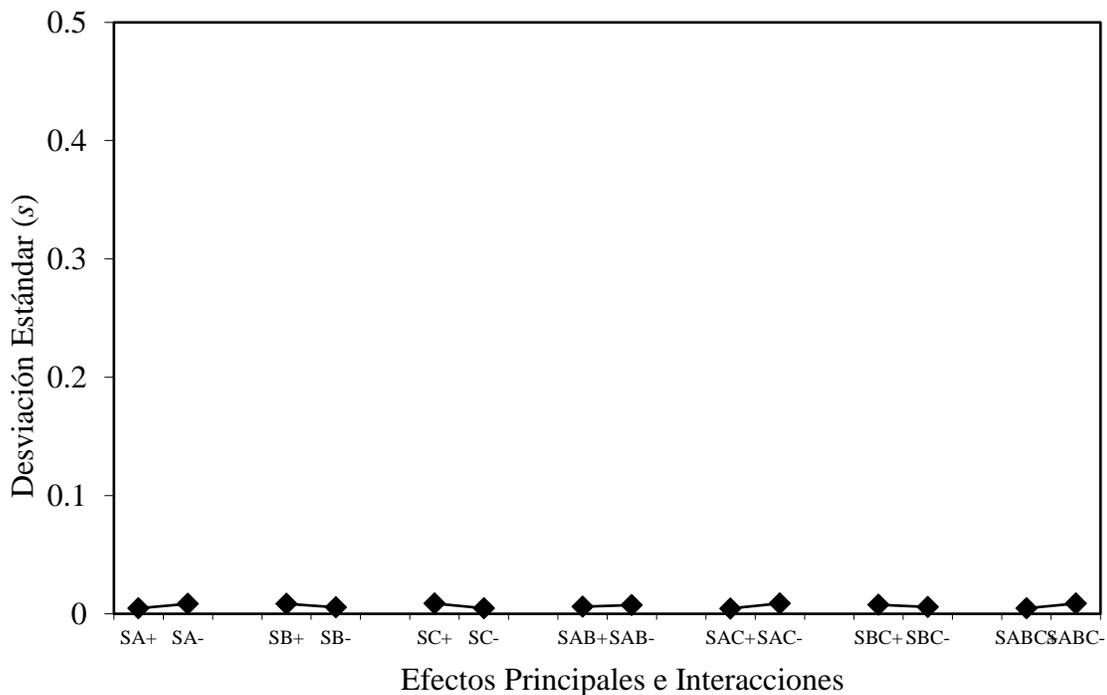


Figura 13. Principales efectos e interacciones sobre la desviación estándar, para la concentración de cobre disuelto en solución acuosa.

El Diagrama de Pareto para este sistema se ilustra en la Figura 14. En el diagrama 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 sigue: relación sólido/líquido (C), temperatura (A), tamaño de partícula (B), la interacción entre tamaño de partícula y relación sólido/líquido (BC), la interacción de los tres efectos (ABC), la interacción entre la temperatura y el tamaño de partícula (AB), y finalmente, la interacción de temperatura y la relación sólido/líquido (AC).

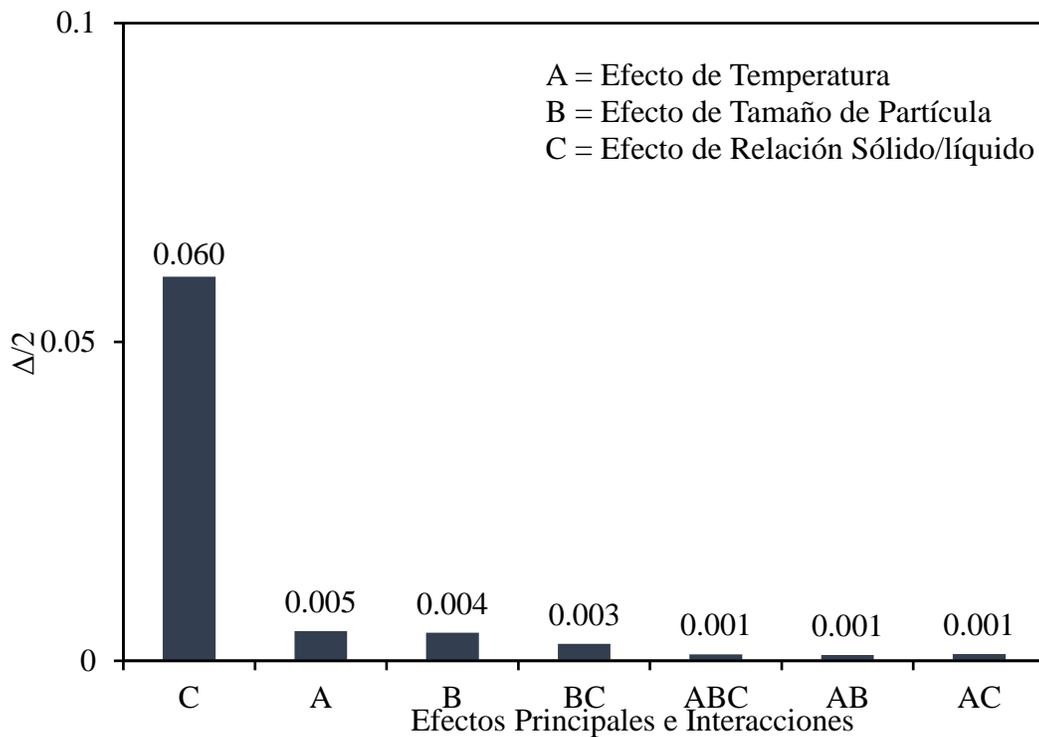


Figura 14. Diagrama de Pareto para la concentración de cobre redisolto en solución acuosa.

Lo anterior puede tener las siguientes implicaciones según la naturaleza del proceso de disolución de cobre:

- Por lo que respecta a la relación sólido/líquido se encontró una mayor concentración de disolución de cobre al pasar de nivel bajo a un nivel alto.
- El efecto de la temperatura se debe principalmente a que el aumento de la temperatura favorece en general las reacciones de disolución de metales.
- En el caso del tamaño de partícula se observa un efecto al incrementar el tamaño de partícula, debido a la presencia de una concentración de cobre mayor en el tamaño de partícula mayor.

Asimismo, se encuentra presente el efecto de la interacción entre el tamaño de partícula y la relación sólido/líquido. El resto de los factores e interacciones no tienen un efecto significativo en este proceso de redisolución.

5.5 Formulación de la Ecuación de Predicción

Los datos obtenidos anteriormente, además de mostrar el efecto que tiene cada variable en las pruebas y su relevancia, sirven para obtener la ecuación de predicción, que como su nombre lo indica, con ella se podrá predecir el comportamiento dentro de las variables y rangos con los cuales se realizaron las pruebas experimentales.

$$Y = \hat{Y} + \left(\frac{\Delta A}{2}\right) A + \left(\frac{\Delta B}{2}\right) B + \left(\frac{\Delta C}{2}\right) C + \left(\frac{\Delta BC}{2}\right) BC \quad \text{Ec. (11)}$$

Dónde:

Y= Valor calculado por la correlación.

\hat{Y} = Valor promedio de los resultados en el modelo factorial.

A, B, C, BC= Factores codificados de las variables.

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

Las variables se codificaron como en el siguiente ejemplo de la variable A (Temperatura) la cual tiene dos niveles (50°C y 25°C) los cuales son los valores alto y bajo respectivamente.

De esta manera, se tiene que:

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

Dónde:

X= Variable codificada.

x= Valor a codificar.

\bar{x} = Promedio entre valor alto y bajo de la variable.

x_a = Valor alto de la variable.

x_b = Valor bajo de la variable.

Sustituyendo datos tenemos:

- Para nivel alto de la variable A (Temperatura de 50°C):

$$X = \frac{2(50-37.5)}{50-25} = +1 \quad \text{Ec. (13)}$$

- Para nivel bajo de la variable A (Temperatura de 25°C):

$$X = \frac{2(25-37.5)}{50-25} = -1 \quad \text{Ec. (14)}$$

El procedimiento anterior se realiza para cada una de las tres variables en sus niveles alto y bajo, resultando en la matriz mostrada en la Tabla VI para la ecuación de predicción.

Tabla VI. Matriz de diseño codificada para la Ecuación de Predicción.

Corrida	A	B	C	BC
1	-	-	-	+
2	-	-	+	-
3	-	+	-	-
4	-	+	+	+
5	+	-	-	+
6	+	-	+	-
7	+	+	-	-
8	+	+	+	+

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

$$Y = 0.1935 + 0.00466A - 0.00416B + 0.06025C - 0.00266BC \quad \text{Ec. (15)}$$

Con la ecuación 14 y la matriz mostrada en la Tabla VI se procede a calcular la concentración de cobre y compararla con los datos obtenidos experimentalmente como se muestra en la Tabla VII a continuación.

Tabla VII. 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	Experimental \bar{Y}	Calculado Y	% Error
1	-	-	-	0.135	0.127	5.817
2	-	-	+	0.250	0.242	3.200
3	-	+	-	0.120	0.130	8.310
4	-	+	+	0.250	0.256	2.330
5	+	-	-	0.146	0.136	6.735
6	+	-	+	0.245	0.251	3.704
7	+	+	-	0.132	0.140	5.808
8	+	+	+	0.254	0.266	4.665

Comparando los datos mostrados en la Tabla VII se puede apreciar una mínima diferencia entre los valores de concentración obtenidos de forma experimental y los valores calculados con la ecuación de predicción; lo que indica que la ecuación de predicción puede ser utilizada con gran confiabilidad para obtener valores de concentración de cobre disuelto dentro de los parámetros establecidos.

Adicionalmente, fueron calculadas de nuevo las concentraciones de cobre utilizando el efecto de mayor relevancia en los resultados, este efecto fue representado anteriormente en el diagrama de Pareto (Figura 14). La ecuación

de predicción considerando solamente el efecto de relación sólido/líquido queda simplificada como se muestra a continuación:

$$Y = \hat{Y} + \left(\frac{\Delta C}{2}\right) C \quad \text{Ec. (16)}$$

Dónde:

Y= Valor calculado por la correlación.

\hat{Y} = Valor promedio de los resultados en el modelo factorial.

C= Factores codificados de las variable relación sólido/líquido.

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

La variable C (relación sólido/líquido) fue codificada para sus niveles alto y bajo, con el procedimiento mostrado anteriormente (Ec. 12) resultando en lo siguiente:

Sustituyendo datos en Ec. 12, se tiene:

- Para nivel alto de la variable C (Relación sólido/líquido 1g/L):

$$X = \frac{2(1-0.75)}{1-0.5} = +1 \quad \text{Ec. (17)}$$

- Para nivel bajo de la variable C (Relación sólido/líquido 0.5g/L):

$$X = \frac{2(0.5-0.75)}{1-0.5} = -1 \quad \text{Ec. (18)}$$

Con la información anterior, y debido a que sólo se está considerando el efecto de la relación sólido/líquido en esta sección, se obtuvieron los siguientes resultados de concentración para la redisolución de cobre en medio acuoso en los niveles alto y bajo de la variable C.

Para el nivel alto de la variable C (C=+1):

$$Y = 0.1935 + 0.06025(+1) = 0.25375 \quad \text{Ec. (19)}$$

Para el nivel bajo de la variable C (C=-1):

$$Y = 0.1935 + 0.06025(-1) = 0.13325 \quad \text{Ec. (20)}$$

Las concentraciones de cobre en ppm calculadas en Ec. 19 y Ec. 20, son los únicos dos resultados posibles considerando solamente un efecto (relación sólido/líquido). A continuación, en la Tabla VIII se muestran las concentraciones calculadas para cada corrida experimental utilizando solamente la variable C en la ecuación de predicción.

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, utilizando solamente la variable C en la ecuación de predicción.

Corrida	C	Experimental \bar{Y}	Calculado Y	% Error
1	-	0.135	0.133	1.052
2	+	0.250	0.254	1.500
3	-	0.120	0.133	10.734
4	+	0.250	0.254	1.365
5	-	0.146	0.133	8.733
6	+	0.245	0.254	2.778
7	-	0.132	0.133	0.947
8	+	0.254	0.254	0.033

De acuerdo con los datos mostrados en la Tabla VIII, se puede apreciar una aceptable concordancia entre los valores de concentraciones obtenidos experimentalmente y los valores obtenidos con la ecuación de predicción. Comparando las concentraciones generadas con las ecuaciones de predicción al

considerar 4 y 1 factor, se puede apreciar un menor porcentaje de error al considerar solamente 1 factor (relación sólido/líquido).

En base a los resultados mostrados en la Tabla VII se determinó que la redisolución de cobre más representativa se obtuvo con las condiciones establecidas en la corrida número 2, siendo: Temperatura 25°C (-), Tamaño de Partícula +325(-) y Relación Sólido/líquido 1 g/L (+). Lo anterior, era de esperarse debido a que coincide con lo obtenido en las pruebas iniciales.

La concentración máxima de cobre obtenido alcanzada con las condiciones (A+, B+, C+) es de 0.254 ppm. Esta concentración máxima se comparó con los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89 que indica: “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 podrá 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”. Los criterios máximos permisibles para cobre en los cuerpos de agua establecidos en la norma mencionada se muestran en la Tabla IX.

Tabla IX. Concentraciones máximas permisibles de cobre en cuerpos de agua según los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89.

Uso	Concentración máxima de cobre (mg/L o ppm)
Fuente de abastecimiento de agua potable	1
Riego agrícola	0.2
Pecuario	0.5

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, la concentración máxima obtenida experimentalmente (0.254 ppm) sólo sobrepasa el límite establecido en la norma para riego agrícola; lo que significa que sólo en caso de que el agua presente en el área de estudio se utilizara para riego agrícola podría representar un peligro, siempre y cuando se cumplan con las condiciones de pH y rpm utilizadas en el estudio como condiciones constantes.

Revisando las concentraciones obtenidas experimentalmente y mostradas en la Tabla VII, se puede apreciar que las concentraciones de cobre mayores a 0.2 ppm se obtuvieron cuando las pruebas fueron realizadas con la relación Sólido/líquido de 1 g/L. Por lo tanto, el riego agrícola con agua proveniente del Represo Tinajas 1 sólo sería un problema cuando tenga una alta concentración de sólidos en suspensión y se presenten las condiciones bajo las cuales se realizó el análisis experimental.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

- Se realizó un estudio cinético de la redisolución de cobre en medio ácido en sedimentos contenidos en el Represo Tinajas 1, los cuales almacenan aguas ácidas ferrocupríferas con altos contenidos de sulfato de cobre. Se contemplaron efectos de 3 variables: temperatura, tamaño de partícula y relación sólido/líquido.
- Se propuso un modelo factorial 2^3 generando una ecuación de predicción de la concentración de cobre disuelto en función de los efectos e interacciones más significativos, obteniendo correlaciones aceptables entre la información experimental y la predicha por la ecuación generada.
- La corrida más representativa se obtuvo bajo las siguientes condiciones: Temperatura 25°C, Tamaño de Partícula +325 y Relación Sólido/líquido 1 g/L. La concentración de cobre redisolto fue de 0.250 ppm.
- Las concentraciones de cobre disuelto mayores ocurren cuando la relación sólido/líquido es mayor.
- En base a los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89, los resultados obtenidos muestran que las concentraciones de cobre redisolto sólo podrían representar un peligro para riego agrícola en el caso de utilizar el agua contenida en el Represo Tinajas 1 con la mayor cantidad de sólidos suspendidos estudiada, es decir, en condiciones en que la relación sólido/líquido sea de 1 g/L y se presenten las condiciones bajo las cuales se realizaron las pruebas experimentales.

6.2 Recomendaciones

- Se recomienda el análisis del agua contenida en el Represo Tinajas 1 con el fin de verificar la concentración de cobre disuelto, y con ello corroborar y comparar los resultados con los mostrados en este estudio.
- Realizar estudios similares considerando diferentes estaciones a lo largo del Río Bacanuchi, principalmente en las zonas donde se utilice el agua para actividades agrícolas, ganaderas y para consumo humano; y así poder descartar un posible peligro.
- Se recomienda realizar experimentos de redisolución similares para otros metales contenidos en los sedimentos del Río Bacanuchi. Si bien, posiblemente se presenten en menor proporción que el cobre pudieran representar mayor peligrosidad hacia el medio ambiente según la normatividad ambiental.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar Hinojosa, Y., 2013. Tesis de Ingeniería Química “Estudio de los niveles de metales y su biodisponibilidad en sedimentos superficiales de dos efluentes de la región de Cananea, Sonora”. Universidad de Sonora.
- Alloway, B.J. and Ayres, D.C. 1993. Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic & Professional. New York, USA. 291 p.
- Bautista, F., 1999. Introducción al Estudio de la Contaminación del Suelo por Metales Pesados. Yucatán, México: Universidad Autónoma de Yucatán.
- Chen, W., Tan, S.K., Tay, J.H., 1996. Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservoirs. *Water, Air, and Soil Pollution* 92:273-287.
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), 2014. Derrame de sulfato de cobre en el río Bacanuchi, (Afluente del Río Sonora). Informe actual. 24 p.
- EPA (Environmental Protection Agency), 2000. Quality Assurance Project Plan for Surface Impoundment Study Field Sampling and Analysis Program. Arlington, United States.
- Galán, E., Romero, A., 2008. Contaminación de Suelos por Metales Pesados. *Revista de la Sociedad Española de Minerología*, 48-60.
- 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 Bancanuchi, Sonora, México. *Boletín del Departamento de Geología* 10 (1): 49-62. Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México.
- 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. 243 p.
- Gómez-Álvarez, A., Villalba-Atondo, A. I. Acosta-Ruíz, G. Castañeda-Olivarez, M. y Kamp, D. 2004. Metales pesados en el agua superficial del Río San Pedro durante 1997 y 1999. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 20(1) 5-12, 2004.

- Gómez-Álvarez, A., Valenzuela-García, J. L., Aguayo-Salinas, S., Meza-Figueroa, D., Ramírez-Hernández, J. and Ochoa-Ortega, G. 2007. Chemical partitioning of sediment contamination by heavy metals in the San Pedro River, Sonora, México. *Chemical Speciation and Bioavailability* Volume 9 (1) 25-35. 2007.
- Gómez-Álvarez, A., Valenzuela-García, J.L., Villalba-Atondo, A.I., Meza-Figueroa, D., Almendariz-Tapia, Fco. Javier, Ochoa Valenzuela, E. y Romero- Acosta, A.A. (2010). Estudio de las fracciones de metales pesados potencialmente biodisponibles en sedimentos de la Presa Abelardo L. Rodríguez, Sonora, México Informe Académico Final. Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora. 160 p.
- Gómez-Álvarez, A., Valenzuela-García, J.L., Villalba-Atondo, A.I., Meza-Figueroa, D., Almendariz-Tapia, F.J., Whitaker-Bojórquez, T.O., Martínez-Morales, F., Valenzuela-Corral, M., Ochoa-Valenzuela, L.E., 2011a. Distribution of Heavy Metals and their chemical speciation from the Abelardo L. Rodríguez Dam, Sonora, México. *Chemical Speciation and Bioavailability* 23(4) 201-212.
- Gómez-Álvarez, A., Valenzuela-García, J.L., Meza-Figueroa, D., De la O-Villanueva, M., Ramírez-Hernández, J., Almendariz-Tapia, F. and Pérez-Segura, E., 2011b. Impact of mining activities on sediments in a semi-arid environment: San Pedro River, Sonora, México. *Appl. Geochem.*, **26**, 2101–2112.
- I.N.E.G.I. (Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática), 1982. Cartas topográficas H12B32, H12B33, H12B34, H12B42, H12B43, H12B44, H12B52, H12B53 Y H12B54. Esc 1:50,000. México, D.F.
- Lacerda, L.D., Carvalho, C.E.V., Rezende, C.E. and Pfeiffer, W.C. 1993. Mercury in sediments the Paraíba do Sul River Continental Shelf, S. E. Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 26 (4): 220-222.
- Magaña H. P., 2011. Análisis de Pareto. Universidad Católica de Lumen Gentium, Facultades de Administración e Ingenierías.

- Montgomery D.C., 1991, Diseño y Análisis de Experimentos. Primera Edición en español, editorial Iberoamérica., México D.F.
- Mudroch, A. and Azcue, J.M. 1995. Manual of aquatic sediment sampling. Lewis Publishers. USA.
- Mulholland, D. S., Resende, B. G. and Ferreira, A. D. (2012). Geological and anthropogenic influences on sediment metal composition in the upper Paracatu River Basin, Brazil. Environ. Sci. Earth, DOI 10.1007/s12665-012-1574-6.
- Norma Oficial Mexicana (NMX. AA_115-SCFI-2001). Análisis de agua-criterios para el control de la calidad de resultados analíticos. Secretaría de Economía, México, D.F. 31 p.
- Pérez Vázquez, Ramón G. 2011. Efecto de los metales pesados en el medio ambiente y la salud humana. Departamento de Geología. Universidad de Pinar del Río "Hermanos Saíz Montes de Oca". Pinar del Río, Cuba.
- Rojas Mayorquín C. 2011. "Estudios de la contaminación de los recursos hídricos en la cuenca del Rio San Pedro, previos a la construcción de una hidroeléctrica (P.H. Las Cruces) en Nayarit, México". Zapopan, Jalisco. P. 18-29.
- Rosas Rodríguez, H. 2001. Tesis de Doctorado "Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat". Universidad Politécnica de Cataluña, España.
- S.E.D.U.E. (Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología), 1989. Acuerdo por el que se Establecen los Criterios Ecológicos de Calidad de Agua CE-CCA-001/89. Publicado en el Diario Oficial de la Federación el 2 de diciembre de 1989. Tomo CDXXX, No. 9, México, D.F.
- Stoker, S.M. y Seager, L. S. 1981. Química Ambiental. Contaminación del aire y del agua. Editorial Blume, España. 320 p.

- Torres Olivas, H. O., 2013. Tesis de Ingeniería Química "Estudio cinético de la redisolución de cobre en medio acuoso, a partir de sedimentos de un efluente minero, utilizando un diseño de experimentos factorial 2³". División de Ingeniería. Universidad de Sonora.
- Vásquez Botello, A. y Páez Osuna, F. 1986. El problema crucial: la contaminación. Serie Medio Ambiente en Coahuila. Centro de Ecodesarrollo. México, D. F. 180 p.
- Wenzel, W. W., 2005. Environmental factors affecting metal mobility. In E. by, S. and Swiss Federal Institute for Forest, & B. Landscape Research WSL 2005 (Eds.), Metal fluxes and stresses in terrestrial ecosystems (p. 107). Workshop October 15th-20th 2005\nCentro Stefano Franscini Monte Verità - Ascona, Switzerland.