



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN FINA DE LOS RESIDUOS ÁCIDOS,  
GENERADOS POR LAS ACTIVIDADES MINERO-METALÚRGICAS, PARA SU  
POSIBLE VALORIZACIÓN

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:  
KARLA JENNIFER MARTÍN DEL CAMPO RODRÍGUEZ

TUTOR PRINCIPAL  
DRA. MARGARITA EUGENIA GUTIÉRREZ RUÍZ  
FACULTAD DE QUÍMICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR  
DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DRA. SILVIA CASTILLO BLUM  
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO D.F, SEPTIEMBRE 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Jurado asignado**

<b>Presidente</b>	<b>Dr. Jesús Gracia Fadrique</b>
<b>Primer vocal</b>	<b>Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz</b>
<b>Segundo vocal</b>	<b>M. en C. Jorge Ornelas Tabares</b>
<b>Tercer vocal</b>	<b>Dra. María Laura Ortíz Hernández</b>
<b>Secretario</b>	<b>Dra. Elizabeth Solleiro Rebolledo</b>

### **Lugar donde se realizó el tema**

**UNAM, Facultad de Química, Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA), Ciudad Universitaria, 04510 México D.F.**

#### **Colaboración especial:**

**UNAM, Facultad de Química, Laboratorio de Microbiología, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F.**

**The University of Arizona, Geosciences Department, Tucson, Arizona, United States of America.**

#### **Tutor principal**

**Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruíz**

#### **Primer miembro comité tutor**

**Dr. Luis Felipe Del Castillo Dávila**

#### **Segundo miembro comité tutor**

**Dra. Silvia Castillo Blum**

#### **Sustentante**

**I.Q. Karla Jennifer Martín del Campo Rodríguez**

*A mis padres,  
con todo mi amor*

## Agradecimientos

Finalmente se completa una etapa más en mi vida profesional y académica, y quiero agradecer y reconocer el apoyo de varias personas e instituciones involucradas en este logro:

Agradezco infinitamente el apoyo de la Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruíz, por ser más que una tutora, una guía y un gran soporte durante todo este trayecto, es sinceramente, una persona a quien le tengo mucha estima, cariño y admiración.

Agradezco también a Dra. Agueda Ceniceros y M. en C. Norma Ruth López Santiago, por sus asesorías durante la experimentación y revisiones finales de la tesis. A los miembros del LABQA: Q.F.B. Reyna Roldán Armas e I.Q. Guillermo Pérez, que siempre me apoyaron y asesoraron durante la experimentación y escritura de la tesis y se convirtieron en amigos a los que aprecio mucho y hacen del laboratorio un lugar muy agradable donde trabajar.

Reconozco también a la Dra. Indira Torres, quien me apoyo en los primeros experimentos y me ayudó con ideas para el desarrollo de mi tesis. Agradezco también a los miembros de mi comité tutorial, la Dra. Silvia Castillo y el Dr. Luis Felipe del Castillo, por su apoyo durante el desarrollo y escritura de la tesis, ya que sin sus asesorías y conocimientos no habría podido culminar exitosamente este proyecto.

Agradezco enormemente el apoyo del CONACYT, institución que me brindó la beca durante los 2 años de mis estudios de maestría y que sin su apoyo económico no me hubiera sido posible continuarlos. Reconozco también a Grupo México por su apoyo durante el desarrollo del presente proyecto.

También reconozco el apoyo brindado por el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por haberme permitido ser parte de su posgrado, abrirme las puertas y brindarme la posibilidad de obtener un grado de maestría, así como darme el apoyo económico para hacer una estancia de investigación en Tucson, Arizona, Estados Unidos de América.

Reconozco el soporte y conocimientos del Dr. Mark Baker de la Universidad de Arizona, quien me asesoró durante mi estancia en Tucson y cuyo trabajo se ve reflejado en este proyecto, pues fue una parte importante de él mismo y un aporte fundamental para futuros proyectos en el laboratorio.

A mis amigos del LABQA: Daniel Quiroz, Zaknite Flores, Raquel Domínguez y Thalía García, muchas gracias por no solamente brindarme su amistad, si no también apoyarme tanto de forma personal como académica, escucharme, acompañarme y hacer del trabajo diario algo más ameno y divertido.

Y finalmente, pero no por ello menos importante, agradezco a mi familia, en especial a mis padres y a mi hermano, que siempre han estado conmigo, tanto en momentos buenos como en malos, apoyándome, escuchándome, brindándome cariño y amor incondicional, motivándome para ser siempre mejor, para alcanzar mis metas y para aspirar siempre a más, los admiro mucho por todo lo que son y todo lo que me han enseñado.

Me encanta mi carrera, adoro mi maestría y todos los logros que gracias a ello he logrado, a todas las personas que he conocido durante esta trayectoria y que me han inspirado a seguir adelante, creciendo tanto como personal como académicamente, y que ahora estoy segura de querer seguir con mi formación académica mediante un doctorado en el extranjero. No me queda más que agradecer a la vida y a Dios por poner personas maravillosas en mi camino y oportunidades increíbles. Gracias infinitas.

## Resumen

La industria minera, una de las más antiguas y de mayor utilidad para el hombre, tiene un alto impacto en el ambiente y afecta desde el subsuelo hasta la atmósfera, incluyendo suelos y cuerpos de agua superficiales y subterráneos. Genera una gran cantidad de desechos sólidos, líquidos e incluso gaseosos, principalmente en forma de humos, partículas, y residuos líquidos y sólidos. Estos últimos representan, por su impresionante volumen y generalmente alta toxicidad, un reto para lograr un desarrollo sustentable, por lo que cada día se requiere mayor investigación con el fin de lograr su valorización o, cuando no sea posible, su integración segura al ambiente. No obstante, en primer término, cualquier opción de solución requiere de la caracterización de los residuos, ya que con base en su composición se puede determinar si es posible valorizarlos, o en caso contrario, diseñar tecnologías para su integración a la naturaleza, minimizando el riesgo que representan para población humana y para el resto de la biota, así como su impacto sobre el medio abiótico, especialmente para los cuerpos de agua.

El objetivo de este proyecto es la caracterización de la fracción fina de los sedimentos y el planteamiento de una opción de manejo para los licores ácidos almacenados en los repesos de los procesos hidrometalúrgicos, para su posible valorización. Para ello se separó la fracción sólida fina de los sedimentos ( $<38 \mu\text{m}$ ) mediante tratamientos físicos posibles de escalarse a nivel industrial, después se midieron los parámetros generales como pH y conductividad eléctrica, y se llevaron a cabo análisis más complejos, como fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, por sus siglas en inglés) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, por sus siglas en inglés) a fin de determinar las concentraciones de los elementos presentes en los sedimentos, y buscar identificar los compuestos de los principales minerales. Una vez realizada la caracterización y debido a que se los residuos contienen elementos con posible efecto antimicrobiano como cobre, zinc y manganeso, se llevaron a cabo pruebas para evaluar su posible uso como materia prima para fabricar cerámicas antimicrobianas, utilizando 5 cepas.

Los resultados obtenidos indicaron que el bajo pH y la alta conductividad eléctrica de los sedimentos son los factores más importantes para inhibir el crecimiento de los microorganismos en el medio, ya que las concentraciones de los metales antes mencionados en algunos de los sedimentos estudiados, no son lo suficientemente altas para lograr un efecto antimicrobiano. Se cuantificó una alta concentración de arcillas en los sedimentos mezcladas con óxidos de hierro y otros elementos. Además, se identificó por ICP-MS, la presencia de renio en la solución acuosa de los sedimentos ( $\sim 6 \text{ mg/kg}$ ), que es suficientemente alta en relación al precio de este elemento en el mercado para proponer su recuperación. Este elemento tiene un alto valor económico, principalmente por su uso como catalizador, por lo que es importante continuar estudiando esta opción de valorización, especialmente a lo referente a métodos de separación del renio, que funcionen bajo las condiciones de acidez y conductividad eléctrica de los licores residuales. Dentro del proyecto también debe incluirse un estudio complementario sobre la posibilidad técnica y económica, de separar las arcillas de la matriz ácida para obtener un material neutro y bajo en sales, útil para fabricar materiales de construcción e inclusive materiales cerámicos sin efecto antimicrobiano.

# ÍNDICE

	Página
Resumen	iv
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>1. ANTECEDENTES</b>	
1.1 ASPECTOS GENERALES Y DESCRIPCIÓN DEL PROCESO HIDROMETALÚRGICO	3
1.2 FUNDAMENTOS Y MÉTODOS	4
1.2.1 <i>GENERALIDADES</i>	4
1.2.2 <i>NANOPARTÍCULAS NATURALES</i>	6
1.2.3 <i>MÉTODOS PARA EL PRETRATAMIENTO DE SUELOS Y SEDIMENTOS</i>	8
1.2.4 <i>MÉTODOS PARA EL FRACCIONAMIENTO DE NANOPARTÍCULAS POR CENTRIFUGACIÓN Y MAGNETISMO</i>	12
1.2.5 <i>MÉTODOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS</i>	14
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	
2.1 MODELO CONCEPTUAL	15
2.2 MUESTREO	16
2.3 MÉTODOS Y EQUIPO	18
2.3.1 <i>PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS</i>	21
a. Pretratamiento	21
b. Preparación de muestras compuestas	21
2.3.2 <i>MÉTODOS DE SEPARACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS</i>	22
a. Pruebas preliminares	22
a.1 Separación de la fracción magnética	22
a.2 Separación de la fracción fina	22

	a.3 Preparación de muestras para el análisis por DRX e identificación de nanopartículas	23
	b. Método definitivo	23
	b.1 Sedimentos húmedos	23
	b.2 Sedimentos con agua	24
2.3.3	<i>DETERMINACIÓN DE LA TEXTURA</i>	24
2.3.4	<i>DETERMINACIÓN DE pH Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LOS SEDIMENTOS</i>	25
2.3.5	<i>ANÁLISIS ELEMENTAL</i>	25
	a. Fluorescencia de rayos X (FRX)	25
	b. Vía húmeda	25
	b.1 Digestión ácida	25
	b.2 Digestión ácida HNO <sub>3</sub> -microondas	26
	b.3 Digestión simple HF-HNO <sub>3</sub>	26
	b.4 Digestión extendida con HF-HNO <sub>3</sub> -HCl	26
	b.5 Fusión alcalina	26
	c. Análisis por ICP-OES	27
	d. Análisis por ICP-MS	28
2.3.6	<i>PRUEBAS MICROBIOLÓGICAS</i>	28
	a. Primer experimento	28
	b. Segundo experimento	30
2.4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
2.4.1	<i>TEXTURA</i>	30
2.4.2	<i>FRACCIÓN LÍQUIDA</i>	32
2.4.3	<i>FRACCIÓN SÓLIDA</i>	32
	a. Determinación de pH y conductividad eléctrica de los sedimentos	32
	b. Análisis de fluorescencia de rayos X (FRX)	33
	c. Análisis estadístico de los datos de pH, C.E. y FRX	35
	d. Análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)	40

	e. Análisis por difracción de rayos X (DRX)	51
	f. Análisis por ICP-OES	55
	g. Análisis de Re por ICP-MS	56
	g.1 Digestión simple con HF-HNO <sub>3</sub>	56
	g.2 Digestión extendida con HF-HNO <sub>3</sub> -HCl	57
	g.3 Fusión alcalina	58
	h. Evidencia de presencia de nanopartículas en los sedimentos	60
2.4.4	<i>ANÁLISIS EXPLORATORIOS DE LA CAPACIDAD ANTIMICROBIANA DE LOS SEDIMENTOS</i>	61
	a. Primer experimento	61
	b. Segundo experimento	66
3.	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	70
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	71
	<b>APÉNDICE ANALÍTICO</b>	79
	<b>APÉNDICE ESTADÍSTICO</b>	87
	Listado de abreviaturas	129
	Listado de figuras	130
	Listado de cuadros	133

## Introducción

Los impactos de la actividad minera sobre el ambiente conforman uno de los retos más importantes para las ciencias ambientales, ya que es una operación industrial que afecta desde la estratosfera hasta el subsuelo, sin embargo sus productos son indispensables para la vida moderna. Uno de los problemas más importantes a resolver es el manejo de los residuos, ya que se generan en volúmenes muy altos, y a partir de las experiencias históricas se sabe que pueden afectar cuerpos de agua y la calidad del aire. No obstante, el grado del daño que pueden causar es muy variable, pues depende de su manejo y, principalmente, de su composición química y propiedades físicas, las cuales a su vez están relacionadas con la naturaleza del yacimiento, los procesos de concentración utilizados y el nivel de control de la operación.

Las vías de manejo que pueden incrementar el grado de sustentabilidad de la minería, es su valorización y/o integración a la naturaleza; considerando que no es posible evitar el impacto de esta actividad, que al igual que otras muchas, como la agricultura, la generación de energía, etc. tiene un alto costo ambiental, pero si se puede coadyuvar para lograr un balance entre el impacto causado y la capacidad de la Tierra para recuperar su capacidad de sustentar la vida.

La composición química de las fuentes rocosas, determinan no solamente el grado de recuperación del metal, sino también el nivel de la peligrosidad de los residuos ácidos. Diversos autores (*Rozan et al, 2000; Nowack y Bucheli, 2007*) indican que para entender el comportamiento de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) en el ambiente y los efectos de los cambios de sus características, que afectan su toxicidad y biodisponibilidad, es necesario conocer la composición de la fase coloidal, especialmente el de las partículas que contienen EPT y los mecanismos de su transporte en el ambiente. Cabe mencionar, que se ha reportado la presencia en los drenajes de las minas y en los polvos generados en los hornos que contienen metales entre ellos cobre, de las partículas más pequeñas de la fase coloidal, que se conocen como nanopartículas que son omnipresentes en el ambiente natural, y pueden interactuar con los contaminantes y afectarlos de diferentes maneras (*Rozan et al, 2000, Nowack y Bucheli, 2007 y Plathe K.L., 2010*).

Los residuos de la minería más importantes se generan principalmente durante: el minado, la concentración del mineral por procesos físicos y fisicoquímicos, la hidrometalurgia y la pirometalurgia. Entre estos residuos destacan las soluciones ácidas gastadas, procedentes de la lixiviación de minerales de baja ley, así como las soluciones electrolíticas y las producidas en la planta de ácido sulfúrico. En el sitio de estudio, todos los residuos ácidos son enviados a los terreros, para el proceso de lixiviación del cobre (“dump leaching”), con el objeto de recuperar el contenido de este elemento, reducir el pH, disolver los minerales de cobre y promover el crecimiento de las bacterias oxidantes del azufre (termófilas, tio y ferro oxidantes) principalmente del contenido en las piritas, con lo cual se logra que se genere más ácido sulfúrico.

El lixiviado enriquecido con el cobre proveniente de los ácidos gastados y de los minerales del terrero se almacena en repesos, y conforma la materia prima de la planta de extracción con solventes (ESDE). En este proceso, el cobre se coordina selectivamente con un ligante presente en la fase orgánica, permitiendo su separación de la solución ácida acuosa y, posteriormente, en la siguiente etapa se descoordina mediante un cambio de pH, recuperándolo de la fase orgánica, en una solución acuosa que se envía a un proceso electroquímico, en donde se produce cobre metálico de alta pureza. El ácido sin el cobre es retornado a los terreros (proceso cerrado), por lo cual se

concentran en el represo en forma continua todos los elementos generados durante la disolución de minerales.

El objetivo de esta investigación, que forma parte de un proyecto general de manejo seguro de los residuos mineros, es la caracterización de la fracción sólida (coloidal) y la líquida del material ácido almacenado en los repesos (actualmente sin valor comercial), para que con base en su composición analizar su posible valorización, lo cual daría a la industria minera un mayor grado de sustentabilidad ambiental. Se plantearon dos alternativas que a continuación se describen:

a) *Fabricar cerámicas y/o materiales de construcción.* Las arcillas son la base de las cerámicas y materiales de construcción, cuya calidad depende de la composición de estas partículas coloidales. La fracción de menor tamaño que corresponde a las nanopartículas, cuando contienen metales como la plata y cobre les imparten a estos productos brillo y protección. En la antigüedad se preparaban con sales y óxidos de estos metales mezclados con vinagre, minerales de hierro y arcilla (Gutiérrez-W., 2013), condiciones comparables a las que existen en los depósitos de los licores ácidos residuales en las minas, ya que contienen ácido sulfúrico, minerales de hierro, cobre, aluminio, titanio y otros metales, así como arcillas. De acuerdo con Castillo Blum (2013), bajo las condiciones a que se sujetan los minerales durante la flotación, fundición y el proceso de lixiviación para recuperar metales con valor comercial, es posible plantear la formación de nanopartículas de ciertos metales, especialmente de cobre, las cuales posiblemente presenten una composición heterogénea con un tamaño relativamente homogéneo (Gutiérrez, 2013). Actualmente, además, se sabe que la presencia de cobre en los coloides y preferentemente en las nanopartículas imparte a las cerámicas y materiales de construcción características autolimpiantes y antimicrobianas.

b) *Identificar elementos de alto valor comercial en los residuos para su valorización.* En diversos residuos mineros se concentran elementos que son recursos esenciales para la industria y, considerando que urge encontrar nuevas fuentes de abastecimiento, el reciclaje conforma una valiosa opción. Los yacimientos de cobre (Cu) contienen minerales de zinc y otros elementos, como el molibdeno (Mo), y dado que generalmente el renio (Re), que es un metal escaso y de alto valor económico, se encuentra asociado a minerales de Mo y Cu y se obtiene como subproducto del refinamiento de estos metales (Uchida, S. et al., 2005), se supuso que podría estar presente en alguno o varios de los residuos de la zona de estudio.

A continuación se presentan las metas de este estudio:

1. Determinar la composición elemental de los sedimentos de los repesos por ICP-OES/ICP-MS (por sus significado en inglés Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometry/ Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry, respectivamente).
2. Determinar la composición elemental de las soluciones ácidas por ICP-OES/ICP-MS.
3. Caracterizar las muestras mediante MEB-EDS (microscopía electrónica de barrido con espectrometría de energía dispersiva), DRX (difracción de rayos X) y FRX (fluorescencia de rayos X).
4. Investigar la posibilidad de que los sedimentos contengan nanopartículas mediante DRX y que éstos presenten características antimicrobianas, utilizando pruebas simples.
5. Evaluar la viabilidad de revalorización de los residuos ácidos (sólidos y líquidos).
6. Inferir, con base en la composición y tamaño de las partículas, el nivel de riesgo potencial que representan, especialmente la posibilidad de su transporte en el entorno y proponer, si se considera necesario, estudios específicos.

# 1. Antecedentes

## 1.1 Aspectos generales y descripción del proceso hidrometalúrgico

La mina de estudio es una de los principales productores de cobre (Cu) y molibdeno (Mo) del país, sus reservas se estiman en un billón de toneladas con leyes promedio de 0.3% de Cu y 0.03% de Mo. Así mismo es una fuente de empleo directo e indirecto por lo que, en consecuencia, tiene una gran importancia económica a niveles local, regional y nacional.

El territorio donde está ubicada la mina es montañoso y lo forman varios contrafuertes que se desprenden de la Sierra Madre Occidental, con inclinación descendente norte-sur. El clima es variado con una temperatura media anual es de 17.8°C. En la cabecera del municipio, el clima es cálido seco BS<sub>1</sub>hw (seco, semisecho y semicálido con invierno fresco y lluvias en verano) con una temperatura media máxima mensual de 27°C en verano (julio y agosto), y una temperatura media mínima mensual de 10.9°C en los meses de diciembre a febrero. El régimen de lluvias se presenta en los meses de agosto a septiembre, con una precipitación media anual de 516.7 milímetros (*H. Ayuntamiento de Nacozari de García, 2005*).

La Carta geológico-minera del sitio indica que la región se caracteriza por la presencia de yacimientos tipo pórfido cuprífero representando la prolongación hacia el sureste del cinturón de pórfidos Wasatch-Jerome. Dentro de éstos destaca el yacimiento en estudio emplazado en rocas volcánicas e intrusivas del Cretácico superior-terciario inferior (*Servicio geológico mexicano, 2004*)

Dos ríos atraviesan la zona, uno de los cuales presenta una corriente que no es permanente. En estos ríos se han construido dos presas y pozos para el servicio de agua potable que abastecen a la población de la zona. Además, hay un represo que se localiza a unos 15 km. aproximadamente al este de la mina y conforma un importante aporte de agua durante el estiaje (*H. Ayuntamiento de Nacozari de García, 2005*).

El complejo minero metalúrgico en estudio está conformado por la mina de cobre (Cu) y las siguientes plantas: Planta de concentración (flotación), Planta de fundición, Planta de fabricación de ácido sulfúrico, Planta de extracción por solventes (ESDE), Refinería electrolítica de cobre y Refinería de metales preciosos (*Informe interno LABQA, 2012*). El mineral contiene además de Cu, molibdeno (Mo) y posiblemente renio (Re), pues como ya se comentó, la gran mayoría de este elemento se produce dentro de los concentrados de Mo, que a menudo acompañan a los depósitos pórfidos de cobre. Los residuos ácidos que son el objeto de estudio de esta tesis, se generan en las plantas de fabricación de ácido sulfúrico (ácido débil), ESDE y Refinería electrolítica; y son utilizados en el proceso de lixiviación de los minerales de baja ley (lixiviación de terreros), en donde además se utiliza ácido sulfúrico grado comercial para generar más ácido sulfúrico por procesos microbiológicos de oxidación del azufre, principalmente de la piritita. El total del ácido sulfúrico enriquecido con cobre se almacena en los represas, de donde es enviado al proceso ESDE para recuperar el cobre mediante su coordinación a un ligante selectivo que se encuentra en una fase orgánica. Posteriormente el cobre es recuperado en solución mediante un cambio de pH y enviado a la planta electrolítica donde se produce cobre metálico de alta pureza. Los residuos ácidos de estos últimos procesos son reutilizados en la lixiviación, conformando un proceso cerrado que concentra en los represas la mayor parte de todos los elementos presentes en las soluciones. A continuación en la Figura 1 se presentan los procesos antes mencionados. Se observa que los efluentes ácidos del

electrolito de refinería, el ácido débil de la planta de ácido sulfúrico y las colas ácidas de la electrólisis son reutilizadas en los terreros, en donde se genera el lixiviado que se almacena en el represo.

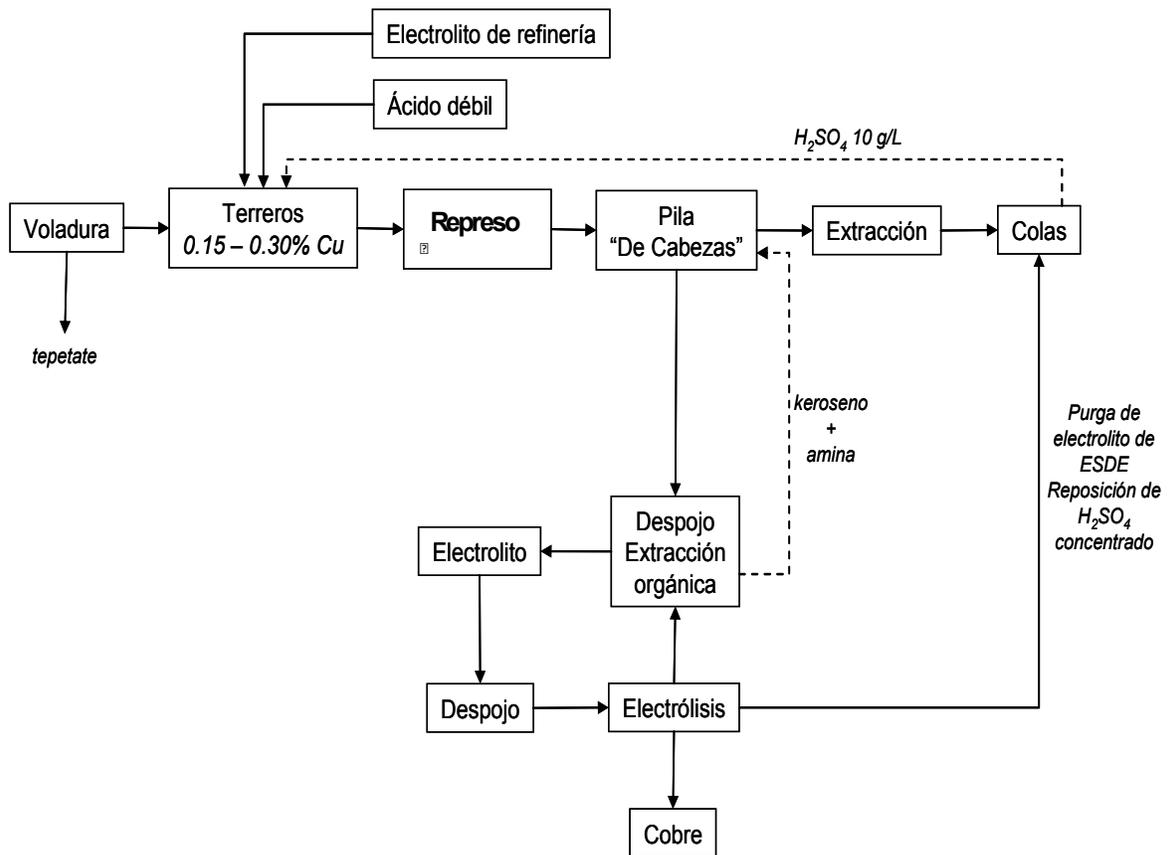


Figura 1. Diagrama de manejo de los efluentes ácidos en los procesos de lixiviación, extracción por solventes "ESDE" y electrólisis

## 1.2 Fundamentos y métodos

### 1.2.1 Generalidades

La contaminación de suelos y sedimentos con elementos potencialmente tóxicos (EPT) que incluyen a los metales vestigiales, representa un riesgo potencial para la salud humana y, en general, para la biota. Las dos actividades que extraen a los EPT del subsuelo y los disponibilizan en la superficie terrestre son la minería y la generación de energía (quema de combustibles fósiles y geotermia), ambas esenciales para el desarrollo de los países (Buell et al., 1994).

El sumidero natural de los EPT son los suelos, en los cuales pueden estar presentes como diversas especies que presentan diferentes solubilidades y niveles de toxicidad (Sparks, 2003 y Sposito, 2008). Los EPT de los suelos pueden transportarse por erosión hídrica o eólica a cuerpos de agua superficiales y profundos, como especies disueltas o coloidales, ya sean sorbidas, precipitadas o acomplejadas (Plathe et al., 2010). El tipo de especie de los EPT que prevalece en los suelos y sedimentos, depende de las condiciones físico-químicas, especialmente del pH y el pE (potencial oxido-reducción). En general forman sustancias muy insolubles, pero si son transportadas como

partículas sólidas a otros sitios, los compuestos originales pueden transformarse a otros con diferentes propiedades, especialmente diferente solubilidad.

El tamaño de las partículas que determina la posibilidad de que se transporten en el ambiente por aire o por agua, es un factor determinante en el grado de peligrosidad de los EPT de los suelos. El tamaño puede ser afectado por fenómenos físicos como la difusión, agregación y sedimentación, por lo que para evaluar la magnitud del riesgo ambiental y proponer métodos de remediación, e inclusive para determinar posibles vías de valorización se requiere comprender las características de las fuentes de los EPT, así como los fenómenos involucrados en la formación de las diferentes especies, el tamaño de las partículas y los mecanismos de transporte y retención, así como las relaciones entre ellos (*Alloway, 2010; Siegel, 2002 y Buell y Girard, 1994*).

Todos los suelos y sedimentos contienen partículas de tamaño coloidal. En general, los coloides son partículas microscópicas dispersas en otra sustancia, cuyo tamaño va de 0.2 a 0.001 micrómetros (Figura 2). Los coloides se caracterizan además de por su pequeño tamaño, por poseer carga eléctrica, tener un área superficial grande, atravesar filtros comunes, y presentar movimiento Browniano y el fenómeno de Tyndall (dispersan la luz), adsorber partículas, flocular y absorber humedad (*Valencia, 2008*). El comportamiento de los coloides es dominado por procesos como agregación/disgregación y sedimentación en los sistemas acuáticos y suelos. Estos fenómenos y la estructura de los agregados formados están fuertemente influenciados por las propiedades fisicoquímicas de la solución (*Baalousha et al., 2011*).

Los coloides de los suelos son de tres tipos: orgánicos, inorgánicos y organometálicos (*Valencia, 2008*), todos ellos presentan actividad química. La mayoría de la materia orgánica natural está dispersa en forma coloidal (materia orgánica humificada) y presentan cargas eléctricas por la disociación de protones de los enlaces polares. En cambio, los minerales forman partículas de muy diferente tamaño, en gran parte están como arenas y limos cuya actividad química es despreciable, pero también se encuentran como coloides con cargas en su superficie, debidas a fenómenos de sustitución isomórfica, rompimiento de enlaces e hidrólisis. Los coloides minerales consisten principalmente de arcillas, que son aluminosilicatos que provienen del material parental o se forman a través de procesos de intemperismo y retienen diferentes cationes que equilibran sus cargas eléctricas, preferentemente negativas; pero también están constituidos por óxidos y oxi-hidróxidos de metales polarizantes como aluminio, hierro y manganeso, entre otros, que presentan preferentemente cargas positivas y atraen aniones.

Los coloides en los suelos y sedimentos actúan como sustancias amortiguadoras, ya que controlan la acidez del medio, inmovilizan sustancias tóxicas inorgánicas y orgánicas, y protegen físicamente a los microorganismos (*Baalousha, 2011; Valencia, 2008*). En los suelos las propiedades en las que intervienen las cargas eléctricas de las partículas finas son llamadas con frecuencia "propiedades coloidales" (*Valencia, 2008*). Los coloides retienen a los iones inorgánicos que alimentan a las plantas como amonio, potasio, calcio, magnesio y fosfatos, los cuales se perderían si solamente estuvieran en la solución (*Antipov-Karataev, 2010; Valencia, 2008*). También promueven la formación de estructuras en el suelo, confiriéndole propiedades de elasticidad, plasticidad y consistencia (*Valencia, 2008*).

En el suelo los coloides se transportan junto con la solución de los horizontes superiores a los inferiores, formando capas que se compactan en diversos grados. La fracción coloidal oscila entre el 2% para suelos de baja densidad y el 30-50% para suelos pesados (*Antipov-Karataev, 2010 y*

McBride, 1989). Actualmente, se sabe que juegan un papel muy importante en el transporte de elementos potencialmente tóxicos en el ambiente (Balistrieri, et al. 2002; Bender, S.F., 1991; Kuwabara et al. 2003 y Rabbi F. 1994, en Plathe, K. L. 2010), ya que debido al pequeño tamaño, los coloides pueden ser transportados a largas distancias, pero también pueden sedimentarse por su facilidad de agregación, formando partículas grandes, las cuales no se resuspenden tan fácilmente (Essington, 2004).

### 1.2.2 Nanopartículas naturales

Dentro de la fracción coloidal, el subconjunto de partículas cuyo tamaño varía entre 1 y 100 nm, son las nanopartículas (Figura 2), las cuales muestran propiedades diferentes al total del material coloidal y al de las fases de mayor tamaño. Son un puente entre los materiales sólidos típicos con propiedades fijas, y las estructuras moleculares y atómicas.

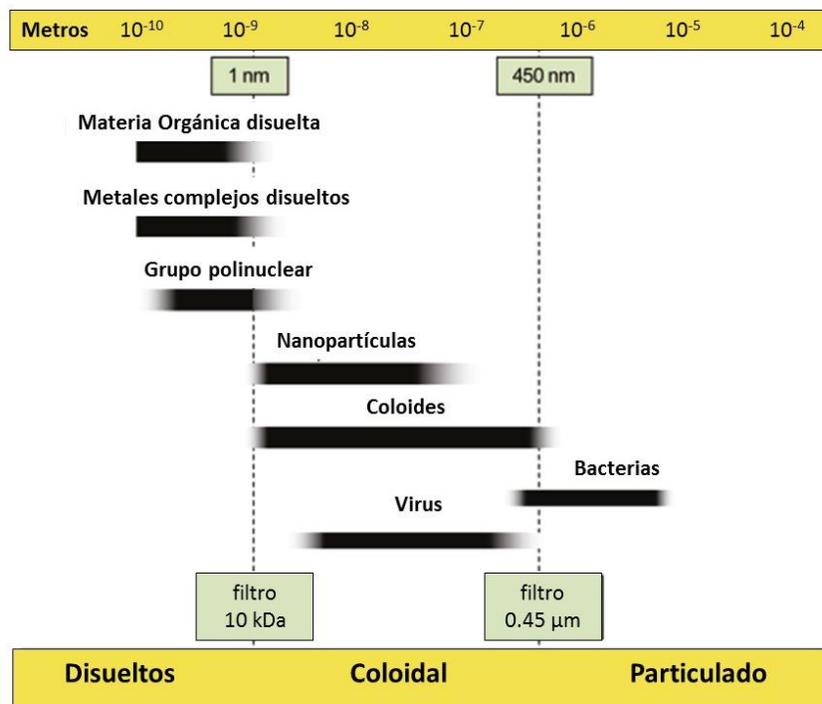


Figura 2. Escala de longitud correspondiente a materia orgánica disuelta, metales disueltos y complejos metal-ligando, grupos polinucleares, coloides (incluyendo nanopartículas) y microorganismos. (Aiken, 2011)

Algunos de los cambios observados en las nanopartículas están directamente relacionados al incremento del área superficial que domina sobre la contribución de las partículas de mayor tamaño, mientras que otros se deben a cambios en las propiedades de la superficie, incluyendo las químicas. Además por su tamaño, las nanopartículas son capaces de permanecer suspendidas en una columna de agua por periodos extendidos de tiempo, ya que su movimiento Browniano excede su velocidad de asentamiento. Posiblemente, es en el intervalo de tamaño de  $\sim <10$  a 25 nm, en el que las propiedades ambientales, tales como enlaces metálicos y propiedades redox, cambian radicalmente (Gutiérrez M., 2013).

Debido a su versatilidad y sus propiedades especiales las nanopartículas, que literalmente pueden ser de cualquier sustancia, tienen una amplia gama de aplicaciones, desde la química analítica, el deporte, la medicina, cosmética, agricultura hasta la industria de la construcción y, especialmente, en la industria electrónica, en las que se aprovechan las propiedades químicas como la reactividad, los puntos de fusión, la precipitación de las sustancias, entre otras, para la formación de estas estructuras (*Abhilash, 2010*). Las nanopartículas son utilizadas en la fabricación de neumáticos de alto rendimiento; fibras para la elaboración de telas con propiedades antimanchas o antiarrugas; nanopartículas para cosméticos, fármacos y nuevos tratamientos terapéuticos; filtros-membranas de agua nanoestructurados; sensores químicos y celdas solares (*Singh et al., 2007*); mejora de procesos productivos mediante la introducción de materiales más resistentes o eficientes; diseño de nuevos materiales para usos que van desde la electrónica, la aeronáutica y toda la industria del transporte. Las nanopartículas que tienen propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas son muy efectivas para estabilizar emulsiones y como agentes tensoactivos (*Abihilash, 2010*). Las nanopartículas de ZnO bloquean a los rayos UV en mayor grado que las partículas de mayor tamaño, por lo que se utilizan para preparar lociones protectoras de la piel. Nanopartículas de arcilla cuando se incorporan a materiales poliméricos, los refuerzan produciendo plásticos más fuertes. En medicina son utilizadas como acarreadores de drogas o para la toma de imágenes. Varios tipos de nanopartículas de liposoma son utilizadas como drogas para la cura del cáncer y vacunas. Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, Cu, Ag, Ce, Au y Zn entre otros elementos imparten a las cerámicas y otros materiales la propiedad denominada efecto autolimpiante (*Ravishankar et al, 2011; Baalousha et al., 2011*). Dentro de las primeras nanopartículas que se utilizaron, sobresalen las de plata, que han sido usadas como agente antimicrobiano en el sector textil, en la fabricación de pinturas y de una serie de productos de consumo y en medicina (*Gutiérrez-W., 2013*). Una de los más novedosos campos de investigación en este tema se refiere al uso potencial de los residuos de las minas y cómo procesarlos para obtener nuevos productos, con el fin de aumentar la sustentabilidad de la minería (*Promine, 2010*). Entre los posibles campos de investigación para lograr una mayor sustentabilidad de la minería, como ya se comentó en la introducción de este estudio, está el uso de las nanopartículas naturales, especialmente las producidas en los depósitos ácidos de las minas, para la fabricación de cerámicas autolimpiantes, para lo cual es esencial en primer término caracterizar a estos materiales finos y desarrollar métodos de separación aplicables a nivel industrial.

Hay varios mecanismos de formación de nanopartículas naturales, ya sean geológicos, biológicos, pirogénicos o atmosféricos (Cuadro 1). Los mecanismos geológicos incluyen meteorización fisicoquímica, autigénesis o neoformación (por ejemplo, en los suelos y sedimentos), y la actividad volcánica. Los mecanismos biológicos suelen producir nanomoléculas orgánicas pero también están involucrados en la formación de óxidos de metales como el manganeso o hierro (*Wenyan Li et al. en: Jian Ming Xu y Pan Ming Huang, 2010; Villalobos, 2005*).

**Cuadro 1.** Clasificación de las nanopartículas naturales

Con carbono	Biogénicas	coloides orgánicos organismos vivos	ácidos húmicos y fúlvicos virus
	Geogénicas	hollín de procesos de combustión natural	fulerenos
	Atmosféricas	aerosoles	ácidos orgánicos
	Pirogénicas	hollín	fulerenos nanoglobulos
Inorgánicas	Biogénicas	óxidos metales	magnetita Ag, Au
	Geogénicas	óxidos arcillas	óxidos de Fe alofano
	Atmosféricas	aerosoles	sal de mar

Tomado de: Nowack y Bucheli (2007).

Las nanopartículas inorgánicas se forman, principalmente, mediante dos procesos geológicos: a) abrasión física o disolución química del material rocoso que produce polvos y, b) autigénesis (neoformación) que se lleva a cabo mediante nucleación y crecimiento a partir de disoluciones saturadas (Handy, et al. 2008). "Hay varios mecanismos que producen nanopartículas en el ambiente y pueden ser geológicas o biológicas. Los mecanismos geológicos incluyen el intemperismo fisicoquímico, autigénesis/neoformación y actividad volcánica" (Handy, et al. 2008). "El intemperismo es el resultado de la abrasión (fenómeno físico) o disolución química del material natural para producir un polvo, parte del cual puede existir como nanopartícula, ya sea derivado de la descomposición primaria o de un proceso de intemperismo físico-químico" (Lutgens et al. 2005 en Handy, et al. 2008). Eventos naturales como terremotos, glaciaciones, fuerzas gravitacionales y de fricción son los factores que controlan el intemperismo físico de las nanopartículas (Tsao, 2005 en Bakshi et al, 2015) y estudios recientes sugieren que la formación de polvos en las fallas durante los terremotos son los responsables de la presencia de nanopartículas minerales en el ambiente (Chester et al. 2005, en Bakshi et al, 2015)

El suelo y los componentes del agua contienen nanopartículas naturales que se producen por autigénesis como las arcillas más finas y los oxihidróxidos de hierro. Las erupciones volcánicas, incluyendo también los *géiseres* y otras actividades geotérmicas producen una variedad de partículas, incluyendo a nanopartículas, las cuales se mantienen más tiempo en el aire y viajan mayores distancias que los coloides de mayor tamaño (Nowack y Bucheli, 2007). Cabe mencionar que los procesos minero-metalúrgicos generan procesos muy rápidos de disolución química de los minerales de la roca, produciendo disoluciones saturadas que llevan a la precipitación de nanopartículas. Especialmente, los procesos mineros que se llevan a cabo bajo condiciones muy ácidas, son una fuente de nanopartículas (Jian Ming Xu y Pan Ming Huang, 2010).

### 1.2.3 Métodos para el pretratamiento de suelos y sedimentos (Gee & Bauder, 1986)

Los suelos raramente presentan un intervalo de tamaño homogéneo, su textura está basada en diferentes combinaciones de arena, limo y arcillas (de tamaño coloidal) que componen la distribución del tamaño de partícula en una muestra (Gee & Bauder, 1986). En el Cuadro 2 se muestra la clasificación del tamaño de partículas de acuerdo a diferentes esquemas de clasificación.

**Cuadro 2.** Clasificación del límite de tamaño de partícula de acuerdo a varios sistemas de clasificación actuales (*Gee & Bauder, 1986*)

Tamaño de partícula (mm)	Número o tamaño de tamiz de ATSM (abertura/pulgadas)	USDA	CSSC	ISSS	ASTM (UNIFICADO)
		0.0002		Arcilla fina	
0.001		Arcilla	Arcilla gruesa	Arcilla	
0.002			Limo fino		Finos (Limo y arcilla)
0.003			Limo medio	Limo	
0.004			Limo grueso		
0.006					
0.008					
0.01					
0.02					
0.03	300				
0.04	270				
0.06	200	Arena muy fina	Arena muy fina	Arena fina	
0.08	140	Arena fina	Arena fina		Arena fina
0.1					
0.2	60				
0.3					
0.4	40	Arena media	Arena media	Arena gruesa	
0.6	20	Arena gruesa	Arena gruesa		Arena media
0.8		Arena muy gruesa	Arena muy gruesa		
1.0					
2.0	10				
3.0					
4.0	4	Grava fina	Grava	Grava	Arena gruesa
6.0					Grava fina
8.0	1/2 in.				
10	3/4 in.				
20		Grava gruesa		Grava gruesa	
30					
40					
60					
80	3 in.	Adoquines	Adoquines		Adoquines

**USDA-** U.S. Department of Agriculture (Soil Survey Staff, 1975)

**CSSC-** Canada Soil Survey Committee (McKeague, 1978)

**ISSS-** International Society of Soil Science (Yong and Warkentin, 1966)

**ATSM (Unificado)** - American Society for Testing & Materials (ASTM, D-2487, 1985a)

Los métodos que se describen tienen como objeto remover mediante tratamientos químicos o físicos la materia orgánica, óxidos de hierro y recubrimientos de carbonatos, antes de estudiar las propiedades físicas de los suelos y determinar el porcentaje de partículas coloidales, ya que estas sustancias agregan a las partículas, sesgando los resultados del análisis.

Para los suelos y sedimentos naturales se han desarrollado pretratamientos que constan de los siguientes pasos:

- **Remoción de la materia orgánica.** Se utilizan compuestos oxidantes fuertes como peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), hipoclorito de sodio ( $NaClO$ ), hipobromito de sodio ( $NaBrO$ ) o permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ). El peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más recomendado para la mayoría de los suelos (*Day, 1965*).
- **Remoción de los óxidos de hierro.** Los recubrimientos y cristales de varios óxidos de hierro como hematita o goetita, con frecuencia actúan como agentes aglutinantes y cementantes en los suelos, en forma similar a la materia orgánica, por lo que pueden interferir en los

análisis de tamaño de partícula afectando la calidad de los resultados. Mehra y Jackson (1960) recomiendan el uso de una solución amortiguadora de bicarbonato y ditionito-citrato de sodio para remover los óxidos de hierro, e indican que el pH óptimo para maximizar los resultados del tratamiento es de 7.3. Sin embargo, cuando los óxidos de hierro son parte dominante del material, no conviene eliminarlos ya que muchos granos de los minerales primarios de la fracción arcillosa pueden ser destruidos (*El-Swaify, 1980*), alterando los resultados de la determinación de la textura.

- **Remoción de carbonatos.** La remoción de carbonatos de los suelos antes de la dispersión y sedimentación puede ser realizada fácilmente acidificando la muestra. El tratamiento con ácido clorhídrico puede causar la destrucción de la red cristalina de arcilla, por lo tanto, es preferible utilizar una solución de acetato de sodio (NaOAC) 1 M a pH 5. Cabe señalar, que las muestras que son tratadas preliminarmente con agua oxigenada para remover la materia orgánica, usualmente ya no contienen carbonatos.
- **Remoción de sales solubles.** Los suelos alcalinos contienen una gran variedad de sales solubles como cloruros de calcio, magnesio y sodio, así como carbonatos de sodio. Estos iones pueden causar la floculación de las suspensiones de suelos, y en especial, generar la descomposición del peróxido de hidrógeno, reduciendo drásticamente su capacidad oxidante de la materia orgánica. Además, muchas sales solubles interfieren con la saturación del complejo de intercambio. El procedimiento más común para remover las sales solubles, es el de lixiviarlas con agua destilada mediante filtración o centrifugación hasta lograr que su concentración en la solución de lavado sea menor de 10 mM (*Gee & Bauder, 1986*).
- **Dispersión de la muestra.** La mayoría de las veces las partículas dentro de la muestra se encuentran agregadas, por lo cual es necesaria la dispersión de las mismas con el fin de facilitar los análisis y poder separar la fracción fina de la muestra. Uno de los métodos de dispersión física más utilizados es la dispersión ultrasónica, la cual se basa en la transmisión de ondas de sonido vibrantes a la solución del suelo, aunque este tratamiento puede destruir, al menos parcialmente, las partículas primarias. El principio de la dispersión ultrasónica es la transmisión de ondas de vibración de sonido en la solución del suelo que producen burbujas microscópicas, las cuales colapsan produciendo cavitación. La liberación de la intensa energía de la cavitación literalmente explota los agregados del suelo, causando la dispersión incluso en suelos fuertemente agregados (*Gee & Bauder, 1986*). Algunas de las ventajas que presenta la dispersión ultrasónica son: a) la suspensión resultante es estable, lo cual implica que evita la floculación durante la sedimentación; b) no afecta el contenido y estructura de la materia orgánica ni el de las partículas primarias de la matriz, y c) no altera pH, conductividad eléctrica o capacidad de intercambio catiónico (CIC) del suelo.

Los suelos antropogénicos (formados o alterados drásticamente por actividades humanas) cuando contienen muy bajos porcentajes de materia orgánica, como son los generados en zonas minero-metalúrgicas, su dispersión depende principalmente de la fase mineral. Sin embargo, estos suelos minerales pueden presentar un alto contenido de óxidos, por lo que son difíciles de dispersar y conviene aplicar un tratamiento químico que no sea drástico, y/o aplicar una dispersión mecánica leve (*Gee & Bauder, 1986*).

Para separar la muestra sólida, se pueden utilizar varios métodos, los cuales se describen a continuación:

- **Separación por tamizado.** La muestra sólida seca, se puede separar en primer término, mediante tamices, fraccionándola en varios tamaños de partículas que van desde 2,000 hasta 38  $\mu\text{m}$ .
- **Separación por sedimentación de las partículas de mayor tamaño.** La separación de las partículas por este método, se basa en la Ley de Stokes desarrollada para los fenómenos de sedimentación natural.

Las suposiciones básicas de esta ley, son:

1. La velocidad máxima es alcanzada tan pronto como la sedimentación comienza
2. La sedimentación y la resistencia se deben totalmente a la viscosidad del fluido
3. Las partículas son suaves y esféricas
4. No hay interacción entre las partículas individuales en la solución

Gibbs et al. (1971) han demostrado que las suposiciones (1) y (2) son satisfactorias para partículas < 80  $\mu\text{m}$  de diámetro. La siguiente ecuación muestra la velocidad de sedimentación natural de una partícula.

$$v_s = \frac{\Delta\rho x^2 g}{18\eta} \quad (1)$$

Donde:

- $\eta$  viscosidad del fluido [g/(cm s)]
- $g$  gravedad ( $\text{cm/s}^2$ )
- $\Delta\rho$  diferencia de densidades ( $\text{g/cm}^3$ )
- $x$  diámetro de la partícula (cm)

Por otro lado, para aumentar la velocidad de sedimentación, la fuerza gravitacional ( $g$ ) puede sustituirse por una gravedad artificial como fuerza centrífuga ( $\omega r$ ). Por lo cual se puede deducir de por analogía de la ecuación (1) la velocidad de sedimentación de una partícula en suspensión dentro de un fluido que gira está descrita por la ecuación (2), esto debido a que muchos de los sedimentos están en solución y las fracciones sólidas a tratar son separadas mediante centrifugación, por ello, la Ley de Stokes para suspensiones en rotación se muestra mediante la siguiente ecuación:

$$V_s = \frac{\Delta\rho x^2 (\omega^2 r)}{18\eta} \quad (2)$$

Nota:

$$\Delta\rho = \rho - \rho_m \quad (\text{kg/m}^3)$$

Donde:

- $\rho$  densidad del sólido ( $\text{kg/m}^3$ )
- $\rho_m$  densidad del medio ( $\text{kg/m}^3$ )
- $\omega$  velocidad angular (radianes/s)
- $\omega r$  fuerza centrífuga

(Gee & Bauder, 1986; Stokes, 1851)

#### 1.2.4 Métodos de fraccionamiento de nanopartículas por centrifugación y magnetismo (Angurell et. al, 2014)

La separación de la fracción de nanopartículas es mucho más compleja que la de la fracción coloidal, aunque en principio los métodos son similares. La vía más adecuada para separar un sólido insoluble de un líquido **es la filtración**, que en el caso de las nanopartículas se puede llevar a cabo a través de una membrana, cuyo tamaño de poro determina la retención y elución del analito. **Cuando la densidad del sólido permite que se sedimente por gravedad, se puede utilizar la técnica de decantación (sedimentación)**, o si permanece en la superficie del líquido la de flotación. En otras palabras, el sólido experimenta una fuerza ascendente debida al empuje que el líquido ejerce sobre éste, cuya magnitud es igual a la del peso del líquido desplazado por el sólido (principio de Arquímedes). El sólido sedimenta si esta fuerza es inferior a la fuerza que la gravedad ejerce sobre el sólido; en caso contrario, flotará. Si las partículas son muy pequeñas, los procesos de sedimentación o flotación pueden ser extremadamente lentos debido, por un lado, a la resistencia al avance de las partículas provocada por la fricción que se establece entre éstas y las del líquido, y, por otro, a los movimientos aleatorios de las partículas inducidos por las turbulencias térmicas que se generan en el seno del líquido (difusión). En estos casos, hay que recurrir a la centrifugación para separarlas.

**La centrifugación** es una técnica de separación que se utiliza para aislar o concentrar partículas suspendidas en un líquido aprovechando la diferente velocidad de desplazamiento según su forma, tamaño o peso al ser sometidas a una fuerza centrífuga. La fuerza centrífuga es la que se ejerce sobre un cuerpo cuando éste gira alrededor de un eje. Esta fuerza, cuya magnitud es directamente proporcional a la masa del cuerpo, el radio de giro y la velocidad de giro (o angular) es perpendicular al eje y tiende a alejar el cuerpo del mismo. La fuerza centrífuga puede acelerar el proceso de sedimentación de partículas que tienen tendencia a hacerlo espontáneamente (densidad superior a la del líquido), o en aquellas que tienden a flotar (densidad inferior a la del líquido). En este sentido, la tecnología actual permite llegar a fuerzas de centenares de miles de veces la fuerza de la gravedad.

Hay diferentes tipos de centrífugas según *la velocidad de giro*:

- A. **Centrífugas de baja velocidad, de sobremesa o clínicas.** De pequeño tamaño y sin refrigeración. Alcanzan una velocidad máxima de 5000 rpm. Son útiles para la separación de partículas grandes como precipitados de sales insolubles. Las centrífugas microfugas son una variante de las anteriores que permiten llegar a velocidades de más de 10 000 rpm, Los volúmenes de trabajo son muy pequeños. Son útiles en el campo de la biología molecular.
- B. **Centrífugas de alta velocidad.** Alcanzan velocidades de entre 18 000 y 25 000 rpm. Requieren de un sistema de refrigeración y algunas cuentan con sistema de vacío para evitar el calentamiento del rotor a causa del rozamiento con el aire. Son útiles en la separación de fracciones celulares, pero insuficientes para la separación de ribosomas, virus o macromoléculas en general.
- C. **Ultracentrífugas.** Superan las 50 000 rpm, por lo que tienen sistemas auxiliares de refrigeración de alto vacío. Hay ultracentrífugas analíticas que permiten la obtención de datos precisos de propiedades de sedimentación (coeficientes de sedimentación, pesos

moleculares), y preparativas, útiles para aislar partículas de bajo coeficiente de sedimentación.

Las partículas se pueden separar en función de la velocidad de sedimentación (centrifugación diferencial), la masa (centrifugación zonal) o la densidad (centrifugación isopícnica). En el primer caso se obtiene un líquido sobrenadante y un material sedimentado. En los otros dos casos las partículas se distribuyen en fracciones de diferentes densidades de un fluido líquido (centrifugación mediante un gradiente de densidades). A continuación se describen en forma más amplia cada tipo de centrifugación:

- **Centrifugación diferencial.** Se basa en la diferencia en la densidad de las moléculas que debe ser grande, ya que las partículas con densidades similares, sedimentan juntas. La centrifugación diferencial puede remover partículas grandes e inestables de los sistemas coloidales, pero carece de un control preciso sobre el tamaño de partícula, por lo que se considera inespecífico y, generalmente, se utiliza como centrifugación preparativa. Sin embargo, la adición de cantidades de anti-disolvente (incluyendo al CO<sub>2</sub>) dentro del sistema coloidal puede aumentar el control del proceso.
- **Centrifugación isopícnica.** Las partículas con el mismo coeficiente de sedimentación se separan utilizando medios con diferente densidad.
- **Centrifugación zonal (RZC, por sus siglas en inglés).** Las partículas se separan por diferencias en la velocidad de sedimentación, causadas por diferencias en las masas. La muestra se coloca encima de un gradiente de densidad preformado. Por la fuerza centrífuga las partículas sedimentan a distinta velocidad a través del gradiente de densidad según su masa. Se debe tener en cuenta el tiempo de centrifugación ya que si se excede, todas las moléculas podrían sedimentar en el fondo del tubo de ensayo. En la centrifugación zonal la densidad del gradiente no debe exceder a la de las partículas a separar.
- **Ultracentrifugación.** Permite estudiar las características de sedimentación de estructuras subcelulares (lisosomas, ribosomas y microsomas), biomoléculas y partículas minerales muy pequeñas. La separación por ultracentrifugación puede ser utilizada para separar nanopartículas con mayor densidad que el medio (Xiaoming Sun, et al., 2009).
- **Separación por campos magnéticos.** Los campos magnéticos pueden separar las nanopartículas que presentan magnetismo, acorde con sus susceptibilidades magnéticas y/o tamaños. La fuerza magnética con la cual actúa una partícula está dada por:

$$\vec{F}_M = \mu_0 x V_p H \nabla H \quad (3)$$

donde H es el campo magnético externo,  $\nabla H$  es el gradiente del campo magnético externo, x es la susceptibilidad magnética y  $V_p$  es el volumen de la partícula. Se ha estimado teóricamente que el tamaño limitante para la separación de las nanopartículas de óxido de hierro en los

gradientes de campo magnético bajo ( $B=100\text{ T/m}$ ) es de  $\sim 50\text{ nm}$ . Para pequeñas nanopartículas, la difusión térmica (termoforesis) y los movimientos brownianos supera las fuerzas magnéticas que actúan sobre las partículas y el fraccionamiento no es posible. Normalmente, los cálculos teóricos generalmente ignoran las interacciones dipolo-dipolo entre momentos magnéticos partículas, que pueden estar presentes incluso en ausencia de campos magnéticos externos. Estas interacciones pueden causar la formación de grandes agregados de nanopartículas caracterizadas por una respuesta magnética fuerte (debido al aumento aparente  $V_p$ ). Otro método, es el fraccionamiento de flujo de campo magnético capilar (MFFF) descrito por Latham et al., (2005) demuestra que las nanopartículas magnéticas se pueden separar no sólo según el tamaño, sino también a la composición del material. Esta técnica se basa en la competencia entre (i) las fuerzas magnéticas que actúan perpendicular al flujo capilar y de magnitud proporcional a la susceptibilidad magnética de las partículas, y (ii) las fuerzas hidrodinámicas y de difusión de las partículas. El equilibrio entre estos efectos separa las partículas en "bandas" distintas tales que las partículas más grandes se retienen en la columna de manera más eficiente, y por lo tanto tienen tiempos de elución más largos en comparación con las partículas más pequeñas.

#### 1.2.5. Métodos para la caracterización de nanopartículas

La caracterización de las nanopartículas se puede llevar a cabo mediante una gran variedad de técnicas, las más comunes son microscopía electrónica (TEM y SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), dispersión dinámica de luz (DLS), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (RXF), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de UV-visible, interferometría de polarización dual, resonancia magnética nuclear (NMR) y dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS), esta última es útil tanto para estructuras cristalinas como amorfas (sólidas), dispersiones y micelas, también se usa para medir tamaños o distancias entre 1 y 50 nm. Cabe señalar que la técnica de análisis del rastreo de nanopartículas (NTA) permite medir la dimensión de las nanopartículas individuales en solución (López-Serrano A. et al., 2014).

## 2. Parte experimental

### 2.1 Modelo conceptual

La metodología se diseñó considerando la caracterización de la fracción sólida (coloidal) y la líquida del material ácido almacenado en los repesos (actualmente sin valor comercial) y la composición elemental de ambas fracciones, así como la evaluación de una posible valorización bajo dos escenarios, ya descritos: fabricación de cerámicas o materiales de construcción preferentemente con características autolimpiantes y antimicrobianas, para lo cual se incluyeron pruebas microbiológicas a nivel exploratorio; y/o la identificación de elementos de alto valor comercial, específicamente renio por ser un elemento que se obtiene de minerales de molibdeno, que es uno de los productos de la mina en estudio, como se comentó en la Introducción.

Complementariamente y por solicitud de la empresa que apoyó este estudio, se incluyó un análisis de los resultados desde el punto de vista ambiental, para determinar si las partículas sólidas presentes en la solución y en los sedimentos representan un riesgo potencial para el entorno del repeso, que amerite la realización de estudios específicos.

A continuación se presenta en la Figura 3, el modelo conceptual del estudio realizado, que muestra las actividades planeadas concatenadas en forma lógica.

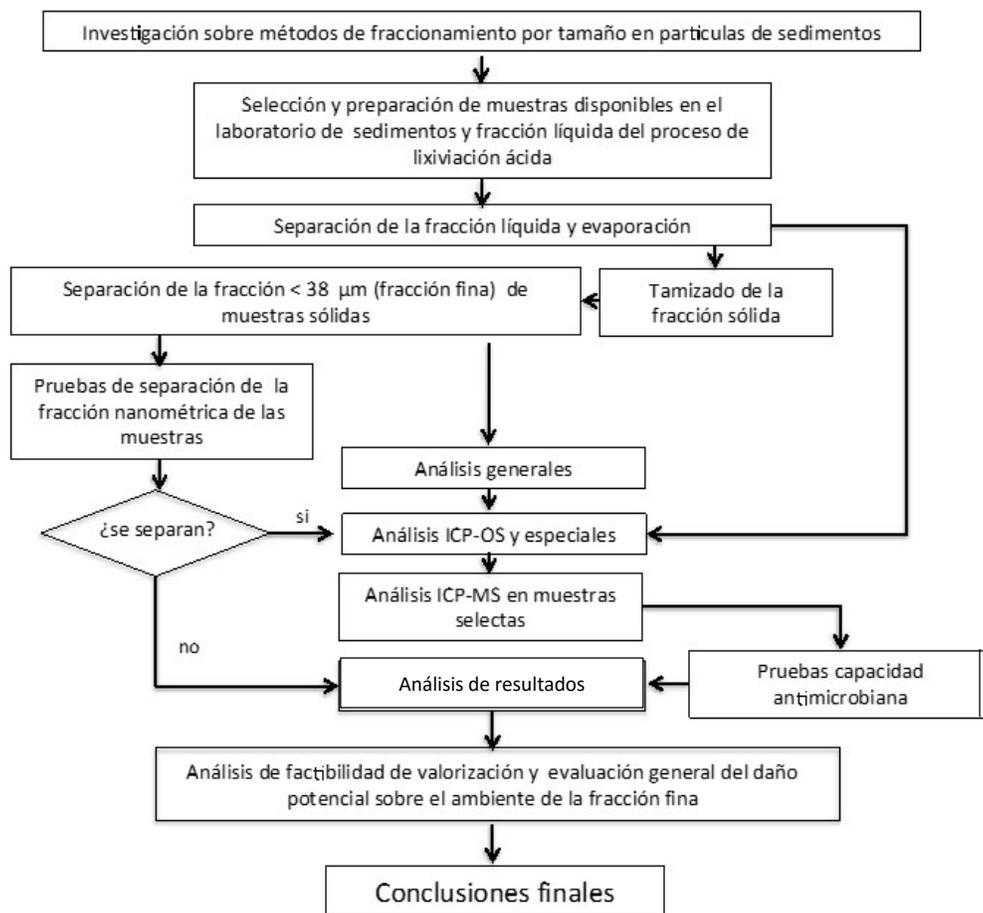


Figura 3. Modelo conceptual

## 2.2 Muestreo

La recolección de muestras en un represo de 30 metros de profundidad que contiene ácido sulfúrico rico en sustancias tóxicas (pH=2) es muy compleja técnica y legalmente. La empresa solamente ha realizado un muestreo a cargo de personal especializado en el año 2010 (Figuras 4 y 5). Por ese motivo, para este estudio fue necesario utilizar las muestras de solución y sedimentos colectadas en esa ocasión, las cuales estaban en posesión del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental de la Facultad de Química de la UNAM.



Figura 4. Fotografía del represo (*Informe interno LABQA, 2012*)



Figura 5. Fotografías de la toma de muestra de sedimento y líquido del fondo del represo

Las características de las muestras colectadas en el represo y de volumen limitado, se describen a continuación. Es importante destacar que la descripción que se muestra en el Cuadro 3 es el resultado de la observación visual de las muestras.

**Cuadro 3.** Descripción de las muestras

Núm. de muestra	Fecha de muestreo	Identificación	Descripción
2	15/03/2010	Solución con sedimentos	Mezcla de sólidos y agua, en el que se observó un sedimento fino, claro y poco denso en la parte superior, y uno más oscuro y arenoso en la parte inferior que se separaba con un imán. La solución presentaba un color amarillo verdoso.
3	05/03/2010	Solución con sedimentos	En la solución se observaba un sedimento fino en la parte superior que se mezclaba fácilmente con la solución al moverlo ligeramente, así como un sedimento más grueso de aspecto arenoso que permanecía en la parte inferior del recipiente. La solución presentaba un color amarillo verdoso y con un imán se separaba material negro.
4	05/03/2010	Solución con sedimentos	Sedimentos finos, no arenosos, que se mezclaban fácilmente con la solución al moverlo ligeramente. La fase acuosa presentaba una coloración amarillo verdosa y con un imán se separaba material negro.
5	05/03/2010	Sedimentos húmedo	Sedimento húmedo de textura arenosa que contenía material negro que se separaba con un imán.
6	06/03/2010	Sedimentos húmedos	Lodo con textura fina, posiblemente arcillosa ya que se observó que al secarse se agregaba completamente, tornándose un material muy duro.
7	06/03/2010	Sedimentos húmedos	Sólido húmedo de textura arenosa, que contenía gravas de gran tamaño. Con un imán se separaba particulado negro.
8	06/03/2010	Solución con sedimentos	Sedimento muy fino, que se mezcla con facilidad con el agua al moverlo, no se observa sedimento arenoso. La fracción líquida presentaba un color amarillo verdoso. Con un imán se separaba un particulado fino negro.
9	06/03/2010	Solución con sedimentos	Sedimento grueso, cubierto con un sedimento más fino. La fracción líquida presentaba una coloración amarilla verdosa. Contenía material magnético que se separaba con un imán.
10	06/03/2010	Sedimento húmedo	Sólido húmedo de textura arenosa. Contenía material magnético que se separaba con un imán.
11	06/03/2010	Solución con sedimento	Sedimento abundante fino que se mezclaba fácilmente con la solución. Contenía material magnético que se separaba con un imán.

Para el análisis de las muestras, los sedimentos se clasificaron en 3 grupos de acuerdo a su nivel de humedad: a) sedimentos húmedos (muestras 5, 6, 7, 10) y b) sedimentos con solución libre (muestras 2, 3, 4, 8, 9 y 11) y c) fase líquida (muestras 2, 3, 4, 8, 9 y 11). Se realizaron análisis individuales de las muestras de cada grupo, para evaluar su similitud en composición y posteriormente se prepararon 3 muestras compuestas: sedimentos húmedo, sedimentos con solución libre y solución (ver sección 2.3.1 Preparación de las muestras, subsección b).

### 2.3 Métodos y equipo

A continuación se describen los métodos de separación, de determinación de textura, de digestión, de análisis elemental, de caracterización mineralógica y de exploración de actividad microbiológica seleccionados.

En los Cuadros 4 y 5, se presentan el listado y la descripción de los materiales, reactivos y equipos utilizados para llevar a cabo los análisis de las muestras y las pruebas exploratorias microbiológicas.

**Cuadro 4.** Descripción del material y reactivos utilizados en los análisis y las pruebas microbiológicas

Prueba	Material o Reactivos	Descripción
Separación de la fracción fina	Conjunto de tamices de distintos tamaños de malla	Mallas utilizadas: 10, 18, 40, 60, 100, 300 y 400
	Material de laboratorio	Vasos de precipitados, matraz Kitasato, embudos de filtración rápida y al vacío, espátulas, charolas de secado y mortero de porcelana.
<b>Análisis elemental</b> <b>Digestión parcial.</b> Método <i>vía húmeda</i> para recuperar la fracción ambientalmente disponible según la <i>NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004</i>	Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> )	Concentrado al 68.0-70.0% Marca: Meyer, lote: C0513205
<b>Digestión total.</b> Método <i>vía húmeda</i> para recuperar el total de los elementos presentes en los residuos	Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> )	Concentrado y doblemente destilado (2X) 16 M y al 2% High purity, preparado por la Universidad de Arizona
	Ácido fluorhídrico (HF)	Concentrado 2 X 29M. High purity, preparado por la Universidad de Arizona
	Ácido clorhídrico (HCl)	Concentrado 2 X 12 M. High purity, preparado por la Universidad de Arizona
	Boratos de litio	66.67% Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> - 32.83% LiBO <sub>2</sub> - 0.5% LiBr Marca: SpexFusionFlux

**Cuadro 4.** Descripción del material y reactivos utilizados en los análisis y las pruebas microbiológicas (continuación)

Prueba	Material o Reactivos	Descripción
Pruebas exploratorias microbiológicas	Cepa de <i>Salmonella enteritidis</i>	<p>Pertenece a la familia <i>Enterobacteriaceae</i>, formado por bacilos gramnegativos, anaerobios facultativos, con flagelos peritricos y que no desarrollan cápsula ni esporas. Son bacterias móviles que producen ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S). Emplean glucosa por poseer una enzima especializada, pero no lactosa, y no producen ureasa ni tienen metabolismo fermentativo. El pH de desarrollo mínimo, óptimo y máximo son 3.8, 7.0, y 9.0 respectivamente.</p> <p>Se transmite por contacto directo o contaminación cruzada durante la manipulación, en el procesado de alimentos o en el hogar; algunas cepas son comunes en la piel de tortugas y de muchos reptiles. Existen más de 1,500 serotipos diferentes y todos ellos deben considerarse potencialmente patógenos para el hombre (Braude, 1984).</p>
	Cepa de <i>Escherichia coli</i>	<p>Enterobacteria que se encuentra generalmente en los intestinos animales, y por ende en las aguas negras. Esta y otras bacterias son necesarias para el funcionamiento correcto del proceso digestivo, además de producir las vitaminas B y K. Es un bacilo gramnegativo, es anaerobio facultativo, móvil por flagelos peritricos (que rodean su cuerpo), no forma esporas, es capaz de fermentar la glucosa y la lactosa y es halotolerante, es decir, que puede desarrollarse en medios con alta salinidad, sin embargo no lo requiere para vivir. El pH de desarrollo mínimo, óptimo y máximo son 3.9-4.5, 6.0-7.0 y 9.0 respectivamente.</p>
	Cepa de <i>Enterobacter aerogenes</i>	<p>Bacteria que pertenece al género <i>Enterobacter</i>, de la familia de las <i>Enterobacteriaceae</i>. Es un bacilo gramnegativo, anaeróbico facultativo, no esporulante oxidasa negativo, catalasa positivo. El pH de desarrollo mínimo, óptimo y máximo son 4.4, 6.0-7.0, y 9.0 respectivamente. <i>E. aerogenes</i> es una bacteria patógena causante de infecciones oportunistas y nosocomiales.</p>
	Cepa de <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<p>Pertenecen a la rama de las proteobacterias, son gramnegativos, oxidasa positivos, aeróbicos estrictos aunque en algunos casos pueden utilizar el nitrato como aceptor de electrones, no forman esporas. Las <i>Pseudomonas</i> crecen en medios simples. En caldo crecen abundantemente formando un anillo y un sedimento de color verde azulado. En agar simple forman colonias brillantes, confluentes, de borde continuo y a veces ondulado con un centro opaco. El pH de desarrollo mínimo, óptimo y máximo son 5.6, 6.6-7.0, y 8.0 respectivamente.</p> <p><i>P. aeruginosa</i> tiene importancia para el hombre tanto porque le representa un fuente de enfermedad, como porque puede ser útil en procesos biológicos para el tratamiento de contaminantes. En ambientes acuosos esta bacteria se adhiere a superficies, produciendo una especie de agregado llamado biopelícula. La formación de estos cúmulos de bacterias y material extracelular representa un problema de salud pues contamina dispositivos que se implantan dentro del cuerpo, como por ejemplo dispositivos intrauterinos, catéteres o válvulas cardiacas. Las biopelículas también representan un problema en el proceso de producción de diversas industrias pues provocan taponamiento y corrosión de conexiones y filtros. Sin embargo, como ya se comentó, esta bacteria tiene diversas aplicaciones biotecnológicas, sobre todo en el área ambiental, debido a que es uno de los pocos organismos capaces de degradar alcanos de cadena ramificada; produce biosurfactantes que son útiles para la limpieza de suelos contaminados con hidrocarburos o con EPT; y produce enzimas, como la lipasa, que prestan diversas aplicaciones potenciales.</p> <p>Además, la <i>P. aeruginosa</i> sobresale entre las bacterias por su extraordinaria capacidad de adaptación, ya que vive en ambientes muy diversos.</p>
	Cepa de <i>Bacillus Subtilis</i>	<p>Es un género de bacterias Gram positivas. Son microorganismos aerobios estrictos o anaerobios facultativos. En condiciones estresantes forman una endospora de situación central, que no deforma la estructura de la célula a diferencia de las endoesporas clostridiales. Dicha forma esporulada es resistente a las altas temperaturas y a los desinfectantes químicos corrientes.</p> <p>Cuando se aplica la prueba de la catalasa, la mayoría de especies <i>Bacillus</i> resultan positivas a la prueba de la catalasa y son saprófitas. Viven en el suelo, agua del mar y ríos, y en alimentos, a los cuales los contaminan y convierten en una vía de infección para otras especies vulnerables. Aunque generalmente son móviles pues cuentan con flagelos peritricos, algunas especies de interés sanitario (<i>B. anthracis</i>, causante del carbunco) son inmóviles. Hay especies productoras de antibióticos.</p>

**Cuadro 4.** Descripción del material y reactivos utilizados en los análisis y las pruebas microbiológicas (continuación)

Prueba	Material o Reactivos	Descripción
Pruebas exploratorias microbiológicas (continuación)	Agar Mac Conkey	pH=7.1±0.2 Marca: BDBioxon, lote: 2116080 <i>Composición en g/L</i> Peptona de caseína 1.5 Peptona de gelatina 17 Peptona de carne 1.5 Lactosa 10 Sales Biliares 1.5 Cloruro de Sodio 5.0 Agar 13.5 Rojo Neutro 0.03 Cristal Violeta 0.001
	Agar Mueller-Hinton	pH=7.3±0.1 Marca: Becton Dickinson, lote: 6020558 <i>Composición en g/L</i> Polvo de extracto de carne 2 Digerido ácido de caseína 17.5 Almidón 1.5 Agar 17.0
	Caldo de cultivo BHI	pH=7.4±0.2 Marca: Becton Dickinson, lote: 0284007 <i>Composición en g</i> Infusión de corazón-cerebro 6.0 Digerido péptico de tejido animal 6.0 Cloruro de sodio 5.0 Dextrosa 3.0 Digerido pancreático de gelatina 14.5 Fosfato disódico 2.5

**Cuadro 5.** Descripción de los equipos utilizados para realizar los análisis y pruebas microbiológicas

Prueba	Equipo	Marca	Modelo	Número de serie
Separación de la fracción fina	Ultrasonido	Bransonic Ultrasonic Cleaner	3510-R-MTH	RMB019904988E
	Horno de secado	J.M. Ortiz	N.A.	14277H6010
	Balanza analítica	Ohaus	Discovery	022.02.12.0041
	Tamizador	ROTap W.S. Tyler	RX-29-10	N.A.
	Molino de bolas Pulverisette 6	Fritsch	Pulverisette 6	06.2000/02963
	Espectrofotómetro	Hach, Direct Reading Spectrophotometer	DR/2000	N.A.
<b>Análisis generales.</b>	Agitador orbital	Heidolph	Unimax 2010	101004188
(Determinación de pH y conductividad en suelos, según la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004)	Potenciómetro	Beckman	720	450129
	Conductímetro	Corning	441	1748
<b>Análisis elemental</b>	Horno de microondas Mars Express	CEM Corporation	Mars 230/60	MD9815
	Digestor	Labconco	23012	s/n
	Equipo ICP-OES	Thermo Electron Corporation	IRIS Intrepid II XSP	12414
	Equipo MultiCollector ICP-MS e ICP-MS	Thermo Scientific	iCap Q	s/n
	Equipo de digestión alcalina Katanax	Katanax	K1 Prime Fluxer	KIP-1306-B
	Equipo de fluorescencia de rayos X	Thermo Scientific	Niton FXL FM-XRF-Analyzer	s/n
	Equipo de difracción de rayos X	Shimadzu equipado con un tubo de cobre de foco fino y monocromador operando a 30 kV y 20 mA	XRD 6000	s/n
	Microscopio electrónico de barrido	Hitachi Tabletop Microscope	TM-100	s/n
<b>Pruebas microbiológicas</b>	Incubadora	Panasonic	Research	13080536
	Transiluminador Bencjtop Variable Transilluminator	UVP	M-20V	040708-004
	Autoclave	Huxley	HI-341	s/n

### 2.3.1 Preparación de las muestras

#### a. Pretratamiento

El pretratamiento que se aplicó en forma general fue la dispersión ultrasónica con el fin de desagregar las partículas y facilitar el tamizado. Los sedimentos no fueron pretratados para eliminar la materia orgánica por su bajo contenido y tampoco se consideró la presencia de carbonatos debido a su extrema acidez (pH=2). Solamente se eliminaron en algunas muestras vestigios de hojas y leños no descompuestos, que seguramente habían caído de las orillas del represo.

Las muestras usadas en los métodos definitivos, después de llevar a cabo las pruebas preliminares, se tamizaron utilizando cuatro mallas: 60, 100, 300 y 400 mesh (ver cuadro de equivalencias de mesh a sistema internacional en la sección A del apéndice analítico). La fracción fina obtenida después de dicho tratamiento contiene partículas menores a 38  $\mu\text{m}$  que corresponden en su mayor parte a limos (20 a 2  $\mu\text{m}$ ) y arcillas (<2  $\mu\text{m}$ ) (Figura 6).

Las muestras utilizadas para los análisis especiales (FRX, MEB-EDS, ICP-OES, ICP-MS, DRX) y las pruebas microbiológicas se secaron a 40°C durante 48 horas y posteriormente a 55°C, durante otras 48 horas de acuerdo a lo señalado por *Kettler et al. (2001)*, sin realizar la destrucción de la materia orgánica.

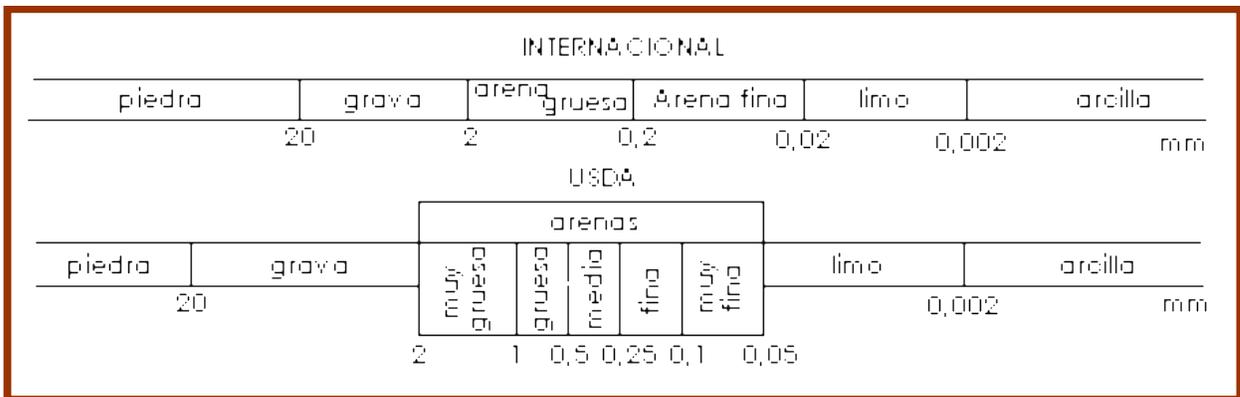


Figura 6. Relación entre la clasificación textural y el tamaño de partícula

#### b. Preparación de muestras compuestas

Los análisis estadísticos de los datos de pH, C.E. y FRX y los resultados de MEB-EDS, permitieron identificar que las muestras sólidas pertenecen a dos grupos (ver sección 2.4.3 Fracción sólida, subsección c). La técnica de MEB-EDS determina el %(masa/masa) de los elementos en partículas puntuales, mientras que FRX lo hace en la muestra de manera general.

A continuación se describe el procedimiento de preparación de las muestras compuestas de la siguiente forma:

**Muestra compuesta 1:** Se pesaron cantidades iguales de cada uno de los sedimentos con agua libre 2, 3, 4, 8, 9 y 11, después del pretratamiento y tamizado, se colocaron en un recipiente y se mezclaron perfectamente.

Muestra compuesta 2: Se pesaron cantidades iguales de cada uno de los sedimentos húmedos 5, 6, 7 y 10 después del pretratamiento y tamizado, se colocaron en un recipiente y se mezclaron perfectamente.

Muestra compuesta 3: Se pesaron cantidades iguales de las sales obtenidas de la evaporación de la fracción líquida de los sedimentos con agua libre 2, 3, 4, 8, 9 y 11, y se mezclaron perfectamente.

Las muestras compuestas se analizaron por DRX, ICP-OES e ICP-MS. Por la técnica de DRX se identificaron las fases mineralógicas presentes en las muestras compuestas y por ICP la concentración de los elementos principales.

### 2.3.2 Métodos de separación e identificación de nanopartículas

#### *a. Pruebas preliminares*

Se seleccionaron métodos físicos para no afectar la composición del material, que por su simplicidad y bajo costo permitieran utilizarlos a escala industrial. En primer término se llevaron a cabo la separación de la fracción magnética y las pruebas preliminares de separación de la fracción fina (<38 $\mu$ m), cuyos resultados fundamentaron la selección del método de separación definitivo. En esta última actividad se utilizaron las muestras 8 y 11, ya que su cantidad era relativamente alta y contenían solución libre. Adicionalmente se llevó a cabo una prueba para obtener evidencias de la presencia de nanopartículas en el sedimento.

#### *a.1 Separación de la fracción magnética*

La mayor parte de las muestras contenían materiales negros (Cuadro 3) que presentan magnetismo. La separación de las partículas de este mineral magnético, que se supuso magnetita, se realizó en los sedimentos húmedos usando un magneto, y la identificación de la presencia de magnetita se llevó a cabo por DRX.

#### *a.2 Separación de la fracción fina*

##### **Prueba 1**

Se eliminó el material vegetal de la muestra 8 (ramas y hojas) y se colocó en un equipo de ultrasonido por 30 minutos, para dispersar las partículas que pudieran estar agregadas en el sedimento. Se separó la fracción acuosa del sedimento por decantación y se filtró con un paño de algodón muy fino, conservando separadas las dos fracciones. La fracción sólida que aún contenía solución líquida se filtró usando papel filtro Whatman de los números 3, 4 y 42, en forma independiente, con el fin de separar las fracciones más gruesas. Adicionalmente, se repitió el experimento utilizando materiales disponibles en cualquier sitio (campo) con diferente permeabilidad: gasa, paños de algodón de diferente textura y media de nylon.

##### **Prueba 2**

Se colocaron 5 g de la muestra 11 en 4 tubos de centrífuga por 30 minutos. La fracción sólida de cada uno se lavó con agua desionizada y se colocó nuevamente en la centrífuga por 30 minutos más, repitiendo el procedimiento hasta obtener un sobrenadante incoloro y translucido.

Los sólidos de dos de los 4 tubos de la centrífuga se separaron por filtración al vacío, utilizando papel filtro Whatman número 4 (20-25  $\mu\text{m}$ ). Se secó la fracción sólida en una estufa al vacío a una temperatura de 55 °C, para ser analizados por DRX para determinar si había nanopartículas. De los 2 tubos restantes se extrajo el sedimento más fino de la parte superior del tubo (Fracción C en la Figura 7), el cual se volvió a centrifugar y se secó en una estufa al vacío a una temperatura de 55°C, durante 4 horas.

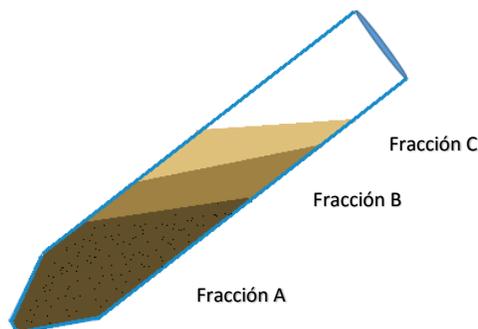


Figura 7. Representación esquemática de las fracciones obtenidas en el tubo de ensayo después de la centrifugación

### a.3 Preparación de muestras para el análisis por DRX e identificación de nanopartículas

Se homogeneizaron las muestras en un mortero de alúmina y se montaron en un porta-muestras de este mismo metal. Para el caso de las muestras compuestas, el espectro se corrió en forma continua a una velocidad de 2°/minuto y con un intervalo de 4° a 70°.

La identificación de nanopartículas se llevó a cabo en las muestras sólidas obtenidas en las pruebas 1 y 2, antes descritas utilizando el software Jade 6, que permite mediante el ancho de los picos del difractograma determinar si existen partículas de tamaño nanométrico en el material analizado (Rigaku, 2015).

## b. Método definitivo

### b.1\_Sedimentos húmedos

Los sedimentos secados a 55°C durante 48 horas, se molieron en un mortero y se pasaron por tamices de malla 10 (<1.68 mm) que corresponde a partículas de tamaño de arenas, limos y arcillas. Posteriormente los sedimentos fueron pasados por tamiz de malla 18, y los remanentes fueron molidos ligeramente en un mortero y pasados nuevamente por el tamiz. Después se pasaron por un tamiz de malla 40, y se repitió el procedimiento de moler en el mortero la fracción mayor a este tamaño, pasándola en forma secuencial por tamices de mallas 60, 100, 300 y 400.

Las muestras que inclusive después del secado no eran deleznales, se sujetaron complementariamente a un molido mecánico a 400 rpm durante 7 minutos (modelo Pulverisette 6, marca Fritsch). Una vez molido el sedimento, se repitió la misma metodología de tamizado descrita anteriormente empezando por el tamiz malla 60 y terminando en el de malla 400. Las muestras que no formaban cúmulos ni agregados después del secado, únicamente se tamizaron, siguiendo el procedimiento antes descrito.

## b.2 Sedimentos con agua

Una vez pretratadas las muestras (eliminación de la materia orgánica visible y dispersión en un equipo de ultrasonido durante 20 minutos), se separó la fracción líquida por filtración al vacío utilizando un filtro Whatman núm. 42 y la fase sólida se secó a 55°C durante 48 horas. Posteriormente se trataron de la misma forma que los sedimentos húmedos. La fracción líquida se evaporó mediante un calentamiento suave en parrilla a 100°C.

### 2.3.3. Determinación de la textura

El método se seleccionó considerando la limitada cantidad de material disponible y que pudieran aportar datos suficientes para determinar si los sedimentos podrían utilizarse en la fabricación de cerámicas o como aditivo en la fabricación de ladrillos de construcción.

Después de evaluar los métodos publicados, se determinó medir la textura indirectamente con base en la *plasticidad*. Cuando una arcilla se mezcla con una cantidad limitada de agua se obtiene una masa cohesiva que puede ser moldeada con facilidad. Esta propiedad, característica de los minerales arcillosos, se denomina *plasticidad* y en ella se ha fundamentado el moldeado de los productos cerámicos desde la antigüedad. La importancia de esta propiedad no sólo se limita al conformado de la pieza sino que se extiende a las diferentes etapas del proceso de fabricación pues la falta de plasticidad produce grietas y laminaciones en el conformado, grietas de secado, roturas en el transporte y manipulación de la pieza cruda, etc. (Ginés, F. et al. 1997).

Para la determinación de la plasticidad de los sedimentos y poder inferir la clase textural del material, se utilizó el método al tacto basado en adicionar agua hasta el punto en que el sólido se empieza a adherir a la mano, y después de frotar y formar figuras, observar su comportamiento (Universidad Nacional de Ingeniería, 2012, *Textura del suelo*, 2006)

A continuación se describen los pasos a seguir:

- a) Fracción arenosa. El sedimento permanece suelto y se observan granos simples. Sólo puede ser moldeado en forma piramidal (prácticamente amontonarse) pues no se pueden formar esferas.
- b) Fracción franco arenosa. El sedimento contiene suficiente limo y arcilla como para presentar cierto grado de cohesividad y se puede formar un cilindro de 6 a 7 cm. Cuando se forma pero pierde su forma se dice que es arenoso franco.
- c) Fracción franco limosa. Es fácil de amasar, mancha mucho los dedos, es pegajoso y al agregar agua y frotarlo con la mano se observan y se sienten granos de arena. Se comporta igual que los materiales franco arenosos, pero se puede moldear formando cilindros cortos y gruesos que no pueden curvarse.
- d) Fracción franca. Es suelo es fácil de amasar, mancha los dedos, es algo pegajoso, al agregar agua a una cantidad pequeña de este material, que se coloca en la palma de la mano y se frota, se sienten granos de arena. Por contener similares cantidades de arcilla, limo y arena se puede enrollar un cilindro de 15 cm aproximadamente. Además, el cilindro no se rompe cuando es doblado en forma de curva.

- e) Fracción franco arcillosa. Al amasar el suelo se sienten grumos, mancha mucho las manos, es algo pegajoso y al raspar con la uña se forma una superficie rizada y cuando se seca deja una sensación talcosa. La muestra puede formar un cilindro en forma de letra “u” pero no es posible formar otras figuras.
- f) Fracción ligeramente arcillosa que también se le conoce como arcillo-arenosa. El suelo no es grumoso, mancha las manos, es algo pegajoso, al raspar con la uña forma una superficie rizada y los terrones de suelo se desmenuzan con facilidad, ya sea por humedad o con una fuerza moderada. Se puede moldear un círculo que muestra irregularidades y fisuras.
- g) Fracción arcillo-limosa. Forma círculos resistentes y firmes, mancha mucho las manos es muy pegajoso, la superficie es brillante, al raspar con la uña se forma una superficie lisa y brillante. Tiene una consistencia untuosa al amasar.
- h) Fracción arcillosa. Es un suelo duro de amasar, forma anillos muy resistentes que no muestran fisuras o irregularidades, mancha los dedos es pegajoso, la superficie es muy brillante que se observa también cuando se raspa con la uña.

#### 2.3.4 Determinación de pH y conductividad eléctrica de los sedimentos

Se determinó el pH de los sedimentos recuperados en una relación 1:3 (sólido/agua). En el apéndice analítico sección B se describe el método de la NOM-147 SEMARNAT/SSA1-2004, utilizado para esta medición.

#### 2.3.5 Análisis elemental

##### a. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Las muestras se analizaron por dos métodos: a) sedimentos y suelos (concentraciones en mg/kg) y b) minas Cu/Zn (concentraciones en %(masa/masa) obtenidas directamente del equipo, convertidas a mg/kg para que sean comparables con las anteriores. Este último método es el adecuado para determinar las concentraciones de los elementos con menor número atómico, principalmente, el aluminio y el silicio.

##### b. Vía húmeda

###### b.1 Digestión ácida

Para el análisis elemental por ICP, las muestras fueron digeridas mediante 3 métodos: a) digestión simple con ácido fluorhídrico (HF) y ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>); b) digestión extendida con HF-HNO<sub>3</sub>, adicionando en el paso final agua regia (HCl-HNO<sub>3</sub>); y la tercera fue una fusión alcalina. Los tres métodos se describen a continuación.

### *b.2 Digestión ácida HNO<sub>3</sub>-microondas.*

En este caso se siguió el método descrito en la *NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004* que indica cómo llevar a cabo la disolución cuasi-total de suelos para analizar arsénico (As), bario (Ba), berilio (Be), cadmio (Cd), cromo (Cr), plata (Ag), plomo (Pb), mercurio (Hg), níquel (Ni), selenio (Se), talio (Tl), y vanadio (V) (*ver* sección B.2.1). De manera general, se pesan aproximadamente 0.2 g de muestra seca, posteriormente se mezcla con ácido nítrico y se introduce a un equipo de microondas. La fase líquida se separa por filtración realizando 3 lavados y el sólido se desecha.

### *b.3 Digestión simple HF-HNO<sub>3</sub>*

Se pesaron aproximadamente 0.1 g de las muestras en contenedores de teflón de 23 mL. Una vez pesadas las muestras, se agregó a cada una, 1 mL de HNO<sub>3</sub> 16M doblemente destilado (2X) y 9 mL de HF 29 M (2X). Los contenedores de teflón se cerraron y se colocaron en una parrilla de calentamiento a 115°C durante aproximadamente 48 horas. Una vez transcurrido dicho tiempo, los contenedores fueron abiertos y el ácido remanente en las muestras evaporado. Posteriormente se agregaron 10 mL de HNO<sub>3</sub> al 2% y se dejó en reflujo durante la noche. Después las muestras fueron centrifugadas durante 5 minutos y decantadas. En algunos casos se observaba una fase sólida constituida por silicatos refractarios libres de metales, lavándola con 2X 2%HNO<sub>3</sub> y regresando el líquido a la solución.

### *b.4 Digestión extendida con HF-HNO<sub>3</sub>-HCl*

Es una versión extendida de la digestión simple con HF: HNO<sub>3</sub> que se utilizó en las muestras que contenían silicatos sólidos, que para su destrucción requieren condiciones más drásticas de digestión. Se pesaron aproximadamente 0.1 g en contenedores de teflón y una vez pesadas las muestras, se les agregó 1 mL de HNO<sub>3</sub> 16M doblemente destilado (2X) y 9 mL de HF 29M. Se cerraron los recipientes y se colocaron en una parrilla de calentamiento a 115°C durante 5 días. Una vez transcurrido dicho tiempo, los contenedores fueron abiertos y el ácido remanente en las muestras evaporado. Posteriormente, se agregaron 1 mL de 2X HNO<sub>3</sub> 16 M y 9 mL de 2X 29M de HF, evaporando a sequedad. Este proceso se repitió dos veces más. A continuación las muestras fueron tratadas con agua regia (3 mL 2X 12M HCl: 1 mL 2X 16 M HNO<sub>3</sub>) evaporando hasta sequedad. Finalmente, se agregaron 10 mL de HNO<sub>3</sub> al 2% dejándolas en reflujo durante la noche. Este método permitió una digestión total (sin sólidos remanentes) y la solución fue transferida a tubos para su análisis usando 2X HNO<sub>3</sub> al 2%, pesando cada muestra para asegurar un trasvase cuantitativo.

### *b.5 Fusión alcalina*

La fusión es una técnica usada para preparar muestras inorgánicas para su análisis por FRX, ICP, Absorción Atómica (AA) u otros métodos químicos de vía húmeda. Las muestras comunes incluyen cementos, minerales, escoria, sedimentos, suelos, rocas, cerámicos, pigmentos, vidrios e incluso metales. La fusión puede producir tanto un disco sólido de vidrio homogéneo y pequeño para FRX, como una solución ácida para otros métodos analíticos. El proceso de fusión como método de preparación de muestra presenta muchas ventajas sobre otros métodos, ya que no produce interferencias por tamaño de grano o efectos de orientación, pues la muestra es totalmente homogénea.

El disolvente fundido se conoce como fundente. Generalmente se utiliza el borato de litio, el cual es sólido a temperatura ambiente y se funde durante el proceso de calentamiento. Esta es la única

razón por la cual el proceso requiere calor. Sin embargo, el pico de temperatura de una preparación de muestra por fusión es determinada sólo por el tipo de fundente, no por el tipo de muestra. La temperatura máxima de fusión es 1,100 °C, ya que calentar por encima de esta temperatura podría causar la evaporación del fundente. Debido al riesgo potencial de manipular las muestras a altas temperaturas y para incrementar la repetibilidad de la temperatura de mezclado y la duración del proceso, actualmente se utiliza un equipo automático.

Considerando lo anterior, se pesaron aproximadamente 0.1 g de cada muestra en viales especiales de vidrio, adicionando 1 gramo de fundente (tetraborato de litio). La muestra y el fundente fueron mezclados dentro del vial, rotando el mismo hasta tener una mezcla homogénea. El contenido de los viales fue transferido a un crisol de platino e insertado en el equipo de fusión Katanax K1 Fluxer. Por otro lado, 30 mL de HNO<sub>3</sub> al 10% fueron colocados en un vaso de precipitados de teflón previamente lavado con ácido y colocado dentro del equipo Katanax K1 Fluxer. Al final del proceso de fusión la muestra calentada y disuelta en el fundente fue automáticamente transferida al vaso de teflón con ácido. El método usado en el software del equipo Katanax es el denominado "Soluciones".

El proceso de fusión consta de 7 pasos, descritos a continuación:

- Primer paso o Calentamiento 1 (20 °C-920 °C): Usado para pre-calentar la muestra.
- Segundo paso o Calentamiento 2 (920 °C por un par de segundos): Usado para oxidar la muestra.
- Tercer paso o Calentamiento 3 (920 °C-960°C): Usado para fundir el fundente.
- Cuarto paso o Calentamiento 4 (960°C-1000°C): Usado para disolver la muestra en el fundente.
- Quinto paso o Vaciado: Usado para transferir el contenido del crisol dentro del vaso de precipitados.
- Sexto paso o Enfriamiento 1: Usado para enfriar naturalmente el recipiente o agitación de la solución.
- Séptimo paso o Enfriamiento 2 (980°C-20°C): Usado para enfriar mediante ventilación el recipiente.

### c. Análisis por ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)

Una vez realizada la digestión con HNO<sub>3</sub>-microondas, se procedió al análisis de la muestra en un equipo ICP-OES, realizando dos tipos de análisis: a) un análisis cualitativo para generar un marco completo de los elementos presentes en la muestra, es decir, una presentación de las líneas detectadas por la cámara CID después de un periodo específico de tiempo. Cada mancha en el reporte puede ser identificada para proveer cierta longitud de onda correspondiente a algún elemento, mientras que los rectángulos indican el lugar donde se espera que se encuentre cada elemento. Las muestras se analizaron mediante dos marcos completos requeridos para el análisis de la muestra, usando luz ultravioleta (UV) y usando luz visible (Vis); b) el análisis cuantitativo que se lleva a cabo directamente en el equipo de espectroscopia óptica de emisión atómica el cual no sólo transforma los componentes de las muestras en átomos o iones elementales sencillos nebulizando la muestra y transportando el aerosol resultante al plasma de la antorcha, sino también, durante el proceso excita una parte de las especies a estados electrónicos superiores. La rápida relajación de las especies excitadas va acompañada de la producción de espectros de líneas ultravioletas y visibles que son útiles para el análisis cuantitativo de los elementos.

#### d. Análisis por ICP-MS

En primer término se llevó a cabo un análisis semicuantitativo en un MultiCollector-ICP-MS (MC-ICP-MS) del departamento de Geociencias de la Universidad de Arizona en Tucson, Arizona, siguiendo el método recomendado por el Dr. Mark Baker, el cual se utiliza para leer isótopos de un solo elemento, por lo que era el adecuado para identificar la presencia de Re. Se utilizó HNO<sub>3</sub> al 2% (v/v) como blanco y una solución estándar de renio (Re) de 1 ppb (µg/kg) y las digestiones ácida simple (HNO<sub>3</sub>-HF). Por otro lado en lo que respecta a muestra líquida formada por la solución de lixiviado de polvos, dado que contiene ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), se mezclaron 0.20993 g de la solución con 11.252 g de HNO<sub>3</sub> al 2% (v/v). La solución final fue analizada en el MC-ICP-MS para determinar la concentración aproximada de renio.

Dado que los datos del análisis semicuantitativo indicaron la presencia de renio en las muestras, se llevó a cabo un análisis cuantitativo de las muestras de la misma manera como se indicó en el párrafo anterior pero utilizando esta vez un equipo ICP-MS tradicional y las muestras obtenidas en todas las digestiones realizadas, antes descritas.

#### 2.3.6 Pruebas microbiológicas

Para determinar si las muestras presentan algún efecto antimicrobiano, debido a que los residuos ya sin el renio que sería recuperado de ellos previamente podrían ser utilizados para la fabricación de cerámicos, especialmente ladrillos de construcción, fueron realizados experimentos con 5 cepas distintas con el fin de determinar su nivel de crecimiento. En el caso de estas muestras, el efecto antimicrobiano puede deberse a la presencia de metales tóxicos o al bajo pH.

Se utilizaron diferentes cepas que fueron tomadas de cultivos pre-existentes del laboratorio de microbiología de la Facultad de Química, conservados a bajas temperaturas, por lo cual antes de llevar a cabo los experimentos se realizó la reactivación de cada una de las cepas que se describen a continuación:

- *Salmonella enteritidis*
- *Escherichia coli*
- *Enterobacter aerogenes*
- *Pseudomonas aeruginosa*
- *Bacillus subtilis*

Además se realizaron dos experimentos, para discriminar el efecto del pH en el crecimiento de los microorganismos, respecto al de los metales. Para garantizar la no contaminación de los medios de cultivo, las cepas y los experimentos fueron realizados en una atmósfera estéril, que se logró utilizando trabajando aproximadamente a 15 cm de la flama de un mechero Bunsen, así como limpiando previamente el área de trabajo con alcohol etílico.

##### a. Primer experimento

Como primer paso, fue necesario activar las cepas, por lo cual fue necesario sembrarlas primeramente en el agar Mac Conkey, e incubarlas a 37°C por 24 horas. Se tomó una colonia de cada una de las cepas y se sembraron en el agar Mueller-Hinton (pH 7.3 ± 0.1), incubándola a 37°C por un lapso 24 horas, durante el cual se observó el crecimiento de los microorganismos. Por otra

parte, se preparó un medio de Mueller-Hinton acidificado con ácido tartárico, el cual presentaba un pH similar al de las muestras (2- 3).

Para determinar la concentración de microorganismos se utilizan los estándares McFarlan que se usan como referencia en las suspensiones bacteriológicas para saber el número de bacterias por mililitro. Se preparan mezclando soluciones de cloruro de bario al 1% con ácido sulfúrico al 1%, en volúmenes específicos, y se comparan visualmente con las suspensiones de bacterias en solución salina estéril o en caldos nutritivos.

Se tomaron colonias presentes en el agar neutro y se disolvieron en una solución salina, hasta lograr una concentración 1 McFarlan ( $3 \times 10^8$  bacterias/mL), obteniéndose 5 muestras, cada una con una cepa diferente.

Posteriormente, se tomó con un hisopo estéril una muestra de cada cepa y se sembró de forma masiva en más agar neutro, espolvoreando polvos de cada una de las muestras compuestas de los sedimentos. Cada preparación se realizó por duplicado y se utilizaron 4 controles que se describen a continuación:

1. Control efecto del pH: agar pH 2-3 preparado con ácido tartárico al 10% (evaluar el efecto del pH en las cepas, sin adicionar sedimentos)
2. Control positivo: agar neutro con cada cepa (observar el crecimiento normal de las cepas)
3. Control negativo: agar con polvos de sedimento de las 3 muestras compuestas (confirmar que las muestras de sedimento estaban libre de microorganismos)
4. Control del medio: agar neutro (comprobar que el medio era estéril ya que no había crecimiento de microorganismos)

Se obtuvieron 30 placas del experimento factorial de 5 cepas x 1 tipo de medio (agar neutro) x 2 repeticiones y 3 muestras compuestas de sedimentos. Se contrastaron los resultados con los de los controles efecto del pH y el positivo.

Por otra parte se llevaron a cabo los siguientes experimentos:

Agar ácido x 5 cepas = 5 placas

Agar neutro x 5 cepas = 5 placas

Agar neutro x 3 sedimentos = 3 placas

La población de las placas se contrastó con los obtenidos en sus respectivos controles.

Todas las muestras obtenidas en los experimentos y las de los controles, fueron llevadas a la incubadora a una temperatura de 37°C por 24 horas. Después de este lapso, se realizó una observación visual y con ayuda un transiluminador para determinar si había crecimiento de la población microbiana. Cuando no hay crecimiento de la cepa simplemente se observa un halo alrededor de las partículas de sedimento.

## b. Segundo experimento

De la solución 1 McFarlan de las cepas de *E. coli* y *Pseudomona aeruginosa*, siendo la primera sensible y la segunda resistente a antibióticos y desinfectantes, fue tomada una alícuota de 0.1 mL y colocada junto con 3 mL de un caldo nutritivo de BHI (Brain Heart Infusion), agregando también por separado las muestras compuestas 1 y 3 de sedimentos y sales respectivamente, en las siguientes concentraciones 1%, 5%, 10%, 20% y 50%, realizando dicho proceso por duplicado. Adicionalmente se llevó a cabo el mismo experimento utilizando la muestra de sedimento número 2, pero dada la poca cantidad de la misma, sólo se utilizó en concentraciones 1%, 5% y 20%, sin duplicado.

Los tubos de ensaye con las mezclas preparadas se llevaron a la incubadora por 24 horas a 37 °C. Se compararon con los estándares McFarlan pero la turbidez complicó el proceso. Para corroborar con certeza el crecimiento de los microorganismos, fue tomada una alícuota de cada uno de los tubos y se sembró en un medio sólido con agar BHI, incubado de igual manera por 24 horas a 37°C, que permitía observar más claramente el crecimiento o disminución de la población microbiana.

## 2.4 Resultados y discusión

### 2.4.1 Textura

Los resultados de las pruebas para determinación cualitativa de texturas de los sedimentos, se muestran a continuación en el Cuadro 6, además se reporta el intervalo aproximado de los porcentajes de arena, limo y arcilla, según la clasificación de la USDA (U.S. Department of Agriculture).

**Cuadro 6.** Datos de textura de los sedimentos sólidos del represo

Núm. de muestra	Tipo de sedimento	Clasificación textural	% aproximado de arena , limo y arcilla		
			Arena	Limo	Arcilla
2	Fracción sólida de sedimentos con agua libre	Franca limosa	20-50	74-88	0-27
3	Fracción sólida de los sedimentos con agua libre	Franca arcillosa	20-45	15-52	27-40
4	Fracción sólida de los sedimentos con agua libre	Fuertemente arcillosa	20-45	15-52	27-40
8	Fracción sólida de los sedimentos con agua libre	Fuertemente arcillosa	0-45	0-40	40-100
9	Fracción sólida de sedimentos con agua libre	Ligeramente arcillosa	45-65	0-20	35-55
11	Fracción sólida de sedimentos con agua libre	Franca	23-52	28-50	7-27
5	Fracción sólida de los sedimentos húmedos	Arenosa	86-100	0-14	0-10
6	Fracción sólida de los sedimentos húmedos	Fuertemente arcillosa	0-45	0-40	40-100
7	Fracción sólida de los sedimentos húmedos	Arenosa	86-100	0-14	0-10
10	Fracción sólida de los sedimentos húmedos	Arenosa	86-100	0-14	0-10

**Nota:** los porcentajes de clasificación textural son según el USDA (U.S. Department of Agriculture)

En general, se observa que en su mayoría los sedimentos con agua libre presentan una textura arcillosa, aunque hay sedimentos que contienen limo y arena en su composición, que corresponden a las zonas cercanas a las orillas del represo donde se acumulan las partículas grandes, mientras que las más finas se ubican en la parte central y hasta la cortina del represo. En lo que respecta a los sedimentos húmedos (Cuadro 6), éstos son en su mayoría arenosos, a excepción de la muestra 6 la cual es fuertemente arcillosa. En las siguientes figuras (Figuras 8 y 9) se muestran las fotografías de las pruebas realizadas a los sedimentos.



Figura 8. Imagen del sedimento húmedo Núm. 5 (muestra arenosa), que no forma ninguna figura

?



a) Formación de una bola



b) Formación de un cilindro grueso



c) Formación de un cilindro delgado



d) Formación de una tetra

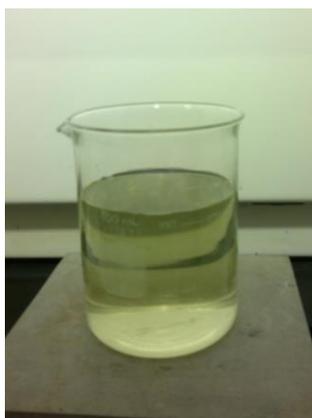


e) Formación de un anillo en fisuras

Figura 9. Imágenes de la muestra 6 (arcillosa), que muestran las figuras que se pueden formar

### 2.4.2 Fracción líquida

Cuando el agua libre de los sedimentos se separó por sedimentación-filtración y se sometió a un proceso de evaporación, su color original amarillo verdoso, se transformó a un verde más intenso (Figura 10.a) que finalmente formó un sólido ceroso de color verde (Figura 10.b). Al secarlo a 75°C por 24 h, adquirió una gran dureza, y se molió en un mortero para obtener una muestra homogénea que se analizó posteriormente por FRX, ICP-OES, ICP-masas y MEB-EDS.



(a)



(b)

Figura 10. (a) Imagen de la fracción líquida obtenida de la filtración del sedimento 4. (b) Imagen del sedimento sólido obtenido al evaporar la fracción líquida del sedimento 4.

### 2.4.3 Fracción sólida

#### a. Determinación de pH y conductividad eléctrica de los sedimentos

Las muestras de sedimentos húmedas presentan un pH promedio 3.39 y una  $s = 0.15$  con un intervalo de 3.19 a 3.54 (relación 1:3, sólido: agua), que es un valor mayor al determinado en las muestras de sedimentos con agua libre, que presentaron un pH promedio de 2.58 y una  $s = 0.06$  con un intervalo de 2.50 a 2.66. Esta diferencia se debe a que la solución contiene ácido sulfúrico con alta concentración de aluminio. En el Cuadro 7 se presentan los resultados obtenidos.

**Cuadro 7.** Valores de pH en los sedimentos húmedos y con agua libre

Núm. muestra	Clasificación	pH
2	Sedimentos con agua libre	2.53
3		2.59
4		2.59
8		2.50
9		2.62
11		2.66
5	Sedimentos húmedos	3.45
6		3.19
7		3.37
10		3.54

En general, se observa que las muestras húmedas presentan baja conductividad eléctrica comparadas con las muestras con agua libre, ya que en las primeras, los valores varían de 3.19 a 6.51 mS/cm, con un valor promedio de 4.5 mS/cm y una  $s=1.41$ , y las segundas de 10.27 a 36.23 mS/cm., con un valor promedio de 25.57 mS/cm y una  $s=10.77$ . En forma análoga al pH, los valores más altos que se presentan en los sedimentos con agua libre, se debe a que la solución contiene una gran cantidad de iones procedentes de sales disueltas y del ácido sulfúrico que libera una gran cantidad de protones e iones sulfato, los cuales aumentan la fuerza iónica y, en consecuencia, la conductividad eléctrica. En el Cuadro 8, se presentan los resultados obtenidos.

**Cuadro 8.** Valores de la conductividad eléctrica en los sedimentos húmedos y con agua libre

Muestra	Clasificación	Conductividad (mS/cm)
2	Sedimentos con agua libre	36.23
3		36.13
4		20.1
8		32.07
9		10.27
11		18.63
5	Sedimentos húmedos	3.19
6		6.51
7		4.2
10		4.1

#### b. *Análisis de fluorescencia de rayos X (FRX)*

Los resultados que se muestran en los Cuadros 9 y 10 indican que todas las muestras contienen concentraciones altas de silicio (Si) y hierro (Fe), así como de azufre (S), potasio (K) y calcio (Ca). Los siguientes elementos que también están presentes en todas las muestras presentan concentraciones más bajas, que en orden descendente son: titanio (Ti) fósforo (P), cobre (Cu) aluminio (Al), manganeso (Mn) y zinc (Zn).

El resto de los elementos Zr, Mo, Sr, Rb, As, Pb, Cr y V, se encuentran en concentraciones vestigiales (< 500 mg/kg). Las bajas concentraciones de As, que es muy abundante en los polvos y en el ácido débil, se debe a que el As (III) se oxida en los terreros a As(V) y se une al Fe, mediante un proceso de oxidación con óxidos de Mn (III) y Mn(IV) presentes en las rocas del material que forman los depósitos, y su sorción en óxidos de hierro y jarositas, los cuales se forman en el ambiente ácido que prevalece en el proceso de lixiviación (*Informe interno LABQA, 2012*). El cadmio (Cd) se encuentra en concentraciones menores a 6 mg/kg, que es el límite de detección (L.D.) de la técnica de FRX.

**Cuadro 9.** Concentraciones de los elementos mayores en sedimentos del represo de lixiviación analizados mediante FRX (mg/kg)

Muestras	Ca	K	S	Ba	Al	P	Si
	mg/kg						
Muestra 2	3543±78	23280±78	10340±70	110±10	1940±60	2980±20	29320±290
Muestra 3	3713±92	26223±144	8680±50	80±10	1990±280	3210±60	34330±370
Muestra 4	4380±50	24967±32	12880±40	90±20	1500±550	3460±140	31080±220
Muestra 8	4050±40	24740±160	15450±30	100±10	3270±150	3530±100	41430±240
Muestra 9	4380±53	20110±90	6210±70	130±20	1330±210	3180±50	29490±310
Muestra 11	4830±50	27733±12	12330±50	100±20	3180±180	3940±20	42340±320
Promedio	4149	24509	10982	102	2202	3383	34665
Desviación estándar	477	2625	3282	17	832	338	5882
Muestra 5	19690±55	34123±112	32030±140	110±20	3470±520	5130±100	57090±120
Muestra 6	3510±50	18130±70	16820±20	140±10	3300±110	2470±60	32503±210
Muestra 7	8580±150	19300±110	22160±100	140±20	4830±150	2940±70	46950±170
Muestra 10	15620±105	22420±170	<L.D.	100±20	<L.D.	<L.D.	<LD
Promedio	11850	23493	17753	123	2900	2635	34136
Desviación estándar	7209	7314	13408	21	2051	2105	24893
Promedio	7229	24100	13690	110	2480	3080	34450
Desviación estándar total	5768	4680	8840	20	1380	1300	15030
Mediana	4380	24010	12605	105	2585	3195	33415
Valor máximo	48270	34120	32030	140	4830	5130	57090
Valor mínimo	3510	18130	<L.D.	80	<L.D.	<L.D.	<L.D.

**Cuadro 10.** Concentraciones de elementos con mayor abundancia en sedimentos del represo de lixiviación analizados mediante FRX (mg/kg)

Muestras	Cu	Fe	Mn	Ti	Zn
	mg/kg				
Muestra 2	1478±5	70538±395	1049±23	3896±38	924±20
Muestra 3	1287±4	69195±84	792±43	4346±19	768±9
Muestra 4	1506±6	76298±375	1086±36	3793±17	1020±12
Muestra 8	1250±14	57113±172	814±2	3230±19	874±5
Muestra 9	1112±10	63433±102	297±16	3775±19	540±2
Muestra 11	1376±10	68537±295	729±20	3864±38	779±4
Promedio	1335	67519	795	3817	818
Desviación estándar	149	6558	284	356	165
Muestra 5	2695±25	47039±102	2200±42	4119±29	2177±23
Muestra 6	1481±30	57095±180	1206±10	3398±30	1032±2
Muestra 7	1721±15	37259±173	1517±9	3477±56	1460±7
Muestra 10	1871±10	47325±100	1556±14	4037±33	1376±10
Promedio	1942	47180	1620	3758	1511
Desviación estándar	527	8099	417	373	481
Promedio total	1578	59383	1125	3793	1095
Desviación estándar total	450	12490	533	340	470
Mediana	1480	60273	1067	3828	972
Valor máximo	2695	76298	2200	4346	2177
Valor mínimo	1112	37259	297	3230	540

**Cuadro 11.** Concentraciones de elementos vestigiales en sedimentos del represo de lixiviación analizados mediante FRX (mg/kg)

Muestras	Mo	Zr	Sr	Rb	Pb	As	Cr	V
	mg/kg							
Muestra 2	438±2	360±2	257±2	356±3	148±5	320±1	89±7	110±6
Muestra 3	418±1	360±2	263±2	385±4	140±2	272±3	98±2	127±9
Muestra 4	453±4	309±1	288±3	368±3	166±7	480±4	88±3	105±5
Muestra 8	424±3	174±2	235±3	267±3	112±1	182±2	84±5	97±13
Muestra 9	419±1	454±1	245±1	272±2	114±4	284±5	72±4	97±3
Muestra 11	438±1	308±3	272±3	313±2	133±2	236±2	80±1	102±13
Promedio	433	328	260	327	136	296	85	106
Desviación estándar	15	92	19	50	21	102	9	11
Muestra 5	302±1	522±4	315±2	247±1	244±5	197±1	130±7	92±7
Muestra 6	420±1	144±10	212±5	274±6	105±10	117±2	78±6	93±10
Muestra 7	270±3	463±2	232±1	209±2	104±1	153±2	114±7	77±8
Muestra 10	294±3	1851±3	310±0	212±2	132±3	228±5	78±1	79±11
Promedio	322	745	267	236	146	174	100	85
Desviación estándar	67	756	53	31	66	49	26	8
Promedio total	384	495	263	290	140	247	86	98
Desviación estándar total	73	490	34	63	42	102	18	15
Mediana	419	360	260	273	132	232	85	97
Valor máximo	453	1851	315	385	244	480	130	127
Valor mínimo	270	144	212	209	104	117	72	77

### c. Análisis estadístico de los datos de pH, C.E. y FRX

Se analizaron estadísticamente los resultados obtenidos de las concentraciones de los elementos en FRX mediante una prueba de normalización utilizando diagramas de proporciones acumuladas P-P, que consiste en linealizar una distribución normal, por lo cual entre más cercano sea a la unidad el coeficiente de correlación lineal, mejor será la distribución normal que presentan las muestras, esto a fin de determinar si las muestras en su conjunto o separándolas en sedimentos con agua libre y sedimentos húmedos, presentaban una distribución normal, además se tomaron en cuenta también los resultados obtenidos de pH y conductividad eléctrica (C.E.). En el caso de la C.E. se observó que el valor promedio de todas las muestras era de 17.14 con una desviación estándar de 13.54, mientras que para los sedimentos con agua libre era mucho mayor 25.57 con una desviación de 10.76 y para los sedimentos húmedos de solamente 4.50 con una desviación estándar de 1.41. El mismo comportamiento se observó para el pH, indicando que las muestras pertenecían a dos grupos diferentes.

A continuación se muestran a manera de ejemplo, 3 gráficas (Figuras 11, 12 y 13) que muestran las distribuciones de los datos de concentración del cobre (dado que las minas son de cobre y molibdeno), llamadas diagramas de proporciones acumuladas P-P. Se grafica xi esperado, que es una variable que se refiere a la concentración de Cu esperada en cada una de las muestras contra xi que representa la concentración real del elemento en cada una de las muestras. La Figura 11

presenta los resultados de todas las muestras (n=10), la Figura 12 los de los sedimentos húmedos (n=4) y la Figura 13 la de los sedimentos con agua libre (n=6). Los fundamentos se presentan en el apéndice estadístico.

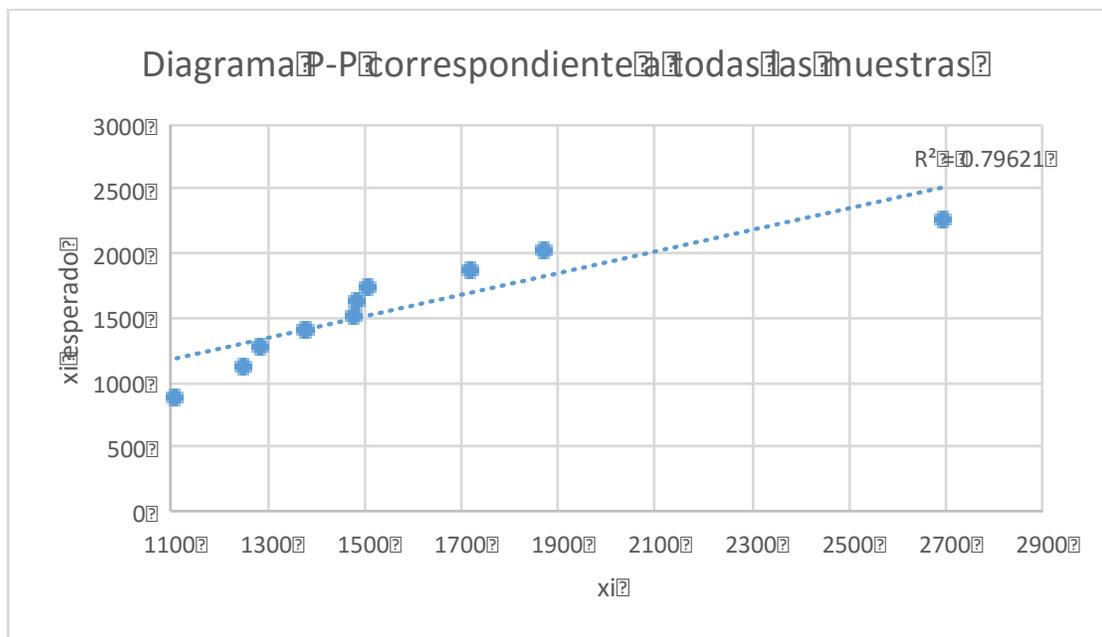


Figura 11. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el cobre, considerando todas las muestras.

En Figura 11 se observa que la recta presenta un coeficiente de correlación de 0.796, mientras que para las muestras en sedimentos húmedos de 0.876 (Figura 12) y para los sedimentos con agua de 0.966 (Figura 13). Estos resultados son concordantes con lo observado para los valores de pH y conductividad eléctrica. Este procedimiento se repitió para todo el resto de los elementos determinados y en todos los casos, se confirmó que las muestras pertenecían a dos grupos diferentes. Así mismo fueron determinados los intervalos de confianza utilizando para ello la *distribución t* con un nivel de confianza del 95%. Los intervalos de concentración para todos los elementos analizados se muestran en el Cuadro 12, tanto para los sedimentos con agua libre como para los sedimentos húmedos.

Estos resultados estadísticos fueron la base de la preparación de dos muestras compuestas de sedimentos: sedimentos con agua libre y sedimentos húmedos, y una tercera, que se preparó con los sólidos obtenidos de la evaporación de las muestras líquidas de los “sedimentos con agua libre” (ver sección 2.3.1 Preparación de las muestras, subsección b).

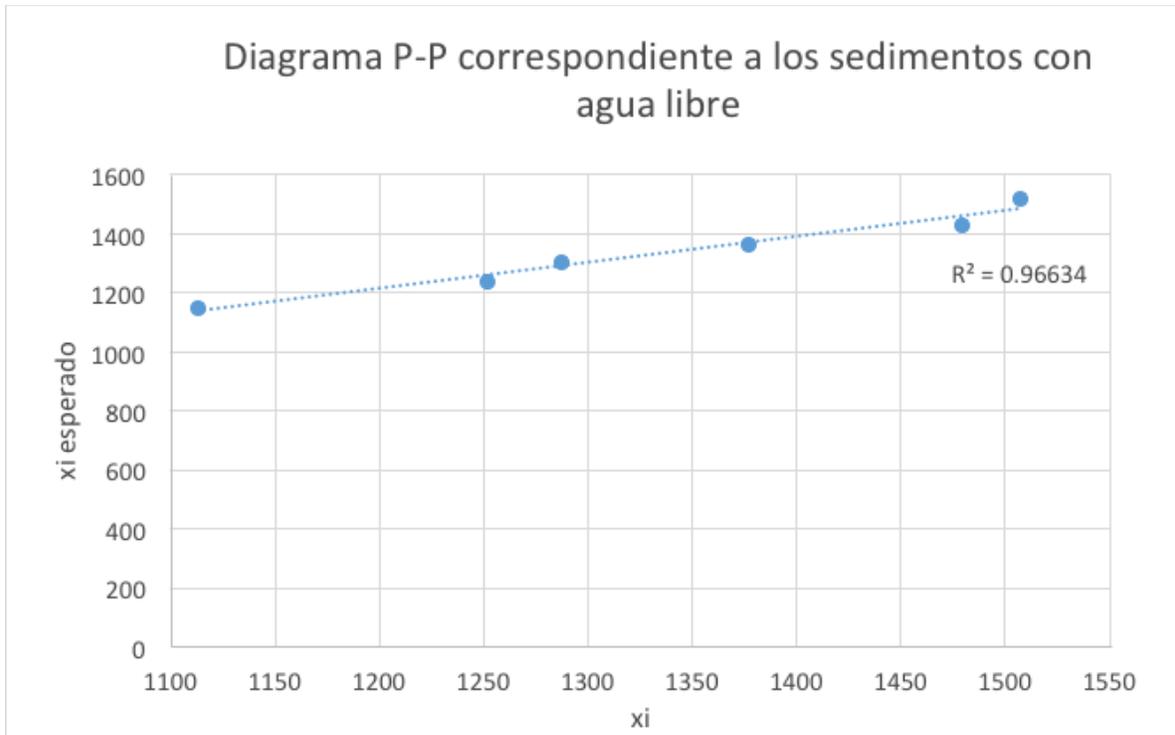


Figura 12. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el cobre, considerando sólo los sedimentos con agua libre

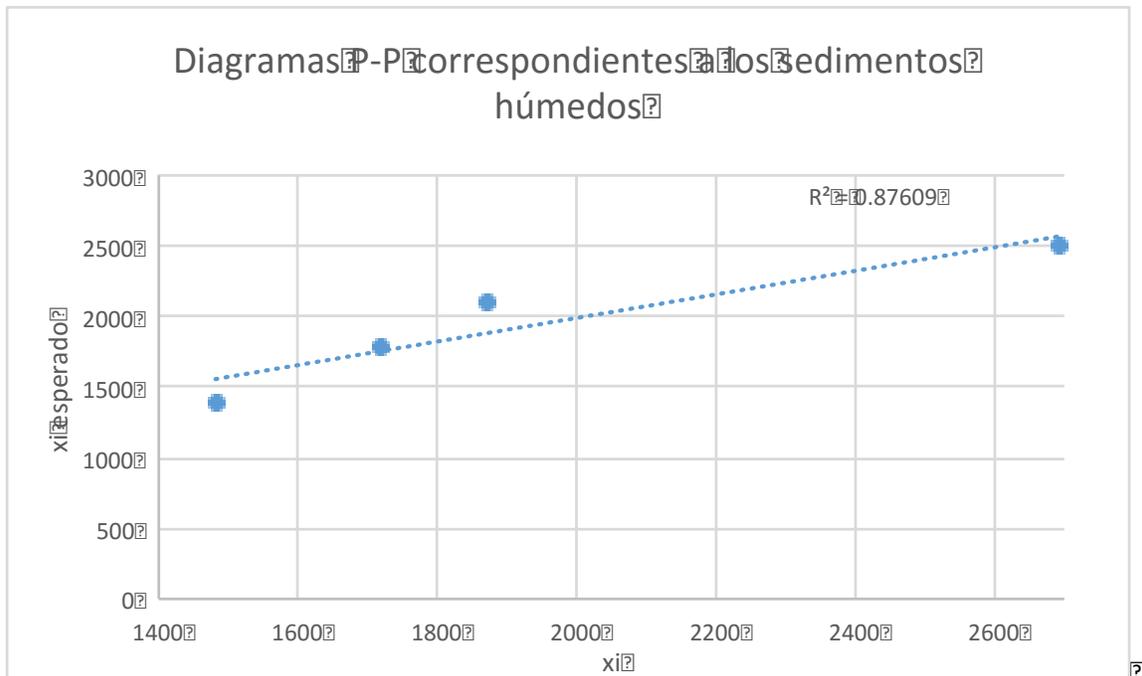


Figura 13. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el cobre, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro 12.** Intervalos de concentración en mg/kg de los elementos analizados tanto en los sedimentos con agua libre, como en los sedimentos húmedos con un nivel de confianza del 95%.

Elemento	Valor promedio	Sedimentos con agua Intervalos de confianza		Promedio	Sedimentos húmedos Intervalos de confianza	
		Superior	Inferior		Superior	Inferior
Mo	432	446	417	322	429	215
Sr	260	280	240	267	351	183
Rb	327	380	274	235	284	186
Pb	136	158	114	147	*	*
Zn	817	991	644	1511	*	*
Cu	1335	1491	1179	1942	*	*
Fe	67519	74400	60639	47180	60057	34303
Cr	85	94	76	100	*	*
V	106	118	95	85	99	72
Ti	3818	4191	3444	3758	4351	3165
Ca	4100	4700	3500	11853	*	*
K	24509	27300	21800	23493	*	*
Ba	103	120	80	122	160	90
P	3383	3740	3030	2660	*	*
Si	34666	40840	28490	34136	*	*

**Nota:** Las celdas señaladas con \*, indican que la dispersión de los elementos en estas muestras es muy grande, por lo cual no se puede hablar de un intervalo de confianza.

Como se indicó en la sección 2.4.2, los sólidos obtenidos de la evaporación de la fracción líquida presentaron un color verde, lo cual hizo presuponer que contenía cobre, los resultados obtenidos a partir del análisis de FRX se presentan en el Cuadro 13 (sección a y b), e indican que en la fracción soluble filtrada con papel Whatman número 42 (solución y coloides muy finos), contiene cantidades similares de Cu, Zn, Fe, Mn, lo cual indica que esta sustancia puede presentar propiedades antimicrobianas. No obstante, los otros elementos presentes en concentraciones relativamente altas son Si, S y Ca. La alta concentración de S y Si se debe a que la solución contiene ácido sulfúrico y ácido silícico, formado por el intemperismo ácido de silicatos y aluminosilicatos de las rocas. Lo anterior, indica que los compuestos probables del sólido color verde, son sulfatos y silicatos de los metales antes mencionados, y de calcio y aluminio (también presente en concentraciones altas pero que se determinó por ICP-OES ya que es ligero y no es fácil detectarlo por FRX); lo cual de comprobarse con los datos obtenidos con otras técnicas como DRX, ICP y MEB-EDS, sería un impedimento para utilizarlo en para cerámicas antimicrobianas, ya que la presencia de sulfatos y calcio genera problemas en la fabricación de este tipo de productos (*Johnson et al., 1948*), aunque considerando su alto contenido de Al, Si y metales de interés, puede realizarse pruebas de uso de bario para eliminarlos y prevenir la formación de espuma de sulfato durante el secado (*Henry, 1952*), o alternativamente utilizarlo para materiales de construcción incluyendo el yeso.

La baja concentración de As, corrobora los resultados de estudios anteriores, en que se muestra que se retiene en los oxi-hidróxidos presentes en los terreros (*Informes internos, LABQA, 2006*).

**Cuadro 13a.** Concentración de los elementos más abundantes en los sólidos obtenidos a partir la evaporación de la fracción líquida de los sedimentos de un represo de lixiviación de cobre, analizados por la técnica de FRX

Sólidos obtenidos a partir de la fracción líquida de	Zn	Cu	Fe	Mn
	mg/kg			
Muestra 2	5728±240	5223±260	5314±300	6610±340
Muestra 3	5370±20	4126±3	3260±40	5088±50
Muestra 4	4592±150	4154±140	2789±80	5153±180
Muestra 8	5133±350	4834±210	5041±150	6353±450
Muestra 9	4857±20	3790±20	1376±5	4354±50
Muestra 11	9552±25	8631±15	3741±30	11028±60
Promedio	5872	5126	3586	6431
Desviación estándar	1845	1795	1466	2405
Mediana	5250	4494	3500	5753
Valor Máximo	9552	8631	5314	11028
Valor Mínimo	4592	3790	1376	4354

**Cuadro 13b.** Concentración de elementos vestigiales menos abundantes en los sólidos obtenidos a partir de la evaporación de la fracción líquida de los sedimentos de un represo de lixiviación de cobre, analizados por la técnica de FRX.

Sólidos obtenidos a partir de la fracción líquida de	Mo	Zr	Sr	As	Ni	Co	Cr	V	Sc	Cd
	mg/kg									
Muestra 2	9±1	<L.D.	2±0	36±1	80±5	97±10	129±5	11±3	10±0	63±10
Muestra 3	6±0	<L.D.	<L.D.	10±1	66±5	88±5	109±5	<L.D.	15±2	46±1
Muestra 4	8±1	<L.D.	2±0	24±1	72±10	81±10	117±10	16±5	11±5	67±10
Muestra 8	7±1	<L.D.	<L.D.	20±1	61±10	74±5	117±2	<L.D.	<L.D.	50±5
Muestra 9	6±0	<L.D.	6±1	<L.D.	54±5	68±10	111±2	<L.D.	62±1	23±5
Muestra 11	11±1	4±1	6±2	22±1	155±12	150±15	146±5	14±2	19±3	84±8
Promedio	8	4	3	19	81	93	121	7	20	56
Desviación estándar	2	2	3	12	37	30	14	7	20	21
Mediana	7	4	2	21	69	84	117	5	13	56
Valor Máximo	11	4	6	36	155	150	146	16	62	84
Valor Mínimo	6	<L.D.	<L.D.	<L.D.	54	68	109	<L.D.	<L.D.	23

**Cuadro 14.** Concentración de elementos mayores en los sólidos obtenidos a partir de la evaporación de la fracción líquida de los sedimentos de un represo de lixiviación de cobre, analizados por la técnica de FRX.

Sólidos obtenidos a partir de la fracción líquida de	S	Ca	Si	P	Cl	K	Nb	Bi
	mg/kg							
Muestra 2	10444±490	4643±370	4323±500	2337±300	187±20	196±30	30±0	30±0
Muestra 3	9463±10	4733±80	3293±70	1800±70	100±0	163±10	20±0	20±0
Muestra 4	11742±380	4742±380	4702±340	2700±220	247±40	193±20	23±10	20±0
Muestra 8	10670±20	5610±40	3163±110	1777±60	120±0	187±10	20±0	20±0
Muestra 9	10887±10	18997±60	3293±60	2070±20	120±10	143±20	20±0	<L.D.
Muestra 11	<L.D.	5223±50	Sin información	Sin información	Sin información	390±10	40±5	30±0
Promedio	10640	7324	3755	2137	155	212	26	20
Desviación estándar	820	5730	707	390	60	90	8	10
Mediana	10670	4982	3293	2070	120	190	22	20
Valor Máximo	11742	18997	4702	2700	247	390	40	30
Valor Mínimo	<L.D.	4643	3163	1777	100	143	20	<L.D.

#### d. *Análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB-DES)*

Para corroborar la pertinencia de la formación de las 3 muestras compuestas, considerando la composición de las partículas ricas en metales de las 16 muestras individuales utilizadas, se llevó a cabo el análisis por MEB-DES utilizando un equipo Hitachi Tabletop Microscope TM-1000.

Se tomaron entre 16 y 17 imágenes de cada muestra individual con los siguientes aumentos: 5 imágenes ×100, 5 imágenes ×1000, 5 imágenes ×3000 y 1 imagen ×6000 y/o ×7000. Las imágenes correspondientes a "×1000" y "×3000" fueron enfocadas, en general al análisis de las partículas brillantes, dado que son las que normalmente contienen metales.

Las imágenes a "×6000" y "×7000" se tomaron para observar con mayor claridad la morfología y el tamaño de las partículas de las muestras. A continuación se muestra una imagen representativa de cada una de las muestras con aumento de "×1000" presentando su respectivo espectro y los resultados semicuantitativos de las concentraciones de los elementos en puntos seleccionados (Figuras 14-23).

La interpretación de los resultados se limitan a interpretar la composición de partículas aisladas y se pueden comparar con los obtenidos en FRX, que corresponden a análisis de la muestra lo más homogénea posible, y por lo tanto los datos son representativos de toda la muestra.

- **Muestra 2**

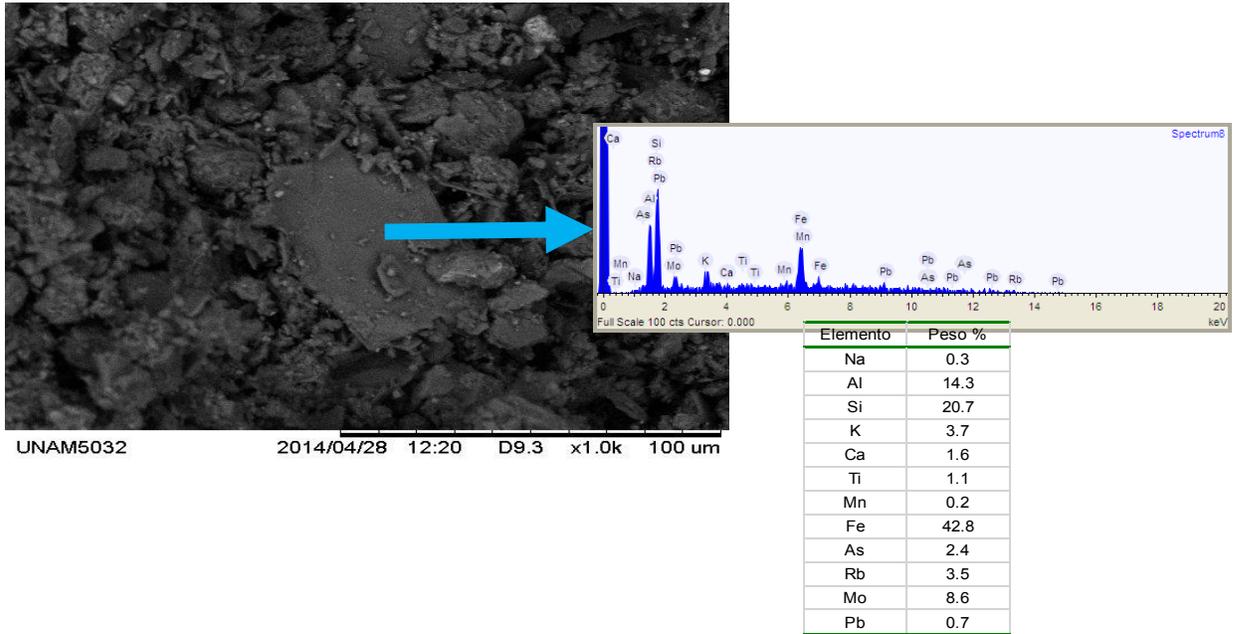


Figura 14. Imagen de la muestra 2 con aumento x1000, espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en % (M/M)

- **Muestra 3**

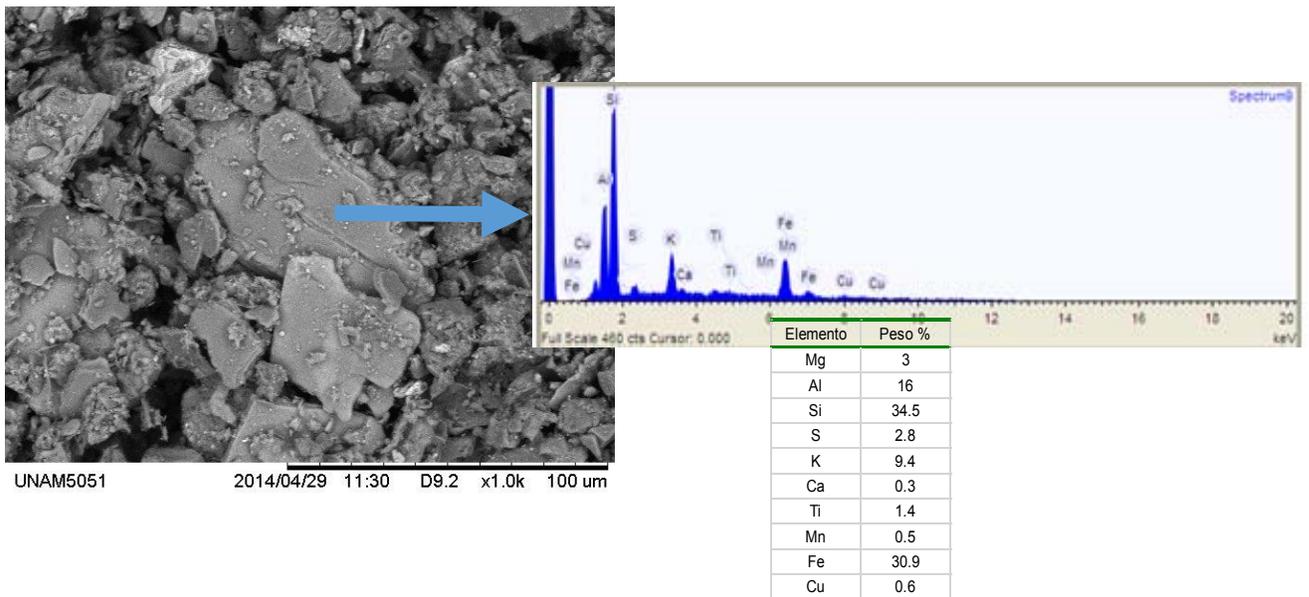


Figura 15. Imagen de la muestra 3 con aumento x1000, espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en % (M/M)

- **Muestra 4**

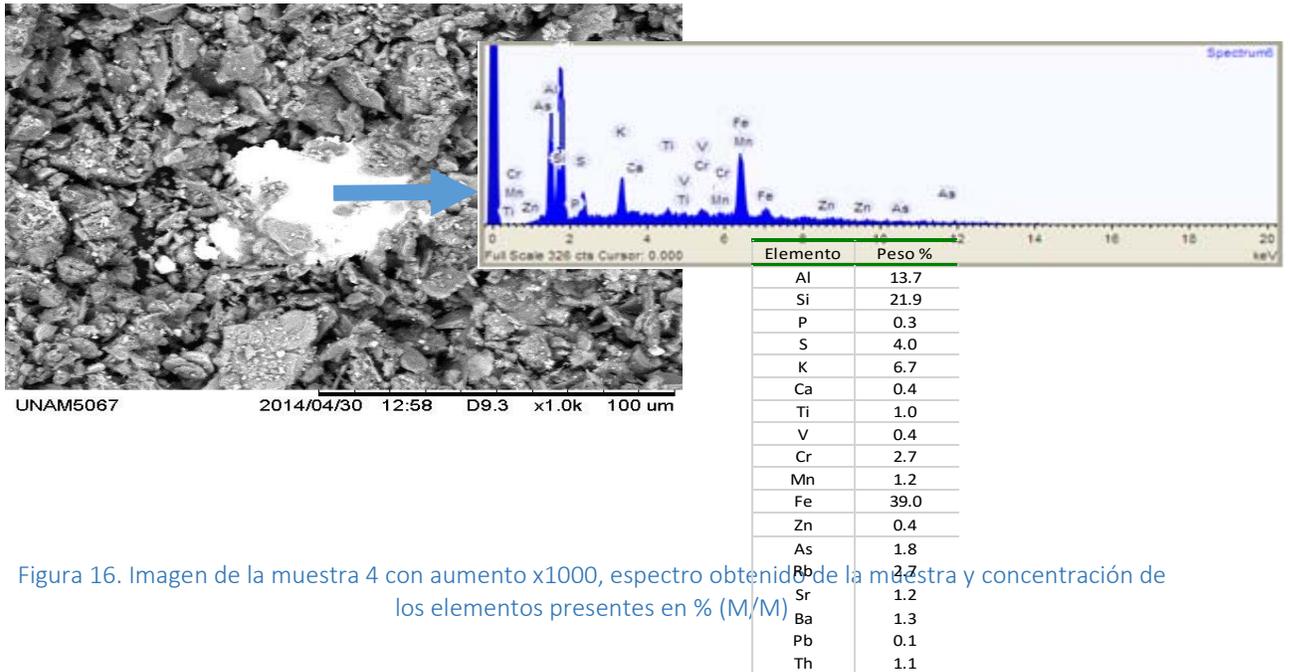


Figura 16. Imagen de la muestra 4 con aumento x1000, espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en % (M/M)

- **Muestra 5**

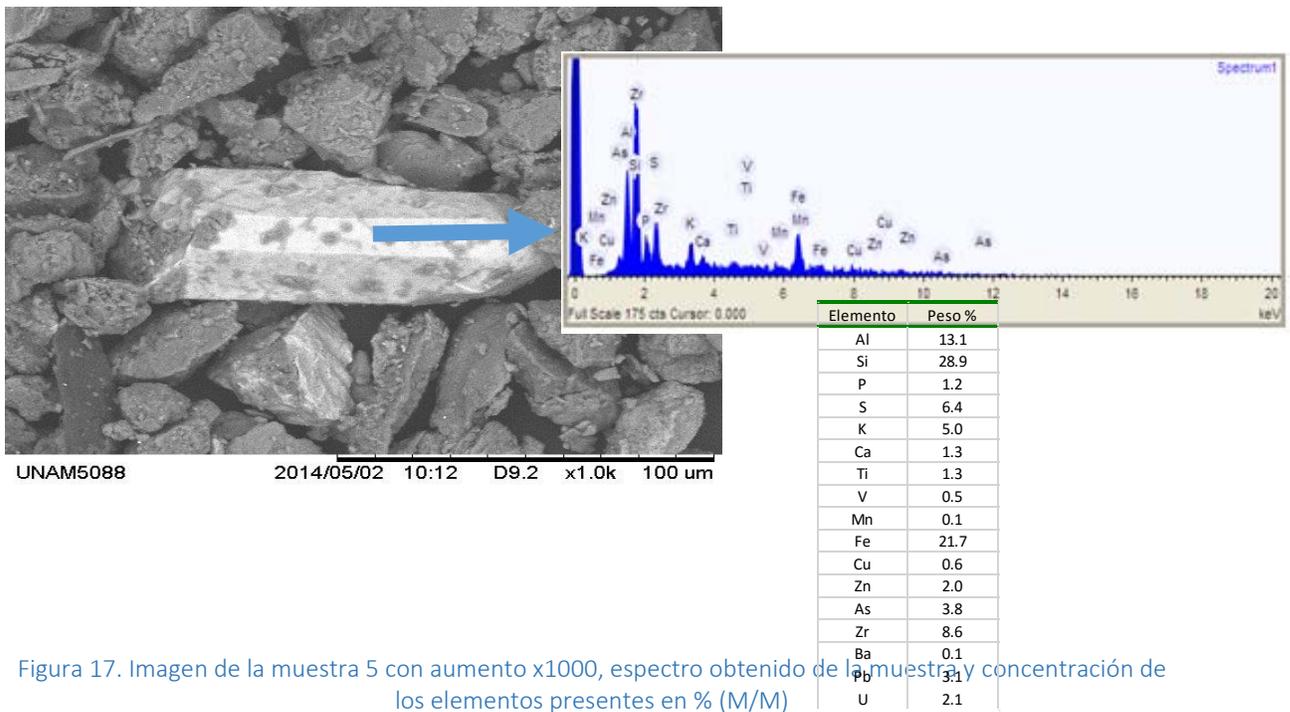


Figura 17. Imagen de la muestra 5 con aumento x1000, espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en % (M/M)

- **Muestra 6**

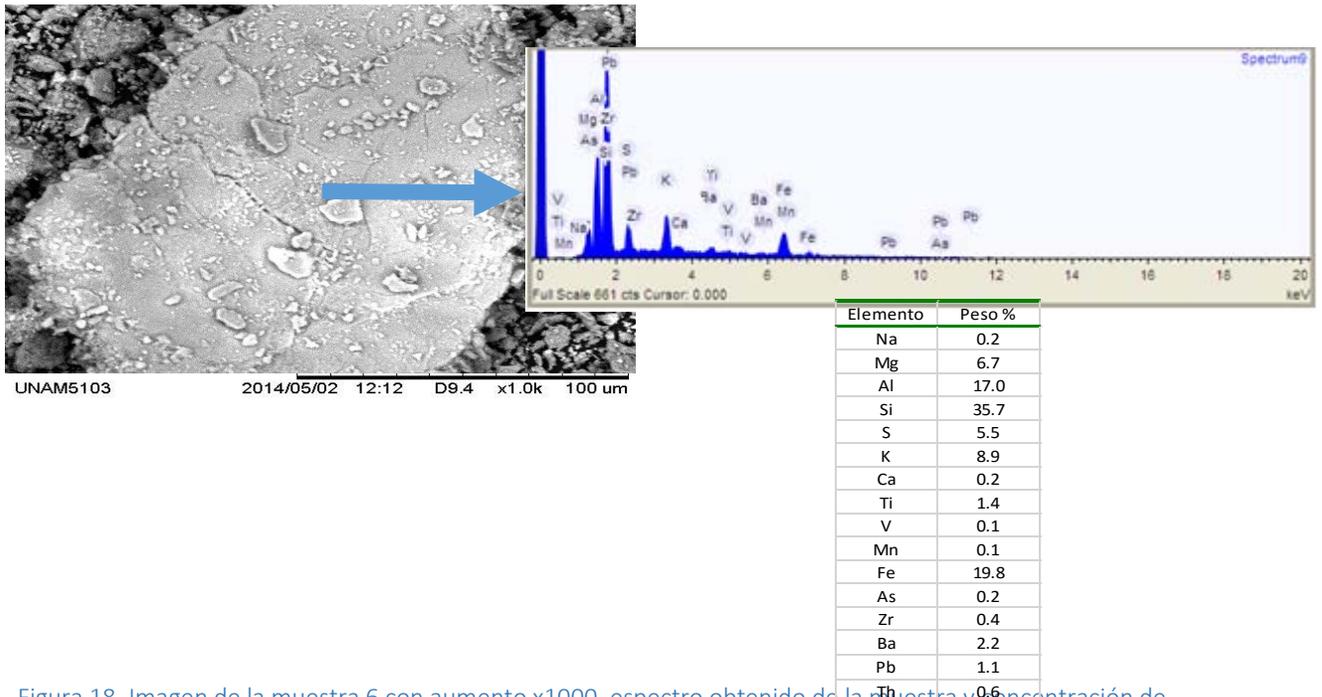


Figura 18. Imagen de la muestra 6 con aumento x1000, espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en % (M/M)

- **Muestra 7**

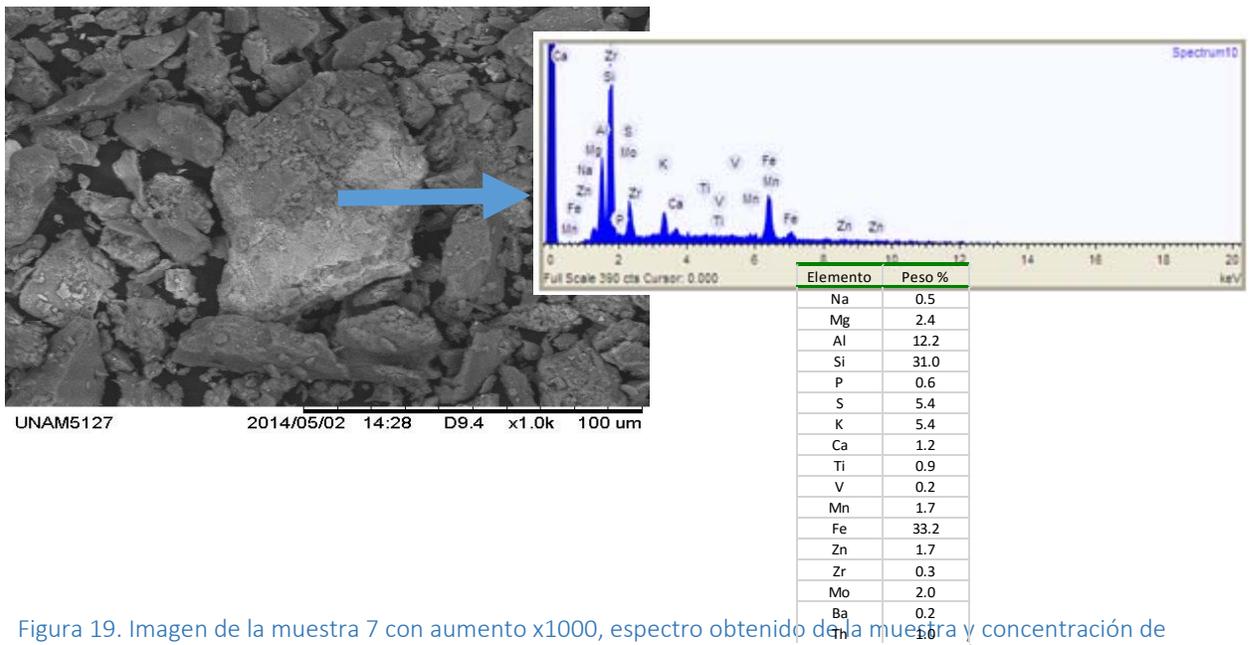


Figura 19. Imagen de la muestra 7 con aumento x1000, espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en % (M/M)

- **Muestra 8**

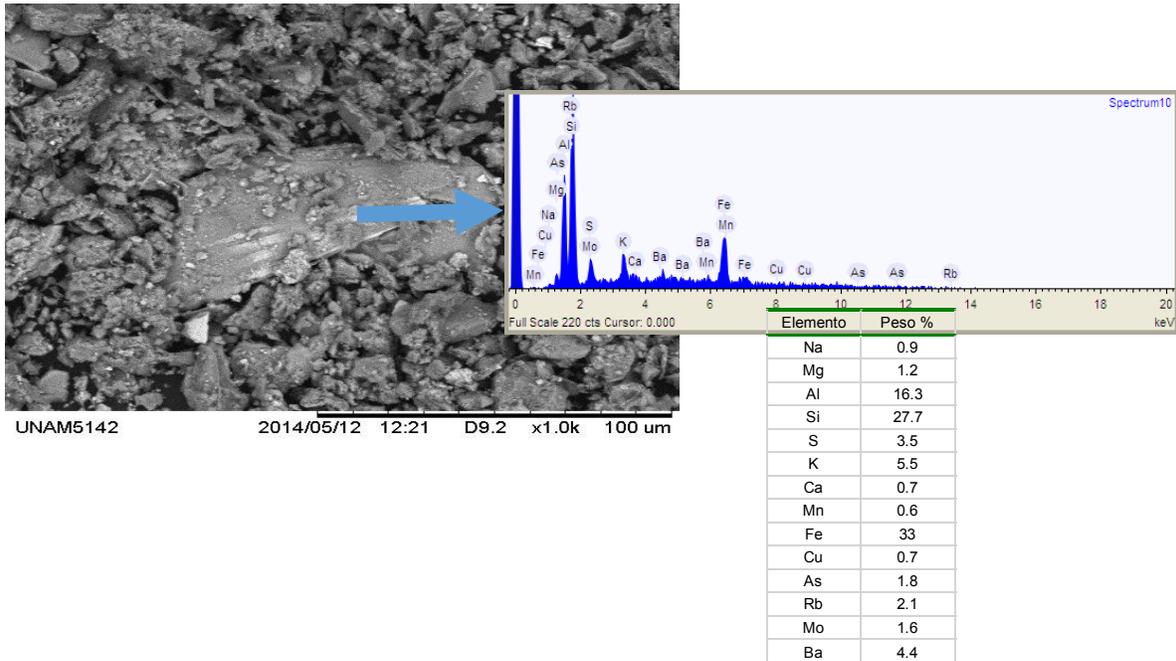


Figura 20. Imagen de la muestra 8 con aumento x1000, espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en % (M/M)

- **Muestra 9**

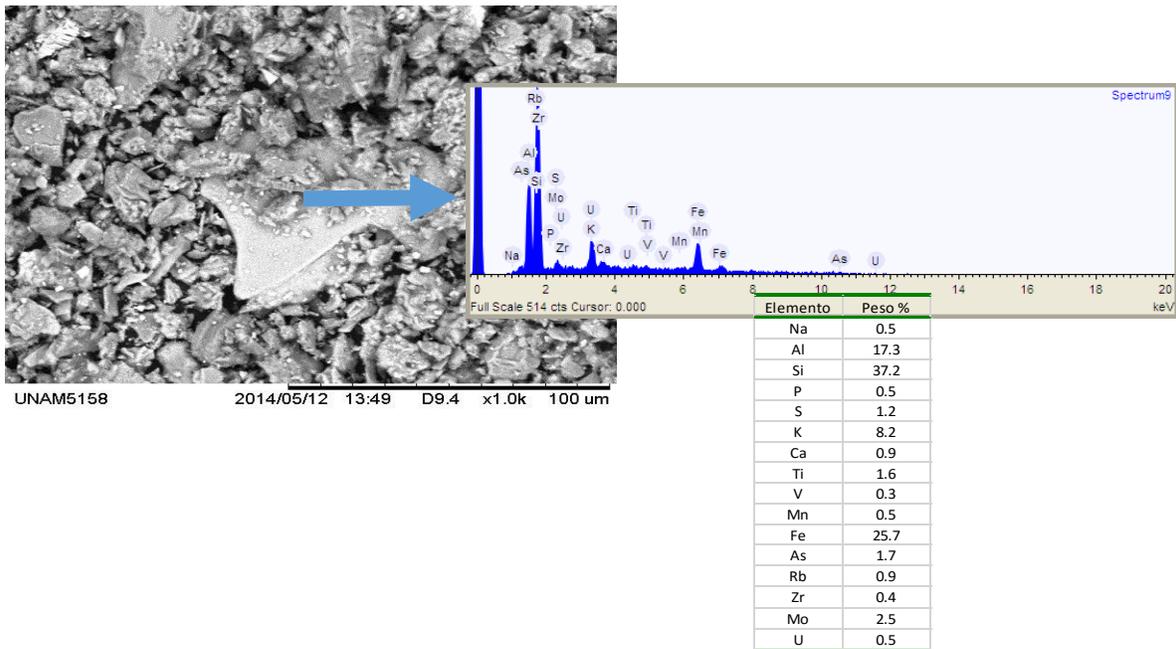


Figura 21. Imagen de la muestra 9 con aumento x3000, espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en % (M/M)

- **Muestra 10**

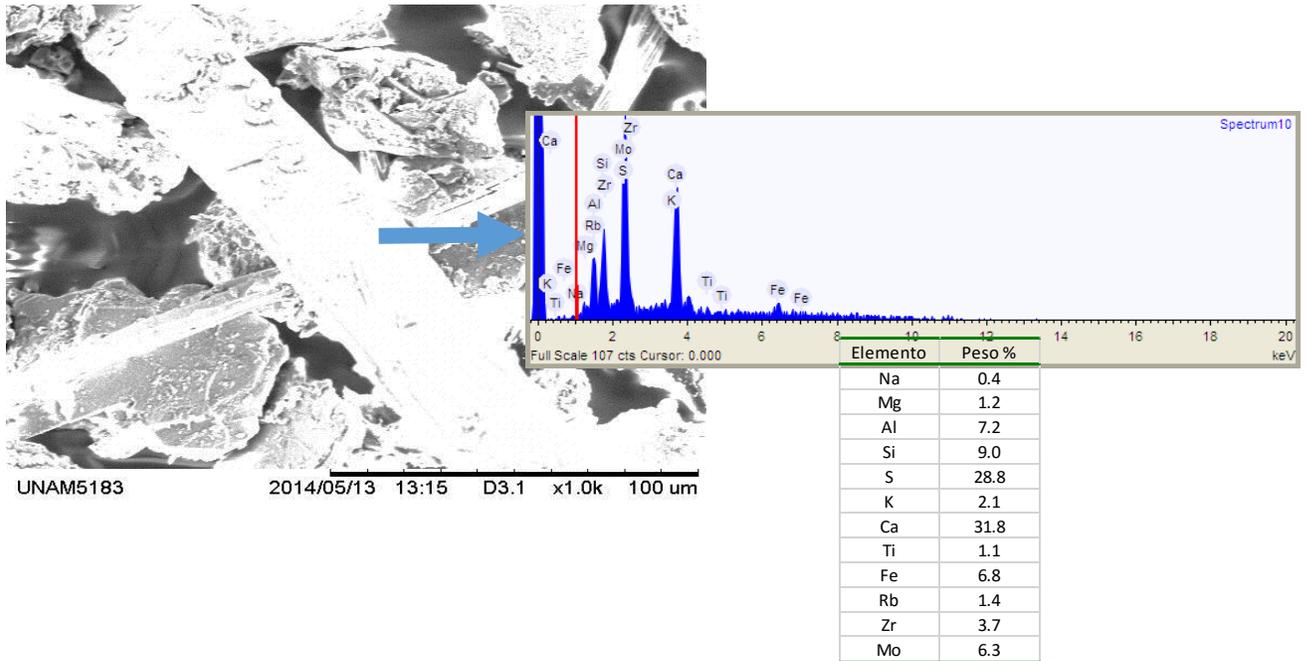


Figura 22. Imagen de la muestra 10 con aumento x1000, espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en % (M/M)

- **Muestra 11**

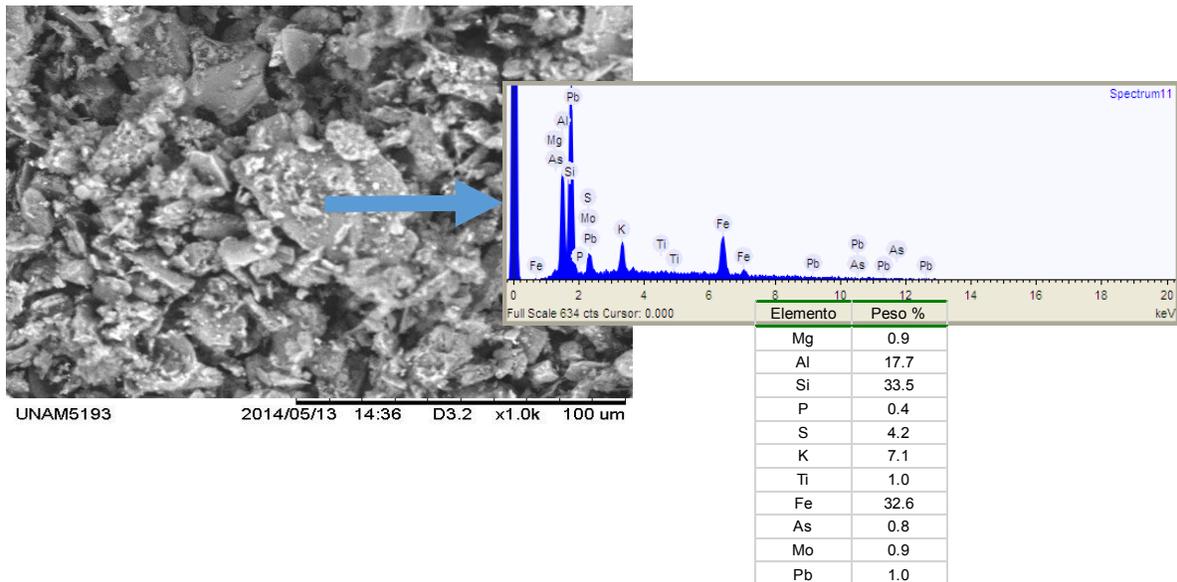


Figura 23. Imagen de la muestra 11 con aumento x1000, espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en % (M/M)

En el Cuadro 15 se resumen los resultados obtenidos de las concentraciones en %<sub>(masa/masa)</sub> de los elementos presentes en las muestras de sedimentos analizados por MEB-EDS. Se tomaron en cuenta sólo aquellos elementos presentes en mayor concentración.

**Cuadro 15.** Concentraciones de Al, Si, S, K, Ca y Fe obtenidas por MEB-EDS en % (masa/masa)

Muestra	Al	Si	S	K	Ca	Fe
2	13.9	24.1	2.3	6.4	0.8	36.3
3	15.7	31.7	2.6	7.1	0.8	31.1
4	14.9	29.1	5.5	7.5	0.8	32.7
8	14.5	26.5	3.8	5.2	0.4	37.2
9	16.5	31.5	2.1	6.2	0.6	32.2
11	14.3	26.5	2.6	6.3	0.3	41.3
5	14.4	33.0	6.9	6.5	2.9	24.2
6	16.1	30.2	6.2	6.8	0.7	28.1
7	14.3	30.6	8.1	5.9	1.4	24.6
10	13.3	30.8	11.5	5.2	5.4	14.7

Nota: Las celdas marcadas en azul representan a los sedimentos con agua libre, mientras que las celdas marcadas en naranja representan a los sedimentos húmedos

En el Cuadro 15, se puede observar que las muestras contienen concentraciones similares relativamente altas de Si y Al. En lo que respecta al aluminio (Al), se observa que aquellas muestras con mayores concentraciones corresponden a las de textura, de arcillosa a fuertemente arcillosa. Estas muestras proceden del fondo del repeso, por lo cual se corrobora que este elemento se concentra en los sedimentos finos (arcillas) encontrados en el fondo del repeso. Por otro lado, se observa que los sedimentos húmedos presentan concentraciones de Fe y S similares entre sí y relativamente bajas respecto a los elementos más abundantes, posiblemente porque el bajo pH favorece su presencia en la solución, siendo un resultado análogo al obtenido por FRX que analiza la muestra total y no únicamente partículas. No se observa una tendencia de la concentración de K y Ca, similarmente a lo observado en el caso de los análisis por FRX.

En la Figura 24, se muestran las morfologías de todos los sedimentos, las imágenes fueron tomadas usando un aumento de "x7000". Se muestra en cada imagen una regla con una escala de 10 µm. Se observa que las partículas de los sedimentos presentan una geometría irregular, con tamaño variable, el cual puede ser determinado comparando la partícula mostrada, con la escala que se encuentra en la parte de debajo de las imágenes.

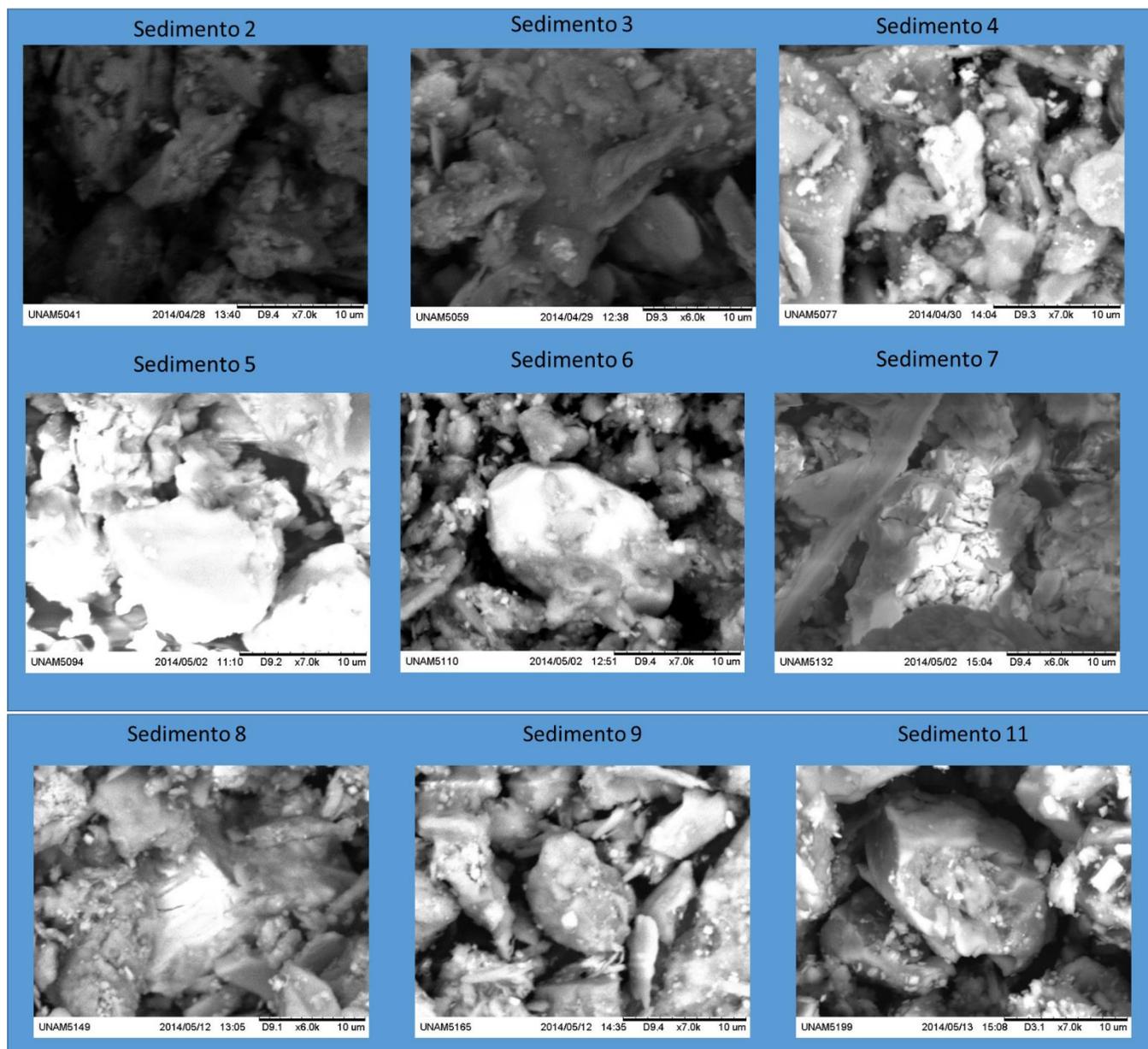


Figura 24. Morfologías de los sedimentos

Los análisis de MEB-DES a "x100" realizados directamente en la fracción sólida obtenida de la evaporación de la solución ácida, indican la presencia de partículas de diferente tamaño y formas irregulares.

A continuación se muestran las imágenes de las sales de la fracción líquida, así como el respectivo espectro y las concentraciones de los elementos que contienen (Figuras 25 a 30).

- **Sólido obtenido a partir de la evaporación de la fracción líquida de la muestra 2**

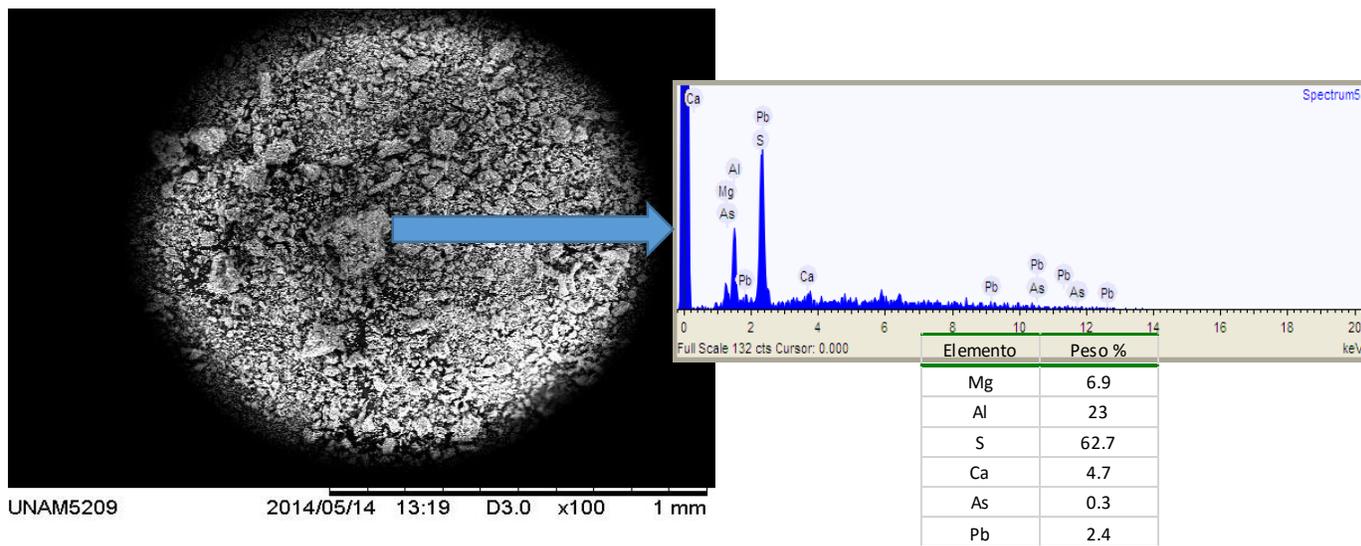


Figura 25. Imagen del sólido obtenido al evaporar la fracción líquida de la muestra 2 con aumento x100, con el espectro y concentración de los elementos presentes en % (M/M)

- **Sólido obtenido a partir de la evaporación de la fracción líquida de la muestra 3**

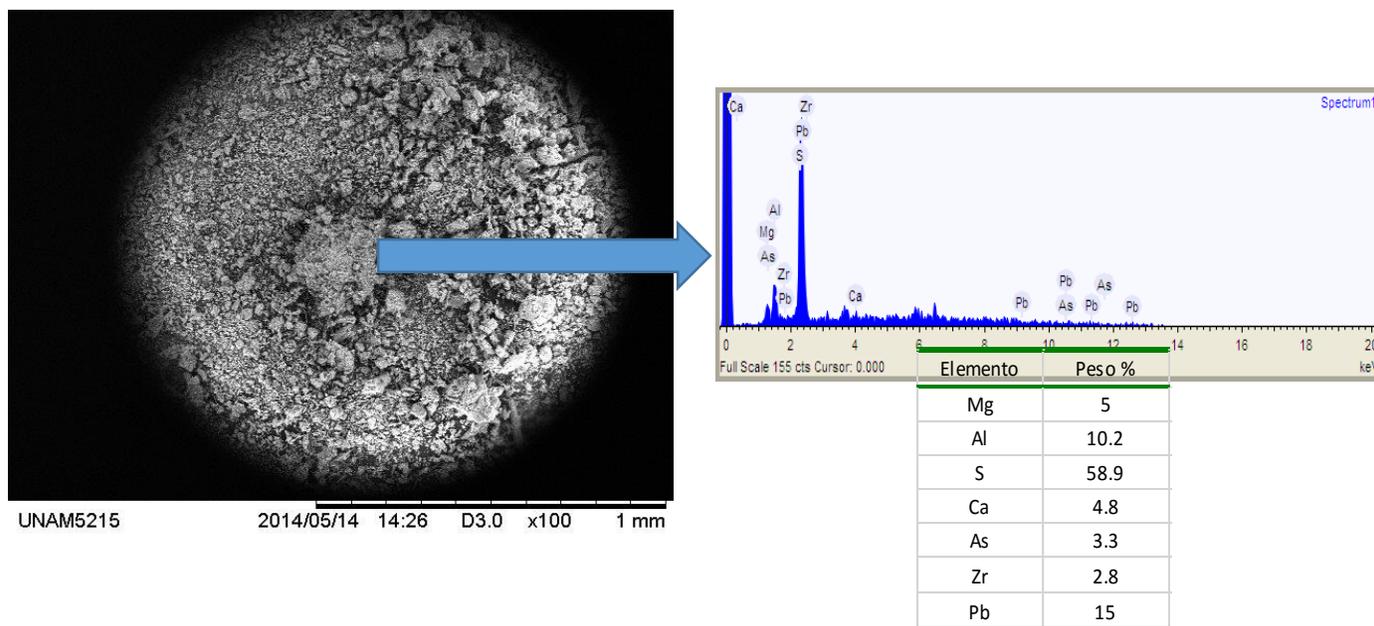


Figura 26. Imagen del sólido obtenido al evaporar la fracción líquida de la muestra 3 con aumento x100, con el espectro y concentración de los elementos presentes en % (M/M)

- **Sólido obtenido a partir de la evaporación de la fracción líquida de la muestra 4**

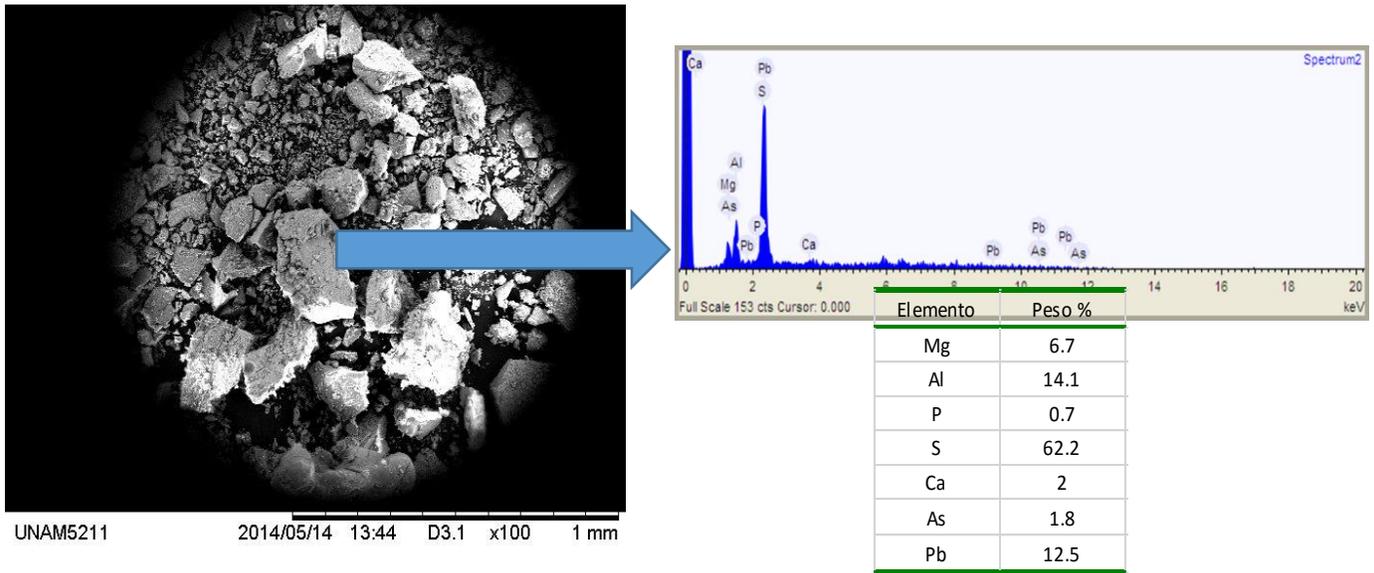


Figura 27. Imagen del sólido obtenido al evaporar la fracción líquida de la muestra 4 con aumento x100, con el espectro y concentración de los elementos presentes en % (M/M)

- **Sólido obtenido a partir de la evaporación de la fracción líquida de la muestra 8**

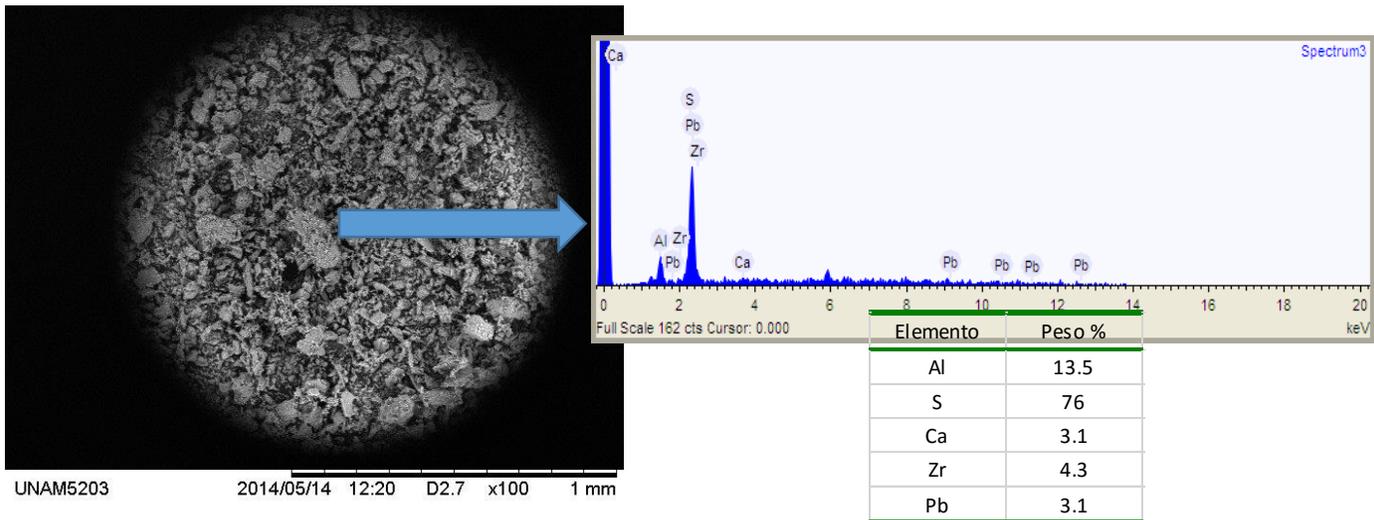


Figura 28. Imagen del sólido obtenido al evaporar la fracción líquida de la muestra 8 con aumento x100, con el espectro obtenido y la concentración de los elementos presentes en % (M/M)

- Sólido obtenido a partir de la evaporación de la fracción líquida de la muestra 9

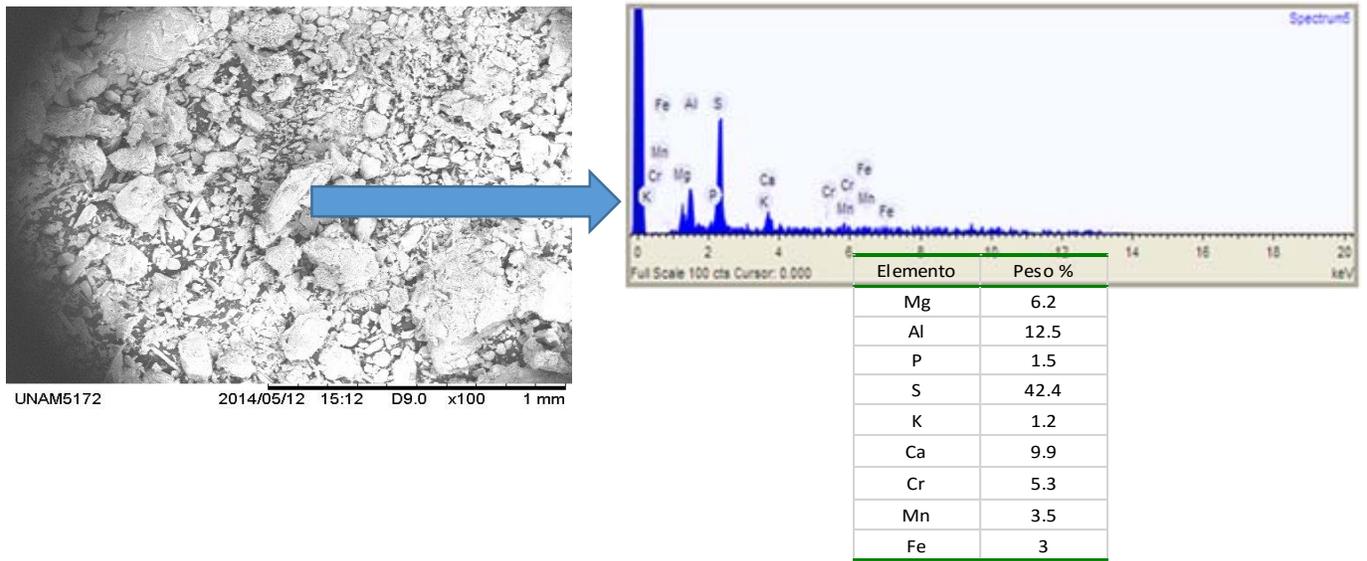


Figura 29. Imagen del sólido obtenido al evaporar la fracción líquida de la muestra 9 con aumento x100, con el espectro y concentración de los elementos presentes en % (M/M)

- Sólido obtenido a partir de la evaporación de la fracción líquida de la muestra 11

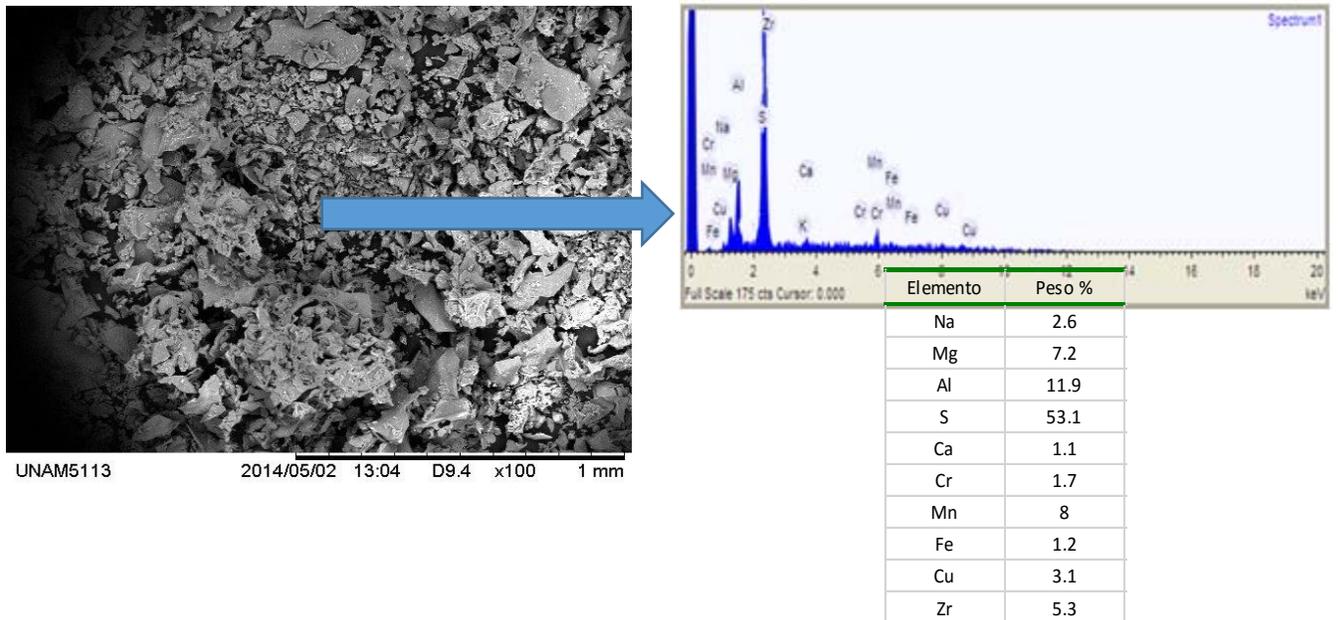


Figura 30. Imagen del sólido obtenido al evaporar la fracción líquida de la muestra 11 con aumento x100, con el espectro y concentración de los elementos presentes en % (M/M)

En el Cuadro 16, se resumen los resultados de las concentraciones de los principales elementos presentes en la fracción sólida obtenida de la evaporación de las soluciones ácidas, en % (M/M). Aunque se observó un pico que podría corresponder a Pb, dado que la señal principal es análoga a la del S que es muy abundante, las otras señales de este metal son muy débiles y es un elemento presenta baja solubilidad en soluciones ácidas ricas en sulfatos, no se consideró posible su presencia. Esta conclusión se validó con el análisis de ICP-OES ya que no se detectó Pb en las mismas muestras.

**Cuadro 16.** Concentraciones de Mg, Al, S, Ca y Zr en %(masa/masa) de los sólidos obtenidos a partir de la evaporación de la fracción líquida mediante la técnica de MEB-EDS.

Sólido obtenido a partir de la fracción líquida de la muestra	Mg	Al	S	Ca	Zr
2	5.1	12.9	63.6	3.4	2.8
3	6.6	10.4	61.3	5.6	4.5
4	6.8	12.8	63.2	2.7	5.5
10	4.5	11.2	61.3	3.8	6.0
11	6.3	10.6	42.2	9.6	3.3
13	7.2	14.2	50.5	0.8	3.8

Los resultados son diferentes a los determinados utilizando la técnica de FRX, ya que por MEB-EDS no se identificaron en las partículas analizadas la presencia de Si, Fe, Cu, Zn y Mn, más que en algunos puntos. Estas diferencias pueden explicarse ya que son técnicas con objetivos diferentes. El MEB-EDS permite estudiar a partículas desde el punto de vista físico y químico, y sus resultados analíticos son semicuantitativos, aunque permitió identificar con FRX elementos ligeros como el Al y Mg concentrados en las partículas analizadas. La FRX tradicional estudia la matriz completa, por lo que los elementos ligeros como el Al y Mg no se detectaron ya que sus concentraciones fueron bajas, pero, bajo las condiciones utilizadas de este trabajo, los resultados de los elementos más abundantes fueron cuantitativos.

#### *e. Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)*

Se analizaron las dos muestras compuestas de sedimentos tamizados con la muestra 10 sin tratar, con el objeto de comparar la composición de las fracciones finas (< 38  $\mu\text{m}$ ) con la del material original. Dado que la muestra compuesta 3 era altamente amorfa, no se analizó por esta técnica que requiere de la presencia de cristales.

En las figuras 31 a 33 se presentan los difractogramas del sedimento 10 y las muestras compuestas 1 y 2. En el Cuadro 17 se presentan los resultados obtenidos, indicando las especies identificadas de mayor a menor concentración.

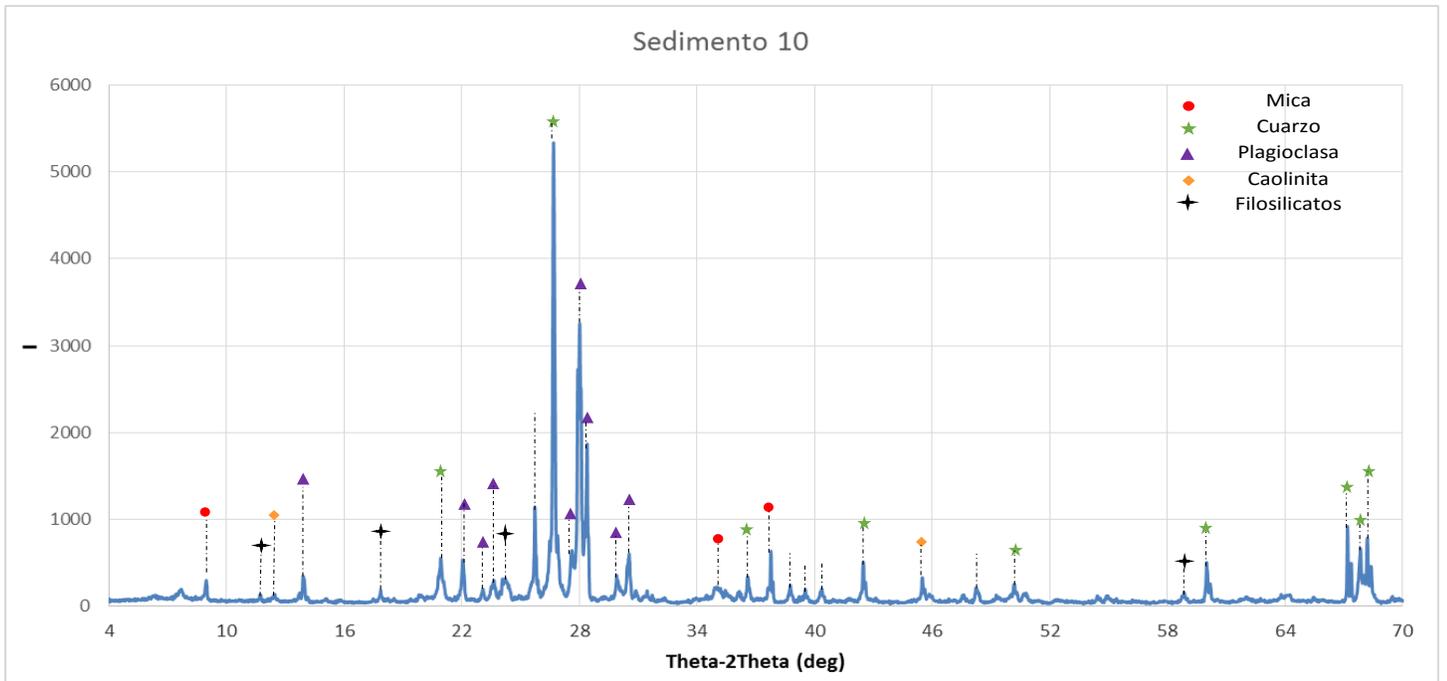


Figura 31. Difractograma del sedimento 10

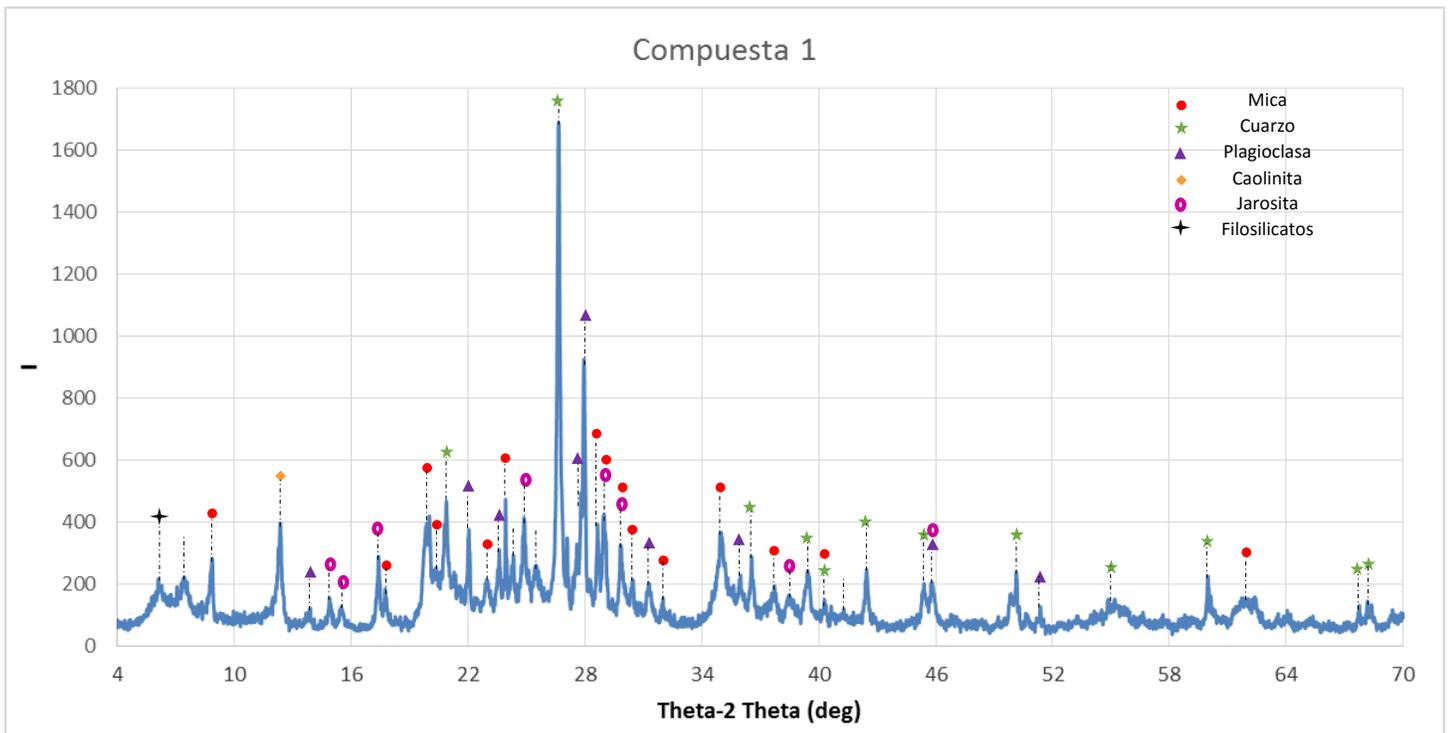


Figura 32. Difractograma de la muestra compuesta 1

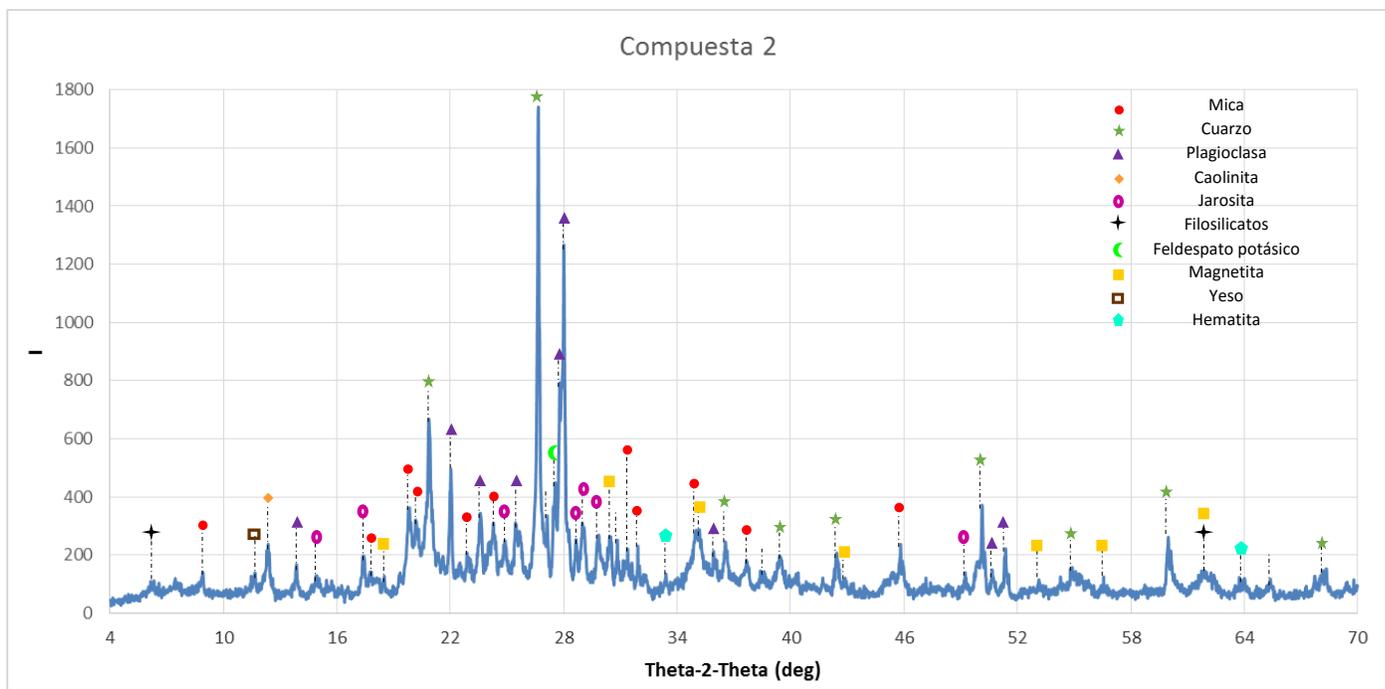


Figura 33. Difractograma de la muestra compuesta 2

**Cuadro 17.** Informe de las fases identificadas en las muestras analizadas por DRX, fichas PDF (Powder Diffraction File) de las fases, observaciones y cristalinidad relativa de las muestras

Nombre	Fase Identificada	Ficha PDF (Powder Diffraction File)	Observaciones	Cristalinidad relativa
Sedimento 10	Cuarzo: $\text{SiO}_2$	46-1045	En general la muestra es una combinación de minerales, encontrando más fases correspondientes al cuarzo y aluminosilicatos, es la muestra que presenta mayor cristalinidad de las tres analizadas.	47
	Plagioclasa: $(\text{Na}, \text{Ca}) (\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$	9-0456		
	Filosilicatos: $(\text{K}, \text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})$ Mica: $(\text{K}, \text{H}_3\text{O}) \text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ Caolinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	25-0649, 26-0911		
Compuesta 1	Mica: $(\text{K}, \text{H}_3\text{O}) \text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	26-0911	La muestra es una combinación de minerales, entre los que se identificó la jarosita, mineral secundario del hierro que se forma en medio ácido con abundancia de sulfatos, condiciones que prevalecen en el represo en estudio.	29
	Cuarzo: $\text{SiO}_2$	46-1045		
	Plagioclasa: $(\text{Na}, \text{Ca}) (\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$ ,	9-0456		
	Jarosita: $\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$			
	Filosilicatos: $(\text{K}, \text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})$ , $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	25-0649, 29-1487, 9-0466		
Caolinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$				

**Cuadro 17.** Informe de las fases identificadas en las muestras analizadas por DRX, fichas PDF (Powder Diffraction File) de las fases, observaciones y cristalinidad relativa de las muestras (continuación)

Nombre	Fase Identificada	Ficha PDF (Powder Diffraction File)	Observaciones	Cristalinidad relativa
Compuesta 2	Cuarzo: $\text{SiO}_2$	46-1045	Al igual que la compuesta 1, se trata de una mezcla de minerales, sin embargo se observa con mayor claridad en esta muestra la presencia de señales correspondientes a minerales secundarios. Principalmente se identificaron magnetita, jarosita, yeso y hematita.	28
	Plagioclasa: $(\text{Na}, \text{Ca}) (\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$	9-0456		
	Mica: $(\text{K}, \text{H}_3\text{O}) \text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	26-0911		
	Jarosita: $\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$			
	Magnetita: $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$	19-629		
	Filosilicatos: $(\text{K}, \text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})$ , $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	25-0649, 9-0466		
	Yeso: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33-0311		
	Hematita: $\text{Fe}_2\text{O}_3$	33-664		
	Feldespato potásico: $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	10-0357		
Caolinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$				

Nota: La letra cursiva se utiliza para indicar señales en el difractograma que corresponden a compuestos cuya presencia es probable.

El sedimento 10 presenta mayor cristalinidad relativa que las muestras compuesta 1 y 2, las cuales contienen las fases finas de los sedimentos, lo cual se explica por la formación de minerales secundarios que precipitan de la solución y cuyo tamaño es coloidal. En general, las tres muestras contienen cuarzo y aluminosilicatos, especialmente plagioclasas y feldespatos, los cuales presentan señales con mayor intensidad. Se observa la presencia de mica y de jarosita, un mineral secundario típico de ambientes muy ácidos que tiene una alta capacidad de sorción, el cual cuando se eleva el pH se descompone formando goetita y otros óxidos de hierro (Keene et al., 2010) que también tienen alta capacidad de sorción de aniones. Este resultado indica que además de sulfatos de metales transicionales, en los sedimentos debe haber jarositas enriquecidas con EPT, ya sea por sustitución isomórfica o sorción (Gräfe M et al. 2008).

A pesar de que los difractogramas obtenidos de las muestras compuestas 1 y 2 son muy similares, en el correspondiente a la última muestra se observa con mayor claridad que en la primera la presencia de óxidos de hierro, como la magnetita, hematita y jarosita.

La composición de los minerales identificados por DRX es congruente con los datos elementales obtenidos por FRX y MEB-EDS, aunque aporta datos de los compuestos que forman los principales elementos. Se observa que el Si se presenta principalmente como cuarzo, aunque también presenta señales correspondientes a aluminosilicatos. Por otro lado se corrobora que el S se encuentra en la jarosita, como sulfato. En lo que respecta al Fe, se encuentra formando jarosita, hematita y magnetita. Este último mineral puede separarse con un magneto fácilmente, como se comprobó en el laboratorio, lo cual puede utilizarse, en caso de que se reutilicen estos sedimentos, para mejorar la calidad del mismo para usos en cerámica y otros productos similares, reduciendo la concentración

de óxidos de hierro, los cuales de acuerdo a la literatura, conviene que en las arcillas, su concentración se encuentre entre 0.5-10% (Galán *et al.*).

Cabe mencionar, que por DRX no se pudieron identificar con la rutina analítica utilizada, los minerales presentes en bajas concentraciones (<1%), como los de Cu, Zn, Mn, entre otros.

#### f. Análisis por ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)<sup>1</sup>

Los análisis se realizaron en las soluciones obtenidas con la digestión parcial denominada ambiental, que utiliza ácido nítrico concentrado y horno de microondas descrito en la sección D del apéndice analítico.

Los resultados obtenidos por ICP-OES se muestran en el Cuadro 18. Los análisis fueron realizados por duplicado y su aceptación se supeditó a los valores del DPR, el cual se define como la relación relativa entre dos muestras que se suponen iguales. Únicamente se aceptaron los datos de los análisis en los cuales el valor determinado de la DPR no fue mayor al 25%. La ecuación para calcular ese parámetro se muestra a continuación:

$$DPR = \left( \frac{\text{muestra 1} - \text{muestra 2}}{\text{promedio}} \right) \times 100 \quad (4)$$

Para concentraciones mayores a 1,250 mg/kg de Al, Cu, Ca, K, Fe, Mg, Mn, Na y S, no se realizaron diluciones, sino se utilizaron los datos de la FRX.

**Cuadro 18.** Concentraciones de los elementos en mg/kg para las muestras compuestas

Concentraciones de los elementos en mg/kg														
Muestra	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg
Compuesta 1	<L.D.	>1250	181.7	52.6	239.3	<L.C.	1186.7	15.4	8.9	719.5	1164.8	>1250	>1250	>1250
Compuesta 2	<L.D.	>1250	179.6	40.2	209.3	<L.C.	>1250	27.8	27.1	>1250	>1250	>1250	>1250	>1250
Compuesta 3	<L.D.	>1250	12.3	<L.C.	7.4	4.4	>1250	139.9	200.1	>1250	>1250	>1250	47.3	<L.C.

Concentraciones de los elementos en mg/kg													
Muestra	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	S	Sb	Se	Si	Ti	Tl	V	Zn
Compuesta 1	649.8	564.7	>1250	79.1	82.9	>1250	>1250	<L.D.	324.3	538.8	<L.D.	<L.D.	567.2
Compuesta 2	>1250	1216.4	>1250	84.0	121.2	>1250	>1250	<L.D.	463.9	593.7	<L.D.	<L.D.	1220.8
Compuesta 3	>1250	>1250	>1250	254.3	<L.C.	>1250	147.6	<L.D.	216.3	<L.D.	<L.D.	<L.D.	>1250

Nota: L.D. se refiere al límite de detección, mientras que L.C. se define como el límite de cuantificación, dichos valores se muestran en el apéndice final en la sección D.1

En el Cuadro 18, se observa que las concentraciones de los elementos analizados en las muestras compuestas 1 y 2, que fueron menores a 1,250 mg/kg (Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Mn y S), son consistentes con los valores obtenidos por FRX y MEB-EDS.

<sup>1</sup> Las imágenes obtenidas en los análisis cualitativos del marco completo se presentan en el apéndice analítico sección D.2. Para los análisis de los elementos reportados en el Cuadro 20 se utilizaron las longitudes de onda reportadas en el cuadro D.2 del apéndice analítico

Las concentraciones de Si, Zn, V y Ti, elementos cuantificados por ICP-OES, fueron menores a los límites de detección de la técnica. Aunque el silicio y el titanio son elementos abundantes, la digestión ácida denominada ambiental que utiliza ácido nítrico, no disuelve a los minerales de estos elementos, y, además, por FRX se comprobó que todos los elementos no detectados por ICP, se encontraban en la fracción insoluble no recuperada. El ICP fue muy útil para detectar al Cd, que se encontró en concentraciones bajas no suficientes para ser detectadas por FRX y MEB-EDS. La muestra compuesta 1 contenía 15.4 mg/kg de este elemento, mientras que la muestra compuesta 2, contenía 27.8 mg/kg y la muestra compuesta 3 presentó una concentración de 139.9 mg/kg. Similarmente con esta técnica se cuantificó las concentraciones de Co, Ni, Sb, B y Be (Cuadro 18).

En síntesis por ICP se encontró que los elementos más abundantes son Al, Fe, K, Mg, Ca, Na. En relativamente menor cantidad el Cu y en mucho menor cantidad As, B, Zn. Estos resultados confirman los datos ya obtenidos por FRX y MEB-EDS.

### *g. Análisis de Re por ICP-MS*

#### *g.1 Digestión simple con HF-HNO<sub>3</sub>*

En el siguiente cuadro, se muestran las concentraciones determinadas preliminarmente de Re en mg/kg, en las soluciones obtenidas con una digestión simple HF-HNO<sub>3</sub> (sección 2.3.5 Análisis elemental, subsección b.3), incluyendo las señales en volts

**Cuadro 19.** Señal en volts y su equivalente en ppm (mg/kg) calculado desde la masa inicial de la muestra y la masa total de la muestra digerida muestras analizadas usando MC-ICP-MS.

<b>Muestras</b>	<b>Señal en volts</b>	<b>Concentración de Re en ppm (mg/kg)</b>
Blanco 2% HNO <sub>3</sub>	0.0000	0
Solución estándar	0.055	1 ppb
Compuesta 1	0.0760	0.155
Compuesta 2	0.3160	0.518
Compuesta 3	1.9200	2.690
Solución ácida de lixiviación	0.4254	0.422
Terrero RL 364-07	0.0082	0.015
Terrero RO 376-07	0.1048	0.104

Debido a que se identificó la presencia de Re, las muestras fueron analizadas mediante métodos más finos usando un ICP-MS.

Para la solución ácida de lixiviación, se tomó 1 mL de la solución original (1.15785 g) y se diluyó con HNO<sub>3</sub> al 2% hasta obtener una masa final de la solución de 11.11673 g. Asimismo se analizaron las digestiones (HF-HNO<sub>3</sub>) de las muestras compuestas 1, 2 y 3 y dos terreros. Los resultados se muestran en el Cuadro 20.

**Cuadro 20.** Concentración de las muestras en ppm (mg/kg) calculado desde la masa inicial de la muestra y la masa total de la muestra digerida mediante digestión ácida con HF-HNO<sub>3</sub>; muestras analizadas usando ICP-MS.

Muestra	Concentración de Re en ppm (mg/kg)
Compuesta 1	0.405
Compuesta 2	1.351
Compuesta 3	6.043
Solución ácida de lixiviación	1.682
Terrero RL 364-07	0.030
Terrero RO 376-07	0.379

Como se puede observar en la Figura 34, los dos métodos con los que las muestras fueron analizadas, aportan resultados con tendencias similares, obteniendo mejores resultados usando el ICP-MS ("método fino"), comparado con el MC-ICP-MS ("método preliminar"), debido a que este último es usado para el análisis de isótopos de elementos, por lo cual se enfoca principalmente a un sólo elemento y no al análisis de la concentración total de varios elementos en la solución digerida como en el caso del ICP-MS. Por lo anterior, el resto de los análisis se llevaron a cabo en el equipo de ICP-MS.

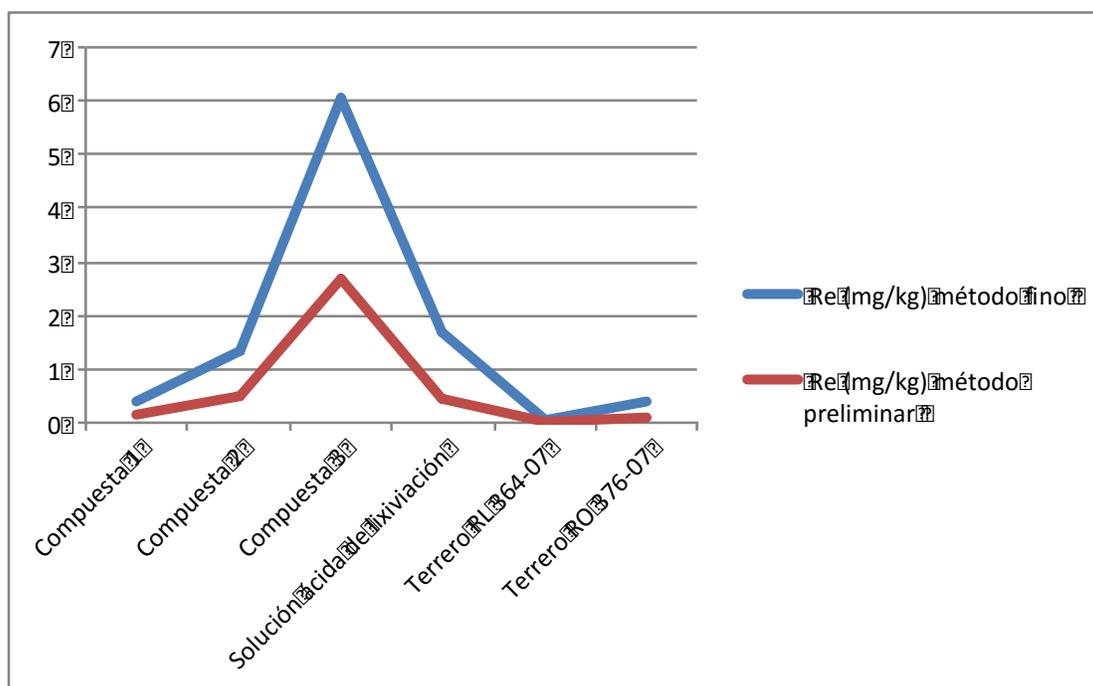


Figura 34. Comparación de los resultados de las concentraciones de Re obtenidas por ICP-MS ("método fino") y MC-ICP-MS "método preliminar", en las muestras compuestas, solución ácida de lixiviación y terreros.

## g.2 Digestión extendida con HF-HNO<sub>3</sub>-HCl

La muestra compuesta 3 muy rica en Si al igual que los terreros no se solubilizaron totalmente con la digestión de HF-HNO<sub>3</sub>, por lo que se sometieron a una digestión que utiliza HCl y con un mayor tiempo de digestión. Los resultados se presentan en el Cuadro 21

**Cuadro 21.** Concentración de las muestras en ppm (mg/kg) calculado desde la masa inicial de la muestra y la masa total de la muestra digerida mediante digestión ácida con HF-HNO<sub>3</sub>-HCl; muestras analizadas usando ICP-MS.

Muestra	Concentración de Re en ppm (mg/kg)
Compuesta 3	4.024
Terrero RL 364-07	0.027
Terrero RO 376-07	0.227

Con esta digestión tri-ácida se logró toda la matriz sólida pero se redujo la concentración detectada de renio, como se muestra en la Figura 35, posiblemente por pérdidas durante la evaporación a sequedad.

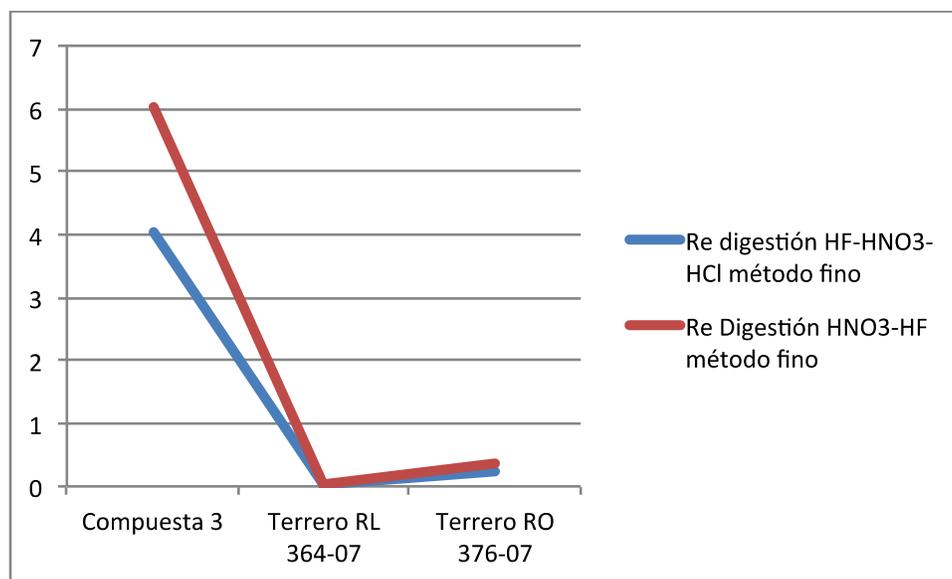


Figura 35. Comparación de los resultados de las concentraciones de Re obtenidas por digestión HF-HNO<sub>3</sub>-HCl y por digestión HNO<sub>3</sub>-HF.

## g.3 Fusión alcalina

Se llevó a cabo la fusión alcalina utilizando tetraborato de litio como se describe en la sección 2.3.5 Análisis elemental, subsección b.5. Después del proceso de fusión, la suspensión fue transferida cuantitativamente a un tubo de centrifuga de 50 mL previamente pesado y colocado en un baño de ultrasonido por 3 horas para disolver completamente la muestra. Sin embargo, debido a que la solubilidad del fundente es de 2.84 g/100 mL en agua fría, no se disolvió el total del fundente que

quedó en los tubos de centrifuga, por lo cual se les agregó 4 mL de 2X 16 M de HNO<sub>3</sub> y 9 mL de 2X 2% HNO<sub>3</sub> para incrementar la solubilidad de este material refractario.

Después se centrifugaron las muestras ya digeridas para separar la solución del sólido remanente, pero durante este proceso se logró, sin haberlo esperado, la disolución total. Se tomó una alícuota y se diluyó en agua destilada hasta una concentración final de aproximadamente 2% de HNO<sub>3</sub> (concentración inicial 16.4%) para realizar las lecturas en el equipo de ICP-MS tradicional, el cual no acepta muestras ácidas y corrosivas.

Los resultados fueron análogos a los obtenidos mediante digestión ácida total simple (HNO<sub>3</sub>-HF) pero algo menores (Figura 36).

**Cuadro 22.** Concentración de renio en las muestras en ppm (mg/kg) calculado desde la masa inicial de la muestra y la masa total de la muestra digerida mediante fusión alcalina; muestras analizadas usando ICP-MS.

Muestra	Concentración de Re en ppm (mg/kg)
Compuesta 1	0.291
Compuesta 2	0.802
Compuesta 3	5.381
Terrero RL 364-07	0.019
Terrero 376-07	0.187

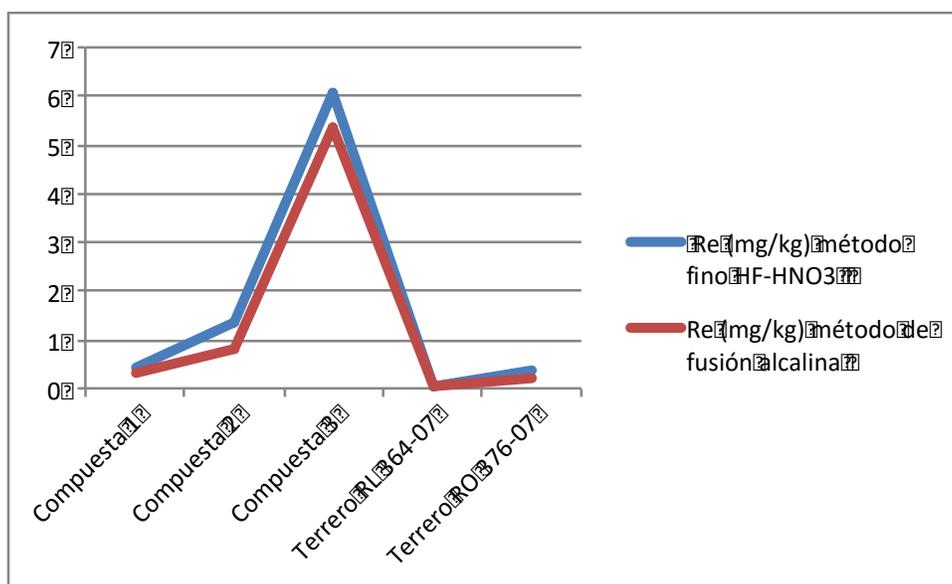


Figura 36. Comparación de los resultados de las concentraciones de Re obtenidas por digestión HF-HNO<sub>3</sub>-HCl y por fusión alcalina.

La máxima concentración de Re se determinó en la digestión HF-HNO<sub>3</sub> de la muestra compuesta 3, lo que indica que el Re forma compuestos solubles (posiblemente ácido perrénico) el cual no se

sorbe en cantidades apreciables en el terrero ni en los sedimentos. La máxima concentración determinada en los terreros y sedimentos fue de solamente un 6 a 7 % de la determinada en la fracción soluble. Este resultado indica que la recuperación del Re debe llevarse a cabo directamente de la solución del represo, lo cual facilita el desarrollo de un método de valorización.

Uno de los métodos de recuperación para el caso del renio podría ser electrodeposición aprovechando que las mayores concentraciones se encuentran en la solución acuosa (*Vergara V. 2010; Patent US 3260658 A, 1966*)

Además del renio, también hay otros elementos con valor comercial importante, los cuales representan la oportunidad de revalorizar la suspensión almacenada en el represo, como es el rubidio, lo cual permitiría dejar un residuo ya tratado y con un pH de los sedimentos entre neutro y básico, y recuperar los metales de alto valor comercial, dejando ganancias procedentes de residuos mineros. A continuación se muestra en el Cuadro 23, donde se calcula el monto estimado recuperable considerando el total de volumen almacenado en el represo (USA dólares) y bajo un escenario ideal basado en las concentraciones determinadas en este estudio y los precios actuales de los metales. Es importante considerar que el aspecto de viabilidad técnico-económica requiere de estudios complementarios, ya que no es parte del objetivo de esta tesis.

**Cuadro 23.** Monto estimado recuperable considerando el total de volumen almacenado en el represo.

Elemento	Precio comercial por cada gramo en USA dólares	g/kg promedio de abundancia en las muestras	Monto estimado por kg de muestra en USA dólares	Monto estimado por ton de muestra en USA dólares	Monto estimado recuperable considerando el total de volumen almacenado en el represo ( USA dólares)
Zirconio	1.57	0.495	0.777	776.55	279,556,960
Renio	16	0.006	0.096 L	96.00 m <sup>3</sup>	2,160,000,000
Estroncio	1	0.263	0.263	262.92	94,649,400
Rubidio	12	0.290	3.483	3482.92	1,253,849,760
Vanadio	2.2	0.098	0.216	215.74	77,665,660
		<b>Total</b>	4.834	4,834.12	3,865,721,780

Nota: el monto estimado para el caso del renio se medirá en unidades de volumen, dado que la fracción líquida es la que presenta las mayores concentraciones de dicho elemento.

#### *h. Evidencia de presencia de nanopartículas en los sedimentos.*

Con el objeto de determinar la calidad de los sedimentos para su revalorización como material para cerámicas o materiales de construcción, se buscó determinar si contenía nanopartículas, que como se comentó en los antecedentes (Sección 1.2.2), aumentan la calidad y el brillo de estos productos.

Cuando se realizó el análisis de la fracción fina (>38 µm) por difracción de rayos X, se identificó mediante algunos difractogramas.

Por lo general se usan técnicas de rayos X para estimar el tamaño de nanopartículas adentro de 1–100 nm. Se pueden usar dos técnicas para estimar el tamaño de nanopartículas: Dispersión de rayos X en ángulo pequeño (SAXS) y Difracción de rayos X (DRX o XRD). Ambas técnicas estiman el tamaño

de las nanopartículas, pero usan diferentes tipos de dispersión. En este caso se realizó el análisis por DRX de la fracción fina de los sedimentos (>38  $\mu\text{m}$ ), aplicando un "software" especializado. El tamaño del cristal se obtiene midiendo la ampliación de la difracción de algún rayo X con reflexión plana particular dentro de la unidad de celda, la ampliación está inversamente relacionada con el ancho a media altura de un pico individual, entre más estrecho el pico, más grande es el tamaño del cristal. Esto se debe a la periodicidad de los dominios del cristal en fase que refuerzan la difracción del rayo X, resultado en un pico alto y estrecho (*Rigaku, 2015*).

Los difractogramas obtenidos en este estudio se muestran en las Figura 37 con la información relacionada a evidencia de la existencia de picos suficientemente anchos como para determinar la presencia de nanopartículas en los sedimentos. No obstante, los intentos de separación de las nanopartículas por centrifugación a altas velocidades no fueron exitosos ya que aparentemente se agregan, lo cual es un fenómeno ya observado (*Baalousha et al., 2011*). Este comportamiento reduce la posibilidad de un impacto ambiental directamente asociado al pequeño tamaño de las partículas aunque el sedimento y la solución por su composición si representan un peligro para el ambiente.

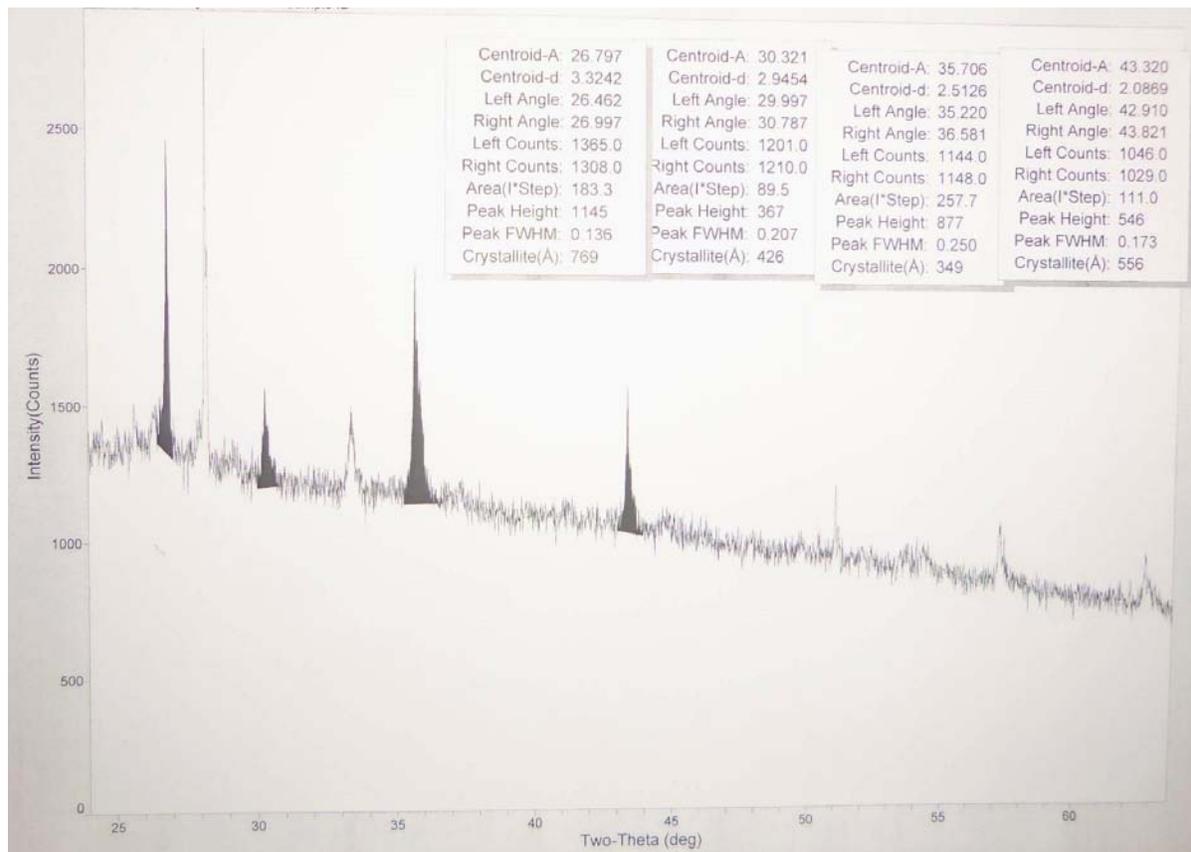


Figura 37. Difractograma de las partículas finas de sedimentos del repeso con picos anchos producidos por cristales nanométricos (marcados en color oscuro).

## 2.4.4 Análisis exploratorios de la capacidad antimicrobiana de los sedimentos

### a. Primer experimento

El objetivo de este experimento fue el de determinar si la presencia de sedimentos inhibía el crecimiento de 5 cepas bacterianas (sección 2.3.6 Pruebas microbiológicas, subsección a), observando el efecto del pH. Las cepas utilizadas fueron *S. enteritidis*, *B. subtilis*, *E. aerogenes*, *P. aeruginosa* y *E. coli*, que son abundantes en muchos ambientes.

En la [Figura 38](#) se observan las imágenes de los controles utilizados durante la experimentación. Las cepas se sembraron en un medio de agar Mueller-Hinton acidificado con ácido tartárico al 10% con pH=3, con el fin de evaluar el efecto del pH sin la presencia de metales. Ninguno de los microorganismos crecieron indicando que no son resistentes a la acidez.

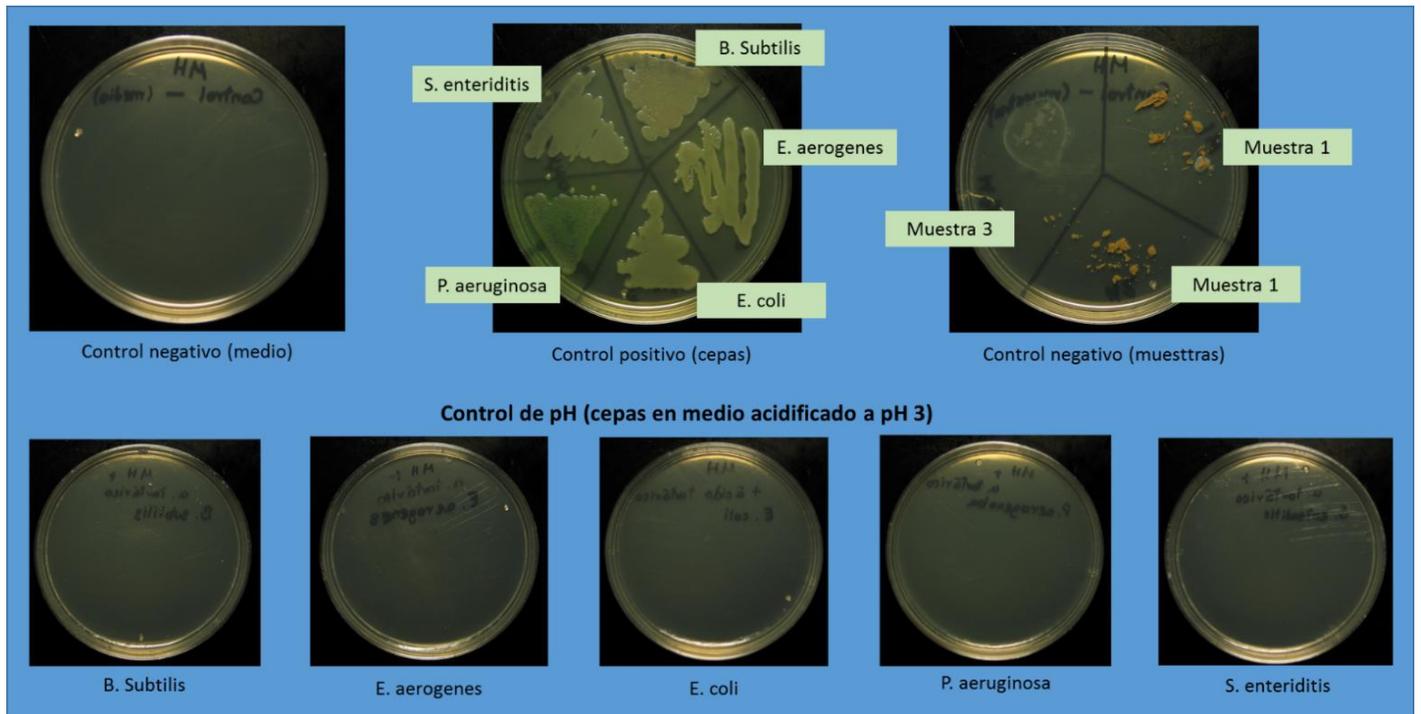


Figura 38. Imágenes de los controles usados en la experimentación

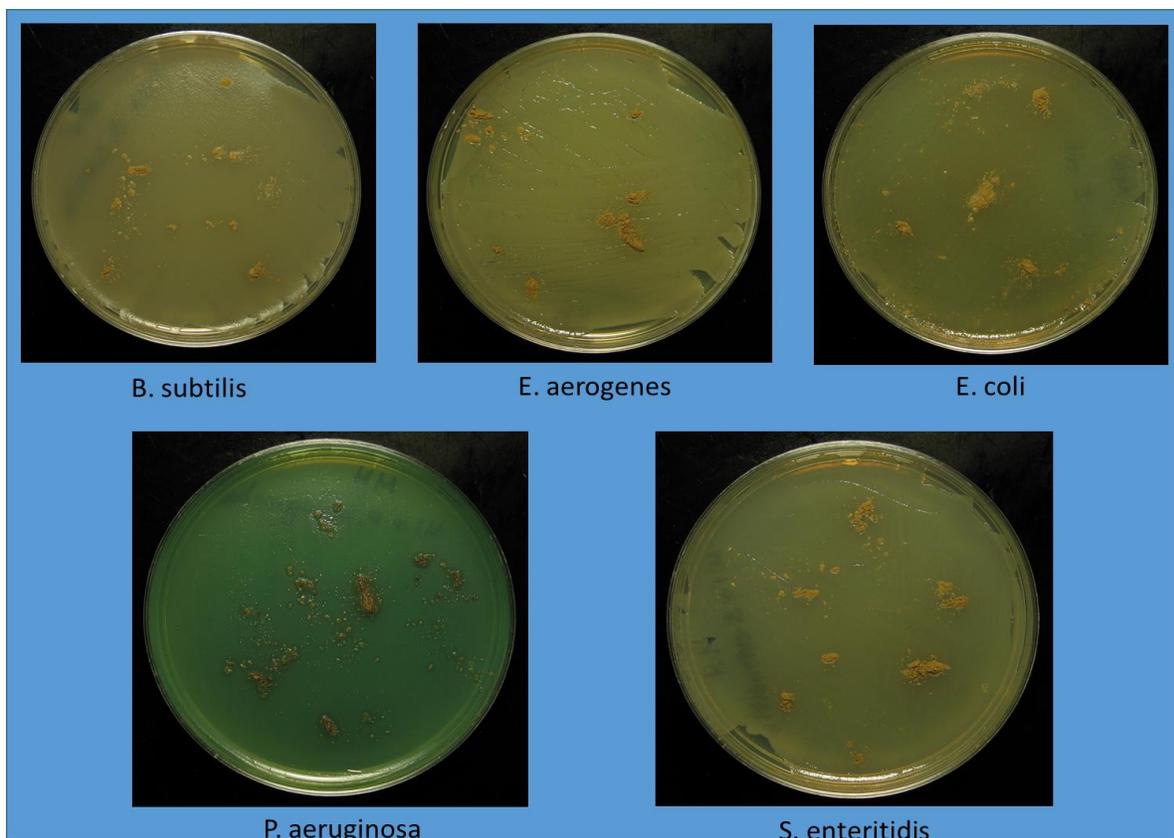


Figura 39. Imágenes de las cepas y muestra compuesta 1.

Las 5 cepas se sembraron en un medio neutro de agar Mueller-Hinton y en cada una de las placas se espolvoreó material fino de las muestras compuestas, realizando el experimento por duplicado.

En las placas espolvoreadas con muestra compuesta 1 (preparada con sedimentos con solución ácida libre, secados y tamizados), cuyo contenido de metales importantes para la inhibición de microorganismos, en mg/kg fue: Cu =1,335, Zn= 817, Mo=432 Mn=794, y los valores de pH y CE, fueron 2.6 y 25.6 mS/cm, con un valor total de meq/kg de los metales antes señalados de 52.5; no se observó inhibición del crecimiento microbiano de todas las cepas estudiadas (Figura 39).

En las placas con muestra compuesta 2 (preparada con sedimentos húmedos sin solución ácida libre, secados y tamizados), cuyo contenido de metales importantes para la inhibición de microorganismos en mg/kg y de los valores de pH y C.E., fueron: Cu=1,942, Zn=1,511, Mo=322 y Mn=1,620; pH=3.4 y C.E.=4.5 con un valor total de meq/kg de metales de 86.5; si se observó inhibición del crecimiento microbiano en todas las cepas (Figura 40), a excepción de *P. aeruginosa*, que es muy resistente a los antibióticos, desinfectantes y sales (*MicrobeWiki, 2014*). En la Figura 40 se observan en las cepas de *B. subtilis*, *E. aerogenes*, *E. coli* y *S. enteritidis* un pequeño halo donde no hubo crecimiento alrededor de las partículas de la muestra compuesta 2 espolvoreadas, el cual fue amplificado sólo en una de las partes para su mejor observación.

En las placas con muestra compuesta 3 (preparada evaporando la solución ácida), cuyo contenido de metales en mg/kg fue: Cu=5,126, Zn=5,872, Mo=8 y Mn=6,431; pH = 2.6 y C.E.=42 mS/cm con un valor total de meq/kg de metales de 288, sin considerar que la concentración de Al es también muy alta (>1250 mg/kg); se observó una clara inhibición del crecimiento microbiano en todas las cepas estudiadas (Figura 41). Esta muestra contiene más del doble de Cu que las muestras de sedimentos, lo cual favorece su acción antimicrobiana.

Estos resultados indican que el efecto antimicrobiano está relacionado a la suma de todos metales presentes, al pH y la C.E. En estos experimentos la acidez no fue determinante ya que los valores en las 3 muestras son similares y seguramente superiores a los reportados por el efecto amortiguador del agar. No obstante la importancia de la acidez se demostró en las pruebas de control, en las que se observó que a pH=3 se inhibió el crecimiento de todas las cepas.

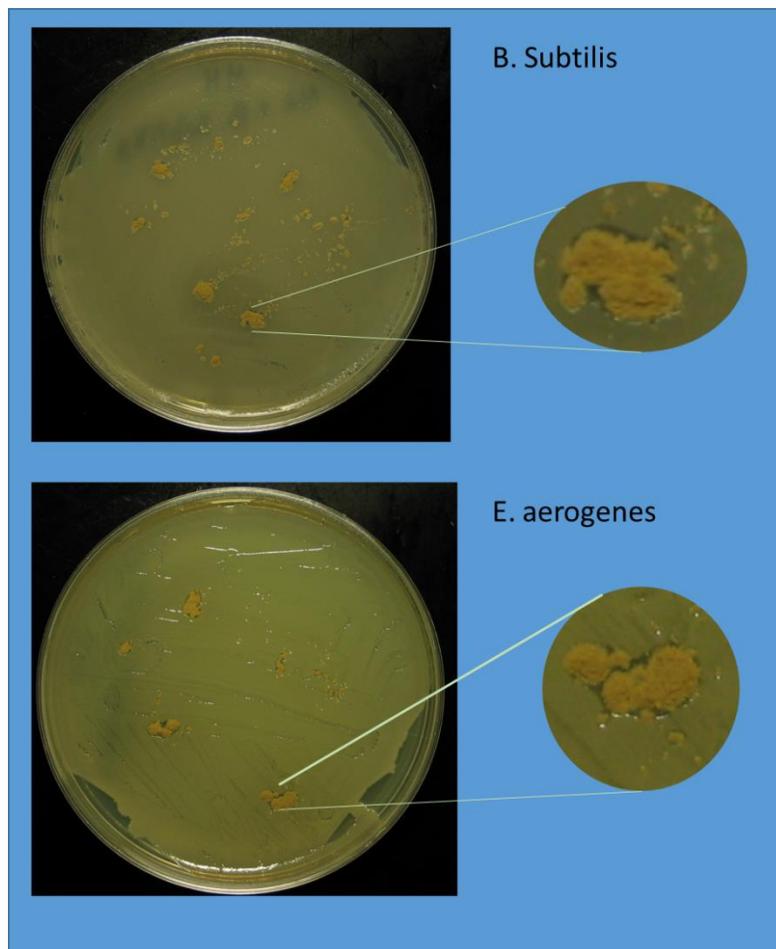


Figura 40. Imágenes de las cepas y muestra compuesta 2



Figura 40. Imágenes de las cepas y muestra compuesta 2 (continuación)

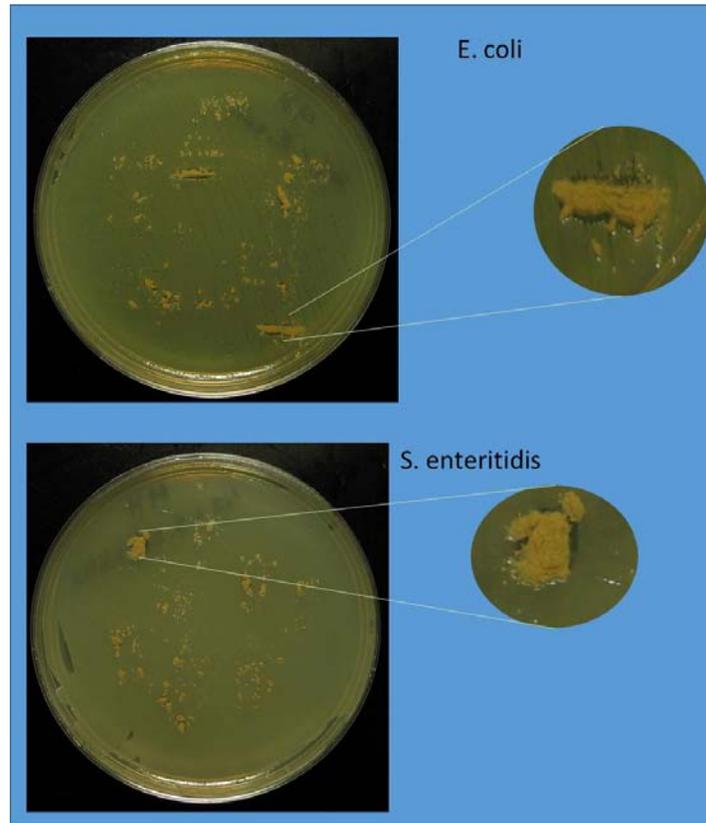


Figura 40. Imágenes de las cepas y muestra compuesta 2 (continuación)

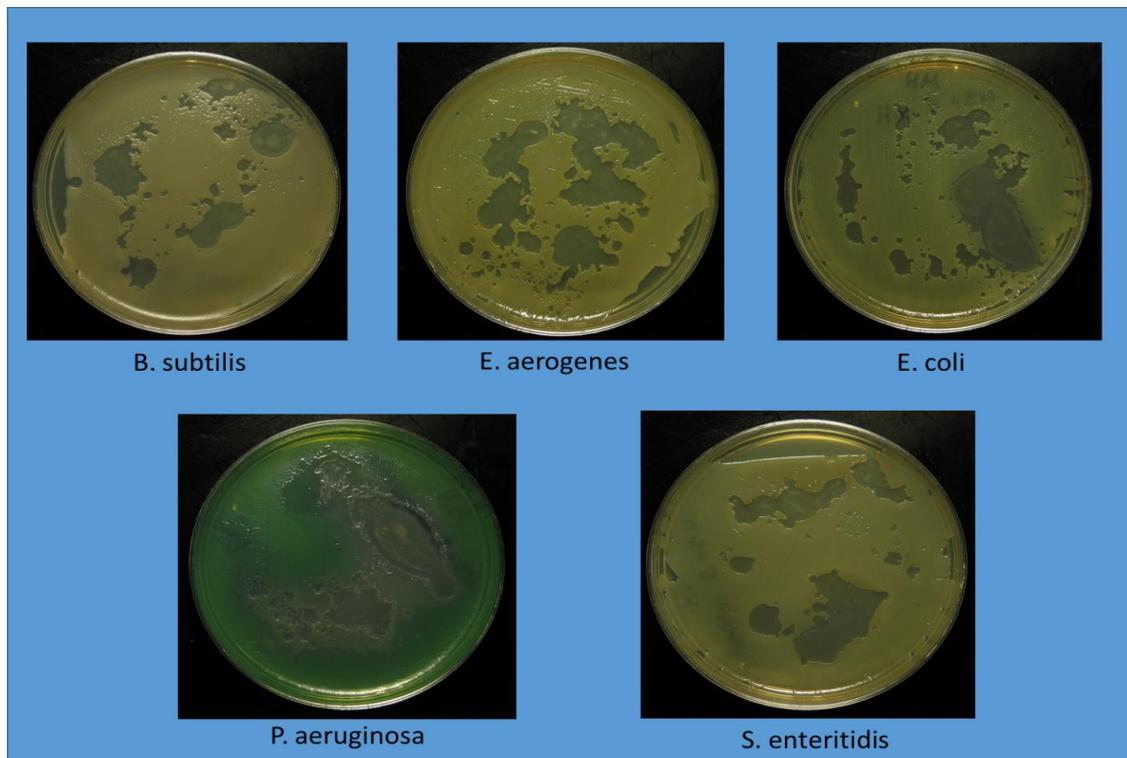


Figura 41. Imágenes de las cepas y muestra compuesta 3

### b. Segundo experimento

El objetivo fue determinar la concentración de los sedimentos a la cual se observaba la inhibición del crecimiento en los microorganismos, considerando dos cepas halotolerantes pero una sensible (*E.coli*) y una resistente (*P. aeruginosa*), a desinfectantes y antibióticos.

En los siguientes cuadros e imágenes se muestran el crecimiento de las cepas de *E. coli* y *P. aeruginosa*, para las diferentes concentraciones, así como el pH de las soluciones. Se marca con un signo positivo "+" el conjunto de condiciones en las que no se observó inhibición de los microorganismos y con un signo negativo "–" cuando no hubo crecimiento.

En el Cuadro 24, se observa que para la muestra compuesta 1 independientemente del pH y de la concentración no se logró inhibir el crecimiento de la cepa de *E. coli*. En lo que respecta a la *Pseudomona aeruginosa* se inhibió su crecimiento con una concentración del 50% de sedimento (m/v) a pH =4. Este resultado permite asumir que hubo acción de los metales de la mezcla sobre la cepa, dado que a un 20% de concentración (m/v) y al pH=4, no se observó la inhibición de este microorganismo para el caso de la muestra compuesta 2 como se presenta más adelante.

**Cuadro 24.** Crecimiento de las cepas de *E. coli* y *P. aeruginosa* a diferentes concentraciones y pH del medio para la mezcla compuesta 1

Muestra compuesta 1					
<i>E. coli</i>			<i>P. aeruginosa</i>		
Concentración (%)	Crecimiento	pH	Concentración (%)	Crecimiento	pH
1	+	6.75	1	+	6.75
5	+	5	5	+	7
10	+	5	10	+	5.75
20	+	4	20	+	4
50	+	4	50	-	4

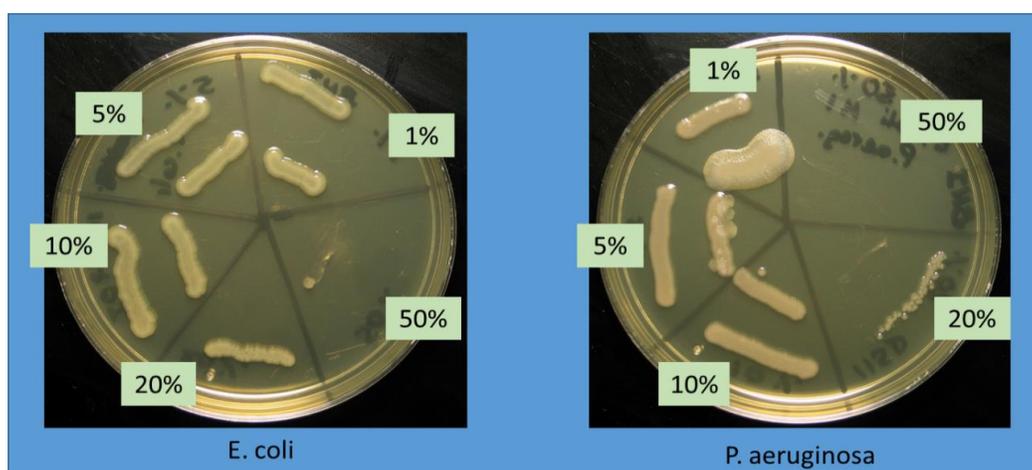


Figura 42. Imágenes del crecimiento de las cepas de *E. coli* y *P. aeruginosa* a diferentes concentraciones de la muestra compuesta 1.

En caso de la muestra compuesta 2, solamente se pudo lograr una máxima concentración de 20% (m/v) ya que no hubo muestra suficiente. Solamente se observó la inhibición de *E.coli* a una concentración de 20% y pH=4 pero para la *P.aeruginosa* no se observó ningún efecto(Cuadro 25),. En el caso de esta última cepa, se observa un aumento del pH a una concentración del 1%, lo cual puede explicarse debido a que el medio contiene peptonas, las cuales contienen en su estructura un grupo  $-NH_2$  que al hidrolizarse se liberan como amoniaco, lo cual hace que aumente el pH del medio.

**Cuadro 25.** Crecimiento de las cepas de *E. coli* y *P. aeruginosa* a diferentes concentraciones y pH del medio para la mezcla compuesta 2

Mezcla compuesta 2					
<i>E. coli</i>			<i>P. aeruginosa</i>		
Concentración (%)	Crecimiento	pH	Concentración (%)	Crecimiento	pH
1	+	6	1	+	8
5	+	5	5	+	5
20	-	4	20	+	4

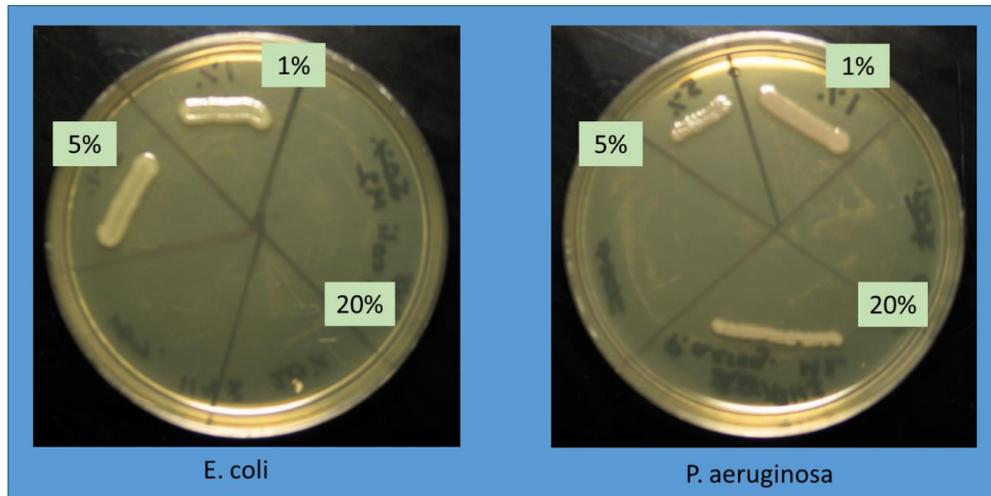


Figura 43. Imágenes del crecimiento de las cepas de *E. coli* y *P. aeruginosa* a diferentes concentraciones de la muestra compuesta 2.

En general, se observa crecimiento de ambas cepas a las 3 concentraciones definidas, independientemente del pH ácido que presentaban, a excepción de *E. coli* en la concentración del 20%, teniendo un pH de 4, por lo cual, como se comentó anteriormente.

En lo que respecta a la muestra compuesta 3, sólo se observa crecimiento de las cepas a concentración de 1% y pH de 4.5. Bajo condiciones más ácidas, a partir de un pH=3 y una C.E. de 42 mS/cm, no hay crecimiento de microorganismos (Cuadro 26).

**Cuadro 26.** Crecimiento de las cepas de *E. coli* y *P. aeruginosa* a diferentes concentraciones y pH del medio para la muestra compuesta 3

Mezcla compuesta 3					
<i>E. coli</i>			<i>P. aeruginosa</i>		
Concentración (%)	Crecimiento	pH	Concentración (%)	Crecimiento	pH
1	+	4.5	1	+	4
5	-	3	5	-	3
10	-	3	10	-	3
20	-	2.75	20	-	2.5
50	-	1.5	50	-	1.5

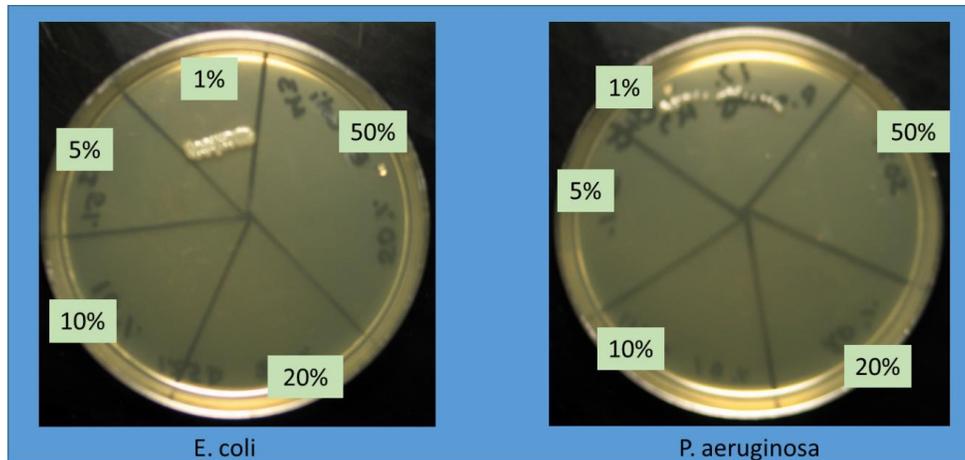


Figura 44. Imágenes del crecimiento de las cepas de *E. coli* y *P. aeruginosa* a diferentes concentraciones de la muestra compuesta 3.

Es claro que el pH de las muestras fue el factor de mayor influencia en la inhibición del crecimiento de las cepas, puesto que no toleran la acidez, sobretodo a valores de pH menores a 4. No obstante, se ha reportado el efecto inhibitor de vida microbiana de los metales presentes en estas muestras, pero los experimentos realizados indicaron que la concentración de metales en los sedimentos, con excepción de la solución ácida evaporada, no fue suficiente para lograr un control adecuado. Solamente al aumentar la cantidad de muestra 1 hasta un 50% (m/v) se obtuvo un resultado positivo. La importancia de la concentración ha sido reportada en muchos estudios, como que se presentan a continuación:

- a) Se requieren al menos 10 g de Cu/L de solución (10,000 ppm en solución) para inhibir el crecimiento de *B. subtilis*, mientras que *E. coli* muere al contacto con una superficie de cobre (Avakyan Z.A. et al., 1966)
- b) El zinc mata especialmente a *E. coli*, y su efecto también depende de la concentración (Vishnupant Y. et al., 2014)
- c) El manganeso presenta un perfil antimicrobiano que depende de la estructura de la pared bacteriana y de la concentración, siendo más activo sobre las bacterias Gram positivas (Martínez M., et al., 2012).

A pesar de estos resultados mayoritariamente negativos, dado que los experimentos tuvieron un carácter exploratorio y hubo algunos casos de éxito, es posible considerar que estos materiales pueden utilizarse, por su contenido alto de arcillas y la presencia de metales, como el cobre, en materiales de construcción para fachadas que no se oscurezcan, pero se deben llevar a cabo estudios complementarios, considerando las siguientes premisas:

- a) incluir hongos en las pruebas para evaluar si se inhibe su crecimiento, ya que son los responsables de las manchas, que se observan en los materiales de las fachadas
- b) realizar pruebas de inhibición de hongos, utilizando arcillas limpias adicionadas con concentraciones variables de Cu, incluyendo las que se determinaron en las muestras compuestas,
- b) neutralizar y lavar los sedimentos, para eliminar la acidez y las sales que reducen la calidad de los materiales de construcción

c) evaluar la adición de jales ácidos ricos en cobre y partículas finas, separando el hierro magnético, para alcanzar las concentraciones adecuadas de Cu determinadas en los experimentos de control.

La ventaja de reducir la concentración del Fe en los sedimentos, se debe a que la presencia de este elemento disminuye la calidad de los materiales cerámicos. En el laboratorio utilizando un pequeño agitador magnético, fue posible disminuir la cantidad de este elemento en aproximadamente un 38%, mientras que mediante lavado con agua desionizada el azufre disminuyó en un 32%, aproximadamente.

### 3. Conclusiones y recomendaciones

Los sedimentos contienen arcillas, son ricos en aluminio, silicatos y también en Ti y Fe por lo que presentan plasticidad y en caso de que se quieran utilizar para la fabricación de cerámicas o materiales de construcción de fachadas, la cantidad de Fe tiene que controlarse, por lo cual se recomienda reducir su concentración utilizando una separación magnética. Además, hay evidencias que confirman la presencia de nanopartículas en las fracciones finas de los sedimentos que aumentan su calidad como material cerámico.

En el caso de que el uso de los sedimentos como material cerámico o de construcción no sea económicamente viable, pueden depositarse en los terreros, ya que aumentarían la concentración de  $Fe^{3+}$  y, en consecuencia, se estimula el crecimiento de microorganismos termófilos y la liberación de cobre.

La solución y por lo tanto los sedimentos no tratados, contienen ácido sulfúrico y sales, principalmente sulfatos de calcio, aluminio y silicio, por lo cual, se debe aumentar el pH y lavar la fase sólida desechando la fracción líquida que contiene sólo sulfatos solubles.

La solución contiene Re en concentraciones vestigiales (6 mg/kg), pero dado el alto precio actual en el mercado de este elemento que es de 16 usa dólar/gramo, es suficiente para que su recuperación sea atractiva desde el punto de vista económico. El valor recuperado permitiría pagar un tratamiento de los residuos finales, para estabilizarlos e integrarlos al ciclo natural, en formas químicas que no representan riesgo para el ambiente, y en consecuencia para la biota, incluyendo la población humana, ya que contienen elementos que a pesar de su bajo coeficiente de solubilidad, pudieran contaminar mantos acuíferos subterráneos.

Los sedimentos contienen metales antimicrobianos especialmente Cu, sin embargo, la concentración de Cu en la solución es mayor y si se aumenta el pH la mayor parte de los metales transicionales solubles atrapados en la red del sólido, deben precipitar enriqueciendo el material. Las propiedades antimicrobianas del material deben de ser estudiadas a mayor profundidad, probando la adición de otros residuos que enriquezcan, ya que aunque hubo resultados positivos no son concluyentes.

En conclusión el material es adecuado para la recuperación de Re y, posiblemente, de Cu; hay posibilidades de que pueda utilizarse para cerámicas pero se requieren más estudios, y los resultados no sustentan la necesidad de realizar estudios del impacto de las nanopartículas presentes en el represo, aunque se debe considerar que la solución por su acidez y composición si representa un peligro para el ambiente.

Se recomienda continuar con el estudio para el aprovechamiento de los sedimentos ácidos y otros residuos mineros, así como sus mezclas, para la fabricación de materiales cerámicos y/o de construcción. Los resultados de estos estudios permiten considerar que en caso de accidentes ecológicos, los suelos contaminados con Cu pueden ser utilizados también para este tipo de productos, incluso, se pueden realizar mezclas de suelos contaminados con otros residuos, para mejorar el efecto autolimpiante y/o antimicrobiano.

## Bibliografía

- Abhilash, M. Potential applications of Nanoparticles (2010). International Journal of Pharma and Bio Sciences. Vol. 1. Department of Biotechnology, The Oxford college of Engineering Bangalore, India [en línea] [fecha de consulta: diciembre 2013]. Disponible en: [www.ijpbs.net/53.pdf](http://www.ijpbs.net/53.pdf)
- Aiken, G., Hsu-Kim, H., Ryan, J. (2011) Influence of Dissolved Organic Matter on the Environmental Fate of Metals, Nanoparticles, and Colloids. Environmental Science & Technology.
- Allowey B. (2010) Heavy Metals in Soils. Environmental Pollution 22. 3a Ed. Springer, N.Y. pp. 613
- Angurell, I., Casamitjana, N, Caubet, A., Dinarés, I., Llor, N.m Muñoz-Torrero, D., Nicolás, E., Pérez-García, ML., Pujol M.D., Rosell, G. Seco, M. Velasco, D. (2014) Operaciones básicas en el Laboratorio de Química, Universidad de Barcelona [en línea] [fecha de consulta: enero 2014]. Disponible en: <http://www.ub.edu/oblq/oblq%20castellano/>
- Antipov-Karataev. (2010) The Great Soviet Encyclopedia, 3<sup>rd</sup> Edition. The Gale Group.
- B. Kowalczyk, I. Lagzi & B.A. Grzybowski (2011). Nanoseparations: Strategies for Size and/or Shape-Selective Purification of Nanoparticles Curr. Opin. Coll. Int. Sci. 16, 135-148
- Baalousha, M., Lead, JR., Ju-Nam, Y. (2011) Chapter 3.05: Natural Colloids and Manufactured Nanoparticles in Aquatic and Terrestrial Systems. University of Birmingham, UK. University of Sheffield, UK. Elsevier.
- Baird C. (1995) Environmental Chemistry. W.H. Freeman and Company. NY. 484 pp.
- Bakshi, S., He, Z.L., and Harris, W.G. (2015) Natural Nanoparticles: Implications for environment and Human Health. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 45:861-904. [en línea] (fecha de consulta: julio 2015). Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/263011250\\_Natural\\_Nanoparticles\\_Implications\\_for\\_Environment\\_and\\_Human\\_Health](https://www.researchgate.net/publication/263011250_Natural_Nanoparticles_Implications_for_Environment_and_Human_Health)
- Balistrieri, L.S., Box, S. E., Bookstrom, A.A. Hooper, R.L. and Mahoney, J.B. (2002) Impacts of Historical Mining in the Coeur d'Alene Basin. (Eds.) In: Pathways of Metal Transfer from Mineralized Sources to Bioreceptors: A Synthesis of the Mineral Resource Program's Past Environmental Studies in the Western United States and Future Research Directions. U.S. Geological Survey Bulletin 2191.

- Banfield J.F. & Nealson K.H., Editors (1997) Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals. Reviews in Mineralogy, Vol. 35. Mineralogical Society of America, Washington D.C., EEUU. pp. 448.
- Bender, S.F. (1991) Investigation of the Chemical Composition and Distribution of Mining Wastes in Killarney Lake, Coeur d'Alene Area, Northern Idaho. Masters Thesis. University of Idaho. Moscow.
- Bian, Z., Miao, X. Lei, S. Chen, S., Wang, W., Struthers, S. (2012) The Challenges of Reusing Mining and Mineral-Processing Wastes. Science Vol. 337, 702.
- Bohn H, McNeal, B. and O'Connor, G. (1985) Soil Chemistry. John Wiley and Sons. NY. 341 pp.
- Bolt, H. and Bruggenwert, M.G.M. Ed. (1978) Soil Chemistry A. Basic Elements. Developments in Soil Science 5A. Elsevier Amsterdam.
- Brady N. C y Weil R.R (1999). The nature and properties of soils. Prentice Hall International. USA
- Braude, A. (1984). Microbiología clínica. Editorial Médica Panamericana S. A., Argentina, pp. 392-393.
- Buell, P., Girard, J. (1994). Chemistry. An Environmental Perspective. Prentice Hall.
- Castillo Blum, Silvia (2013). Nanomateriales y su toxicidad. UNAM, México.
- Cappucino, J. y Sherman, N. (2005). Microbiology: a laboratory manual, 7th ed. Editorial. Pearson, USA. pp. 512
- Cheng H.H. (Ed.) (1990) Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling. Soil Science Society of America Book Series
- Cheng, W. and Eldon J. (2011) Notas de clase: Soils and Plant Nutrition. Chapter 8: Soil Colloidal Fraction [en línea]. [fecha de consulta: diciembre 2013]. Disponible en: <[http://ic.ucsc.edu/~wxcheng/envs161/Lecture6/Ch8\\_Colloids.pdf](http://ic.ucsc.edu/~wxcheng/envs161/Lecture6/Ch8_Colloids.pdf)>
- Churchward, P.E.; Rosenbaum, J.B. (1963) Sources and Recovery Methods for Rhenium, U.S. Bureau of Mines Report Investigation 6246
- Criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y vanadio. Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Diario Oficial de la Federación, 2 de marzo de 2007.
- Day, P.R. (1965) Particle fractionation and particle-size analysis. pp.545-567. In C. A. Black et al. (ed.) Methods of soil analysis, Part I. Agronomy 9:545-567.

- Dove P.M., De Yoreo J.J., and Weiner S., Editors (2004) Biomineralization. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Vol. 54. Mineralogical Society of America, Geochemical Society, Washington D.C., EEUU. pp. 381.
- El Swaify, S.A. (1980). Physical and mechanical properties of Oxisols, in Soils with Variable Charge, ed. Theng, B.K.G. New Zealand Society of Soil Science, Soil Bureau, Lower Hutt, Nueva Zelanda.
- Espectrometría de masas (MALDI-TOF), servicios de investigación. Universidad de Alicante, Valencia, España. (en línea) [fecha de consulta: enero de 2015]. Disponible en: <<http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-genomica-y-proteomica/espectrometria-de-masas-maldi-tof.html>>
- Essington M.E. (2004) Soil and Water Chemistry. CRC Press, Boca Ratón, Florida, 534 pp.
- Ficha técnica: Caldo Tripticasa de soya. MDM Científica, Medios de diagnóstico Microbiológico. (en línea) [fecha de consulta: agosto de 2014]. Disponible en: <<http://mdmcientifica.com/productos/index.php?controller=attachment&id>>
- Formatex Research Center [2014] [en línea]. [fecha de consulta: enero 2014]. Disponible en: <<http://www.formatex.info/microbiology3/book/197-209.pdf>>
- Galán, E., Aparicio, P. Materias primas para la industria cerámica. Universidad de Sevilla. [en línea]. [fecha de consulta: enero 2015]. Disponible en: <[http://www.ehu.eus/sem/seminario\\_pdf/SEMINARIO\\_SEM\\_2\\_031.pdf](http://www.ehu.eus/sem/seminario_pdf/SEMINARIO_SEM_2_031.pdf)>
- Gee, G. y Bauder, J.W. (1986). Particle size analysis. In A. Klute (ed.) Methods for Soil Analysis Part I. Physical and Mineralogical Methods. ASA and SSA, Madison, WI, USA. pp. 383-412.
- Geological Survey Mineral Commodity Summaries 2012
- Ginés, F., Feliu, C., García-Ten, J. Y Sanz, V. (1997). Análisis de los métodos tradicionales utilizados para evaluar la plasticidad. Bletín de la Soc. Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 36, Núm. 1. Pp. 25-30.
- Gräfe M, Beattie DA, Smith E, Skinner WM, Singh B (2008). Copper and arsenate co-sorption at the mineral-water interfaces of goethite and jarosite. J Colloid Interface Sci.;322(2):399-413. doi: 10.1016/j.jcis.2008.02.044. Epub 2008 Feb 29.
- Gutiérrez et. al. (2012) Grupo de Biogeoquímica Ambiental. Informe Interno LABQA, Facultad de Química, UNAM, México.
- Gutiérrez, Margarita E. (2013) Propuesta UE-México-CCADET UNAM, Facultad de Química, UNAM, México

- Gutiérrez Wing, Claudia E. (2013) Las Nanopartículas: pequeñas estructuras de gran potencial [en línea]. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Secretaria de Energía. [fecha de consulta: diciembre 2013]. Disponible en: <<http://www.inin.gob.mx/publicaciones/documentospdf/39%20NANOPARTICULAS.pdf>>
- H. Ayuntamiento de Nacozari de García (2005). Nacozari de García. Enciclopedia de los municipios y delegaciones de México: Estado de Sonora [en línea]. [fecha de consulta: octubre 2014]. Disponible en: <<http://www.inafed.gob.mx/>>
- Hatfield, Amanda C. (2013). Thesis: Aqueous Geochemistry of Rhenium and Chromium in Saltstone: Implication for Understanding technetium mobility in saltstone, Clemson University.
- Handy R.D., Owen R, Valsami-Jones E. (2008) The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: current status, knowledge gaps, challenges, and future needs. *Ecotoxicology*, Vol. 17, no. 5, pp.315-325.
- Henry E. C. (1952) Clay technology in ceramics [en línea]. [fecha de consulta: julio 2015]. Disponible en:<<http://www.clays.org/journal/archive/volume%201/1-1-257.pdf>>
- Hochella M. F., Lower S. K., et al. (2008) Nanominerals, Mineral Nanoparticles, and Earth Systems. *Science* 319.
- Hochella M. F., Madden A. S. (2005) Earth's Nanocompartment for toxic metals. *Elements*. Vol. 1, pp. 199-203.
- Jian Ming Xu and Pan ing Huang, compiladores (2010). *Molecular Environmental Soil Science at the Interfaces in the Earth's Critical Zone*. Springer. NY. 346 pp.
- Johnson, A. L., and Hughes, G. B., , Effect of sulfate ion on plasticity of brick clays: *Am. Ceramic Soc. .Tour.*, v. 31, no. 7, pp. 194-200
- Keene A., Johnston S., Bush R., Sullivan L. y Burton E. (2010). Reductive dissolution of natural jarosite in a tidally inundated acid sulfate soil: geochemical implications. 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World. Brisbane, Australia. [en línea] (fecha de consulta: abril de 2015). Disponible en: <<http://www.idd.go.th/swcst/Report/soil/symposium/pdf/2022.pdf>>
- Kettler, T. A.; Doran, John W.; and Gilbert, T. L. (2001) Simplified Method for Soil Particle-Size Determination to Accompany Soil-Quality Analyses. *Publications from USDA-ARS / UNL Faculty*. Paper 305. [en línea] (fecha de consulta: septiembre 2014). Disponible en: <<http://digitalcommons.unl.edu/usdaarsfacpub/305>>

- Kuwabara, J. S., Carter, J.L., Topping, B.R., Fend, S.V., Woods, P.F., Berelson, W.M. and Balistrieri, L.S. (2003). Importance of sediment-water interactions in Coeur d'Alene Lake, Idaho, USA: management implications. *Environ. Manage.* 32: 348-359
- Langmuir D. (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, USA, 600 pp.
- Latham AH, Freitas RS, Schiffer P, Williams ME. (2005) Capillary magnetic field flow fractionations and analysis of magnetic nanoparticles. *Anal Chem*;77: 5055-62.
- López-Serrano A., Muñoz Olivas R., Sanz Landaluze J. And Cámara C. (2014). Nanoparticles: a global vision. Characterization, separation and quantification methods. Potential environmental and health impact. *Anal. Methods*, 6. 38.
- Manual de usuario de K1 Prime Fluxer de Katanax inc. (2012), Québec, Canadá.
- Martínez Medina J.J., López Tévez L.L., (2012) Determinación de las propiedades antimicrobianas de los metales de transición: zinc (II), cobre (II), manganeso (II), cobalto (II), níquel (II) y cadmio (II) frente a cinco cepas bacterianas. Universidad Nacional del Chaco Austral, Argentina.
- McBride M. B. (1994) *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press. NY. pp. 406
- McBride, M. B. (1989) Reactions Controlling Heavy Metal Solubility in Soils. In B. A. Stewart. *Advances in Soil Science* 10: 1-56 Springer-Verlag NY.
- Mehra, O.P. y M.L. Jackson (1960). Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 7: 317-327.
- MicrobeWiki. Editor: Daniel Barich. (en línea) [fecha de consulta: septiembre 2014] Disponible en: <<http://microbewiki.kenyon.edu/>>
- Mineral Powder Diffraction File. Data Book. JCPDS, International Centre for Diffraction Data. USA
- Nanolytics, Field Flow Fractionation (2014) (en línea) Gesellschaft für Kolloidanalytik mbH [fecha de consulta: agosto 2014], Alemania. Disponible en: <[www.nanolytics.com](http://www.nanolytics.com)>
- Nowack B. y T., Bucheli D. (2007). Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Review. Environmental Pollution* 150, 5-22
- OEA (1982). *Introducción a la Química de Suelos*. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Washington 69 pp.
- Pankow J. F. ( 1991). *Aquatic Chemistry Concepts*. Lewis Pub. USA. 673 pp.
- Patent: Process for recovery of rhenium (1966), inventor Churchward Philip E., number of patent: US 32606558 A, USA.

- Pepper I.L., Gerba C.P., Brusseau M.L. (1996) Pollution Science. Academic Press. San Diego. 397 pp.
- Plathe K. L., von der Kammer F., Hassellöv M., Moore J.N., Murayama M., Hofmann T. and Hochella Jr M.F. (2013). The role of nanominerals and mineral nanoparticles in the transport of toxic trace metals: Field-flow fractionation and analytical TEM analyses after nanoparticle isolation and density separation, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 102 (0): 213-225
- Plathe, K. L. (2010). Nanoparticle-Heavy Metal Associations in River Sediments. Ph. D. Thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University. USA.
- Presser, K.A., Ratkowsky D. A., Ross, T. (1997). Modelling the Growth Rate of *Escherichia coli* as Function of pH and Lactic Acid Concentration. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 63. No. 6. Department of Agricultural Science, University of Tasmania, Hobart 7001. Tasmania, Australia. pp.2355-2360.
- Promine: Nanoparticles-the future or mining industry (2010) [en línea] Nanoparticle products from new mineral resources in Europe. (Fecha de consulta: diciembre 2013). Disponible en: <<http://promine.gtk.fi/index.php/news/press-releases/87-nanoparticles-the-future-of-the-mining-industry>>
- Rabbi, F. (1994). Trace Element Geochemistry of Bottom Sediments and Waters from Lateral Lakes of Coeur d'Alene River, Kootenai County, North Idaho. PhD Dissertation University of Idaho. Moscow.
- Ravishankar, R. y Jamuna, B., (2011) Nanoparticles and their potential application as antimicrobials [en línea]. Department of Studies in Microbiology, University of Mysore, Manasangotri, Mysore, India. (Fecha de consulta: diciembre 2013). Disponible en: <<http://www.formatex.info/microbiology3/book/197-209.pdf>>
- Rigaku Leading with innovation (2015) Tamaño y forma de partículas: Difracción de rayos X (XRD) de nano-materiales. [en línea] (fecha de consulta: agosto 2015). Disponible en: <[http://www.rigaku.com/es/applications/particle\\_size\\_shape](http://www.rigaku.com/es/applications/particle_size_shape)>
- Rozan, T. F., Lassman, M.E., Ridge, D.P. and Luther, G.W. (2000). Evidence for iron, copper and zinc complexation as multinuclear sulphide clusters in oxic rivers. *Nature* 406:879-882.
- Servicio Geológico Mexicano (2004). Carta Geológico-minera Nacozari H12-6, Sonora, Chihuahua, Esc. 1:250,000 [en línea]. (fecha de consulta: octubre 2014). Disponible en:

[http://portal.sgm.gob.mx/cartas\\_impresas/productos/cartas/cartas250/geologia/metadatos/nacozari.html#6](http://portal.sgm.gob.mx/cartas_impresas/productos/cartas/cartas250/geologia/metadatos/nacozari.html#6)>

- Schnitzer y S.U.Khan Ed. (1978). Soil Organic Matter. Development in soil science 8. Ed. Elsevier. Amsterdam. 319 pp.
- Siegel F.R. (2002) Environmental geochemistry of potentially toxic metals. Springer-Verlag, Berlin, 218 pp.
- Singh S, Thiyagarajan P, Kant KM, Anita D, Thirupathiah S. and Rama N. (2007) Structure, microstructure and physical properties of ZnO based in various forms: Bulk, thin film and nano. Journal of Physics D-Applied Physics 40: 6312-6327.
- Soberón, G. Instituto de Biotecnología, UNAM. (en línea) [fecha de consulta: septiembre 2014]. Disponible en <[www.biblioweb.tic.unam.mx/libros/microbios/Cap3/](http://www.biblioweb.tic.unam.mx/libros/microbios/Cap3/)>
- Sparks D.L. (1999) Soil physical chemistry CRC Press LLC, USA
- Sparks D.L. (2003) Environmental Soil Chemistry. Academic Press, San Diego, 352 pp.
- Sposito G. (2008) The Chemistry of Soils. Oxford University Press, NY-Oxford, 344 pp.
- Stegmann R., Brunner G., Calmano W., Matz G. (editors) (2001) Treatment of contaminated soil. Fundamentals, analysis, applications. Springer-Verlag, Berlin, 658 pp.
- Stokes, G.G., (1851) (read on December 9, 1850). On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. Trans. Cambridge Phil. Soc. IX, 8–106, Mathematical and Physical Papers 3, 1–141
- Stumm W ( 1992) Chemistry of the solid-water interface. John Wiley and Sons USA. 427 pp.
- Stumm W. and Morgan J. ( 1996) Aquatic Chemistry. John Wiley and Sons. USA, 1024 pp.
- Stumm W. Ed. (1987) Aquatic Surface Chemistry. 2nd Ed. John Wiley and Sons. NY.
- Tablas. Spacing of reflections of minerals likely to occur in clays listed in order of decreasing  $d$  (Å) values.
- Textura del Suelo (2006) [en línea] (fecha de consulta: julio 2015). Disponible en: [ftp://ftp.fao.org/fi/CDrom/FAO\\_training/FAO\\_training/general/x6706s/x6706s06.htm](ftp://ftp.fao.org/fi/CDrom/FAO_training/FAO_training/general/x6706s/x6706s06.htm)
- Uchida Shigeo, Tagami Jeiko y Tabei Ken. (2005) Comparison of alkaline fusion and acid digestion methods for the determination of rhenium in rock and soil samples by ICP-MS. Analytica Chimica Acta 535. pp. 317-323.

- Universidad Nacional de Ingeniería (2012) Facultad de Tecnología de la Construcción  
Departamento de Ingeniería Agrícola. Prácticad de laboratorio de fundamentod del  
suelo. Práctica No. 3: Determinación de textura al tacto.
- Valencia Islas, C. (2008) Química de Suelos o Química de coloides. UNAM, México, pp. 1-4
- Vergara Vaccani, C. (2010). Electrodeposición de renio a partir de soluciones acuosas. Disponible  
en <http://tesis.uchile.cl/handle/2250/103827>
- Villalobos, M., Bargar, J. and Sposito, G., (2005). Trace metal retention on biogenic manganese  
oxide nanoparticles. *Elements* 1: 223-226.
- Vishnupant Pathak Y., Lokhande N.J. (editors) (2014). *Handbook of Metallonutraceuticals*, CRC  
Press Taylor & Francis Group, pág.149
- Xiaoming S., Tabakman S.M., Won-Seok S., Li Z., Guangyu Z., Sherlock S., Bai L. y Dai H. (2009)  
Separation of Nanoparticles in a Density Gradient. *Angew Chem Int Ed Engl.* ; 48(5): 939–  
942. doi: 10.1002/anie.200805047
- Waychunas, G.A., Gilbert, B, Banfield J.F., Zhang, H, Jun Y.S. and Kim C.S. (2009). Natural  
nanoparticle structure, properties and reactivity from X-ray studies. *Power Diffraction*  
24: 89-93

## APÉNDICE ANALÍTICO

En el siguiente apéndice, se muestran datos de utilidad utilizados para la realización del presente trabajo escrito.

### Sección A: Correspondiente a la sección 2.3.2 subsección b

En el siguiente cuadro se muestran las equivalencias para los tamices, de malla al sistema internacional

**Cuadro A.1** Equivalencias para tamices de malla al sistema internacional

Malla	Equivalencia en SI
10	1.68 mm
18	0.96 mm
40	0.42 mm
60	250 $\mu\text{m}$
100	149 $\mu\text{m}$
300	50 $\mu\text{m}$
400	38 $\mu\text{m}$

### Sección B: Correspondiente a la sección 2.3.4

#### **Método de determinación de pH**

Se realizó la medición del pH acorde al método establecido en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Primero se calibró el equipo usando los estándares de referencia de pH 4 y pH 7, debido a que se sabía previamente a que las muestras eran residuos ácidos de actividades minero-metalúrgicas.

Para la preparación de la muestra se siguió la siguiente metodología:

Se pesaron 20 gramos de muestra en un recipiente con tapa y se agregaron 60 mL de agua (relación 1:3). La mezcla fue colocada en el agitador orbital por 5 minutos a 240 rpm. La suspensión se dejó reposar por una hora para permitir sedimentar los sedimentos sólidos.

Para la medición del pH, se sumergió el electrodo en el sobrenadante tomando en cuenta las correcciones por temperatura, previamente establecidas en el equipo.

## Sección C. Correspondiente a la sección 2.3.5, subsección a

A continuación se muestran los límites de detección de los elementos para la técnica de Fluorescencia de Rayos X.

**Cuadro C.1** Límites de detección de los diferentes elementos en FRX

Elemento	Límite de detección (L.D.) en mg/kg (ppm)
Mo	3
Zr	8.1
Sr	4.3
Rb	4
Pb	3.7
As	14.5
Cd	6
Zn	61.1
Cu	42.7
Fe	113
Mn	107.3
Cr	95.5
V	93.2
Ti	209.5
Ni	5.5
Ca	30
K	80
S	90
Ba	27.1
Al	1400
P	100
Si	N.D.

Nota: N.D. se refiere No Definido

## Sección D. Correspondiente a la sección 2.3.5, subsección b.2

### ***Digestión ácida por microondas.***

Una muestra representativa de 0.5 g es digerida con 10 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) o 9 mL de ácido nítrico y 3 mL de ácido clorhídrico (HCl), utilizando calentamiento por microondas, acorde a los elementos que se deseen analizar, el ácido clorhídrico es adicionado para el análisis de elementos como el Ba, Be, Cr, Ag y V.

Las muestras y el (los) ácidos se colocan en vasos de fluorocarbono (PFA o TFM) o de cuarzo para microondas. Los recipientes se tapan y se colocan en la unidad de microondas para su digestión. Una vez fríos los recipientes, el contenido se filtra, centrifuga o deja sedimentar, posteriormente, se diluye a un volumen conocido de acuerdo a la concentración esperada del analito y se analiza por el método correspondiente.

Para realizar la digestión ácida por microondas, es necesario medir la potencia del mismo, usando el método CEM, colocando un recipiente con agua y midiendo la temperatura de esta; posteriormente se mete el agua al horno de microondas sobre los sensores de temperatura por 2 minutos, una vez pasado este tiempo, se saca el agua del horno y se toma la temperatura nuevamente.

La potencia real que entrega el equipo está dada por la ecuación:

$$Potencia = 47 \cdot \Delta T$$

Donde:

$$\Delta T = (T_2 - T_1)$$

## Sección D.1: Longitudes de onda para los análisis de ICP-OES, límites de detección y cuantificación de los elementos analizados por ICP-OES,

**Cuadro D.1.** Longitudes de onda para el ICP-OES de los diferentes elementos

Elemento	Longitud de onda
Ag	328.0
Al	266.6
As	193.7
B	249.7
Ba	455.4
Be	313.0
Ca	317.9
Cd	228.8
Co	228.6
Cr	267.7
Cu	324.7
Fe	259.9
K	766.49
Mg	279.55
Mn	257.61
Mo	203.8
Na	818.3
Ni	231.6

**Cuadro D.1.** Longitudes de onda para el ICP-OES de los diferentes elementos (continuación)

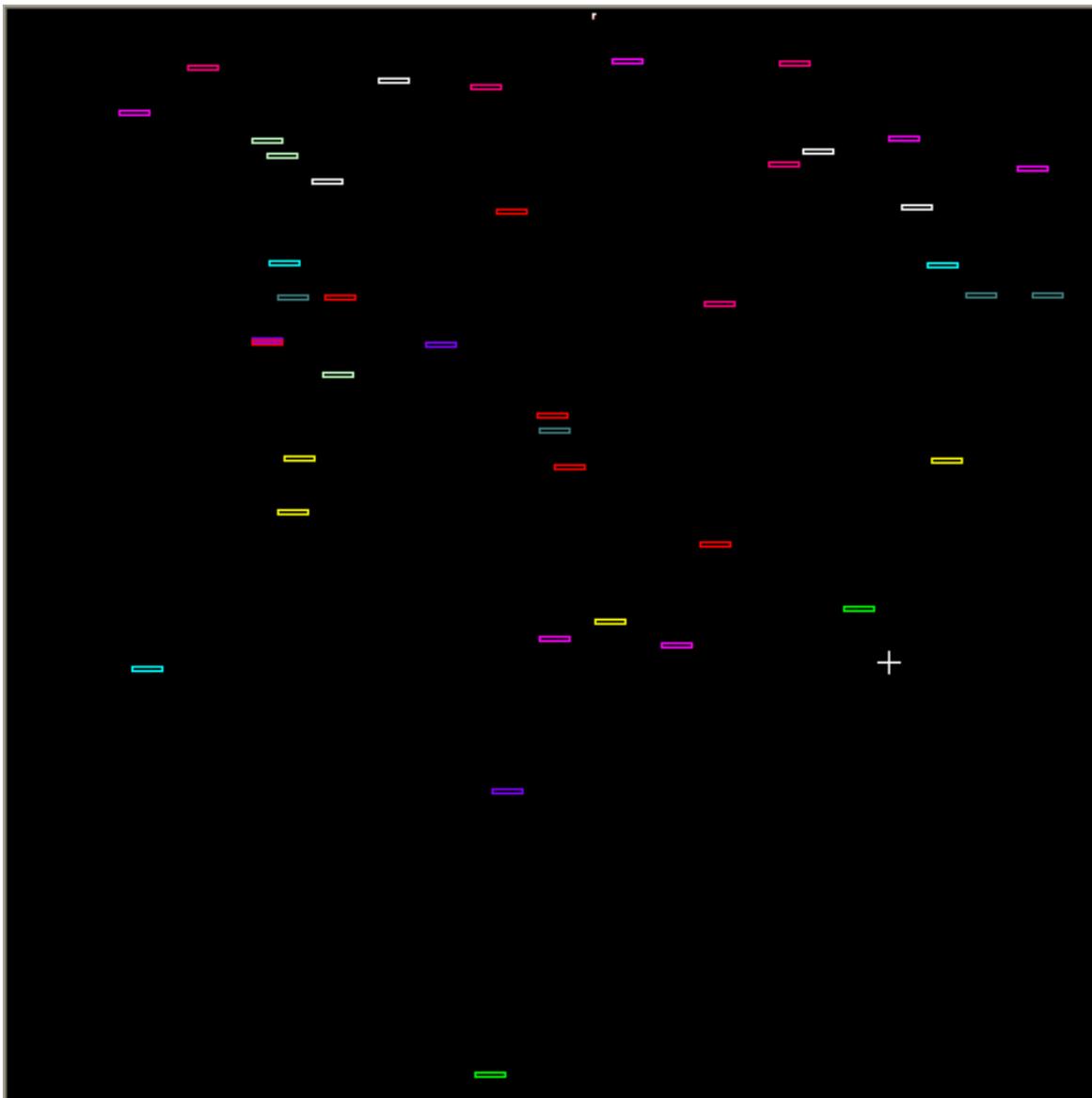
Elemento	Longitud de onda
Pb	220.3
S	180.0
Sb	321.15
Se	196.0
Si	251.6
Ti	336.2
Tl	190.8
V	309.3
Zn	202.5

**Cuadro D.2.** Límites de detección y cuantificación de los diferentes elementos en mg/kg en el ICP-OES

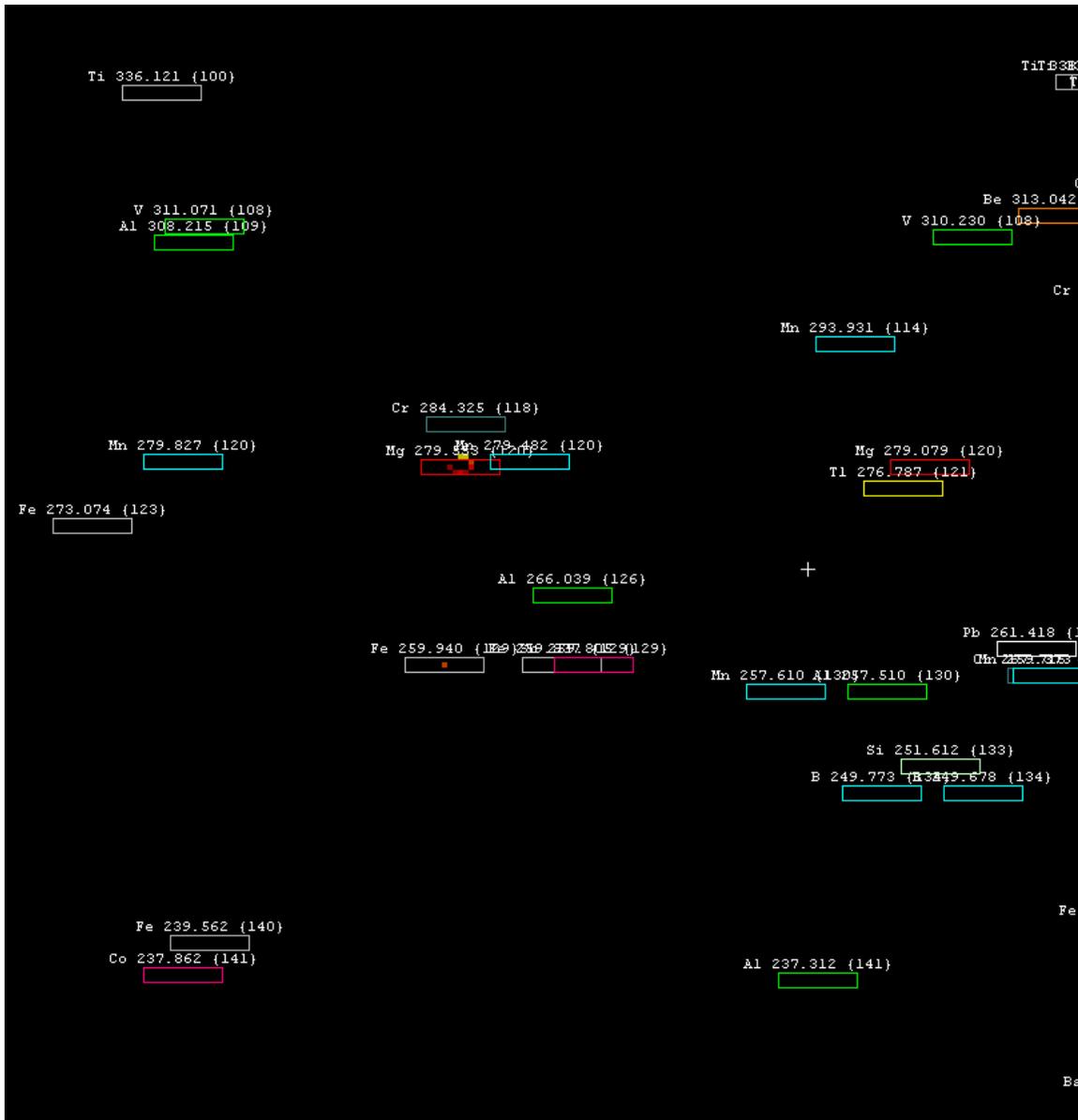
Elemento	Límite de detección (L.D.)	Límite de cuantificación (L.C.)
Ag	0.062	0.205
Al	4.750	15.50
As	0.030	0.099
B	1.500	0.021
Ba	0.021	0.071
Be	1.000	3.750
Ca	2.750	9.250
Cd	0.027	0.090
Co	1.000	3.000
Cr	0.500	2.000
Cu	1.000	3.500
Fe	1.250	4.250
K	12.750	42.500
Mg	0.750	2.500
Mn	10.000	3.000
Mo	1.750	6.000
Na	3.000	9.750
Ni	0.039	0.130
Pb	0.053	0.176
Sb	1.500	5.000
Se	0.034	0.144
Si	3.500	11.500
Ti	1.250	3.750
Tl	0.081	0.269
V	0.500	2.000
Zn	1.500	4.750

## Sección D.2: Imágenes obtenidas mediante el análisis de marco completo o *fullframe*

Como se comentó en el trabajo escrito, sección 2.4.9 se realizó un análisis a las muestras conocido como marco completo o *fullframe*, estos análisis se realizaron usando luz ultravioleta y luz visible para las tres mezclas compuestas, las imágenes obtenidas se muestran a continuación:



Mezcla Compuesta 1 medida usando radiación UV

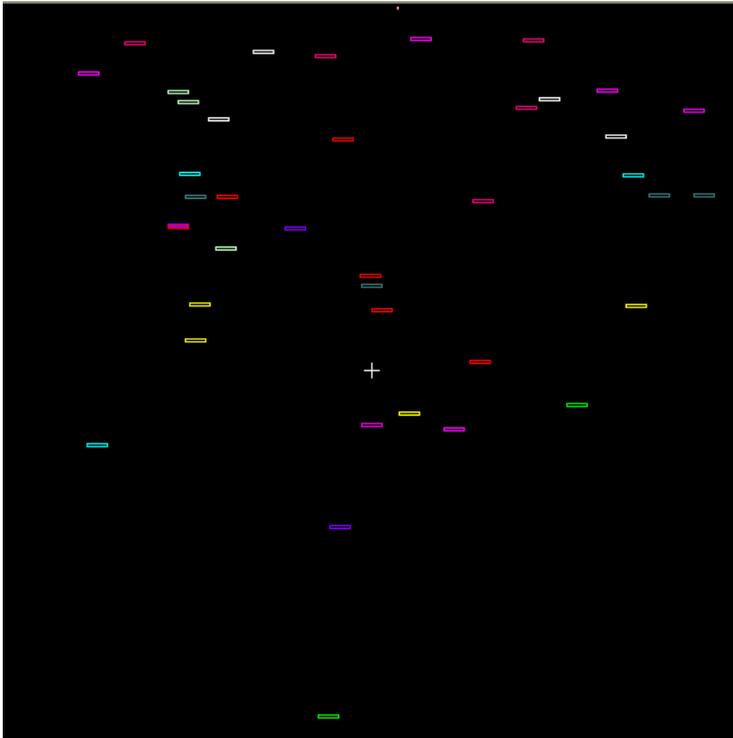


Mezcla Compuesta 1 medida usando radiación visible

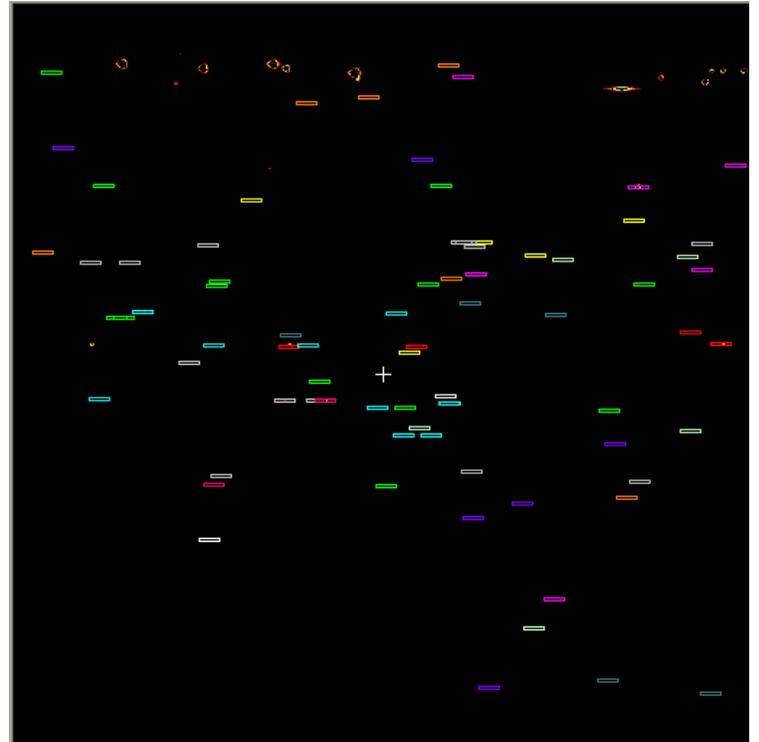
Figura D.1. Imágenes de *fullframe* obtenidas mediante la técnica de ICP-OES para la mezcla compuesta 1

Los rectángulos en las imágenes muestran la posición donde los elementos pueden emitir radiación, mientras que los puntos dentro de los rectángulos indican la presencia de dicho elemento en la muestra, a esa longitud de onda. La imagen correspondiente a la mezcla compuesta 1 medida usando radiación visible se muestra ampliada de manera que se pueden observar sobre los rectángulos los elementos y las longitudes de onda correspondientes.

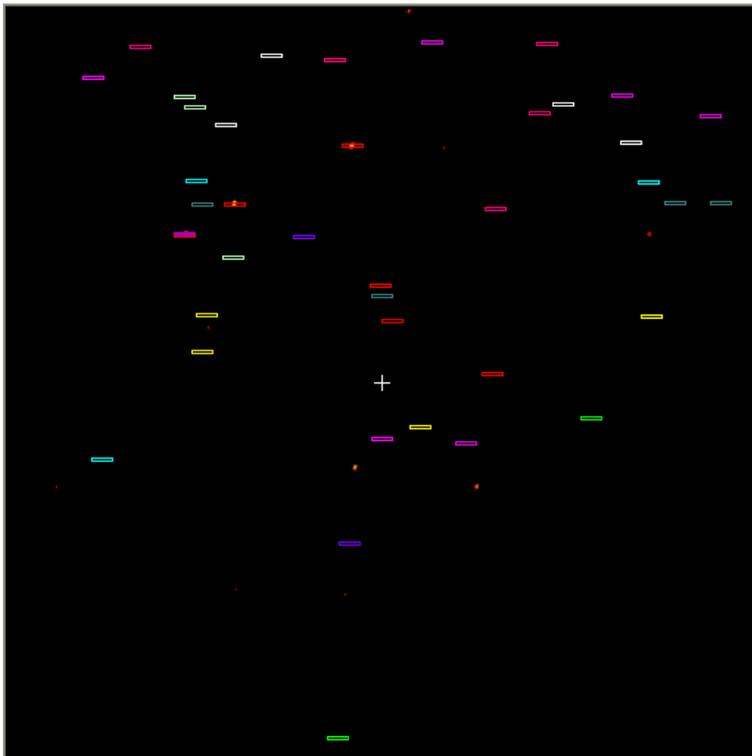
En las imágenes siguientes correspondientes a la mezcla compuesta 2 y 3 se muestran los análisis de *fullframe* sin amplificar.



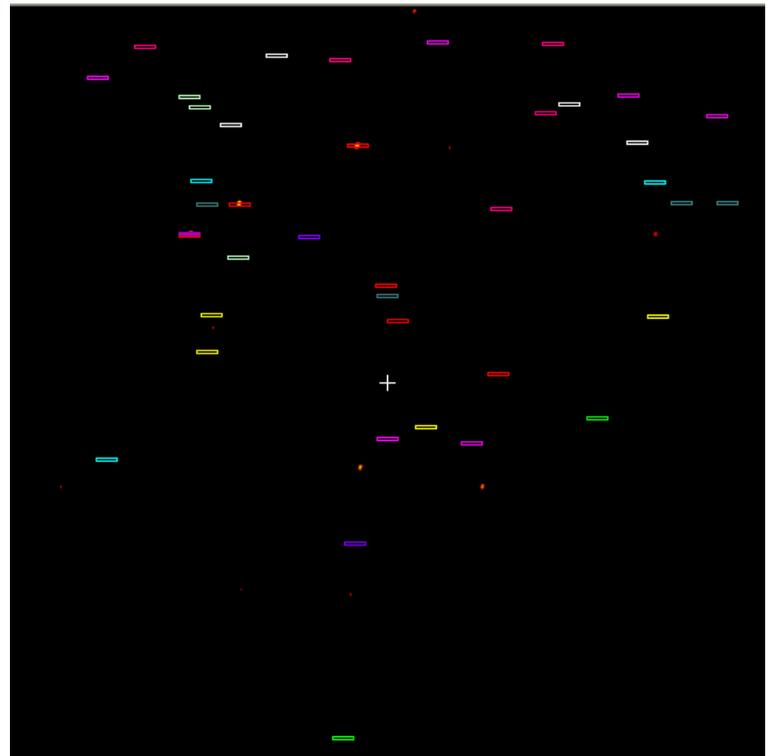
Mezcla Compuesta 2 medida usando radiación UV



Mezcla Compuesta 2 medida usando radiación visible



Mezcla Compuesta 3 medida usando radiación UV



Mezcla Compuesta 3 medida usando radiación visible

Figura D.2. Imágenes de *fullframe* obtenidas mediante la técnica de ICP-OES para las mezclas compuestas 2 y 3

Finalmente, es importante mencionar que los diferentes colores de los rectángulos refieren a diferentes elementos, en la siguiente imagen se observan los elementos y los colores referidos a los mismos.

<b>Ag</b>	Plata
<b>Al</b>	Aluminio
<b>As</b>	Arsenico
<b>B</b>	Boro
<b>Ba</b>	Bario
<b>Be</b>	Berilio
<b>Ca</b>	Calcio
<b>Cd</b>	Cadmio
<b>Co</b>	Cobalto
<b>Cr</b>	Cromo
<b>Cu</b>	Cobre
<b>Fe</b>	Hierro
<b>Hg</b>	Mercurio
<b>K</b>	Potasio
<b>Mg</b>	Magnesio
<b>Mn</b>	Manganeso
<b>Mo</b>	Molibdeno
<b>Na</b>	Sodio
<b>Ni</b>	Niquel
<b>Pb</b>	Plomo
<b>Sb</b>	Antimonio
<b>Se</b>	Selenio
<b>Si</b>	Silicio
<b>Ti</b>	Titanio
<b>Tl</b>	Talio
<b>V</b>	Vanadio
<b>Zn</b>	Zinc

Figura D.3. Elementos referidos en las imágenes de *fullframe* obtenidas mediante la técnica de ICP-OES y sus colores correspondientes.

## APÉNDICE ESTADÍSTICO

### Sección A: Correspondiente a la sección 2.4.3, subsección c

Para realizar las muestras compuestas fueron necesarios la realización de análisis estadísticos para determinar cuáles muestras correspondían a los diferentes grupos a formar tomando en cuenta la concentración de los elementos analizados por fluorescencia de rayos X.

Como primer análisis estadístico fue realizada una prueba ANOVA, tomando en cuenta el factor humedad, es decir, la pregunta a responder mediante el análisis era si la humedad de las muestras influía en la concentración de los elementos de las mismas. La respuesta a esto fue **no**, que independientemente de la humedad de las muestras (si se encontraban con solución líquida o no), la concentración de los elementos en ella, era estadísticamente igual, sin embargo al contar con una población pequeña (10 sedimentos), la sensibilidad de la prueba ANOVA es baja, por lo cual se decidió realizar otro tipo de prueba.

La prueba a realizar fue una prueba de normalización utilizando diagramas de proporciones acumuladas P-P y de posiciones Q-Q para determinar si los datos presentaban una distribución normal o no. Los análisis se realizaron para las muestras, tomando como factor fijo el elemento a analizar.

A continuación se muestran, sólo como ejemplo, los cuadros realizados para el análisis estadístico del molibdeno (Mo) en todas las muestras, considerando que el mismo tratamiento estadístico fue realizado para todos los elementos.

**Cuadro A.1.** Prueba de normalización para la concentración del molibdeno en mg/kg considerando todas las muestras.

Prueba de normalización para la concentración de Mo en mg/kg considerando todas las muestras							
	$x_i$	$z_i$ obs	i	Pobs%	$z_i$ esp	$x_i$ esp	Pesp %
muestra 7	270	-1.69	1	6.1	-1.55	280	4.6
muestra 10	294	-1.35	2	15.9	-1	318	8.9
muestra 5	303	-1.22	3	25.6	-0.65	343	11.1
muestra 3	418	0.43	4	35.4	-0.38	361	33.4
muestra 9	419	0.45	5	45.1	-0.12	379	32.6
muestra 6	420	0.47	6	54.9	0.12	396	68.1
muestra 10	424	0.52	7	64.6	0.38	414	69.9
muestra 11	438	0.72	8	74.4	0.65	433	76.4
muestra 2	438	0.73	9	84.2	1	457	76.7
muestra 4	454	0.95	10	93.9	1.55	496	82.9

La primera columna del cuadro indica la muestra de la que se trata, la segunda columna con título  $x_i$  indica la concentración de dicha muestra en mg/kg, ordenando los datos de menor a mayor. La tercera columna muestra el dato correspondiente a  $x_i$  normalizado mediante la siguiente ecuación:

$$z_i = \frac{x_i - \mu}{s}$$

Donde:

- $x_i$  dato (concentración de la muestra)
- $\mu$  promedio
- $s$  desviación estándar

La cuarta columna muestra el número de dato titulado con la letra  $i$ . La quinta columna corresponde al porcentaje correspondiente a la probabilidad observada, calculado mediante la siguiente ecuación indicada para menos de 25 datos:

$$Pobs\% = \frac{i - \frac{3}{8}}{10 + \frac{1}{4}} \times 100$$

Donde:

- $i$  número de dato

La sexta columna indicada como  $z_i$  esperada se obtiene de los valores de cuadros de distribución normal tomando en cuenta la probabilidad observada. La séptima columna nombrada como  $x_i$  esperada es obtenida tomando en cuenta la siguiente ecuación:

$$x_{i\text{esp}} = (z_{i\text{esp}} \times s) + \mu$$

Finalmente la octava columna titulada como  $Pesp\%$  corresponde al porcentaje de la probabilidad observada leída de las cuadros de distribución normal teniendo en cuenta el valor de  $z_i$  observada.

Una vez realizados dichos cálculos, se grafican los valores esperados contra los valores observados, en este caso fue graficada la concentración esperada ( $x_i$  esp) contra la concentración observada ( $x_i$ ) se espera que si los datos presentan una distribución normal, se obtenga una línea recta y un coeficiente de correlación cercano a uno. A continuación se muestra la gráfica obtenida correspondiente al cuadro anterior.

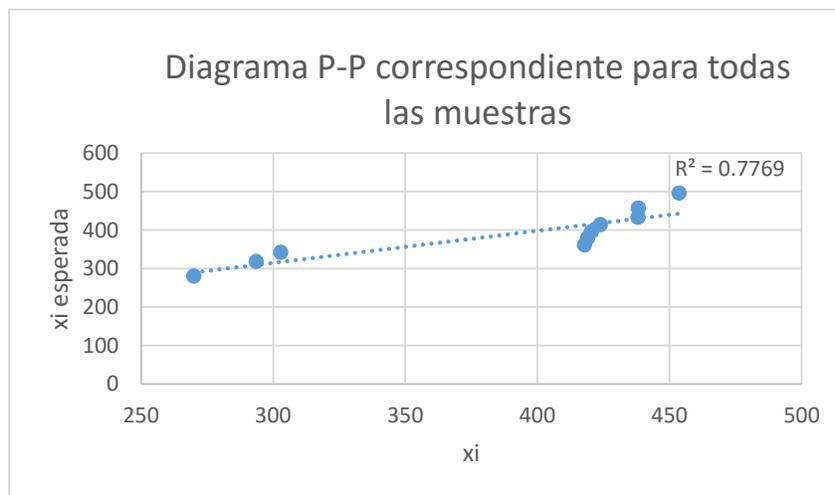


Figura A.1. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el molibdeno, considerando todas las muestras.

Se observa que la gráfica presenta un coeficiente de correlación de 0.78 aproximadamente, por lo cual se realizaron los mismos análisis, separando las muestras en sedimentos húmedos y sedimentos con agua, considerando los valores obtenidos de pH y conductividad eléctrica, a fin de determinar si agrupando los sedimentos de esta forma se obtenía un mejor valor del coeficiente de correlación lineal.

Así mismo fueron determinados los intervalos de confianza utilizando para ello la *distribución t* con un nivel de confianza del 95%, para ello se utilizó la siguiente ecuación:

$$Intervalo = \mu \pm t_{n,95\%} \times \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Donde

$\mu$  promedio

$t_{n,95\%}$  valor de t (obtenido de tablas) para el número de datos n y un nivel de confianza del 95%

s desviación estándar

n número de datos

Los intervalos superior e inferior obtenidos para la concentración del molibdeno tomando en cuenta todas las muestras con un nivel de confianza del 95% se presentan a continuación:

**Cuadro A.2.** Intervalos de concentración en mg/kg para el molibdeno, considerando todas las muestras.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	438
Inferior	338

En el cuadro principal de muestra enmarcadas con un borde grueso las muestras que entran dentro de los intervalos señalados.

El mismo procedimiento descrito anteriormente se realizó para los dos grupos de muestras, a continuación se muestran los cuadros, las gráficas y los intervalos superior e inferior de sedimentos húmedos y sedimentos con agua.

**Cuadro A.3.** Prueba de normalización para la concentración del molibdeno en mg/kg considerando solo los sedimentos con agua.

Prueba de normalización para la concentración de Mo en mg/kg de los sedimentos con agua							
	$x_i$	$z_i$ obs	i	Pobs%	$z_i$ esp	$x_i$ esp	Pesp %
muestra 3	418	-1	1	10	-1.26	414	15.9
muestra 9	419	-0.91	2	26	-0.64	423	18.1
muestra 10	424	-0.57	3	42	-0.2	429	28.4
muestra 11	438	0.45	4	58	0.2	435	32.6
muestra 2	438	0.46	5	74	0.64	441	67.7
muestra 4	454	1.56	6	90	1.26	449	94.1

**Cuadro A.4.** Intervalos de concentración en mg/kg para el molibdeno, considerando solo los sedimentos con agua.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	446
Inferior	417

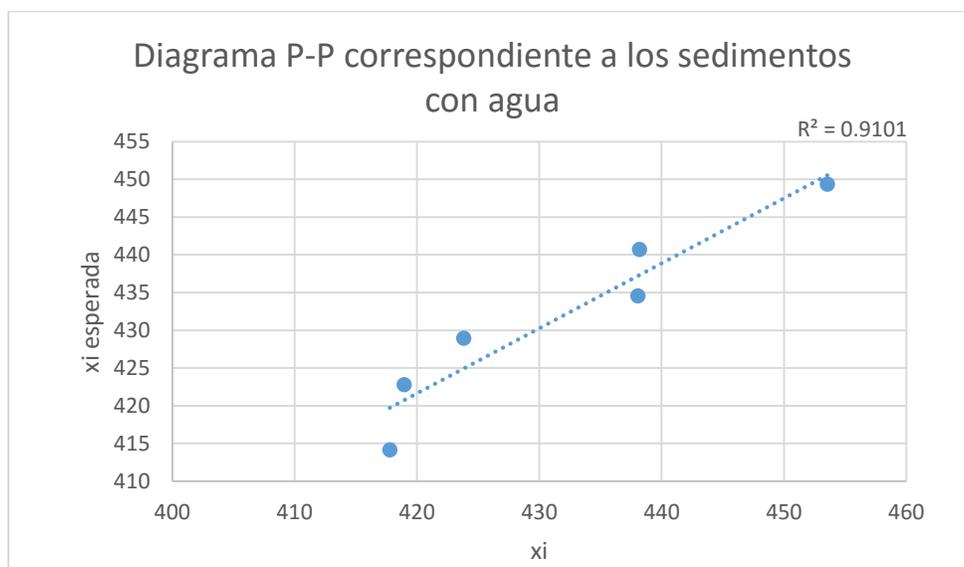


Figura A.2. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el molibdeno, considerando sólo los sedimentos con agua.

Se observa que casi todas las muestras se encuentran dentro de los intervalos calculados con el 95% de confianza, mientras que la prueba de normalización demuestra que al obtener un coeficiente de correlación de 0.91 muestra mejor comportamiento si se agrupan las muestras de la forma propuesta anteriormente para los sedimentos con agua.

En lo que respecta al segundo grupo, es decir, para los sedimentos húmedos, se tiene la siguiente información:

**Cuadro A.5.** Prueba de normalización para la concentración del molibdeno en mg/kg considerando solo los sedimentos húmedos.

Prueba de normalización para la concentración de Mo en mg/kg de los sedimentos húmedos							
	$x_i$	$z_i$ obs	$i$	Pobs%	$z_i$ esp	$x_i$ esp	Pesp %
muestra 7	270	-0.77	1	14.7	-1.05	251	22.1
muestra 10	294	-0.42	2	38.2	-0.3	301	33.7
muestra 5	303	-0.28	3	61.8	0.3	342	39.0
muestra 6	420	1.47	4	85.3	1.05	392	92.9

**Cuadro A.6.** Intervalos de concentración en mg/kg para el molibdeno, considerando solo los sedimentos húmedos.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	429
Inferior	215

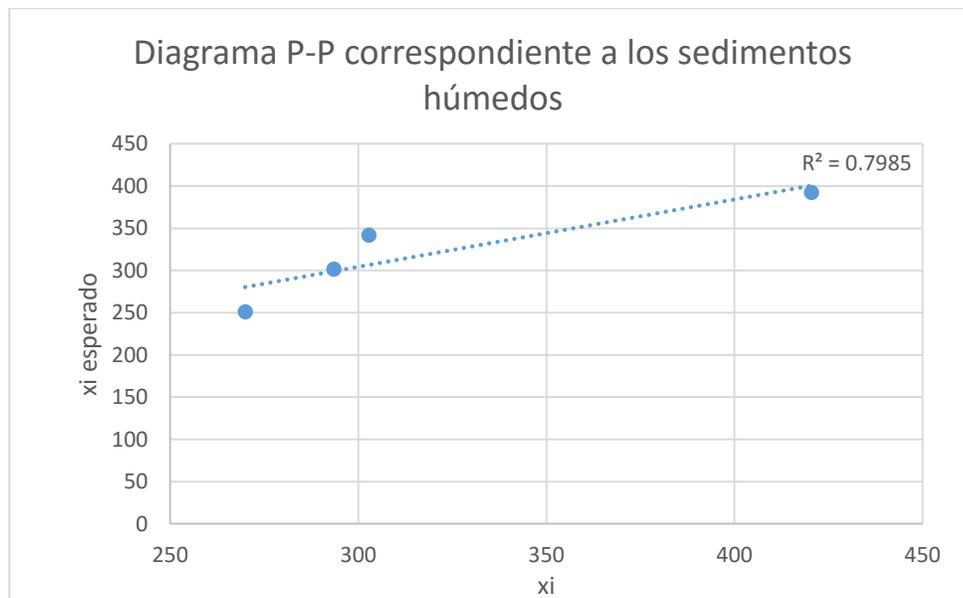


Figura A.3. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el molibdeno, considerando sólo los sedimentos húmedos.

Se observa que agrupadas las muestras en los dos grupos correspondientes, para el caso de los sedimentos húmedos, todas las muestras se encuentran dentro de los intervalos calculados, y el coeficiente de correlación lineal es mejor comparado con el obtenido cuando fueron consideradas todas las muestras.

Para el análisis de la concentración de los elementos en los sedimentos se realizó la misma metodología descrita para el molibdeno, por lo cual sólo serán mostrados los diagramas, y los intervalos de concentración en mg/kg superior e inferior de aquí en adelante. En el caso de que la dispersión de las concentraciones de los elementos en las muestras sea muy grande (desviación estándar mayor al 25% del promedio), no se puede hablar de un intervalo de confianza, por lo cual sólo serán mostrados los valores del promedio y desviación estándar de las concentraciones de los elementos en la muestra.

- **Prueba de normalización para el zirconio**

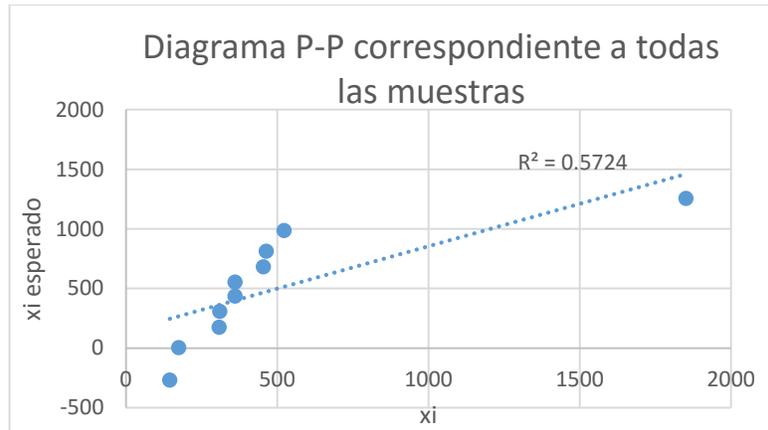


Figura A.4. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el zirconio, considerando todas las muestras.

**Cuadro A.7.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el zirconio, considerando todas las muestras.

<b>Promedio</b>	495
<b>Desviación estándar</b>	143

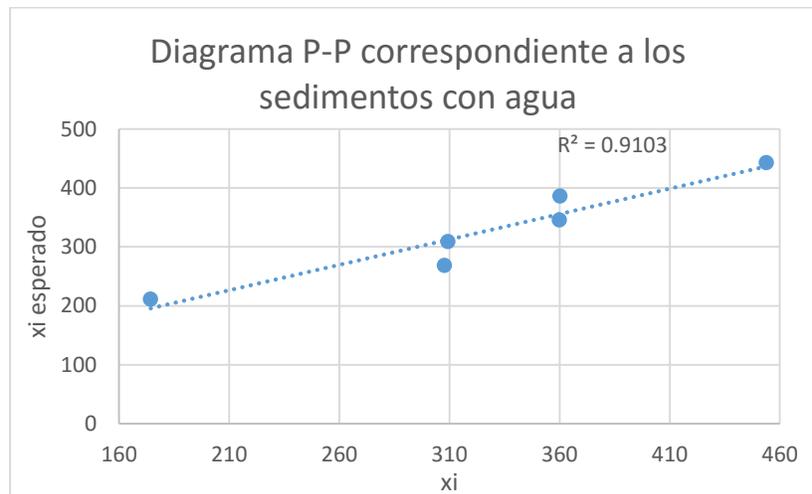


Figura A.5. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el zirconio, considerando solo los sedimentos con agua.

**Cuadro A.8.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el zirconio, considerando solo los sedimentos con agua.

<b>Promedio</b>	328
<b>Desviación estándar</b>	92

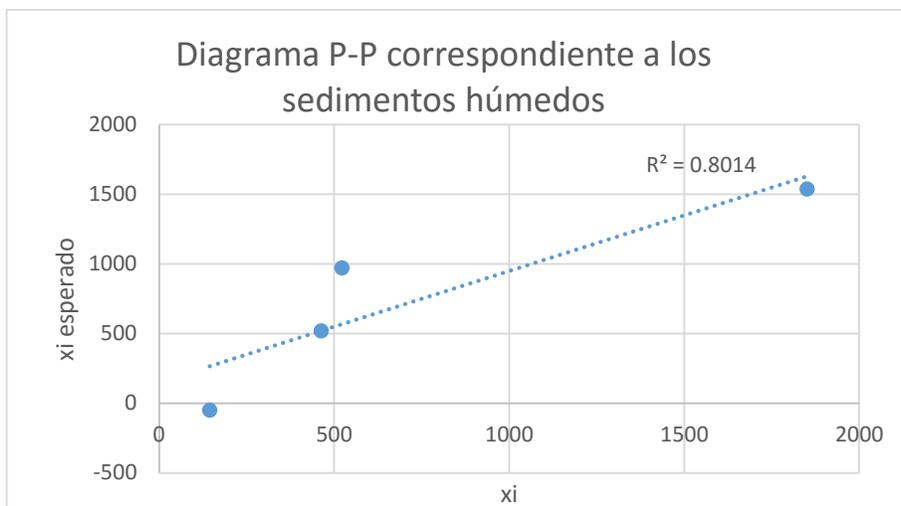


Figura A.6. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el zirconio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro A.8.** . Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el zirconio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

<b>Promedio</b>	745
<b>Desviación estándar</b>	756

- **Prueba de normalización para el estroncio**

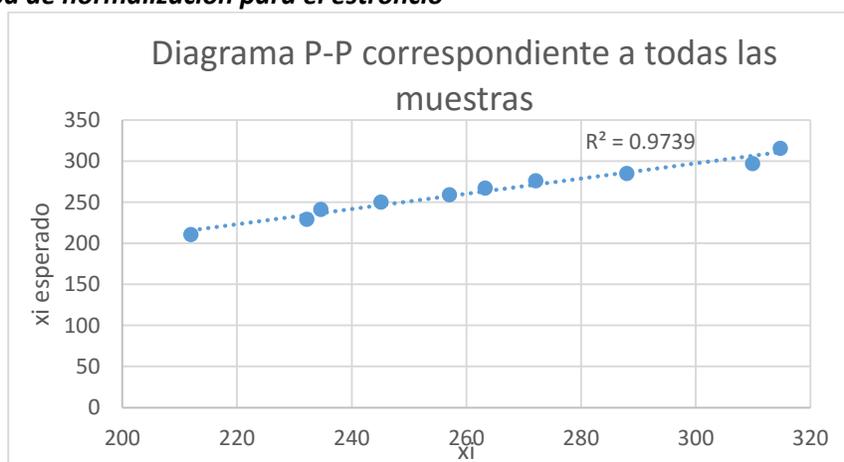


Figura A.7. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el estroncio, considerando todas las muestras.

**Cuadro A.9.** Intervalos de concentración en mg/kg para el estroncio, considerando todas las muestras.

<b>Intervalos de concentración en mg/kg</b>	
<b>Superior</b>	287
<b>Inferior</b>	239

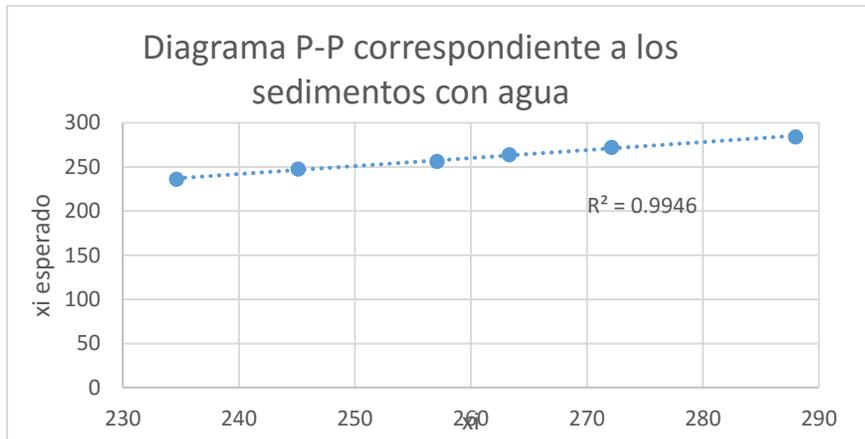


Figura A.8. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el estroncio, considerando sólo los sedimentos con agua.

**Cuadro A.10.** Intervalos de concentración en mg/kg para el estroncio, considerando sólo los sedimentos con agua.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	280
Inferior	240

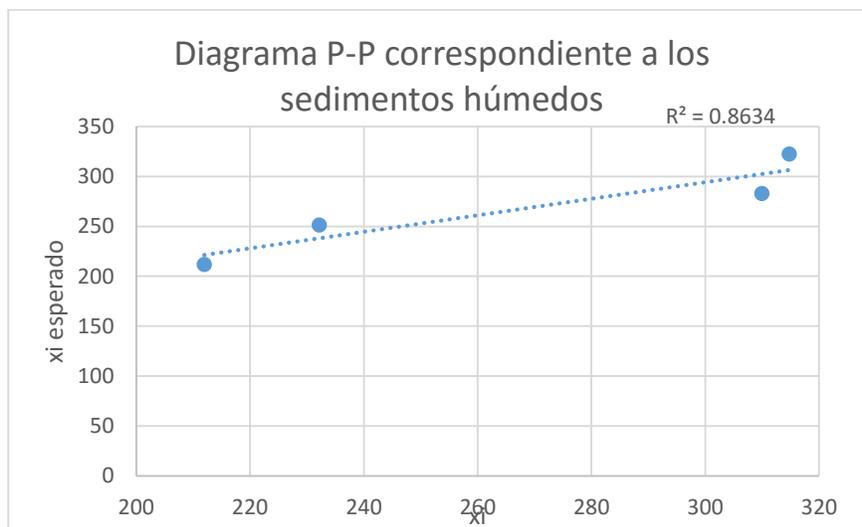


Figura A.9. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el estroncio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro A.11.** Intervalos de concentración en mg/kg para el estroncio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	351
Inferior	183

- **Prueba de normalización para el rubidio**

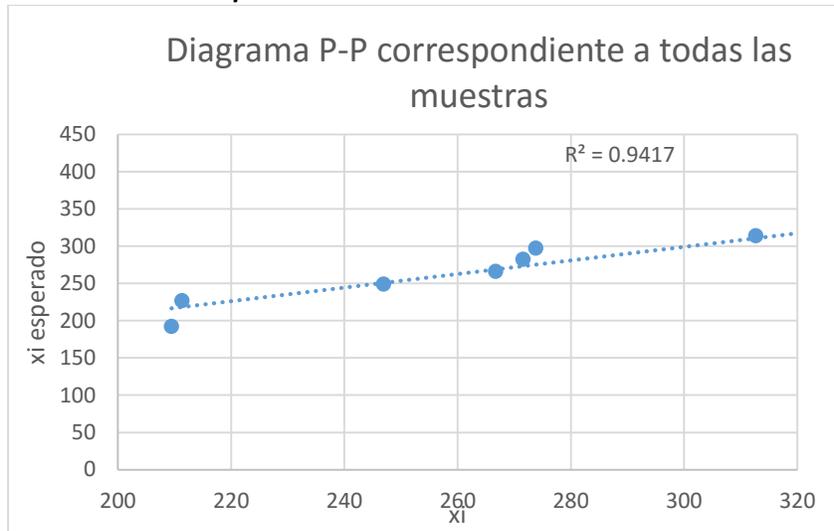


Figura A.10. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el rubidio, considerando todas las muestras.

**Cuadro A.12.** Intervalos de concentración en mg/kg para el rubidio, considerando todas las muestras.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	335
Inferior	245

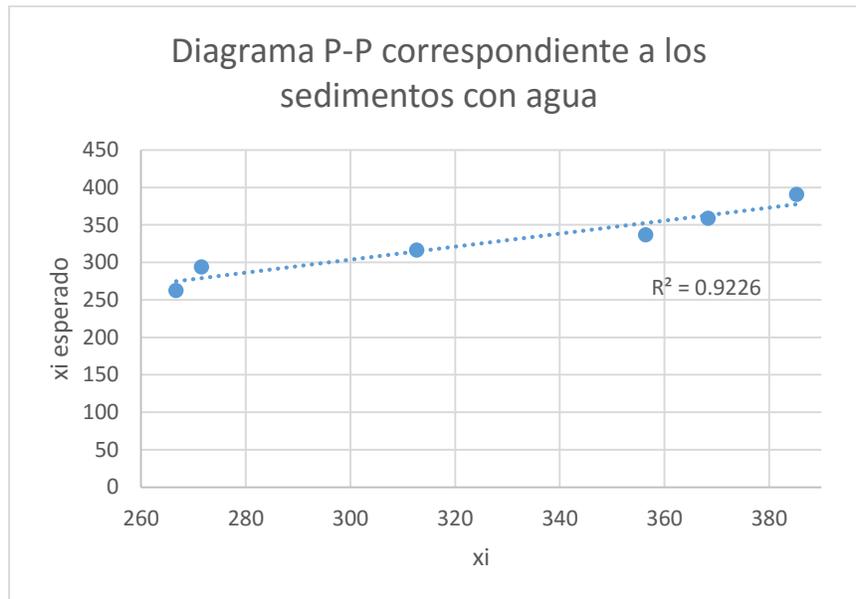


Figura A.11. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el rubidio, considerando sólo los sedimentos con agua.

**Cuadro A.13.** Intervalos de concentración en mg/kg para el rubidio, considerando sólo los sedimentos con agua.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	380
Inferior	273

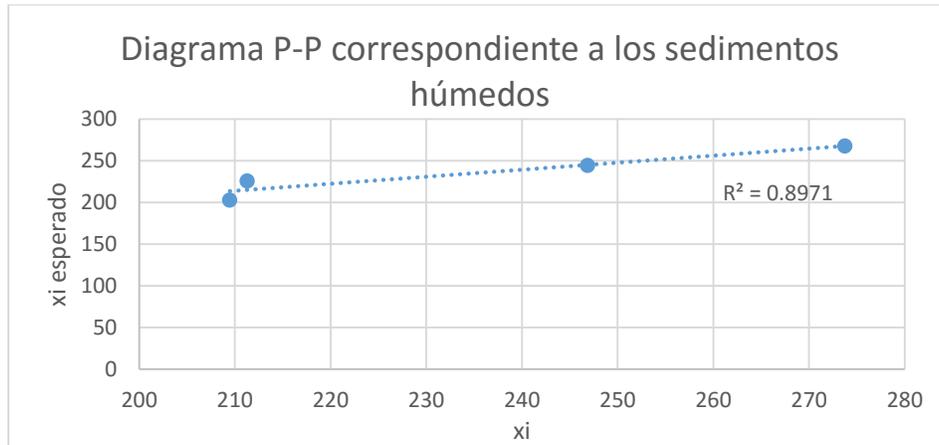


Figura A.12. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el rubidio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro A.14.** Intervalos de concentración en mg/kg para el rubidio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	284
Inferior	186

- **Prueba de normalización para el plomo**

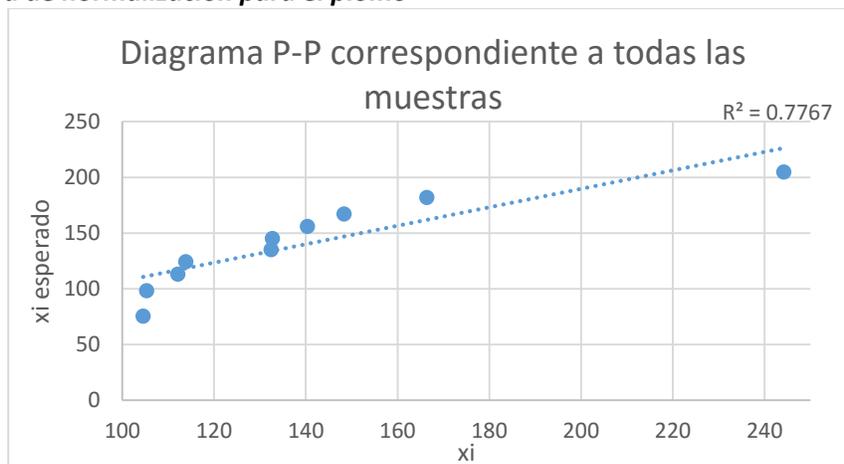


Figura A.13. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el plomo, considerando todas las muestras.

**Cuadro A.15.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el plomo, considerando todas las muestras.

<b>Promedio</b>	140
<b>Desviación estándar</b>	42

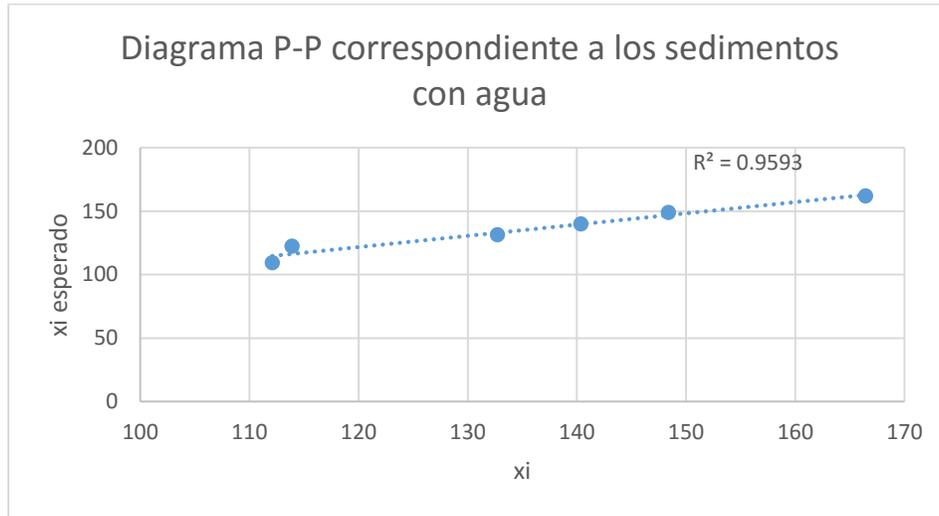


Figura A.14. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el plomo, considerando sólo los sedimentos con agua.

**Cuadro A.16.** Intervalos de concentración en mg/kg para el plomo, considerando sólo los sedimentos con agua.

<b>Intervalos de concentraciones en mg/kg</b>	
<b>Superior</b>	157
<b>Inferior</b>	114

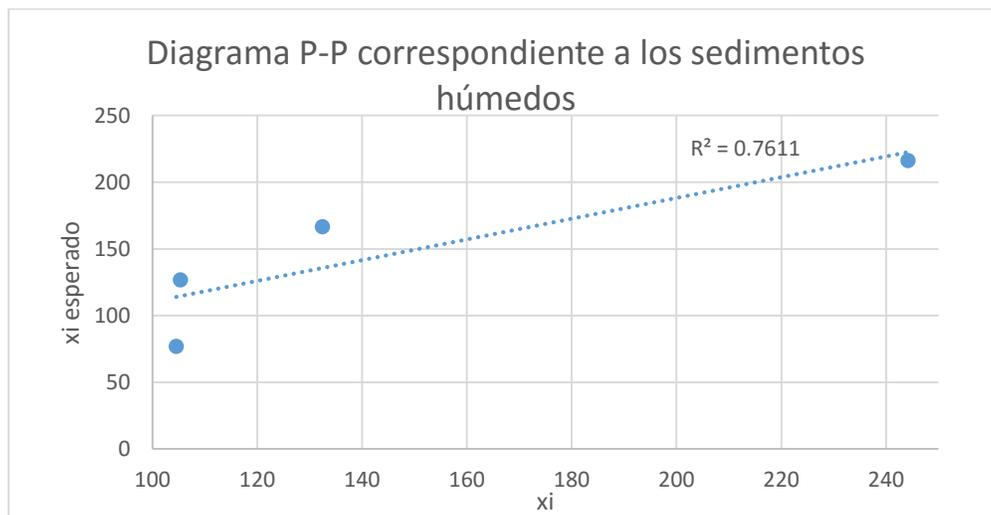


Figura A.15. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el plomo, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro A.17.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el plomo, considerando sólo los sedimentos húmedos.

<b>Promedio</b>	147
<b>Desviación estándar</b>	66

- **Prueba de normalización para el arsénico**

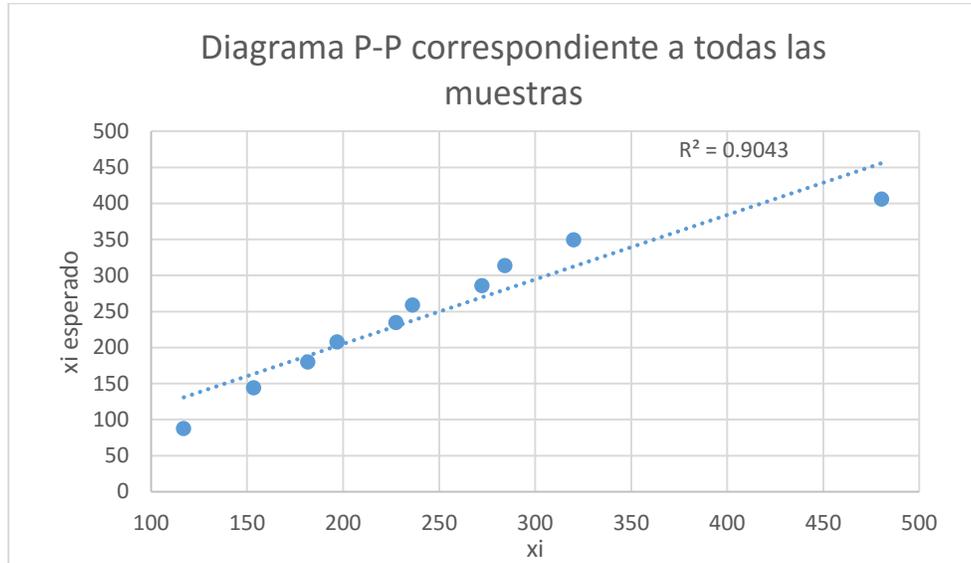


Figura A.15. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el arsénico, considerando todas las muestras.

**Cuadro A.18.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el arsénico, considerando todas las muestras.

<b>Promedio</b>	247
<b>Desviación estándar</b>	103

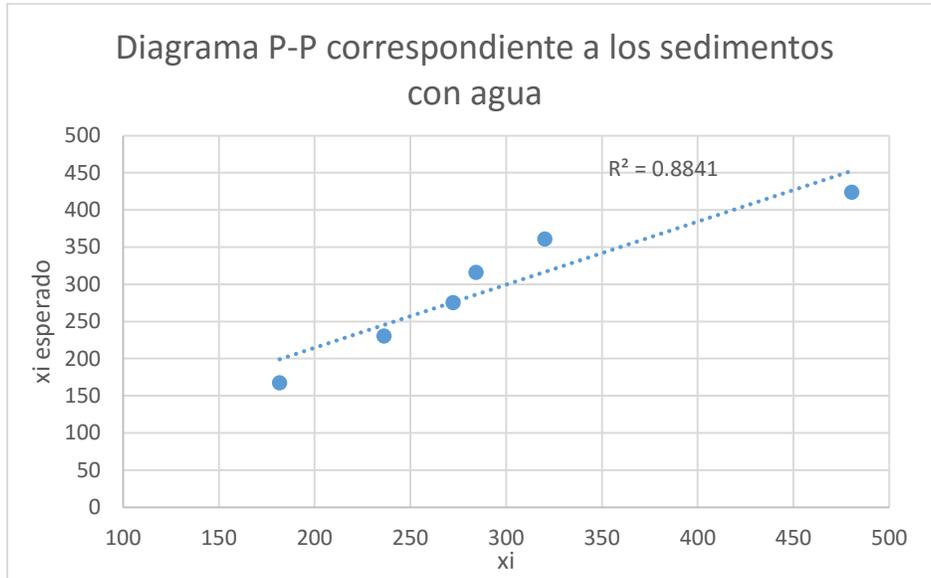


Figura A.16. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el arsénico, considerando sólo los sedimentos con agua.

**Cuadro A.19.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el arsénico, considerando sólo los sedimentos con agua.

<b>Promedio</b>	296
<b>Desviación estándar</b>	101

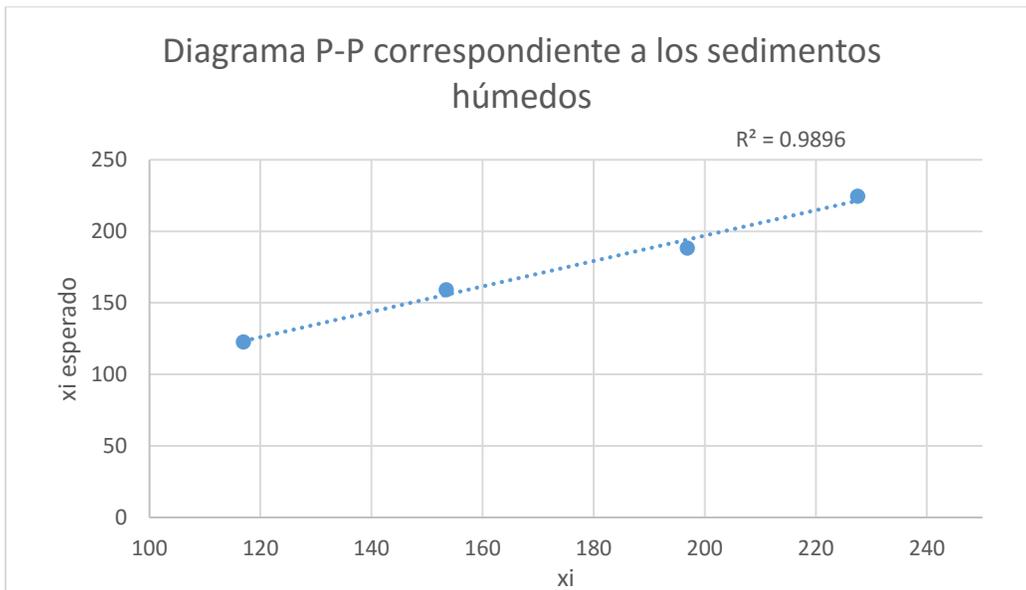


Figura A.17. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el arsénico, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro A.20.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el arsénico, considerando sólo los sedimentos húmedos

<b>Promedio</b>	174
<b>Desviación estándar</b>	49

- **Prueba de normalización para el zinc**

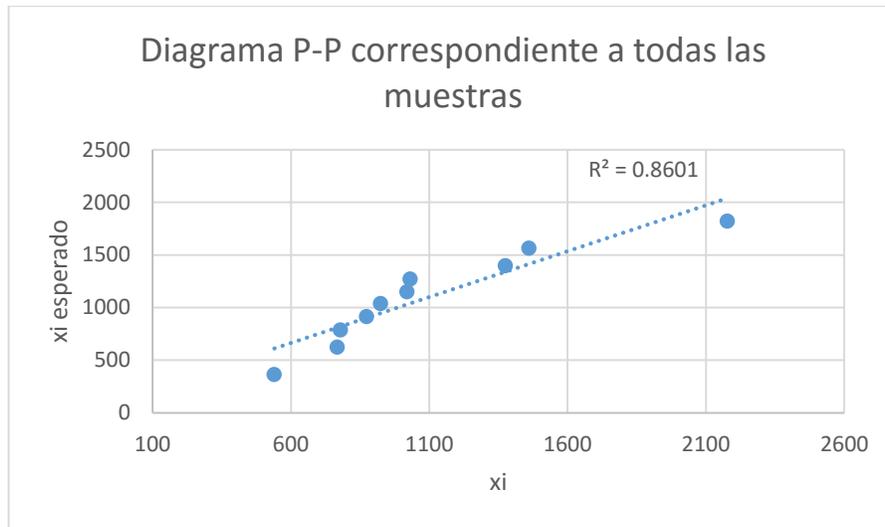


Figura A.18. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el zinc, considerando todas las muestras.

**Cuadro A.21.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el zinc, considerando todas las muestras.

<b>Promedio</b>	1095
<b>Desviación estándar</b>	470

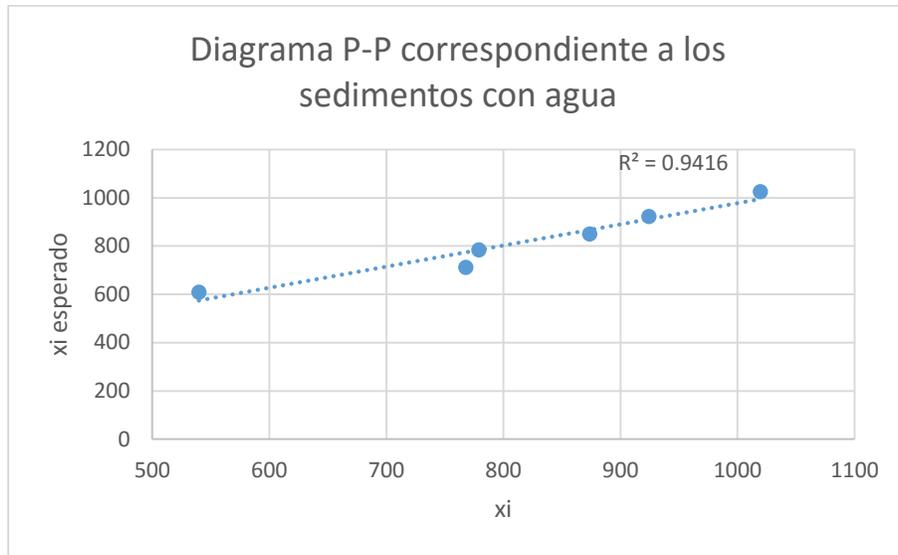


Figura A.19. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el zinc, considerando sólo los sedimentos con agua

Cuadro A.22. Intervalos de concentración en mg/kg para el zinc, considerando sólo los sedimentos con agua.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	991
Inferior	644

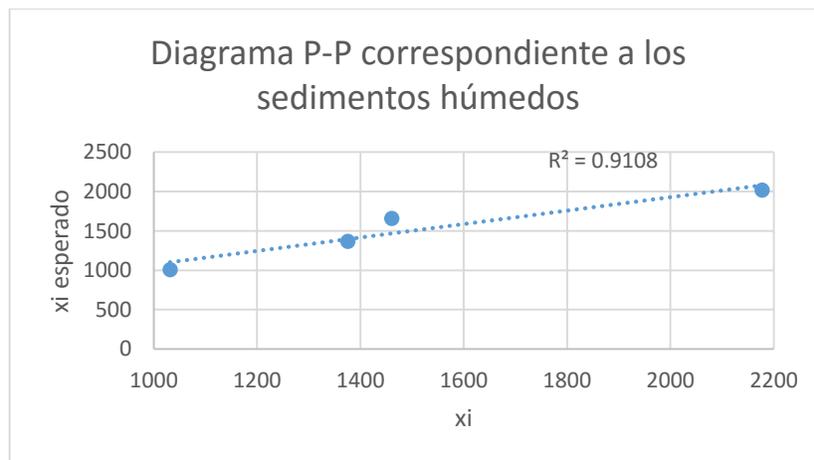


Figura A.20. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el zinc, considerando sólo los sedimentos húmedos

**Cuadro A.23.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el zinc, considerando sólo los sedimentos húmedos.

Promedio	1511
Desviación estándar	481

- **Prueba de normalización para el hierro**

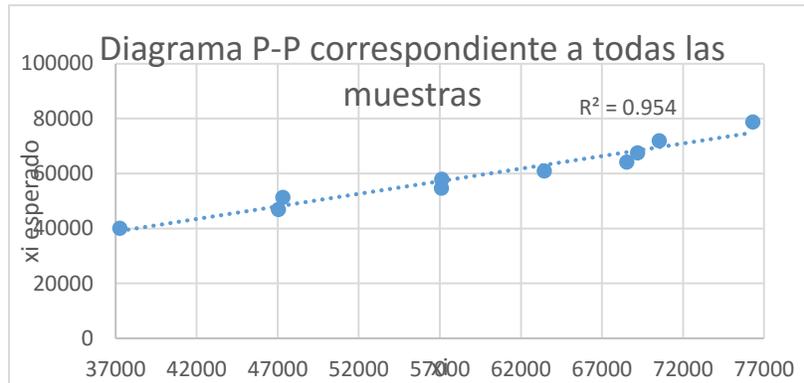


Figura A.24. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el hierro, considerando todas las muestras.

**Cuadro A.27.** Intervalos de concentración en mg/kg para el hierro, considerando todas las muestras.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	68320
Inferior	50447

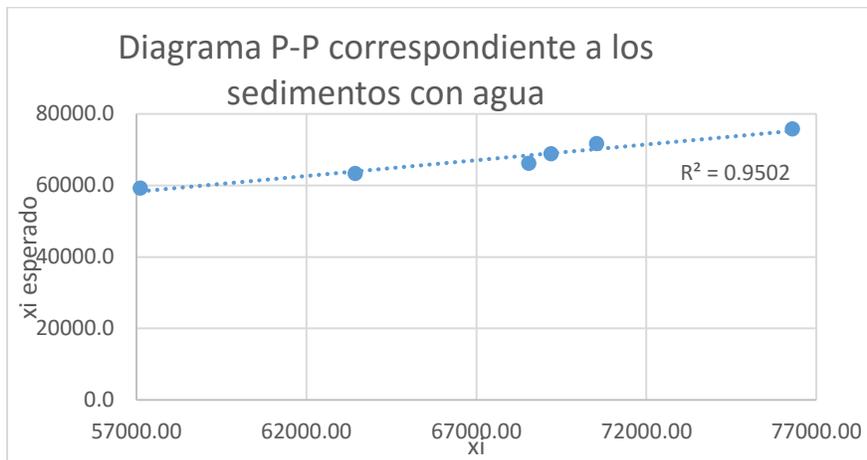


Figura A.25. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el hierro, considerando sólo los sedimentos con agua.

**Cuadro A.28.** Intervalos de concentración en mg/kg para el hierro, considerando sólo los sedimentos con agua.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	74400
Inferior	60639

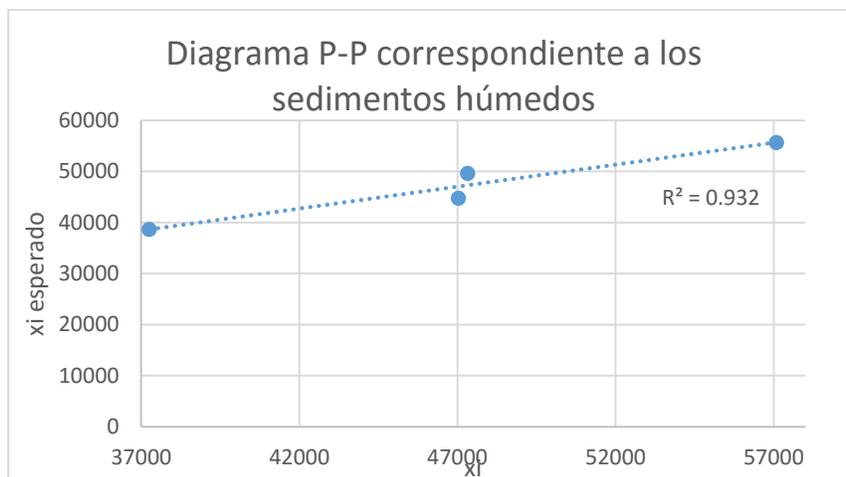


Figura A.26. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el hierro, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro A.29.** Intervalos de concentración en mg/kg para el hierro, considerando sólo los sedimentos húmedos.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	60056
Inferior	34303

- **Prueba de normalización para el manganeso**

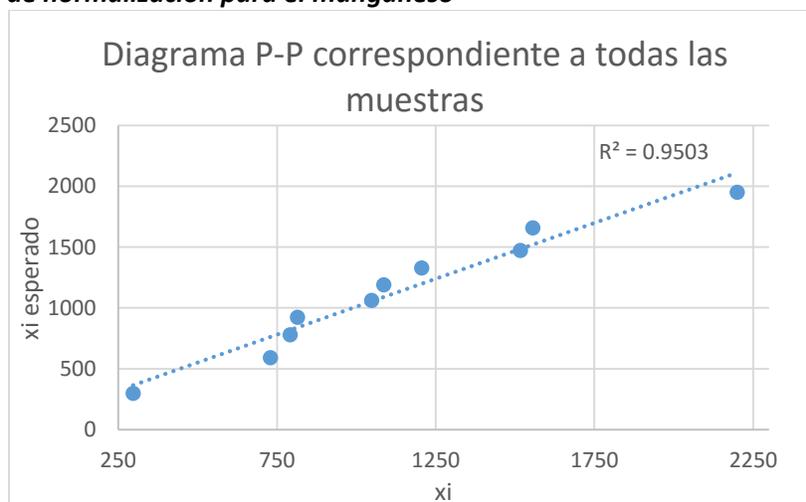


Figura A.27. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el manganeso, considerando todas las muestras.

**Cuadro A.30.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el manganeso, considerando todas las muestras.

Promedio	1125
Desviación estándar	133

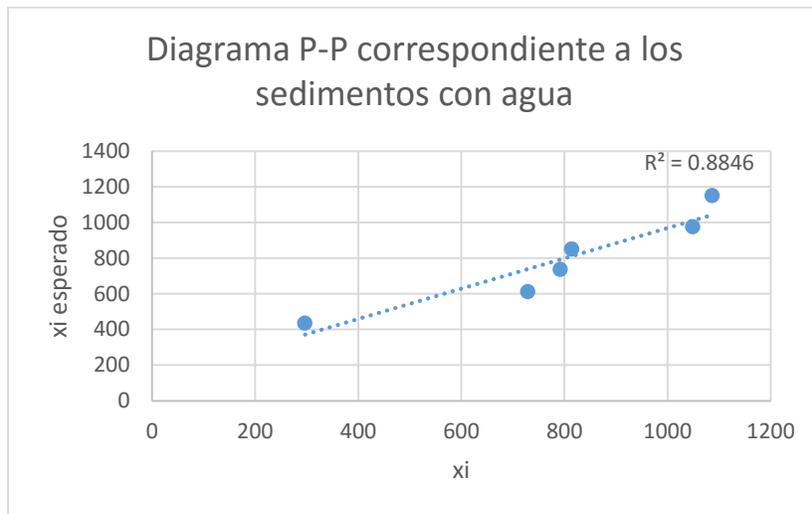


Figura A.28. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el manganeso, considerando sólo los sedimentos con agua.

**Cuadro A.31.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el manganeso, considerando sólo los sedimentos con agua.

<b>Promedio</b>	794
<b>Desviación estándar</b>	284

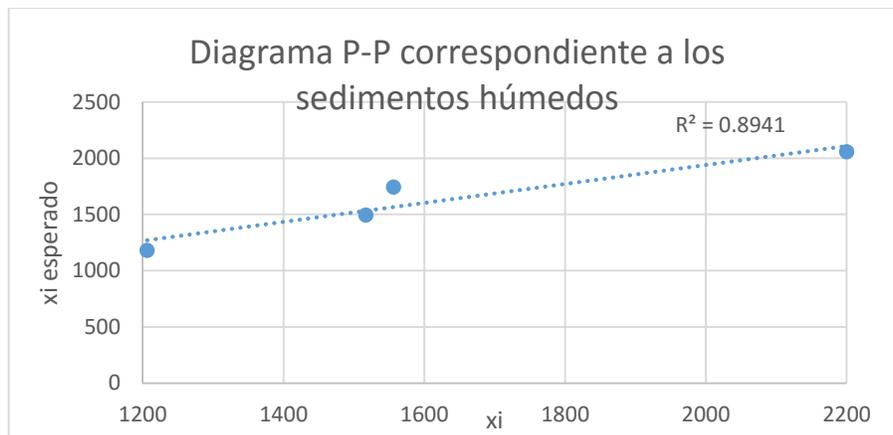


Figura A.29. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el manganeso, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro A.32.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el manganeso, considerando sólo los sedimentos húmedos.

<b>Promedio</b>	1620
<b>Desviación estándar</b>	417

- **Prueba de normalización para el cromo**

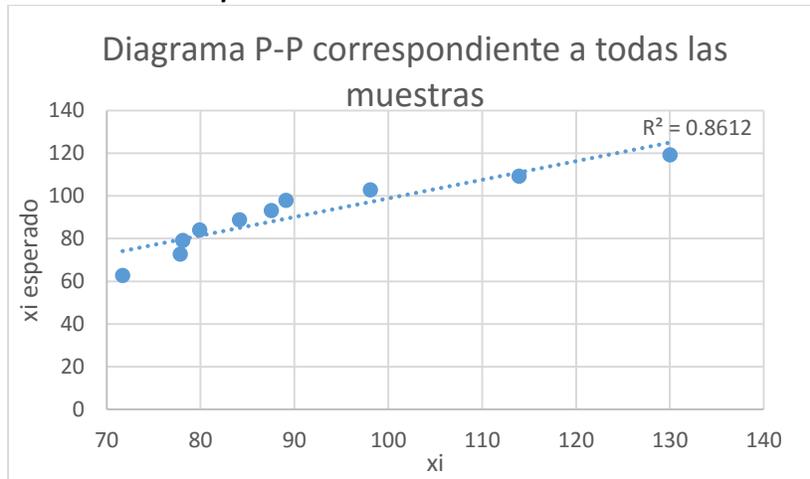


Figura A.30. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el cromo, considerando todas las muestras.

**Cuadro A.33.** Intervalos de concentración en mg/kg para el cromo, considerando todas las muestras.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	104
Inferior	78

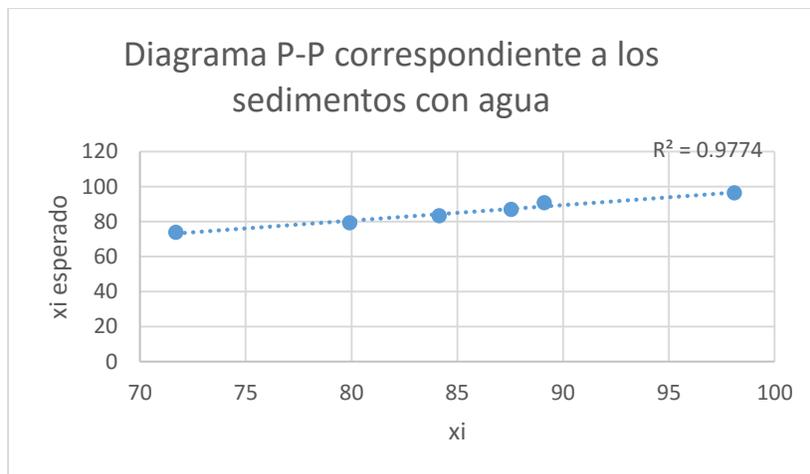


Figura A.31. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el cromo, considerando sólo los sedimentos con agua.

**Cuadro A.34.** Intervalos de concentración en mg/kg para el cromo, considerando sólo los sedimentos con agua.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	94
Inferior	76

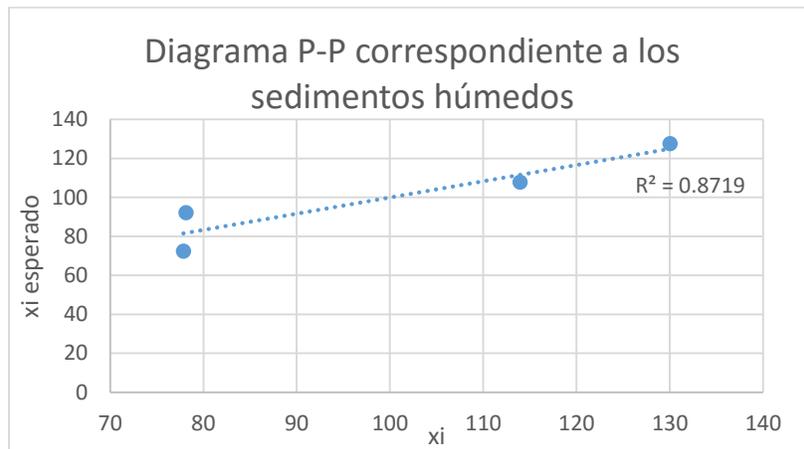


Figura A.32. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el cromo, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro A.35.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el cromo, considerando sólo los sedimentos húmedos.

<b>Promedio</b>	100
<b>Desviación estándar</b>	26

- **Prueba de normalización para el vanadio**

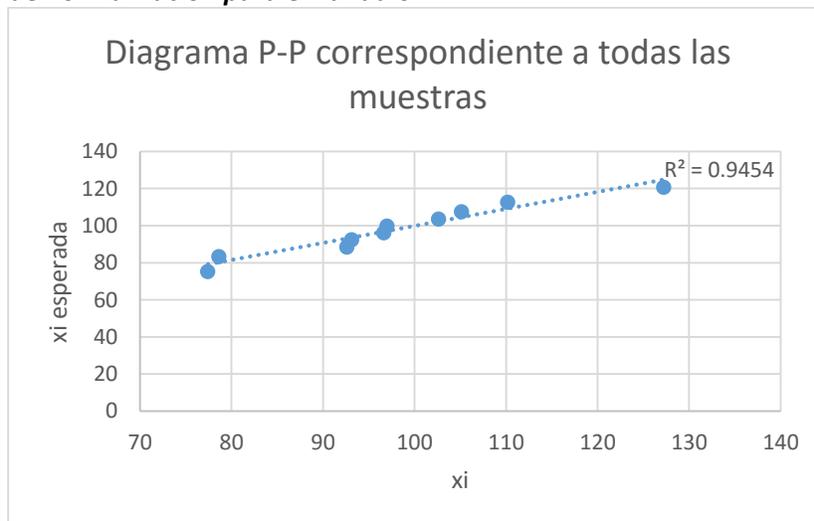


Figura A.33. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el vanadio, considerando todas las muestras.

**Cuadro A.36.** Intervalos de concentración en mg/kg para el vanadio, considerando todas las muestras.

<b>Intervalos de concentración en mg/kg</b>	
<b>Superior</b>	108
<b>Inferior</b>	88

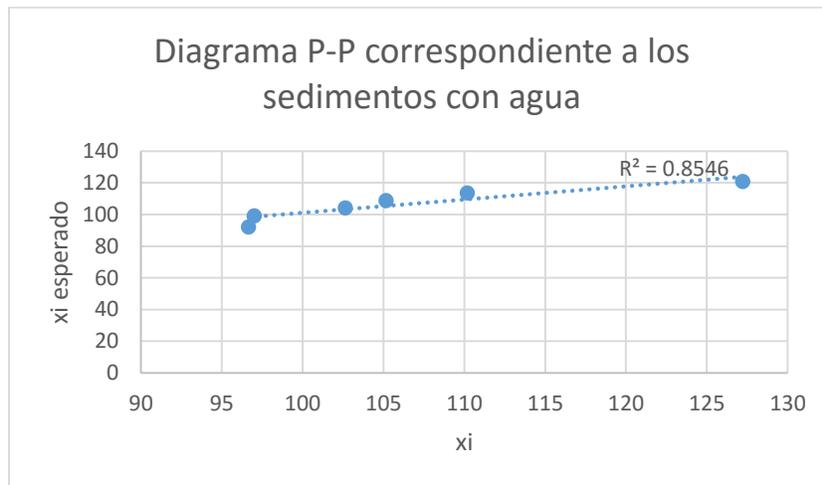


Figura A.34. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el vanadio, considerando sólo los sedimentos con agua.

**Cuadro A.37.** Intervalos de concentración en mg/kg para el vanadio, considerando sólo los sedimentos con agua.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	118
Inferior	94

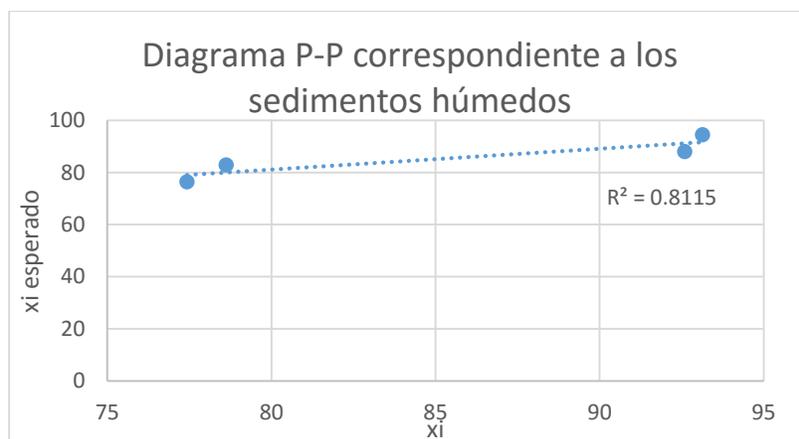


Figura A.35. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el vanadio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro A.38.** Intervalos de concentración en mg/kg para el vanadio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	99
Inferior	72

- **Prueba de normalización para el titanio**

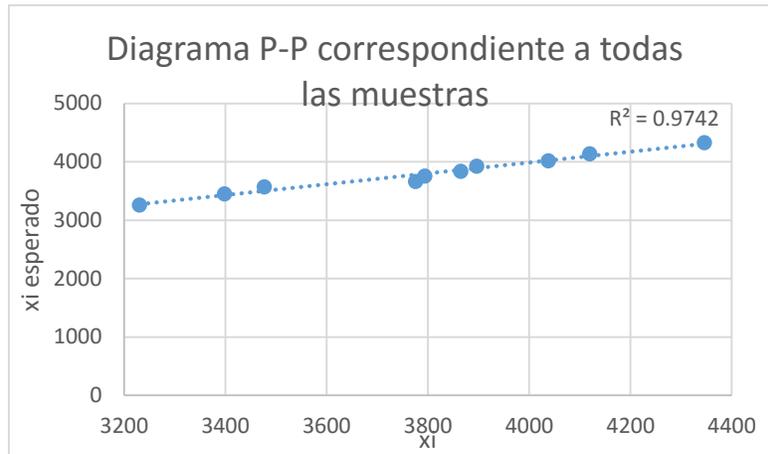


Figura A.36. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el titanio, considerando todas las muestras.

**Cuadro A.39.** Intervalos de concentración en mg/kg para el titanio, considerando todas las muestras.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	4039
Inferior	3548

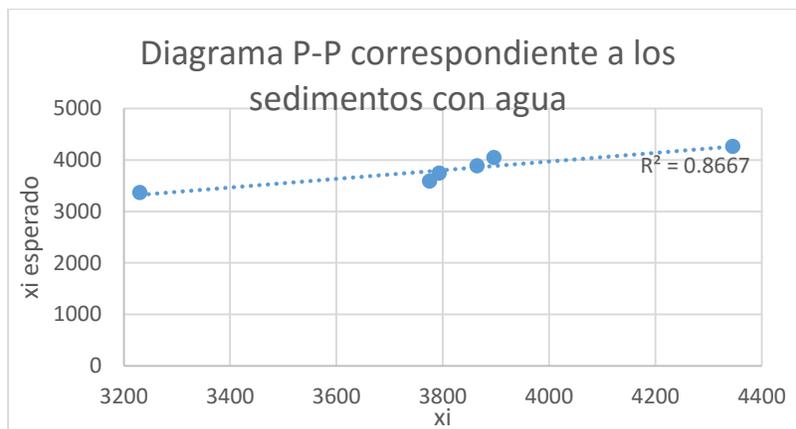


Figura A.37. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el titanio, considerando sólo los sedimentos con agua.

**Cuadro A.40.** Intervalos de concentración en mg/kg para el titanio, considerando sólo los sedimentos con agua

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	4191
Inferior	3444

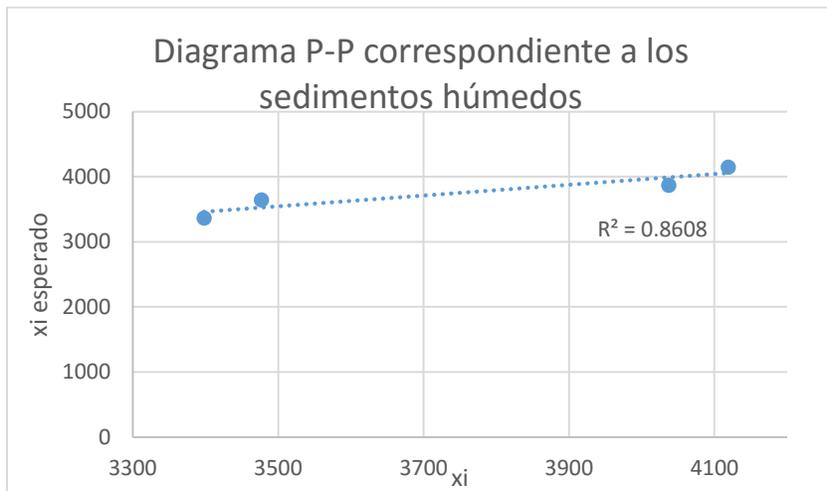


Figura A.38. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el titanio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro A.41.** Intervalos de concentración en mg/kg para el titanio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	4351
Inferior	3165

- **Prueba de normalización para el calcio**

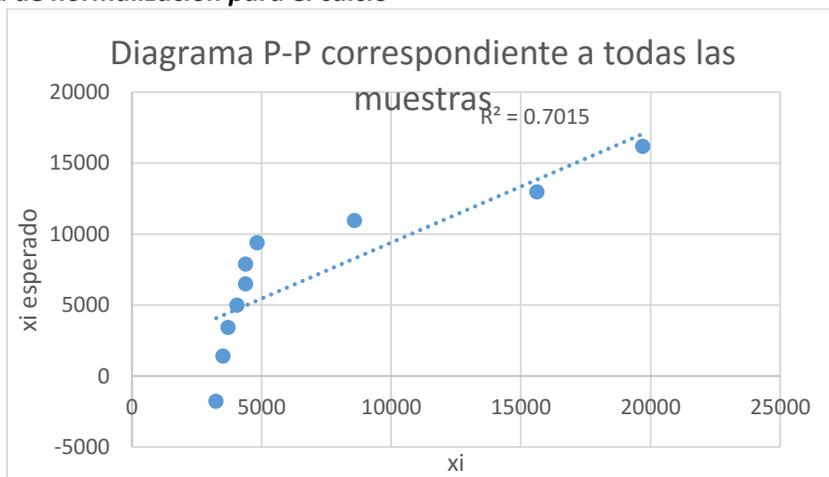


Figura A.39. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el calcio, considerando todas las muestras.

**Cuadro A.42.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el calcio, considerando todas las muestras.

Promedio	7201
Desviación estándar	5792

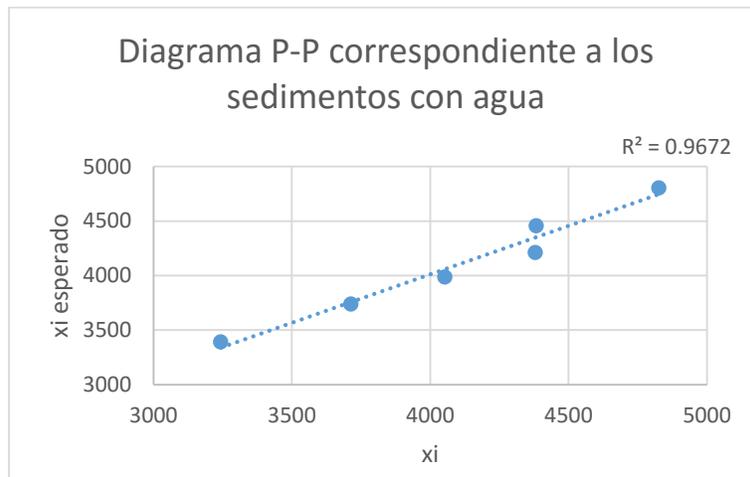


Figura A.40. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el calcio, considerando sólo los sedimentos con agua.

**Cuadro A.43.** Intervalos de concentración en mg/kg para el calcio, considerando sólo los sedimentos con agua.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	4688
Inferior	3512

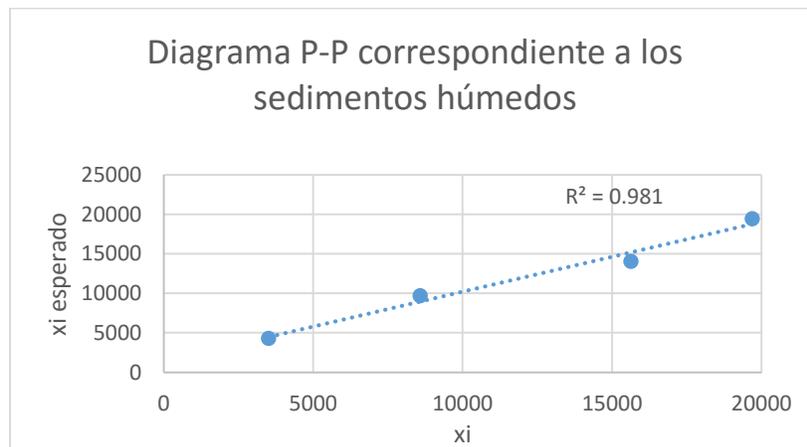


Figura A.41. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el calcio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro A.44.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el calcio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

Promedio	11853
Desviación estándar	7212

- **Prueba de normalización para el potasio**

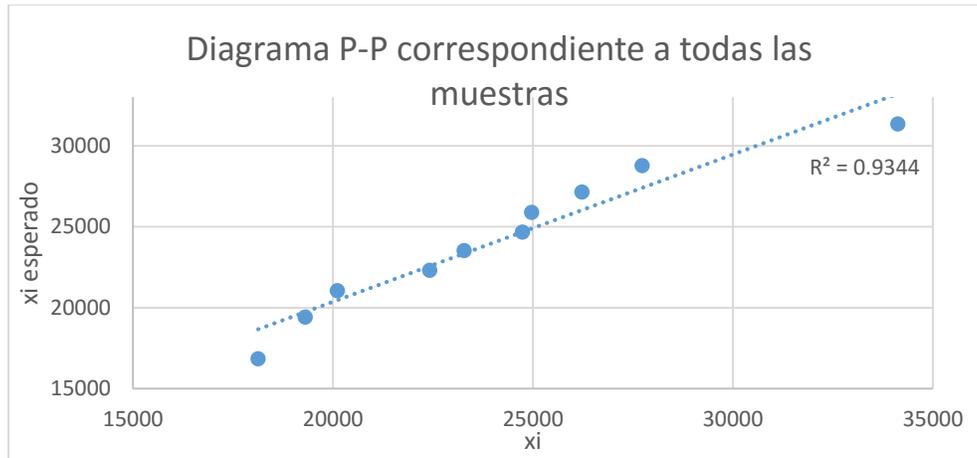


Figura A.42. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el potasio, considerando todas las muestras.

**Cuadro A.45.** Intervalos de concentración en mg/kg para el potasio, considerando todas las muestras

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	27453
Inferior	20753

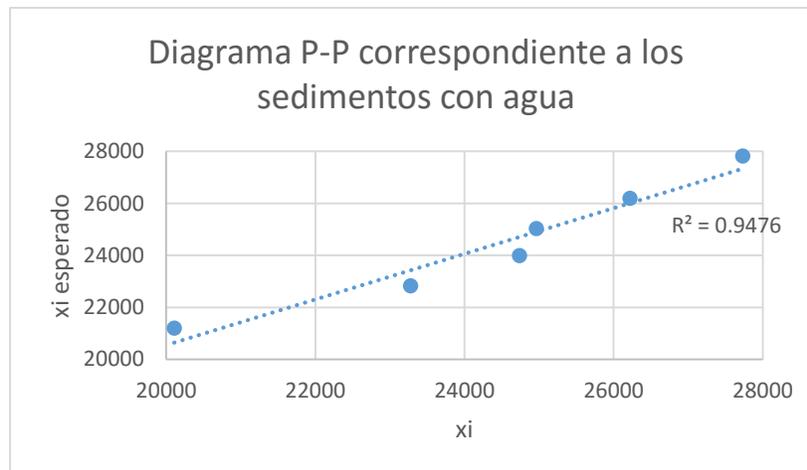


Figura A.43. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el potasio, considerando sólo los sedimentos con agua.

**Cuadro A.46.** Intervalos de concentración en mg/kg para el potasio, considerando sólo los sedimentos con agua.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	27253
Inferior	21754

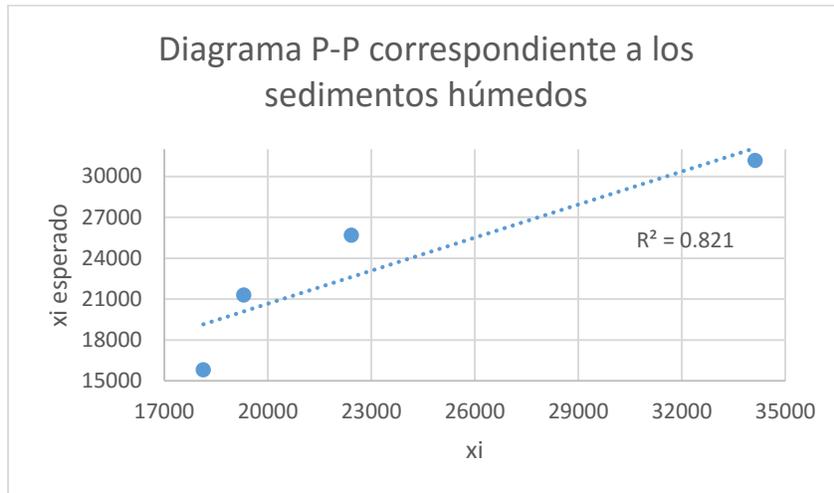


Figura A.44. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el potasio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro A.47.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el potasio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

<b>Promedio</b>	23493
<b>Desviación estándar</b>	7314

- **Prueba de normalización para el azufre**

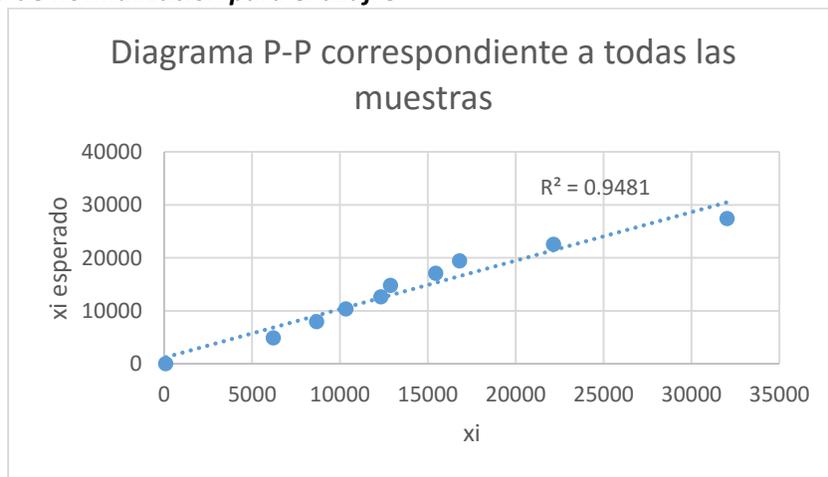


Figura A.45. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el azufre, considerando todas las muestras.

**Cuadro A.48.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el azufre, considerando todas las muestras.

<b>Promedio</b>	13699
<b>Desviación estándar</b>	8825

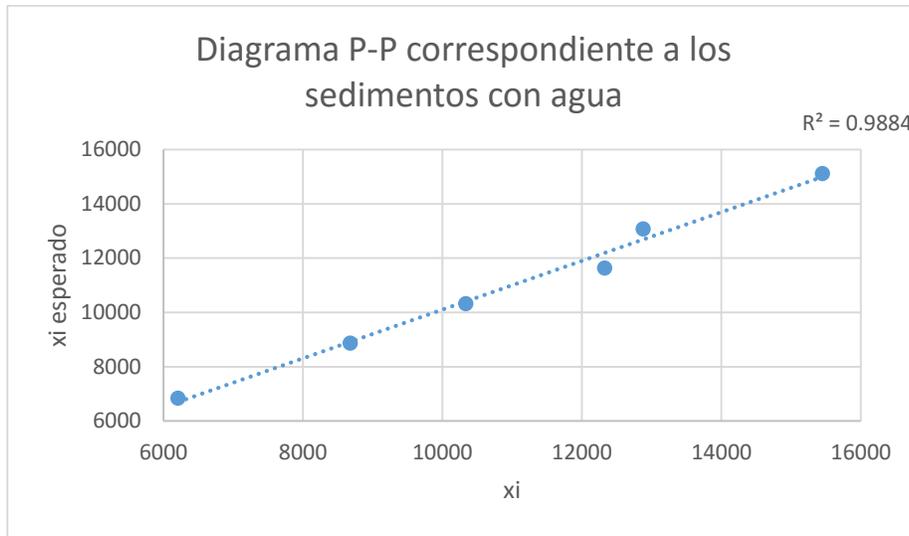


Figura A.46. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el azufre, considerando sólo los sedimentos con agua.

**Cuadro A.49.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el azufre, considerando sólo los sedimentos con agua.

<b>Promedio</b>	10982
<b>Desviación estándar</b>	3283

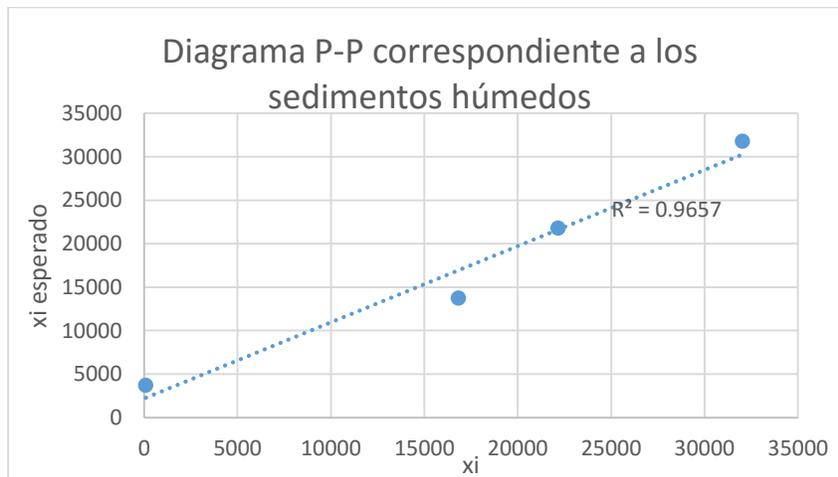


Figura A.47. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el azufre, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro B.50.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el azufre, considerando sólo los sedimentos húmedos.

<b>Promedio</b>	17776
<b>Desviación estándar</b>	13369

- **Prueba de normalización para el bario**

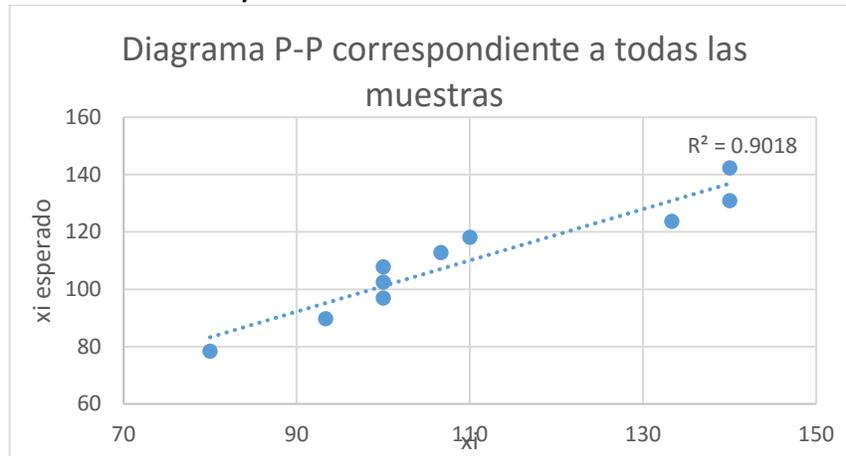


Figura A.48. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el bario, considerando todas las muestras.

**Cuadro A.51.** Intervalos de concentración en mg/kg para el bario, considerando todas las muestras.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	125
Inferior	96

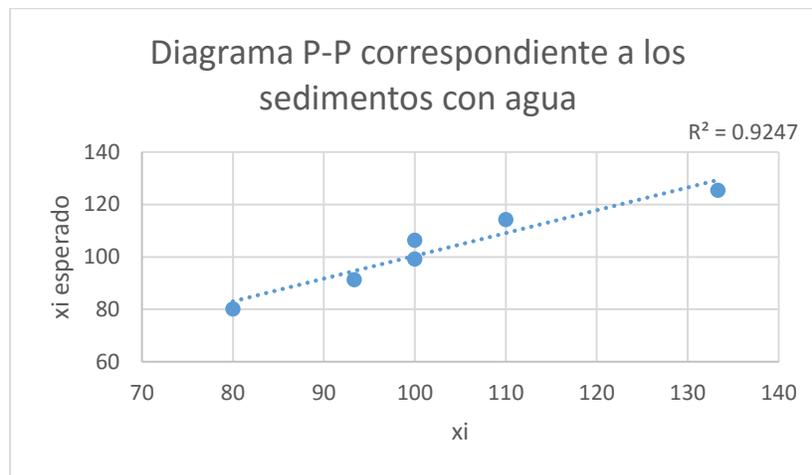


Figura A.49. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el bario, considerando sólo los sedimentos con agua.

**Cuadro A.52.** Intervalos de concentración en mg/kg para el bario, considerando sólo los sedimentos con agua.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	122
Inferior	84

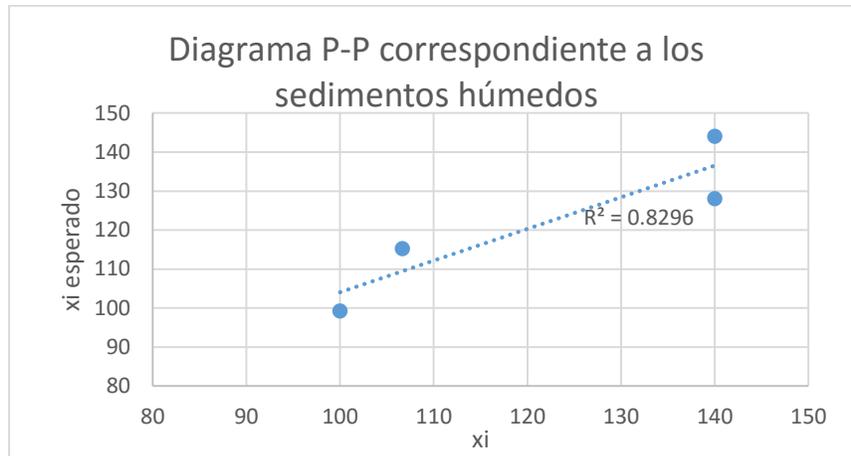


Figura A.50. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el bario, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro A.53.** Intervalos de concentración en mg/kg para el bario, considerando sólo los sedimentos húmedos.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	156
Inferior	88

- **Prueba de normalización para el aluminio**

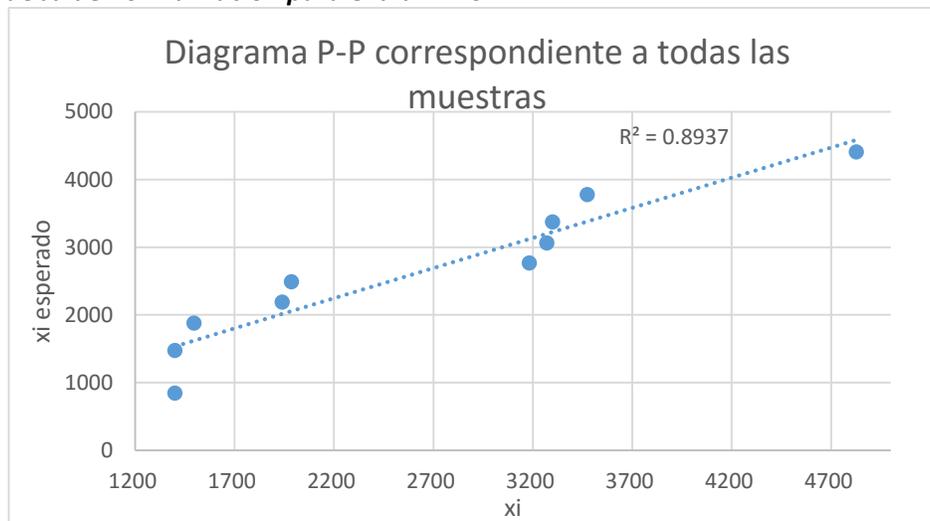


Figura A.51. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el aluminio, considerando todas las muestras

**Cuadro A.54.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el aluminio, considerando todas las muestras.

Promedio	3450
Desviación estándar	1805

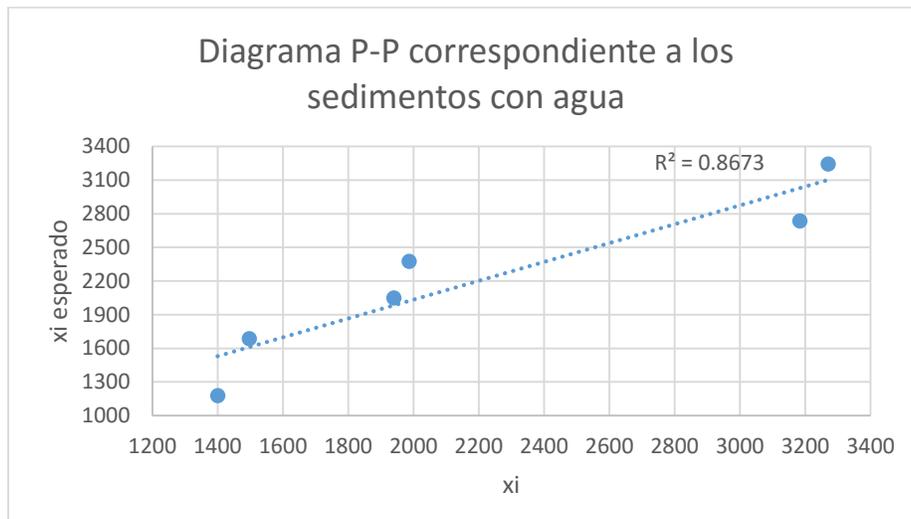


Figura A.52. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el aluminio, considerando sólo los sedimentos con agua.

**Cuadro A.55.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el aluminio, considerando sólo los sedimentos con agua.

<b>Promedio</b>	2213
<b>Desviación estándar</b>	820

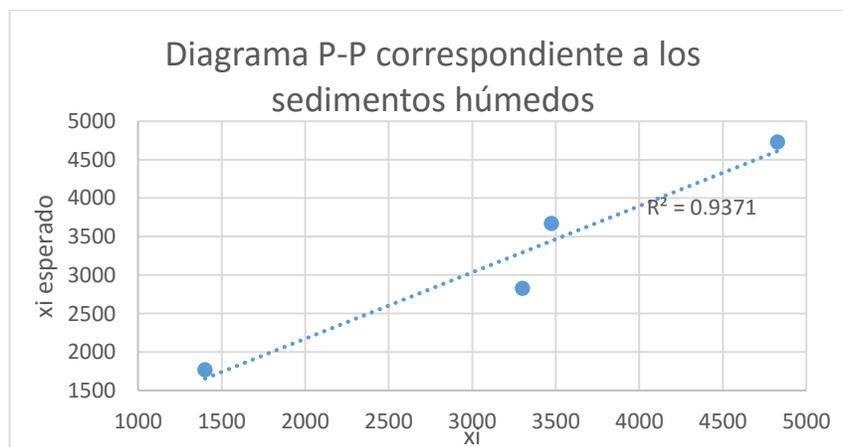


Figura A.53. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el aluminio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro A.56.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el aluminio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

<b>Promedio</b>	5491
<b>Desviación estándar</b>	1009

- **Prueba de normalización correspondiente al fósforo**

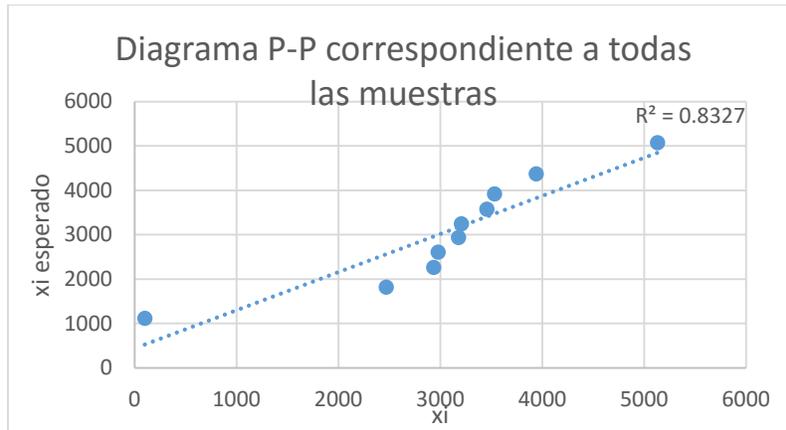


Figura A.54. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el fósforo, considerando todas las muestras.

**Cuadro A.57.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el fósforo, considerando todas las muestras.

<b>Promedio</b>	3094
<b>Desviación estándar</b>	1274

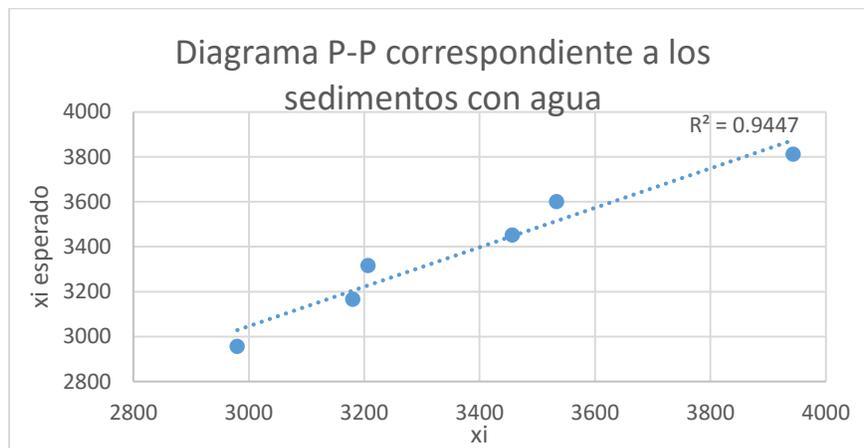


Figura A.55. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el fósforo, considerando sólo los sedimentos con agua.

**Cuadro A.58.** Intervalos de concentración en mg/kg para el fósforo, considerando sólo los sedimentos con agua.

<b>Intervalos de concentración en mg/kg</b>	
<b>Superior</b>	3740
<b>Inferior</b>	3027

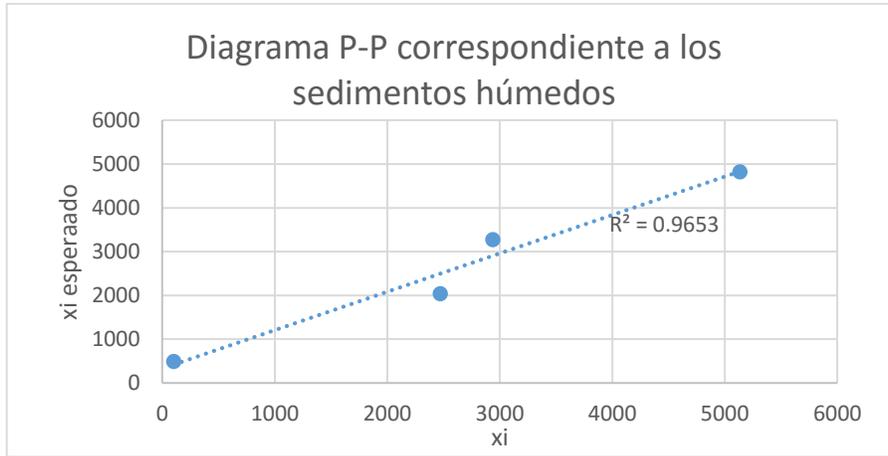


Figura A.56. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el fósforo, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro A.59.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el fósforo, considerando sólo los sedimentos húmedos.

<b>Promedio</b>	2660
<b>Desviación estándar</b>	2064

- **Prueba de normalización correspondiente al silicio**

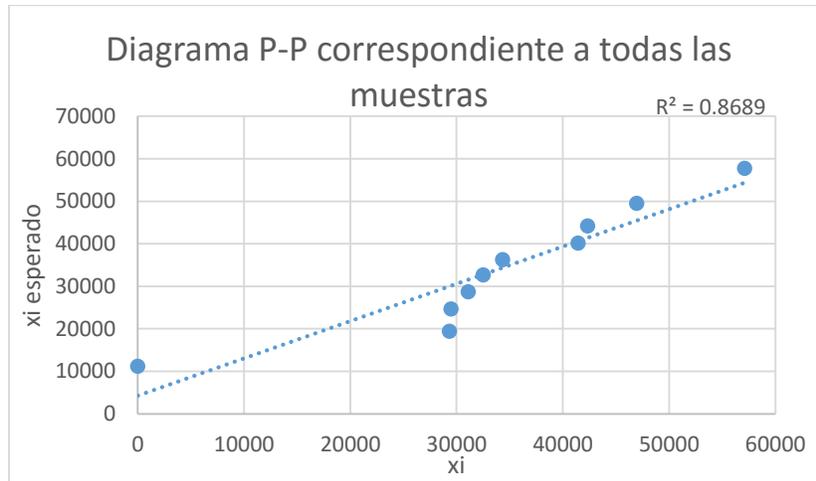


Figura A.57. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el silicio, considerando todas las muestras.

**Cuadro A.60.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el silicio, considerando todas las muestras.

<b>Promedio</b>	34454
<b>Desviación estándar</b>	15029

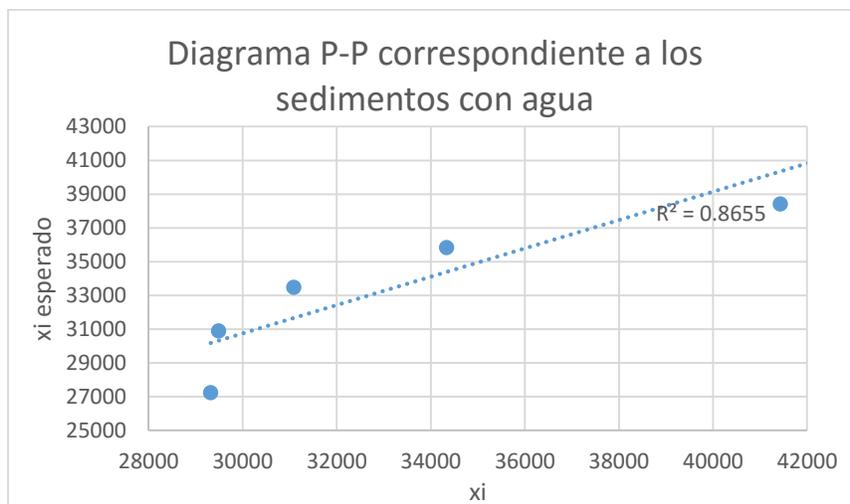


Figura A.58. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el silicio, considerando sólo los sedimentos con agua.

**Cuadro A.61.** Intervalos de concentración en mg/kg para el silicio, considerando sólo los sedimentos con agua.

Intervalos de concentración en mg/kg	
Superior	40838
Inferior	28493

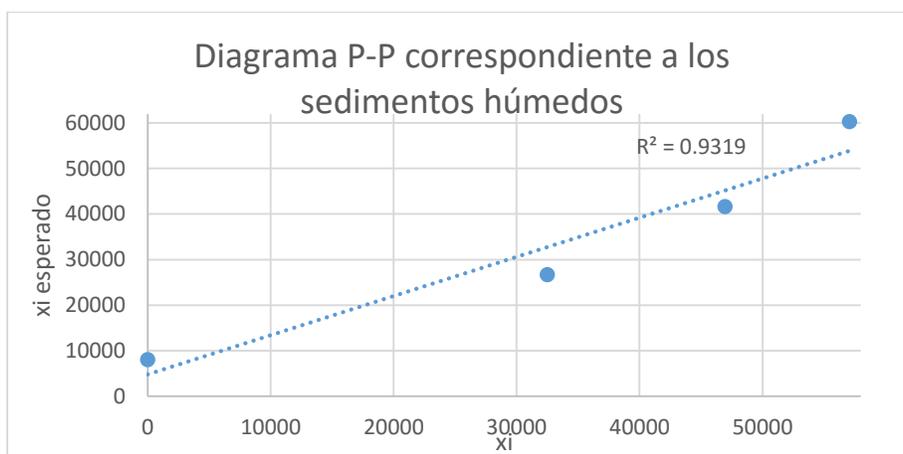


Figura A.59. Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el silicio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

**Cuadro A.62.** Promedio y desviación estándar de concentración en mg/kg para el silicio, considerando sólo los sedimentos húmedos.

Promedio	34136
Desviación estándar	24894

## LISTADO DE ABREVIATURAS

EPT	Elementos potencialmente tóxicos
ASI	Ácido sulfúrico impuro
pH	potencial hidrógeno
pE	potencial eléctrico
CE	Conductividad eléctrica
FRX	Fluorescencia de Rayos X
MEB-EDS	Microscopia Electrónica de Barrido
DRX	Difracción de Rayos X
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
MC-ICP-MS	MultiCollector Inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
LABQA	Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental

## LISTADO DE FIGURAS

		Página
<b>Figura 1</b>	Diagrama de los procesos de lixiviación, y extracción por solventes y depositación electrolítica conocido como “ESDE”.	4
<b>Figura 2</b>	Escala de longitud correspondiente a materia orgánica disuelta, metales disueltos y complejos metal-ligando, grupos polinucleares, coloides (incluyendo nanopartículas) y microorganismos	6
<b>Figura 3</b>	Modelo conceptual	15
<b>Figura 4</b>	Fotografía del Represo	16
<b>Figura 5</b>	Fotografías de la toma de muestra de sedimento y líquido del fondo del represo	16
<b>Figura 6</b>	Relación entre la clasificación textural y el tamaño de partícula	21
<b>Figura 7</b>	Representación esquemática de las fracciones obtenidas en el tubo de ensaye después de la centrifugación. La fracción A representa a la fracción más gruesa, y los puntos que se observan ejemplifican a los óxidos de hierro. La fracción B representa a la fracción media y finalmente la fracción C corresponde a la fracción más fina.	23
<b>Figura 8</b>	Imagen del sedimento húmedo Núm. 5, antes de ser manipulado que indica su textura arenosa (no plástico)	31
<b>Figura 9</b>	Imagen de la muestra 6 al realizar la prueba de textura. Se observa claramente que su textura es fuertemente arcillosa, ya que forma las figuras señaladas en los criterios de clasificación textural	31
<b>Figura 10</b>	(a) Imagen de la fracción líquida obtenida de la filtración del sedimento 4. (b) Imagen del sedimento sólido obtenido al evaporar la fracción líquida del sedimento 4.	32
<b>Figura 11</b>	Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el cobre, considerando todas las muestras	36
<b>Figura 12</b>	Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el cobre, considerando sólo los sedimentos con agua libre	37
<b>Figura 13</b>	Diagrama de proporciones acumuladas P-P para el cobre, considerando sólo los sedimentos húmedos	37

<b>Figura 14</b>	Imagen de la muestra 2 con aumento $\times 1000$ , espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en $\%(M/M)$	41
<b>Figura 15</b>	Imagen de la muestra 3 con aumento $\times 1000$ , espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en $\%(M/M)$	41
<b>Figura 16</b>	Imagen de la muestra 4 con aumento $\times 1000$ , espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en $\%(M/M)$	42
<b>Figura 17</b>	Imagen de la muestra 5 con aumento $\times 1000$ , espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en $\%(M/M)$	42
<b>Figura 18</b>	Imagen de la muestra 6 con aumento $\times 1000$ , espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en $\%(M/M)$	43
<b>Figura 19</b>	Imagen de la muestra 7 con aumento $\times 1000$ , espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en $\%(M/M)$	43
<b>Figura 20</b>	Imagen de la muestra 8 con aumento $\times 1000$ , espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en $\%(M/M)$	44
<b>Figura 21</b>	Imagen de la muestra 9 con aumento $\times 1000$ , espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en $\%(M/M)$	44
<b>Figura 22</b>	Imagen de la muestra 10 con aumento $\times 1000$ , espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en $\%(M/M)$	45
<b>Figura 23</b>	Imagen de la muestra 11 con aumento $\times 1000$ , espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en $\%m/m$	45
<b>Figura 24</b>	Morfologías de los sedimentos	47
<b>Figura 25</b>	Imagen del sólido obtenido a partir de la evaporación de la fracción líquida de la muestra 2, con aumento $\times 100$ , espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en $\%(M/M)$	48
<b>Figura 26</b>	Imagen del sólido obtenido a partir de la evaporación de la fracción líquida de la muestra 3, con aumento $\times 100$ , espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en $\%(M/M)$	48

<b>Figura 27</b>	Imagen del sólido obtenido a partir de la evaporación de la fracción líquida de la muestra 4, con aumento $\times 100$ , espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en $\%(M/M)$	49
<b>Figura 28</b>	Imagen del sólido obtenido a partir de la evaporación de la fracción líquida de la muestra 8, con aumento $\times 100$ , espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en $\%(M/M)$	49
<b>Figura 29</b>	Imagen del sólido obtenido a partir de la evaporación de la fracción líquida de la muestra 9, con aumento $\times 100$ , espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en $\%(M/M)$	50
<b>Figura 30</b>	Imagen del sólido obtenido a partir de la evaporación de la fracción líquida de la muestra 11, con aumento $\times 100$ , espectro obtenido de la muestra y concentración de los elementos presentes en $\%(M/M)$	50
<b>Figura 31</b>	Difractograma del sedimento 10	52
<b>Figura 32</b>	Difractograma de la muestra compuesta 1	52
<b>Figura 33</b>	Difractograma de la muestra compuesta 2	53
<b>Figura 34</b>	Comparación de los resultados de las concentraciones de Re obtenidas por ICP-MS (“método fino”) y MC-ICP-MS (“método preliminar”) en las muestras compuestas, solución ácida de lixiviación y terreros	57
<b>Figura 35</b>	Comparación de los resultados de las concentraciones de Re obtenidas por digestión HF-HNO <sub>3</sub> -HCl y por digestión HNO <sub>3</sub> -HF	58
<b>Figura 36</b>	Comparación de los resultados de las concentraciones de Re obtenidas por digestión HF-HNO <sub>3</sub> -HCl y por fusión alcalina	59
<b>Figura 37</b>	Difractograma de las partículas finas de sedimentos del represo con picos anchos producidos por cristales nanométricos	61
<b>Figura 38</b>	Imágenes de los controles usados en la experimentación	62
<b>Figura 39</b>	Imágenes de las cepas y muestra compuesta 1	62
<b>Figura 40</b>	Imágenes de las cepas y muestra compuesta 2	64-65
<b>Figura 41</b>	Imágenes de las cepas y muestra compuesta 3	65
<b>Figura 42</b>	Imágenes del crecimiento de las cepas de <i>E. coli</i> y <i>P. aeruginosa</i> a diferentes concentraciones de la muestra compuesta 1	66
<b>Figura 43</b>	Imágenes del crecimiento de las cepas de <i>E. coli</i> y <i>P. aeruginosa</i> a diferentes concentraciones de la muestra compuesta 2	67

<b>Figura 44</b>	Imágenes del crecimiento de las cepas de <i>E. coli</i> y <i>P. aeruginosa</i> a diferentes concentraciones de la muestra compuesta 3	68
------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

### LISTADO DE CUADROS

<b>1</b>	Clasificación de las nanopartículas naturales	8
<b>2</b>	Clasificación del límite de tamaño de partícula de acuerdo a varios sistemas de clasificación actuales	9
<b>3</b>	Descripción de las muestras	17
<b>4</b>	Descripción del material y reactivos utilizados en los análisis y las pruebas microbiológicas	18-20
<b>5</b>	Descripción de los equipos para realizar los análisis y pruebas microbiológicas	20
<b>6</b>	Datos de textura de los sedimentos sólidos del represo	30
<b>7</b>	Valores de pH en los sedimentos húmedos y con agua libre	32
<b>8</b>	Valores de la conductividad en los sedimentos húmedos y con agua	33
<b>9</b>	Concentraciones de los elementos mayores en sedimentos del represo de lixiviación (mg/kg), analizados por la técnica de FRX	34
<b>10</b>	Concentraciones de elementos con mayor abundancia en sedimentos del represo de lixiviación (mg/kg), analizados por la técnica de FRX	34
<b>11</b>	Concentraciones de los elementos en sedimentos del represo de lixiviación (mg/kg), analizados por la técnica de FRX	35
<b>12</b>	Intervalos de concentración en mg/kg de los elementos analizados tanto en los sedimentos con agua, como en los sedimentos húmedos con una confianza del 95%	38
<b>13a</b>	Concentración de los elementos más abundantes en la fracción líquida de los sedimentos de un represo de lixiviación de cobre, analizados por la técnica de FRX	39
<b>13b</b>	Concentración de los elementos vestigiales menos abundantes en la fracción líquida de los sedimentos de un represo de lixiviación de cobre, analizados por la técnica de FRX	39

<b>14</b>	Concentración de los elementos mayores en la fracción líquida de los sedimentos de un represo de lixiviación de cobre, analizados por la técnica de FRX	40
<b>15</b>	Concentraciones de Al, Si, S, K, Ca y Fe obtenidas por MEB-EDS en %(masa/masa)	46
<b>16</b>	Concentraciones de Mg, Al, S, Ca, Zr, y Pb en %(masa/masa) de los sedimentos obtenidos a partir de la evaporación de la fracción fina mediante la técnica de MEB-EDS	51
<b>17</b>	Informe de las fases identificadas en las muestras, dicha PDF de las fases, observaciones y cristalinidad relativa de las muestras	53-54
<b>18</b>	Concentraciones de los elementos en mg/kg para las muestras compuestas	55
<b>19</b>	Señal en volts y su equivalente en ppm (mg/kg) calculado desde la masa inicial de la muestra y la masa total de la muestra digerida; muestras analizadas usando MC-ICP-MS	56
<b>20</b>	Concentración de las muestras en ppm (mg/kg) calculado desde la masa inicial de la muestra y la masa total de la muestra digerida mediante digestión ácida con HF-HNO <sub>3</sub> ; muestras analizadas usando ICP-MS	56
<b>21</b>	Concentración de las muestras en ppm (mg/kg) calculado desde la masa inicial de la muestra y la masa total de la muestra digerida mediante digestión ácida con HF-HNO <sub>3</sub> -HCl; muestras analizadas usando ICP-MS	57
<b>22</b>	Concentración de las muestras en ppm (mg/kg) calculado desde la masa inicial de la muestra y la masa total de la muestra digerida mediante fusión alcalina; muestras analizadas usando ICP-MS	59
<b>23</b>	Monto estimado recuperable considerando el total de volumen almacenado en el represo	60
<b>24</b>	Crecimiento de las cepas de <i>E. coli</i> y <i>P. aeruginosa</i> a diferentes concentraciones y pH del medio para la muestra compuesta 1	66
<b>25</b>	Crecimiento de las cepas de <i>E. coli</i> y <i>P. aeruginosa</i> a diferentes concentraciones y pH del medio para la muestra compuesta 2	67
<b>26</b>	Crecimiento de las cepas de <i>E. coli</i> y <i>P. aeruginosa</i> a diferentes concentraciones y pH del medio para la muestra compuesta 3	68