

Pre-diseño y diseño de experimentos para el análisis del comportamiento de un prototipo de perdigón de aleación de cinc en su interacción con el suelo, el agua, y el binomio agua-suelo.

Ignacio Rieiro¹, F. J. Pérez-Trujillo², Víctor Triviño¹, Enrique Ayensa³, M. T. Larrea³

¹ Departamento de Matemáticas. Universidad de Castilla La Mancha. Avda. Carlos III s/n^o. 45071 Toledo.

² Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad Complutense de Madrid. Ciudad Universitaria, 28040 Madrid.

³ Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. CSIC. Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid.

INTRODUCCIÓN

La contaminación medioambiental de los perdigones de caza (fundamentalmente de plomo) es un hecho bien conocido. El efecto de la acumulación de metales, producida en determinados ecosistemas, debida a la actividad cinética, puede parecer de menor intensidad, sin embargo, existen numerosos estudios, entre otros, el reciente informe Doñana del CSIC. En ellos se ha demostrado que la acumulación de perdigones en el suelo, en el agua y en presas no cobradas, supone una importante fuente de plomo. Este se incorpora a la cadena trófica, habitualmente a través de la ingestión por parte de aves pudiendo ser transmitida la contaminación a otros eslabones de la cadena, incluido el ser humano.

Por todas estas razones, en la ley española 42/2007, del 13 de diciembre, sobre el Patrimonio Natural y de la Biodiversidad, se prohíbe, tanto la tenencia como el uso de munición de caza con contenido en plomo en humedales.

Ante esta situación, en la fabricación de perdigones, surge la necesidad de buscar materiales con menor impacto ambiental o bien cuyos límites de tolerancia en el medio sean mayores. Metales como el cinc, cobre, bismuto, estaño, hierro o aleaciones de los mismos podrían cumplir estas características. Por tanto, resulta necesario examinar el impacto ambiental que produce la munición de caza fabricada a partir de las distintas aleaciones posibles, sobre el agua, el suelo, y la interacción entre ambos factores. En este estudio se particulariza para una aleación de base cinc.

La compleja cinética química de la solubilidad de los metales en un proceso de interacción agua-suelo, condiciona que los estudios se realicen teniendo en cuenta los medios implicados por separado y en su conjunto.

MATERIALES Y MÉTODOS

- Se han utilizado perdigones fabricados a partir de una aleación de Zn, Bi y Al, con composición bajo patente.
- Se ha utilizado agua destilada de resistividad >18 MΩ cm, producida por un sistema generador de agua pura Milli-Q Plus de la firma Millipore (Bedford, MA, USA) previamente ajustada a pH 7 con Na(OH) 0.01 M con un pHmetro (Marca Orión, modelo 720A + advanced ISE/pH/mv/ORP).
- El suelo utilizado ha sido muestreado en Navas del Rey (Madrid, España), en un ecosistema de tipo retamar, y se trata de un suelo compuesto de 80-90% de arena, pH 6,4 (ligeramente ácido), perteneciente al horizonte A (hasta 10 cm de profundidad). Los ensayos han sido realizados a dos temperaturas, 25 y 50°C y a dos tiempos 8 y 48h.
- Se utilizó un espectrómetro de emisión con fuente de excitación ICP (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) de la firma Perkin-Elmer, modelo: Optima 3200 DV (Palo Alto, CA, USA) para la medida de los elementos solubles en el agua y adsorbidos o absorbidos en los suelos.
- Los suelos se pusieron en digestión con una mezcla de HN03 65% (Merck "Pro-análisis"), HClO4 60% (Merck "Pro-análisis") y HF 40% (Merck "Pro-análisis").

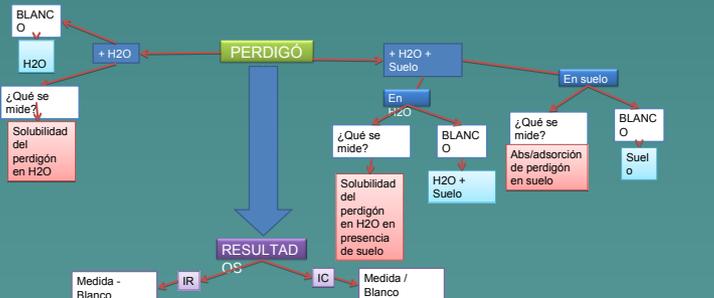


Fig. 1. Diagrama de flujo de medidas

CONCLUSIONES

- La evolución temporal de la solubilidad del cinc del perdigón a 25°C presenta un incremento similar tanto en agua, como en agua con presencia de suelo. Dicha medida se ve estabilizada a una temperatura de 50°C, lo que podría indicar que se ha alcanzado su máxima solubilidad (Fig. 3).
- En el binomio agua-suelo a 50°C, la solubilidad se ve ligeramente disminuida debido al efecto de absorción del propio suelo.
- En la absorción/adsorción del cinc en el suelo, no se aprecia una variación significativa para ambas temperaturas.
- El modelo tri-factorial confirma la tendencia de la solubilidad del cinc con respecto a temperatura y tiempo (Fig. 4).

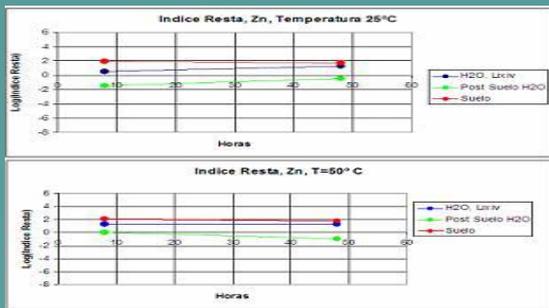


Fig. 3. Evolución del Índice Resta (IR) en los tres medios

OBJETIVO

El objetivo de este estudio es definir tanto la estructura como el diseño del experimento, para valorar los efectos medioambientales de un tipo específico de perdigón fabricado con una aleación de base cinc. La valoración de dicho experimento se ha realizado a partir de la solubilidad en agua y adsorción/absorción en suelo de los metales procedentes del perdigón, con un tratamiento de datos ad-hoc.

PREDISEÑO Y DISEÑO EXPERIMENTAL ANÁLISIS ESTADÍSTICO

En una primera fase de pre diseño se han establecido las siguientes variables de influencia: pH, temperatura, humedad relativa, solubilidad en agua, interacción del suelo en la solubilidad en agua, sinergia entre los elementos presentes, y simulación del estado del perdigón percutido o no percutido. A partir de esta primera etapa se han seleccionado las variables del modelo experimental definitivo.

En una segunda fase se ha establecido el diseño experimental con: agua a pH 7, suelo neutro, perdigón sin percutir de una aleación de Zn-Al-Bi con adición de Fe. Los ensayos se han realizado con agitación, a dos temperaturas (25 y 50 °C) y dos tiempos (8 y 48 horas). La cuantificación de los metales obtenidos en cada ensayo, se ha medido mediante ICP-OES, con todos los resultados se ha realizado un análisis "Data Mining" y modelos lineales generales, uni, bi y tri-factoriales.

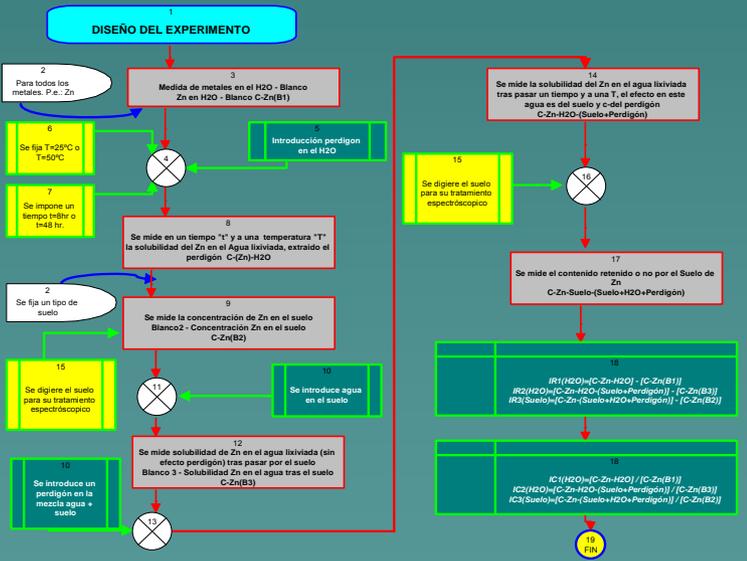
Todos los análisis estadísticos se realizarán sobre dos índices, uno absoluto (IR) y otro relativo (IC). El proceso de construcción de dichos índices se presenta en el diagrama de flujo recogido en la Fig.1.

Para contrastar el efecto diferencial entre los dos tiempos y las dos temperaturas se realizarán pruebas de comparación de medias mediante la t-student para muestras independientes.

Se ha realizado un modelo tri-factorial para estudiar los efectos de la temperatura y el tiempo en la solubilidad del cinc.

El diseño del Experimento se presenta en el diagrama de flujo recogido en la Fig.2. Se presentan los resultados particularizados para el elemento cinc.

Se han empleado diseños tri y bifactoriales, con interacción y de efectos fijos.



$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk}$$

Fig. 2. Diagrama de flujo del diseño experimental

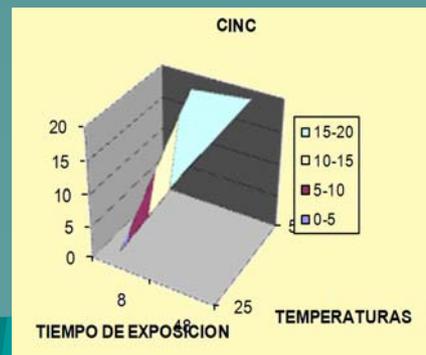


Fig. 4. Modelo tri-factorial Cinc