

CARACTERIZACION QUIMICA DE MATERIALES II.-ESTUDIO DEL METODO EPA 1311 (LIXIVIADO DE SÓLIDOS), APLICADO A RP. DETERMINACION DE METALES Y OTROS PARAMETROS FISICOQUIMICOS

Bazán, José M.; Landoni, Patricia*; Machado, Gladys E.; Alberino, Juan C.; Cler, Valeria J.
UTN- FRLP- ECASS 60 y 124, La Plata * INREMI- FCNyM (UNLP)
ecass@frlp.utn.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La Norma EPA 1311 trata sobre el procedimiento de obtención de lixiviado y el análisis de sus características de toxicidad. Su aplicación resulta de sumo interés para el estudio de la caracterización química de los Residuos de Construcción y Demolición (RCD) y Residuos de Procesos (RP), a utilizar como inclusión en las distintas mezclas típicas utilizadas en obras civiles, tal como se propone en el proyecto PROCQMA y en el PID **PQINLP466-(I 027)**. A tal fin el Laboratorio ECASS encaró la puesta en marcha del Método EPA1311, y los trabajos efectuados se detallan en los puntos Desarrollo, Resultados, Comentarios y Conclusiones.

DESARROLLO

Traducción

La norma disponible al momento de comenzar con la puesta en marcha, consistía en el texto original en inglés y se creyó conveniente preparar su traducción al castellano por personal integrante del ECASS, ya que la complejidad del texto lo ameritaba. En el texto traducido se ha tratado de mantener lo más fielmente posible el espíritu del original en inglés, y fue necesario realizar una importante aclaración con respecto al título, tal como se transcribe debajo:

“Las siglas TCLP corresponden a las palabras en inglés “Toxicity Characteristic Leaching Procedure”, y es el título que corresponde a la norma original en inglés, y se mantienen en esta traducción al sólo efecto de su brevedad explicativa. La traducción al castellano intenta mantener el concepto fundamental de la versión original, pero el traductor espera que los potenciales usuarios de este trabajo acerquen sus críticas, permitiendo así mejorar la calidad para futuras ediciones”

Diseño y fabricación de Agitador Rotatorio

En una comunicación presentada en esta Jornada “Diseño y construcción de un equipo de agitación, aplicado a lixiviación de materiales sólidos, de acuerdo a Norma EPA 1311”, se detallan todos los trabajos efectuados para llegar a construir un equipo que cumpliera con todas las exigencias de la Norma y para mayores detalles se ruega dirigirse a dicha comunicación.

Realización de lixiviado

La norma impone ciertos “evaluaciones preliminares”, tal como la preparación de los fluidos de lixiviación, con dos pH distintos y necesarios para cada tipo de residuo a tratar. Los fluidos lixiviantes se prepararon utilizando drogas de calidad analítica y agua reactiva grado ASTM tipo I / II. La definición de cuál fluido se utilizará, depende del pH tomado en el líquido sobrenadante del tratamiento en frío, de una cierta cantidad de muestra, a la cual se ha agregado un volumen definido de agua reactiva y manteniendo la mezcla en agitación durante el tiempo normatizado.

De esta manera si el pH resultante es menor a 5,0, se utilizará el fluido lixivante 1, consistente en una solución buffer de acetato de sodio con $\text{pH} = 4,93 \pm 0,05$. Si el pH de la muestra resultara mayor a 5,0 se utilizará el fluido lixivante 2, una solución de ácido acético de $\text{pH} 2,88 \pm 0,05$.

Otro de las evaluaciones preliminares involucra la preparación de las botellas de extracción. Estos recipientes se lavaron con solución de detergente y cepillado, a fin de eliminar restos de partículas que pudieran existir de ensayos anteriores. Luego de enjuagar varias veces con agua corriente, se enjuagó 3 veces con porciones de aproximadamente 150 cm^3 de agua reactiva (grado ASTM tipo I / II), dejando escurrir bien. Este tipo de limpieza alcanzó también a la tapa a rosca de polipropileno.

Por último se procedió a un fuerte enjuague con solución acuosa de ácido nítrico 1:3 en volumen, para eliminar posibles restos metálicos.

La Norma EPA 1311 sugiere la utilización de al menos 100 g de muestra sólida, a fin de obtener un volumen final de lixiviado de unos 2000 cm^3 , lo que permitiría realizar una buena cantidad de análisis sin volver a repetir la operación de lixiviado sobre el mismo residuo. Sin embargo en estos ensayos se utilizaron 50,0 g de muestra con un agregado de 1000 cm^3 de fluido de extracción. Debido al tipo de botella utilizada, esto permitió tener un espacio de cabeza (volumen vacío) de aproximadamente 100 cm^3 , lo que facilitó el contacto íntimo de material y fluido al agitar durante 18 ± 2 hs., en el equipo de mezcla.

Asimismo el tratamiento previo de la muestra consistió en un molido grueso en el LEMAC, con generación de partículas de tamaño entre 15 mm y menos de 1 mm. La cantidad de material fino existente en las muestras permitió separar por tamizado la fracción menor de 1 mm, que fue la utilizada en la operación de lixiviación, tal como exige la norma.

Determinaciones sobre lixiviados

Dada la capacidad del equipo de agitación rotatoria, fue posible la lixiviación en 6 botellas por cada tanda, incluyendo un blanco realizado con alguno de los 2 fluidos de extracción. Para este estudio en particular se realizaron 3/ 4 réplicas, para determinar la reproducibilidad de los análisis posteriores.

Las muestras utilizadas fueron entregadas por el LEMAC (Prof. J. Sota) y cuya identificación y descripción, con el agregado del blanco ya mencionado, figuran en la Tabla N° 1:

Tabla N° 1.- Muestras lixiviados y su descripción

Muestra	Descripción
B	Blanco de fluido de extracción (en cada tanda uno distinto)
A1	Arena con un solo proceso de fundición.
A2	Arena con varios procesos de fundición, reutilizada.
H1	Hormigón Patrón, con los materiales tradicionales.
H2	Hormigón con el reemplazo de agregado grueso por un 10% de Arena 1.
H3	Hormigón con el reemplazo de agregado grueso por un 10% de Arena 2.

Luego de transcurrido el tiempo de agitación, en general entre las 15.00 y las 09.00 hs del día siguiente, de inmediato se procedió a realizar la separación del líquido, por medio del pasaje a través de filtros de fibra de vidrio (GF) de 47 mm de diámetro y de porosidad media de 0,8 μ , favorecida por la sedimentación del material tratado, de gran densidad. Este líquido, conteniendo el lixiviado, se mantuvo en botellas de vidrio, con tratamiento de limpieza previo, de donde se retiraron las alícuotas necesarias para la realización de las determinaciones propuestas. Estas consistieron fundamentalmente en el análisis de metales y de algunos parámetros adicionales.

Metales

La determinación de metales en el lixiviado se realizó mediante la técnica de Absorción Atómica, con equipo Perkin Elmer 3110 con llama de oxi-acetileno y utilizando las instrucciones del fabricante y la Norma SM 3111.

Los metales analizados fueron Cobre (Cu), Zinc (Zn), Níquel (Ni), Plomo (Pb), Cadmio (Cd) y Cromo (Cr), y su realización se efectuó en el Laboratorio del INREMI (Instituto de Recursos Mineros, de la Fac. de Cs. Naturales y Museo, UNLP), estrechamente relacionado con el Laboratorio ECASS, mediante Convenio Especial con la Fac. Regional La Plata.

Los límites de detección (LD) para esta metodología y equipamiento figuran en la Tabla N° 2.

Tabla N° 2.- LD para metales. AA Perkin Elmer 3110

Metal	Cobre	Zinc	Níquel	Plomo	Cadmio	Cromo
LD mg / dm ³	0,005	0,017	0,023	0,010	0,010	0,018

Parámetros adicionales

Estos ensayos incluyeron el análisis de humedad y pH en el material original sin lixiviar; pH, conductividad, sulfatos y alcalinidad en el lixiviado y pH de los fluidos de extracción.

La Tabla N° 3 detalla los análisis realizados, la metodología y los límites de detección.

Tabla N° 3.- Análisis, métodos y LD.

Análisis	Método según norma	Unidades	LD (mg / dm ³)
pH	SM 4500H-B	upH	0,05
Conductividad	SM 2510-B	μS/ cm	5
Sulfatos (SO ₄) ⁻²	SM 4500-SO ₄ ⁻² -E	mg/ dm ³	4
Alcalinidad Total	SM 2320-B	mg/ dm ³ , CO ₃ Ca	5
Dureza	SM-2320-C	mg/ dm ³ , CO ₃ Ca	2

RESULTADOS

Metales

En la Tabla N° 4 figuran los resultados del análisis en lixiviados, como valores promedio de 3 / 4 réplicas, expresada su concentración en dos unidades: mg/dm³ y mg/kg.

Tabla N° 4.-

Muestra N°	Cobre		Cinc		Níquel	
	mg/dm ³	mg/Kg	mg/dm ³	mg/Kg	mg/dm ³	mg/Kg
Blanco	ND	ND	ND	ND	ND	ND
A1	0,17	3,40	1,85	37,00	ND	ND
A2	0,21	4,20	0,22	4,40	0,05	1,00
H1	0,12	2,40	ND	ND	0,37	7,40
H2	0,15	3,00	ND	ND	0,31	6,20
H3	0,15	3,00	ND	ND	0,19	3,80

Muestra N°	Plomo		Cadmio		Cromo	
	mg/dm ³	mg/Kg	mg/dm ³	mg/Kg	mg/dm ³	mg/Kg
Blanco	ND	ND	ND	ND	ND	ND
A1	7,85	157,00	0,02	0,40	ND	ND
A2	3,50	70,00	0,02	0,40	ND	ND
H1	0,12	2,40	0,06	1,20	0,07	1,40
H2	0,11	2,20	0,05	1,00	0,05	1,00
H3	0,14	2,80	0,06	1,20	0,05	1,00

ND: No detectado, concentraciones por debajo del límite de detección.

mg/ dm³: masa de metal en miligramos en un dm³ de líquido lixiviado.

mg/ Kg: masa de metal en miligramos en un kilogramo de material lixiviado.

Técnica utilizada: Absorción Atómica

Equipo utilizado: Perkin Elmer 3110.

Los Gráficos 1-1 a 1-6 muestran la comparación de ambas concentraciones para cada metal.

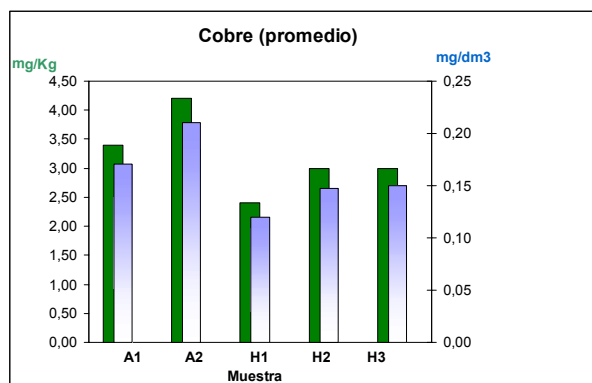


Gráfico 1-1

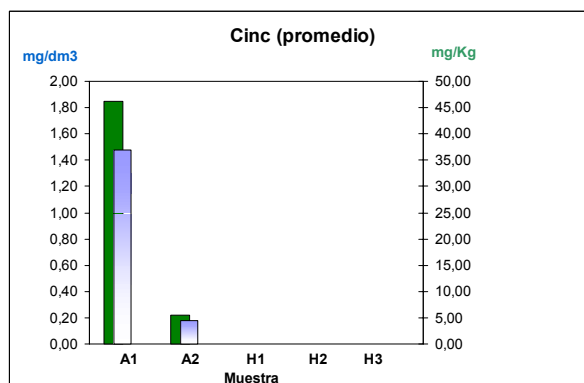


Gráfico 1-2

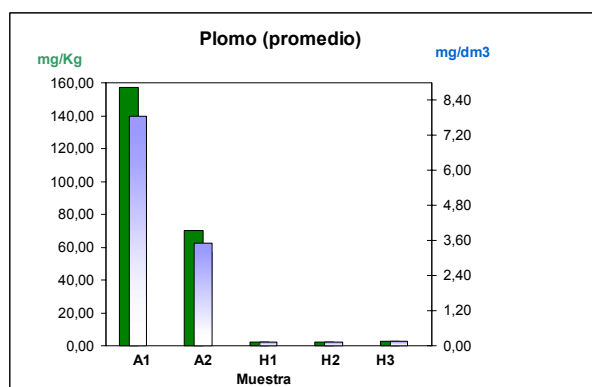


Gráfico 1-3

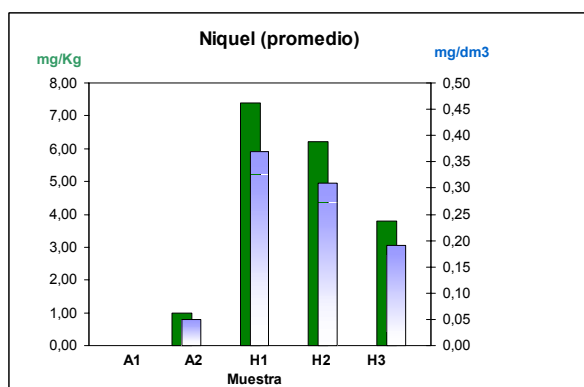


Gráfico 1-4

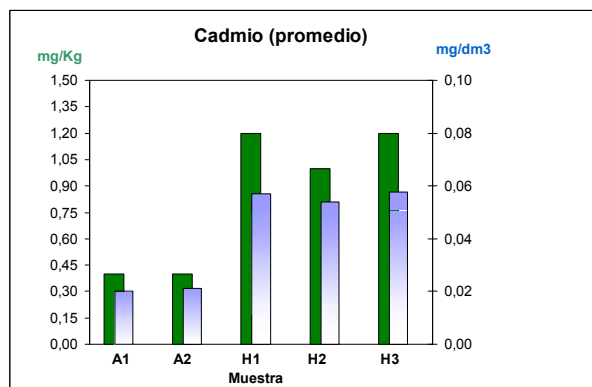


Gráfico 1-5

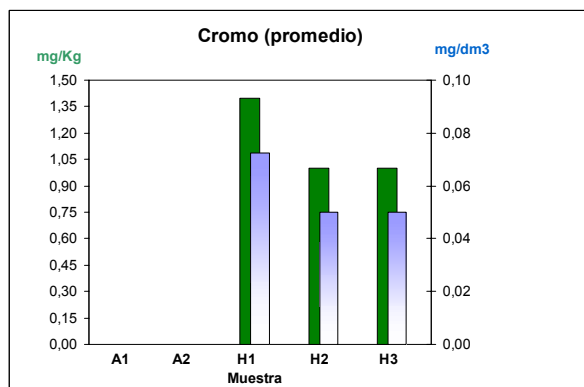


Gráfico 1-6

Parámetros Adicionales

La Tabla N° 5 muestra los resultados obtenidos en el análisis de parámetros adicionales sobre muestras originales; la Tabla N° 6 idem en muestras de lixiviados y en fluidos de extracción.

Tabla N° 5.- En muestras originales

Muestra	Humedad %	pH
A1	0,1	7,98
A2	1,6	6,58
H1	4,6	12,67
H2	4,3	12,64
H3	3,9	12,62

Tabla N° 6.- Resultados de parámetros adicionales en muestras lixiviadas y fluidos

Muestra lixiviado	pH (upH)	Conductividad (µs/cm)	Sulfatos (mg/dm ³)	Alcalinidad (mg/dm ³) CO ₃ Ca	Dureza (mg/ dm ³) CO ₃ Ca
A1	4,96	4436	18	590	253
A2	3,96	4363	15	640	220
H1	11,34	6833	148	950	6600
H2	10,49	7200	130	990	6710
H3	10,50	7096	108	980	6435

pH del fluido I : 4,94

pH del fluido II : 2,90

ESTUDIOS DE PRECISIÓN (REPRODUCIBILIDAD)

Para este estudio se utilizaron los valores obtenidos en las 3 / 4 réplicas realizadas con las distintas muestras, y dada su importancia, se estudió lo relacionado con el análisis de metales. Se recuerda que el valor promedio, dado en la Tabla N° 4, corresponde a estos mismos análisis. Para la determinación de la desviación estándar estimada (S), se utilizaron aquellos valores que no tenían una diferencia mayor a 5 unidades en las centésimas entre ellos, al igual que en el caso del promedio. Se debe recordar que este estudio corresponde al primer intento de verificación funcional de la Norma EPA 1311.

Las Tablas N° 6-1 a 6-6 muestran los resultados obtenidos al calcular la Desviación Estándar Estimada (S) y el Coeficiente de Variación (CV) o como gustan decir los estadounidenses, Desviación Estándar Relativa Porcentual (en ingles % Relative Standard Desviation: %RSD), para las determinaciones de metales en los lixiviados de distintas muestras. Se debe puntualizar que, como era de esperar, las concentraciones en los blancos fueron inferiores a los límites de detección de la Tabla N° 2 y por lo tanto su valor resulta aproximarse a cero para el sistema analítico utilizado, y esto se indica como no detectado (ND). Por lo tanto no resulta posible ningún estudio estadístico en el caso de los blancos de fluidos. Esta aclaración sirve también para aquellos casos en que el resultado sobre las muestras se indica con ND.

Los Gráficos 2-1 a 2-6 también ayudan a visualizar los resultados obtenidos.

Tabla N° 7.- Precisión en determinación de metales

ESTUDIO DE PRECISION-REPRODUCIBILIDAD				ESTUDIO DE PRECISION-REPRODUCIBILIDAD			
Metal	X	S	CV	Metal	X	S	CV
COBRE	Promedio	Desv. Estándar	Coef. Varia.	CINC	Promedio		Coef. Varia.
A1	0,17	0,06	35	A1	1,85	0,12	6,5
A2	0,21	0,07	33	A2	0,22	0,02	9
H1	0,12	0,07	58	H1	Nd	*	*
H2	0,15	0,04	27	H2	Nd	*	*
H3	0,15	0,06	40	H3	Nd	*	*

ESTUDIO DE PRECISION-REPRODUCIBILIDAD				ESTUDIO DE PRECISION-REPRODUCIBILIDAD			
Metal	X	S	CV	Metal	X	S	CV
NIQUEL	Promedio	Desv. Estándar	Coef. Varia.	PLOMO	Promedio	Desv. Est.	Coef. Varia.
A1	ND	*	*	A1	7,85	2,6	33
A2	ND	*	*	A2	3,5	0,96	27
H1	0,37	0,01	2,7	H1	0,12	*	*
H2	0,31	0,04	13	H2	0,11	*	*
H3	0,19	0,13	68	H3	0,14	*	*

ESTUDIO DE PRECISION-REPRODUCIBILIDAD				ESTUDIO DE PRECISION-REPRODUCIBILIDAD			
Metal	X	S	CV	Metal	X	S	CV
CADMIO	Promedio	Desv. Estándar	Coef. Varia.	CROMO	Promedio	Desv. Est.	Coef. Varia.
A1	ND	*	*	A1	ND	*	*
A2	ND	*	*	A2	ND	*	*
H1	0,06	0,02	33	H1	0,07	0,04	57
H2	0,05	0,02	40	H2	0,05	0,03	60
H3	0,06	0,02	33	H3	0,05	0,02	40

La ecuación que define el Coeficiente de Variación porcentual es:

$$\% CV = (S / X) . 100$$

Donde S = Desviación Estándar Estimada

X = Valor promedio

Los rangos de valores obtenidos son, para S = 0,01 a 2,6 mg/ dm³ y para CV = 2,7 a 60%. Para clarificar aun más los resultados, para el caso del %CV se pueden definir varios rangos y así obtener los Gráficos 2, 3 y 4.

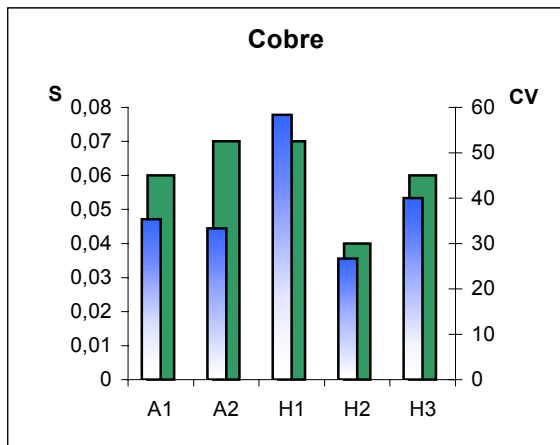


Grafico 2-1

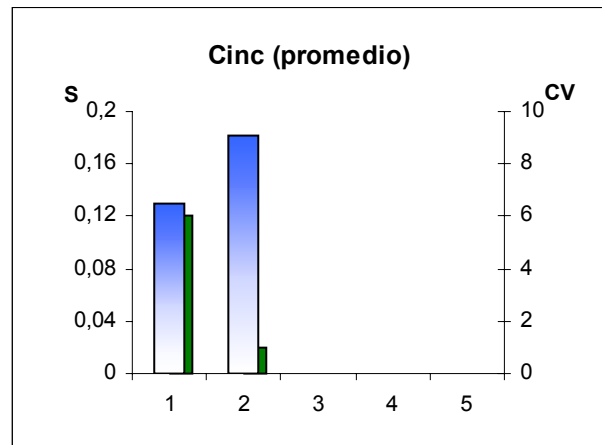


Grafico 2-2

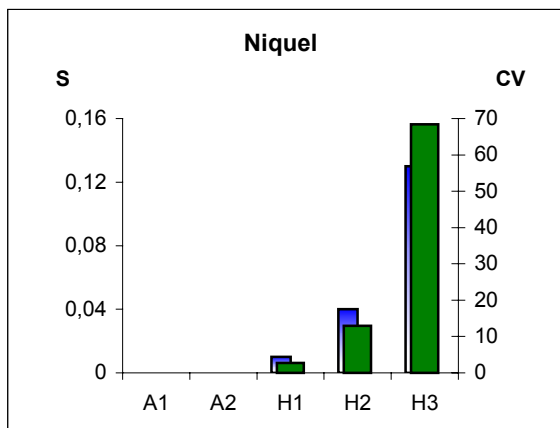


Grafico 2-3

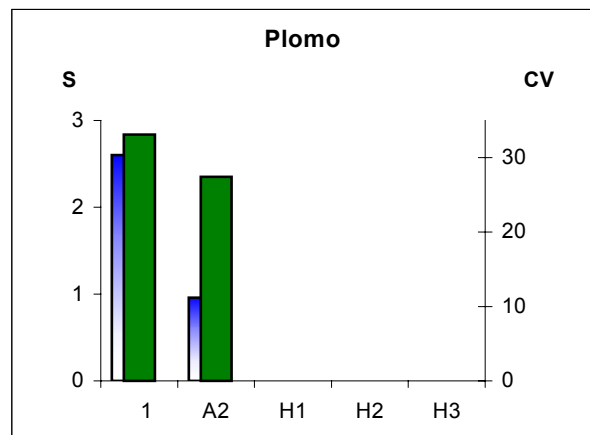


Grafico 2-4

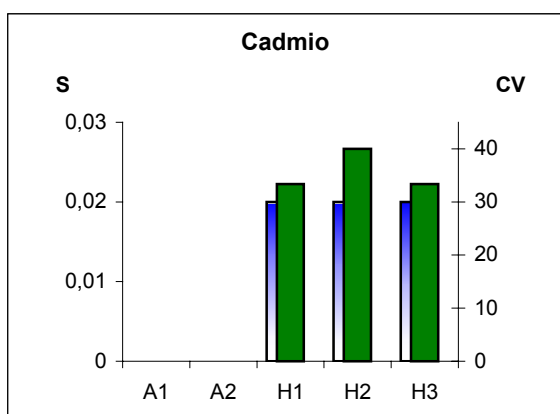


Grafico 2-5

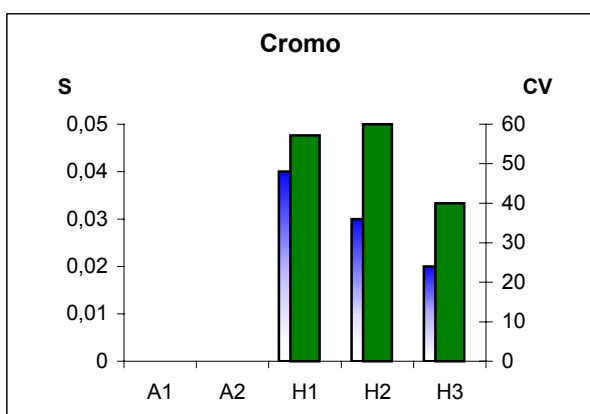
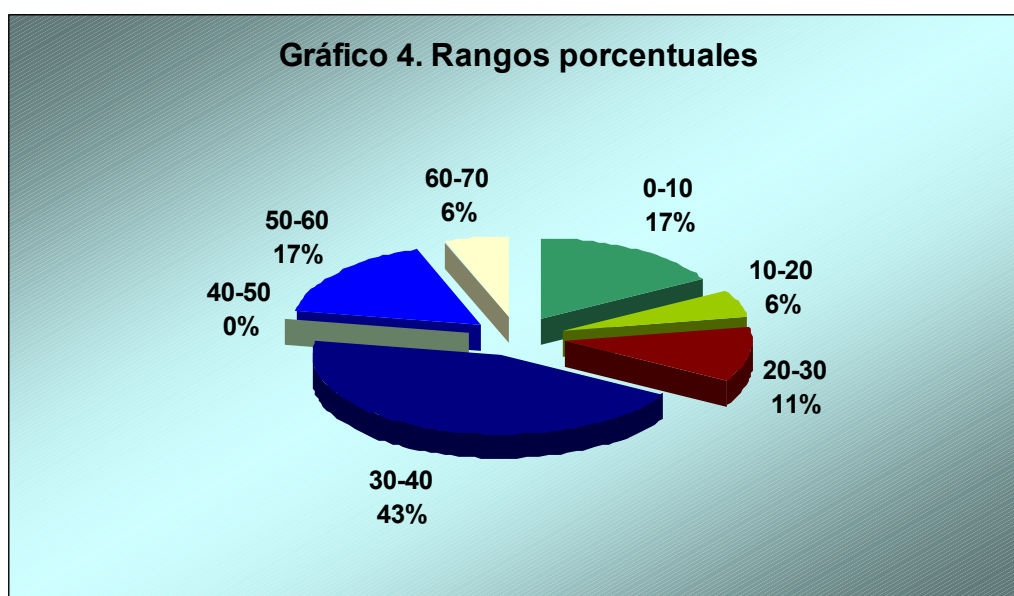
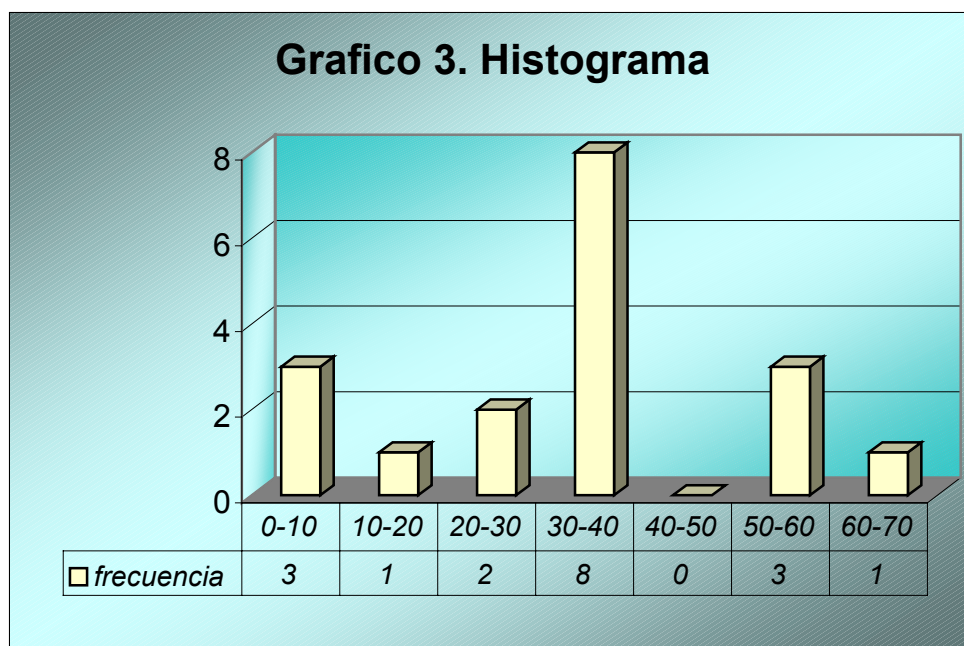


Grafico 2-6



ESTUDIOS DE RECUPERACIÓN

La Norma EPA 1311 establece la necesidad de realizar estudios de recuperación, lo que permite dar un índice de exactitud práctica del método. La recuperación se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\% R = 100 (X_s - X_n) / k , \quad \text{donde:}$$

X_s = valor medido para la muestra con agregado conocido,

X_n = valor medido para la muestra sin agregado, y

k = valor conocido del agregado en la muestra.

Se efectuaron ensayos de recuperación en algunas muestras para el Cobre, Plomo y Cromo, como metales más representativos. La Tabla nº 7 presenta los valores obtenidos.

Tabla nº 7.- Ensayos de recuperación (% R)

Muestra	Cu	Pb	Cr
A2	85	90	60
H1	80	75	70
H3	72	95	76

Estos valores corresponden a la concentración expresada en mg/dm³ (líquido lixiviado) y representan el promedio de dos determinaciones.

FUNCIONAMIENTO DEL AGITADOR

La prueba efectiva del buen funcionamiento del agitador rotatorio, GEM, quedó definida al realizar 4 tandas de lixiviado con las 6 botellas ocupadas, es decir con la máxima exigencia posible, y cumpliendo el tiempo de agitación continua de 18 +/- 2 hs. establecido por la Norma EPA 1311.

Es de destacar también la facilidad para efectuar el anclaje de los recipientes y realizar la inspección acerca de la formación de gases, posibilidad que se presentó en el caso de los hormigones dada la formación de dióxido de carbono por el ataque del fluido. También fue notable (y agradable), el bajo nivel de ruido generado por el equipo en pleno funcionamiento.

COMENTARIOS

La traducción al castellano de la Norma EPA 1311 facilitó la tarea de laboratorio.

Los valores obtenidos como promedio en los análisis de metales del lixiviado, permiten establecer que el aporte de las arenas, tanto la A1 como la A2, no resultó significativo en los hormigones con inclusión de ellas, dado el porcentaje de reemplazo. En el caso del análisis de Cobre, Cinc y Plomo, las concentraciones en las arenas resultaron superiores a las de los hormigones, destacándose el caso del

Plomo que supera en concentración en las arenas con relación a los hormigones, con un factor entre 35 – 80, como asimismo el del Cinc, donde no se detecta (ND) este metal en hormigones. La presencia de Níquel, Cadmio y Cromo en los lixiviados son menores en las arenas que en los hormigones, destacándose el caso del Cromo no detectado (ND) en A1 y A2.

El hecho de que en los diversos blancos realizados no se detectara ningún metal, indica que el procedimiento seguido no introduce interferencias notables y asegura la presencia detectadas en las muestras.

Las Tablas y Gráficos presentados aclaran estos conceptos.

Sobre las determinaciones de parámetros adicionales, los únicos comentarios son las marcadas diferencias entre % de humedad, pH, conductividad y sulfatos entre las arenas y los hormigones, lo cual resulta lógico dada la naturaleza de cada tipo, indicada en el carácter netamente alcalino de los hormigones. También se puede observar que los fluidos de extracción presentaron el pH establecido por la Norma EPA 1311.

Con respecto a los estudios de precisión los rangos de CV obtenidos de 2,7 a 60 %, están dentro de lo esperado y aún algo mejor, dado los datos presentados en la Norma EPA 1311, donde en un estudio multilaboratorio se obtuvieron rangos de CV entre 17 y 118 %. Para estudios de análisis químicos instrumentales, tal como es el caso presentado de metales, la obtención de un rango de CV menor de 10%, indica una muy buena precisión (en nuestro caso reproducibilidad, ya que se hicieron réplicas en distintos lotes de lixiviados).

En los Gráficos 3 y 4, Histograma y Rangos Porcentuales, se puede ver que el 17 % de las determinaciones presentaron un CV menor a 10 % y que el 77 % un CV menor a 50 %, lo que ubica a los valores presentados dentro de una precisión mas que aceptables, a la luz de los valores de bibliografía mencionados anteriormente.

Los resultados de los estudios de recuperación permiten afirmar que existe una buena exactitud con un rango entre 70 y 90 %.

Por último, el funcionamiento del Agitador Rotatorio se puede considerar óptimo, tanto desde el punto de vista de su funcionalidad como de su eficiencia.

CONCLUSIONES

- Se comprobó que la implementación de la Norma EPA 1311 para el estudio analítico de lixiviados de materiales sólidos, en este caso arenas RP y hormigones con inclusión de dichas arenas, resulta altamente positiva.
- El funcionamiento del Agitador Rotatorio desarrollado en la FRLP, fue adecuado y con una prestación eficaz.
- Las determinaciones de metales (Cu, Zn, Ni, Pb, Cd y Cr) muestran la baja (o nula) transferencia desde las arenas a los hormigones.
- Los estudios de precisión (reproducibilidad) indicados por el Coeficiente de Variación (CV), están dentro de lo esperado, y mejor aún que los valores de bibliografía, con un 77 % de los resultados por debajo de un CV de 50 %.

Reciclado de residuos de construcción y demolición (RCD) y de residuos de procesos (RP)PROCQMA - Universidad Tecnológica Nacional, 2006. (11 y 12 de Abril, San Rafael, Mendoza)
ISBN 950-42-0056-7

- La recuperación, estudiada por el método del agregado conocido y que permite obtener un parámetro práctico de exactitud, también resultó la adecuada con un rango entre 70 y 90 %.
- Los valores de los parámetros adicionales también están dentro de lo esperado, aunque es necesario profundizar este tipo de estudio.
- Por último, esta comunicación que está destinada a dar a conocer los primeros ensayos realizados sobre lixiviados de sólidos, residuos de procesos y mezclas típicas, es solo el principio de una serie de ensayos que se pueden realizar en nuestro laboratorio y por lo tanto, se estima conveniente también repetir algunas experiencias a fin de confirmar ciertos valores que pueden llegar a discutirse.

BIBLIOGRAFÍA

“Toxicity Characteristic Leaching Procedure” – Method 1311 de la USEPA - Revisión 0 de julio de 1992.

“Procedimiento para obtener Lixiviado y establecer sus Características de Toxicidad”
Traducción de la norma EPA 1311. Ed.ECASS, FRLP-UTN. 2005.

“Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales”
Ediciones Diaz de Santos, SA. 1992. (Traducción del original en inglés “**Standard Methods**” For the Examination of Water and Wastewater, 17 Edition. Editores: APHA, AWWA, WPCF).