

2.- MÉTODO EXPERIMENTAL

2.- Método Experimental

2.1.- TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES SOBRE RESIDUOS

2.1.1.- Métodos físicos: humedad, volumen relativo y pérdidas por ignición

Humedad

Para determinar el porcentaje de humedad de los residuos se ha utilizado el método ISO 11465 (ISO, 1993). El procedimiento es el siguiente: se secan hasta peso constante en una estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$, anotando el peso antes y después del secado. La humedad se determina por diferencia de ambos pesos. Los equipos utilizados han sido:

- Estufa MEMMERT regulable entre 30 y 200°C .
- Balanza SARTORIUS ANALÍTICA A-200-S.

Volumen relativo

La determinación del volumen relativo de las mezclas estabilizadas/solidificadas se basa en la siguiente fórmula:

$$V_r^m = \frac{(\text{ml/g})^m - (\text{ml/g})^{\text{lodo}}}{(\text{ml/g})^{\text{lodo}}} 100\%$$

V_r^m es el volumen relativo de la mezcla.

$(\text{ml/g})^m$ son los mililitros por unidad de gramo de la mezcla.

$(\text{ml/g})^{\text{lodo}}$ son los mililitros por unidad de gramo del lodo de fundición.

Pérdidas por ignición

Para calcular las pérdidas por ignición (LOI) se han utilizado dos métodos:

- 110/550, dónde inicialmente se seca la muestra a 110°C y, posteriormente se calcina a 550°C (DIN, 1985; Cortés, 1998).

2.- Método Experimental

- 110/400/1000, dónde inicialmente se seca la muestra a 110°C, posteriormente se calcina a 400°C durante 30 minutos y, por último se calcina a 1000°C manteniéndose a esta temperatura durante 20 minutos (ASTM, 1999).

En ambos casos el valor de LOI se obtiene por diferencia del peso seco y el calcinado, es decir:

$$\text{LOI}(\%) = \frac{\text{peso muestra seca} - \text{peso muestra calcinada}}{\text{peso muestra seca}} \cdot 100$$

Los equipos utilizados han sido los siguientes:

- Estufa MEMMERT regulable entre 30 y 200°C.
- Balanza SARTORIUS ANALÍTICA A-200-S.
- Horno-Mufla Heraeus Thermicon P® 0-1150°C, con rampas de temperatura.

2.1.2.- Métodos químicos: carbono orgánico total (COT)

El carbono orgánico total (COT) de un residuo o lixiviado es la suma del carbono orgánico, elemental, cianuros, cianatos, isocianatos y tiocianatos. El carbono inorgánico es, únicamente, el CO₂ liberado de la reacción de carbonatos y bicarbonatos con ácido (IZASA, 1997).

El carbono orgánico total se calcula tanto para muestras sólidas como líquidas.

En muestras sólidas se procede según el método ISO 10694 (ISO, 1994) y los pasos que se llevan a cabo son los siguientes:

- Preparación de la muestra: se añade 1 ml de HCl 10% a un gramo de muestra para pasar todo el carbono inorgánico a CO₂ y se seca a 105°C.
- Posteriormente se combustiona la muestra y se mide la concentración de CO₂ originada con un Detector de Infrarojos no Dispersivo NDIR.

El equipo utilizado es un TOC1200 de Euroglas. Las variables utilizadas se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1.- Variables de análisis en la determinación del COT.

Variable	Valor en COT
Ventilador	100%
Tiempo de análisis	540 s.
Temperaturas de hornos	800 y 1000°C
Posición de la muestra	100 mm-30 segundos. 105 mm-180 segundos. 180 mm-240 segundos.
Calibrado	Lineal sin (0,0) En mg C.
Unidad	mg C
Límite de detección	0,01%

2.1.3.- Ensayo de digestión total

El ensayo de digestión total se lleva a cabo a partir de la norma APHA 3030H (Standard Methods, 1992a) mediante la adición de ácido nítrico y perclórico con sucesivas ebulliciones y concentraciones. El procedimiento es el siguiente:

- Se pesa una cantidad conocida de muestra, aproximadamente un gramo.
- Se añade una pequeña cantidad de agua y unas gotas de anaranjado de metilo.
- Se adiciona ácido nítrico concentrado hasta el viraje del anaranjado de metilo y 5 ml más de ácido.
- Se añaden unas cuentas de vidrio y se calienta y evapora hasta que haya unos 15-20 mililitros de muestra.
- Se añaden 10 ml de ácido nítrico y otros 10 ml de ácido perclórico, enfriando entre adiciones.

2.- Método Experimental

- Se evapora suavemente hasta la aparición de humos blancos densos de perclórico.
- Se mantiene en ebullición hasta que sea transparente.
- Se añaden 10 ml de ácido nítrico.
- Se enfría y se diluye hasta 50 ml con agua y se lleva a ebullición para eliminar cloro y óxidos de nitrógeno.
- Se filtra y se diluye con agua hasta un volumen conocido.
- Se almacena en la nevera hasta la medida de metales mediante Emisión Atómica por Acoplamiento de Plasma Inductivo.

2.2.- TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES SOBRE LIXIVIADOS

2.2.1.- Ensayos de lixiviación: TCLP y DIN 38414-S4

El ensayo de lixiviación TCLP (Procedimiento de Lixiviación Característico de Toxicidad) (Federal Register, 1986) es un test adecuado para determinar la movilidad, tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos presentes en líquidos, sólidos y residuos multifásicos.

Para residuos que contienen menos de un 0,5% de sólidos, el residuo, después de ser filtrado a través de un filtro de nitrato de celulosa de 0,6-0,8 μm , se le define como extracto TCLP. Para residuos que contienen más de un 0,5% de sólidos, la fase líquida, si hay, se separa de la fase sólida y se almacena para posteriores análisis. El tamaño de partícula de la fase sólida se reduce (si es necesario), se pesa y se mezcla con una cantidad de fluido extractante igual a 20 veces el peso de la fase sólida. Se coloca en un sistema rotatorio y se hace girar a 30 ± 2 r.p.m. durante 18 horas. La temperatura se debe mantener en $22\pm 3^{\circ}\text{C}$. El fluido extractante es función de la alcalinidad de la fase sólida del residuo. Para determinar el fluido extractante a utilizar se toma una pequeña submuestra de la fase sólida (5 gramos), se reduce a un tamaño de partícula menor o igual a 1 mm de diámetro colocándose en un erlenmeyer de 500 ml. Se le añade 96,5 ml de agua destilada y se agita vigorosamente durante 5 minutos, utilizando un agitador magnético. Se mide y se anota el pH. Si el pH es ≤ 5 el fluido extractor a utilizar es el fluido n°1. Si el pH es > 5 se le añade 3,5 ml de HCl 1N, se calienta a 50°C y se hierve durante 2 minutos. Se deja enfriar la solución a temperatura ambiente (no se usa un baño de hielo) y se anota el pH. Si el pH es ≤ 5 se utiliza el fluido n°1, sino, el n°2. El fluido n°1 se obtiene combinando 64,3 ml de NaOH (1N) y 5,7 ml de ácido acético glacial y enrasando con agua destilada hasta 1 litro. El pH debe ser $4,93\pm 0,02$. El fluido n°2 se obtiene diluyendo 5,7 ml de ácido acético glacial con agua destilada hasta 1 litro. El pH debe ser de $2,88\pm 0,02$.

En la figura 3.1 se presenta el diagrama de bloques del ensayo de lixiviación TCLP.

2.- Método Experimental

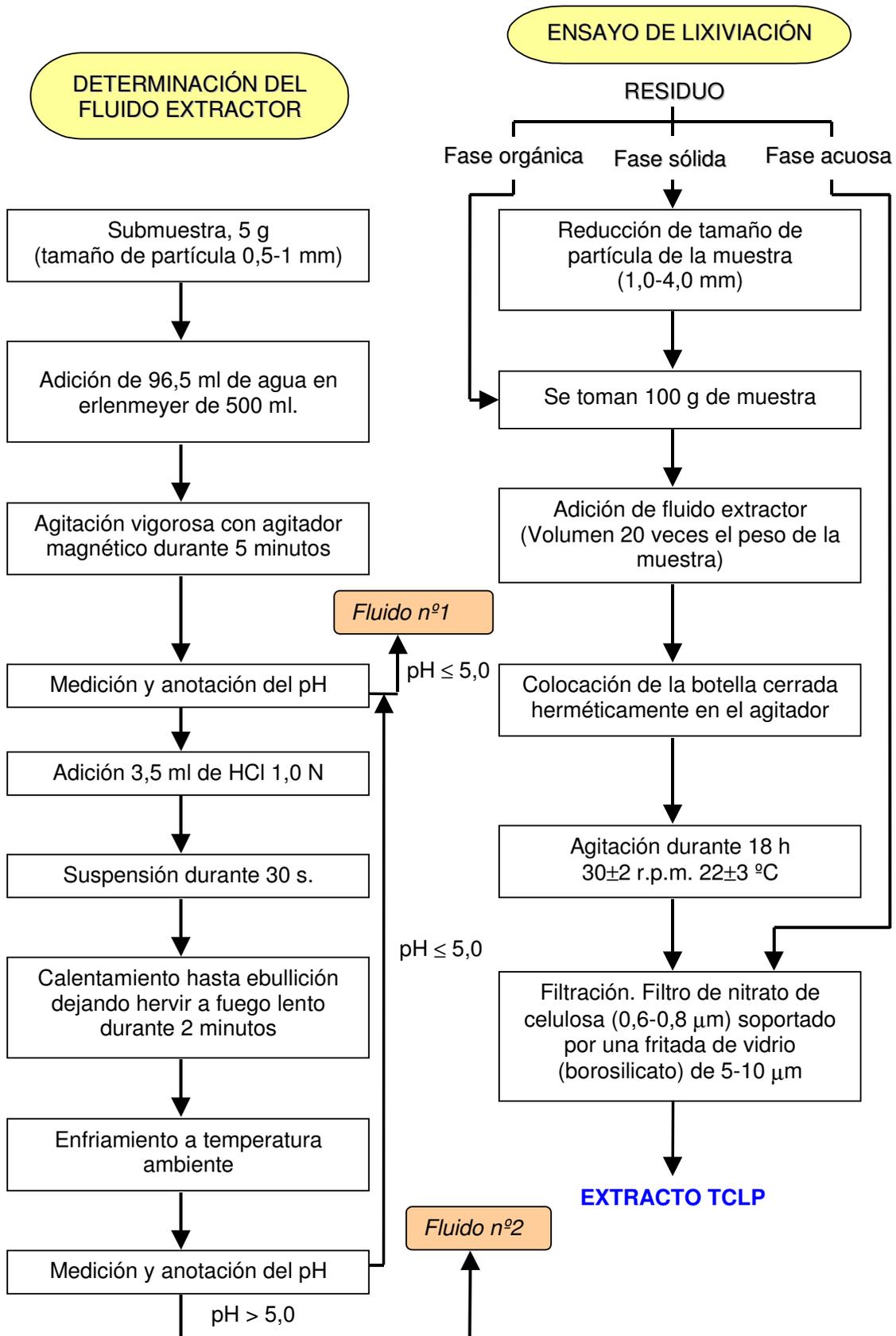


Figura 3.1.- Diagrama de bloques del ensayo de lixiviación TCLP.

El ensayo de lixiviación DIN 38414-S4 es el ensayo de lixiviación reconocido oficialmente en Alemania y propuesto por la Normativa Comunitaria en la Propuesta de Directiva del Consejo relativa a Vertidos de Residuos para determinar el carácter peligroso de un residuo sólido (COM, 1993). Se recoge en la norma DIN 38414-S4 (DIN, 1984b) y está basado en la utilización de agua destilada como agente extractante.

El procedimiento se lleva a cabo mezclando el residuo con el fluido extractor y agitándolo durante un tiempo definido. En algunos casos, la lixiviación se realizará en una única etapa de 24 horas pero en otros incluye varias etapas sucesivas. La extracción se lleva a cabo a temperatura ambiente en un recipiente cerrado de 2 litros de volumen. Se toma una cantidad que contenga 100 gramos de peso seco y se mezcla con un litro de fluido extractor sometiendo al recipiente a una agitación lenta, de manera que la muestra permanezca en movimiento continuo. Al finalizar el tiempo de agitación, se separan las partes insolubles por filtración.

Se realizan varias extracciones: la torta residual obtenida en la filtración se pone de nuevo en contacto con un litro de fluido, procesándose del mismo modo. Se anota el pH del lixiviado en cada extracción.

La Propuesta Comunitaria (COM, 1993) plantea una sola extracción e indica que la agitación se debe llevar a cabo en un sistema rotatorio con una velocidad de 0,5 r.p.m. En la figura 3.2 se muestra el diagrama de bloques correspondiente.

2.- Método Experimental

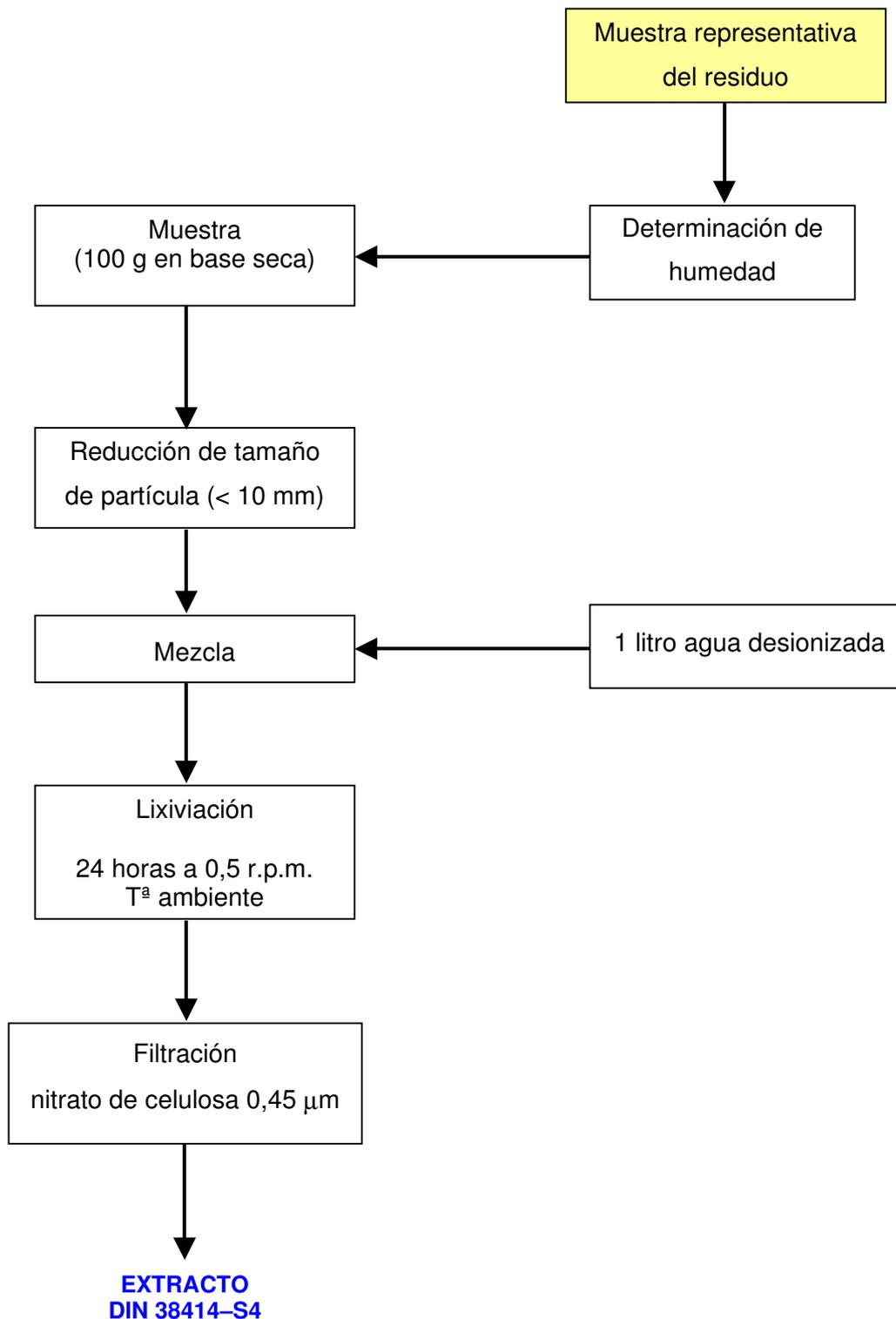


Figura 3.2.- Diagrama de bloques del ensayo de lixiviación DIN 38414-S4.

2.2.2.- Ensayo de capacidad de neutralización ácida

El ensayo de capacidad de neutralización ácida normalizado por el Wastewater Technology Center (WTC) de Canadá fue creado para determinar la capacidad buffer de residuos solidificados y estabilizados. Constituye el método B11 de un protocolo de ensayos definidos para evaluar la correcta inertización de los residuos y su posible evolución a largo plazo (Stegemann y Côté, 1991).

El procedimiento consta de las siguientes etapas:

- Se seca la muestra a analizar a 60°C, hasta peso constante. Se muele y se hace pasar a través de un tamiz de 150 µm de luz de malla.
- Se realiza un pretest a partir de 6 botes con 5 gramos de muestra cada uno y una cantidad variable de ácido nítrico 2N ó 4N y agua destilada, en un volumen total de 30 ml, según el esquema de la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Volúmenes de ácido nítrico y agua destilada del pretest del ensayo WTC.

Nº Tubo	Agua (ml)	Ac. Nítrico (ml)	Ac. Nítrico (meq/g)
1	20	10 del 2N	4,0
2	10	20 del 2N	8,0
3	0	30 del 2N	12,0
4	10	20 del 4N	16,0
5	5	25 del 4N	20,0
6	0	30 del 4N	24,0

- Se colocan los recipientes en un equipo rotatorio a 30±2 r.p.m. y se mantienen durante 24 horas. Pasado este tiempo de contacto, se centrifugan y se anota el pH del sobrenadante.
- El número del recipiente donde se determine un valor de pH inferior a 3, indica el número de esquema a seguir para el ensayo de 48 horas.

2.- Método Experimental

- Se pesan 5 gramos de muestra en 11 recipientes y se procede a adicionar agua destilada y ácido nítrico según los volúmenes indicados en el esquema obtenido como resultado del pretest, dado en la tabla 2.3.
- Se agitan en el rotatorio a 30 ± 2 r.p.m., durante 48 horas. Se centrifugan y se mide el pH y otros parámetros de interés como potencial redox, conductividad y movilidad de metales.

La representación de los valores de pH en el eje de ordenadas y de los miliequivalentes de ácido por gramo de muestra seca en el eje de abscisas, muestra la curva de valoración del residuo. A partir de esta curva se deducirá la capacidad de neutralización ácida partiendo de un punto de equivalencia preseleccionado y definido en el ensayo WTC-ANC con un valor de pH correspondiente a 9, punto por debajo del cual la mayoría de los hidróxidos metálicos empiezan a solubilizarse (Stegemann y cols., 1988).

Puesto que el test se efectúa en recipientes individuales, permite la obtención de la concentración del metal lixiviado como una función del pH mediante determinación de los metales disueltos en cada lixiviado. La determinación de metales presentes en cada uno de los once recipientes del ensayo de capacidad de neutralización ácida se realiza después de filtrar y acidificar con ácido nítrico el sobrenadante obtenido por centrifugación.

Tabla 2.3. Volúmenes de ácido nítrico y agua destilada de cada esquema WTC.

2 N	Esquema 1			Esquema 2			Esquema 3		
Nº tubo	Agua MI	Ácido ml	Ácido meq/g	Agua ml	Ácido ml	Ácido meq/g	Agua ml	Ácido ml	Ácido meq/g
0	30	0	0,0	30	0	0,0	30	0	0,0
1	29	1	0,4	28	2	0,8	27	3	1,2
2	28	2	0,8	26	4	1,6	24	6	2,4
3	27	3	1,2	24	6	2,4	21	9	3,6
4	26	4	1,6	22	8	3,2	18	12	4,8
5	25	5	2,0	20	10	4,0	15	15	6,0
6	24	6	2,4	18	12	4,8	12	18	7,2
7	23	7	2,8	16	14	5,6	9	21	8,4
8	22	8	3,2	14	16	6,4	6	24	9,6
9	21	9	3,6	12	18	7,2	3	27	10,8
10	20	10	4,0	10	20	8,0	0	30	12,0
4 N	Esquema 4			Esquema 5			Esquema 6		
Nº tubo	Agua ml	Ácido ml	Ácido meq/g	Agua ml	Ácido ml	Ácido meq/g	Agua ml	Ácido ml	Ácido meq/g
0	30	0	0,0	30	0	0,0	30	0	0,0
1	28	2	1,6	27,5	2,5	2,0	27	3	2,4
2	26	4	3,2	25	5	4,0	24	6	4,8
3	24	6	4,8	22,5	7,5	6,0	21	9	7,2
4	22	8	6,4	20	10	8,0	18	12	9,6
5	20	10	8,0	17,5	12,5	10,0	15	15	12,0
6	18	12	9,6	15	15	12,0	12	18	14,4
7	16	14	11,2	12,5	17,5	14,0	9	21	16,8
8	14	16	12,8	10	20	16,0	6	24	19,2
9	12	18	14,4	7,5	22,5	18,0	3	27	21,6
10	10	20	16,0	5	25	20,0	0	30	24,0

2.2.3.- Determinación de la ecotoxicidad. Ensayo de bioluminiscencia

El ensayo de bioluminiscencia utiliza la bacteria marina *Photobacterium Phosphoreum* como indicador de toxicidad. Esta bacteria emite luz (fenómeno de luminiscencia) como consecuencia de su proceso metabólico de respiración. Una disminución en la respiración celular de la bacteria debida a la presencia de material tóxico se traduce en una disminución de la emisión de luz, por lo que midiendo la luminiscencia se valora la toxicidad. De las múltiples cepas bacterianas luminiscentes, se elige la *Photobacterium Phosphoreum* por su intensa emisión de luz, su estabilidad de emisión y su alta sensibilidad a un amplio espectro de compuestos diferentes (incluidos tóxicos de alto peso molecular).

El ensayo se lleva cabo con el equipo Microtox M-500 (Microbics, 1989) mediante el protocolo recogido en la normativa española (BOE, 1989). En primer lugar se reactivan las fotobacterias liofilizadas y se mide el valor inicial de la luminiscencia (100% de luminiscencia). Después se añade la muestra de lixiviado y se deja actuar a 15°C durante 15 minutos. Transcurrido este tiempo se mide el valor final de la luminiscencia, expresándose el resultado, mediante un programa de ordenador, en términos de EC₅₀ (concentración efectiva de muestra que produce una reducción de la emisión de luz del 50%).

La EC₅₀ se calcula teniendo en cuenta que la concentración en sólidos de la muestra de lixiviado es aproximadamente igual a la del agua (10⁶ mg/l).

También hay que considerar si la muestra ha sido diluida inicialmente. Por tanto, queda:

$$EC_{50} \text{ (mg/l)} = EC_{50} \times C/Gd$$

EC₅₀ es la concentración efectiva de lixiviado que produce una reducción de la emisión de la luz del 50%.

C es la concentración en sólidos de la muestra de lixiviado = 10⁶ mg/l.

Gd es el grado de dilución.

Se considera que un residuo es tóxico si los lixiviados presentan una EC₅₀ inferior o igual a 3.000 mg/l (BOE, 1989).

2.2.4.- Determinación de parámetros químicos: pH, conductividad, potencial redox, carbono orgánico total, compuestos fenólicos, compuestos orgánicos halogenados adsorbibles, concentración de metales, concentración de aniones

pH

El valor de pH se determina según el porcentaje de humedad de los residuos:

- Si la humedad es inferior al 20%, el método es EPA-9045C (EPA, 1995) cuyo procedimiento es el siguiente: inicialmente se toman 20 gramos de muestra y se añaden 20 ml de agua destilada, posteriormente se agita la suspensión durante 30 minutos y se deja reposar 1 hora para, por último, medir el pH y la temperatura.
- Si tienen 20% de humedad o superior, se sigue el método EPA-9040A (EPA, 1992b), cuya medición es directa en el pHmetro.

El pHmetro utilizado es micropH 2002 de CRISON. La temperatura se mide de forma inmediata en dicho pHmetro.

Conductividad

La conductividad es una expresión numérica de la capacidad de una disolución para transportar una corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones y de su concentración total, de su movilidad, valencia y concentraciones relativas, así como de la temperatura de la medición.

El equipo utilizado es un conductímetro modelo CRISON Basic 30, dotado de una célula de conductividad y una sonda CAT (compensador automático de temperatura).

2.- Método Experimental

Potencial redox

El potencial redox es una indicación del carácter oxidante o reductor de una sustancia. Normalmente se mide mediante un electrodo metálico que puede ceder o aceptar electrones. Los metales empleados pueden ser el platino y el oro. El material del electrodo debe ser inerte para no reaccionar con la sustancia que está siendo medida. Si en una solución acuosa se dan agentes oxidantes y reductores se produce un intercambio de electrones, que generan un potencial eléctrico. El potencial que se mide, es directamente proporcional a la oxidación del electrodo metálico producida por la sustancia.

El equipo utilizado es un potenciómetro modelo CRISON Basic 20, con un electrodo combinado de platino que consta, fundamentalmente, de un electrodo indicador (anillo de platino) y uno de referencia, en un solo cuerpo, con una disolución de KCl 3M y AgCl como electrolito. El valor del potencial redox medido se corrige para referenciarlo al electrodo estándar de hidrógeno.

Carbono orgánico total (COT)

Para la determinación del carbono orgánico total (COT) de muestras líquidas se utilizan los métodos ISO 8245:1987 (ISO, 1987), ISO 5310 (EPA, 1992a) y EN 1484 (CEN, 1997). El procedimiento es el siguiente:

- Se calcula el Carbono Total (CT) de la muestra combustionándola en un horno y utilizando Detector de Infrarojo no Dispersivo para la concentración de CO₂.
- Posteriormente se calcula el Carbono Inorgánico (CI) mediante la acidificación de la muestra y posterior detección del CO₂ por Infrarojo no Dispersivo. El Carbono Orgánico Total (COT) se calcula por diferencia de ambos.

El equipo utilizado en todos los casos es un TOC1200 de Euroglas. Las variables utilizadas se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4.- Variables de análisis en la determinación del COT.

Variable	Valor en CI	Valor en CT
Ventilador	100%	100%
Tiempo de análisis	420 s.	540 s.
Temperaturas de hornos		800 y 1000°C
Posición de la muestra	En el scruber de CI	90 mm-30 segundos. 110 mm-180 segundos. 180 mm-120 segundos.
Calibrado	Lineal sin (0,0) 2-20 mg/l y 20-100 mg/l.	Lineal sin (0,0) 2-20 mg/l y 20-100 mg/l.
Unidad	mg/l	mg/l
Límite de detección	2 mg/l	2 mg/l

Compuestos fenólicos

Se ha llevado a cabo la determinación del índice de fenol mediante destilación y espectrofotometría, Método DIN-38409-H16 (DIN, 1984a), así como la determinación de la concentración de los compuestos fenólicos por destilación y cromatografía líquida de alta resolución- detector diodo array- espectrometría de masas (HPLC/DAD/MS).

Los procedimientos son los siguientes:

1). La determinación del índice de fenol se realiza inicialmente mediante una destilación a pH igual a 4 añadiendo sulfato de cobre. Posteriormente se determinan todas los compuestos fenólicos que forman combinaciones con 4-aminoantipirina y absorben en agua a una longitud de onda de 510 nm.

El espectrofotómetro utilizado es PERKIN ELMER LAMBDA 2 UV/VIS, que posee un doble haz de luz que garantiza una excelente estabilidad y compensación de la línea base. En la tabla 2.5 se muestran las condiciones de análisis.

2.- Método Experimental

Tabla 2.5.- Variables de análisis en la determinación del índice de fenol.

Variable	Valor
Ordenada	Absorbancia ABS
Longitud de onda	510 nm.
Unidad de concentración	mg/l
Tiempo de respuesta	2 s
Lámpara	VIS-tungsteno
Corrección de fondo	Si
Curva de calibrado	Lineal, 4 puntos 0,1-10 mg/l.
Límite de detección	0,1 mg/l
Factor	1,0
Divisor	1,0
Cubetas	Cuarzo de 10*10 mm.

2). La identificación y cuantificación de los compuestos fenólicos se lleva a cabo inicialmente mediante la destilación ácida mencionada anteriormente y, posteriormente, la determinación por HPLC/DAD/MS.

El espectrómetro de masas se ha utilizado para la identificación de los compuestos y el detector de diodo array para su cuantificación. El equipo utilizado es HPLC/DAD/MSD de HP 1100 y las características de análisis se indican en la tabla 2.6.

Tabla 2.6.- Variables de análisis en la identificación y cuantificación de compuestos fenólicos.

Variable	Valor
Eluyentes	1 ml/min de 50/50 metanol/agua
Presión máxima	400 bares
Tiempo de análisis	15 minutos
Volumen de inyección	20 µl
Columna	SUPELCOSIL LC-8 de 15 cm*4,6 mm y 5 µm.
Temperatura de la columna	30°C
Variables del Diodo Array	Lámpara: UV 1 señal a 275±10 nm, referencia: 360 nm Tiempo de respuesta: >0,1 min (2s). Slit: 4 nm
Interfase HPLC/MS	APCI
Variables de la interfase	Se usa en la determinación, a menores caudales. Flujo del gas de secado: 10 l/min Presión del nebulizador: 40 psig Temperatura del gas de secado: 300°C Temperatura de vaporización: 300°C Voltaje: 4.000 V Corriente de la corona: 40 µA
Variables del MS	Se usa en la determinación, a menores caudales. Rango de masas: 80-400 Fragmentador: variable Threshold: 80
Curva de calibración	1-10 mg/l en fenol, o-cresol, p y m-cresol y 2,4-dimetilfenol

2.- Método Experimental

Compuestos orgánicos halogenados adsorbibles (AOX)

Los compuestos orgánicos halogenados sólo pueden medirse actualmente por fracciones. La fracción medida se indica por un parámetro cuya primera letra indica el principio de separación utilizado:

- Si la separación es por Adsorción en carbón activo, se denominan AOX.
- Si la separación es por Extracción, se denominan EOX.
- Si es por Purgado, se denominan POX.

En este estudio se ha utilizado el método de adsorción, AOX. Los compuestos orgánicos halogenados se adsorben sobre carbón activo para eliminar cualquier cloruro inorgánico. Posteriormente se quema el carbón y se determina la cantidad de AOX. El parámetro AOX incluye los orgánicos halogenados lipofílicos y ligeramente hidrofílicos.

La metodología se basa en la norma ISO 9562 (ISO, 1989). El procedimiento de determinación consta de un pretratamiento inicial de adsorción en carbón activo, un filtrado para retirar la parte líquida y retener el carbón y los compuestos adsorbidos y, por último, la combustión y detección final por valoración en una celda columbimétrica.

El equipo utilizado es un sistema columbimétrico, EUROGLAS ECS 2000 que consta de cuatro módulos:

- Introducción de las muestras.
- Horno, de bajo voltaje con un tubo de combustión.
- Lavador/celda, consiste en el compartimento lavador y el compartimento celda. Aquí es donde tiene lugar la valoración microcolumbimétrica, después de que los gases hayan entrado en la celda.
- Procesador de datos e impresora, que proporciona una copia de los resultados.

El procedimiento es el siguiente:

- Inicialmente un pretratamiento por lotes que consiste en: agitar la muestra de AOX durante, al menos, 1 hora y filtrar, separando el carbono de la fase líquida, quedando el carbón en la celda de cuarzo.
- Se coloca el crisol con la muestra y se introduce en el horno.
- Se quema con oxígeno a alta temperatura, provocando que los halogenuros orgánicos se conviertan en halogenuros de hidrógeno. Los gases producidos por la reacción son transportados por el flujo de gas e introducidos en la celda de valoración, después de pasar por el adsorbente. La función del adsorbente es eliminar la humedad del gas. Además, dicho adsorbente se llena con sulfúrico concentrado.
- Inmediatamente el ácido clorhídrico formado a partir del cloro orgánico entra en la celda de valoración y el cloruro reacciona con iones plata que están presentes en dicha celda a una concentración constante, precipitando cloruro de plata. Tan pronto como la concentración iónica disminuya, se producen coulombimétricamente iones plata hasta compensar la plata precipitada. La cantidad de plata generada y, por tanto, la cantidad de cloruro introducida, se calcula a partir de la integral de la corriente en función del tiempo.

Concentración de metales

Para llevar a cabo la determinación de compuestos metálicos se han utilizado los siguientes procedimientos:

- Absorción Atómica para la determinación de Cr, Zn, Cd, Pb, Ni, Cu y Fe.
- Acoplamiento de Plasma Inductivo para la determinación de Cr, Zn, Cd, Pb, Ni, Fe, Si, Mn, Al, Ca, Cu, Ba, Se y Ag.
- Generación de Hidruros y determinación por Absorción Atómica para As y Hg.

El análisis de metales por absorción atómica se ha llevado a cabo con los equipos PERKIN ELMER 1100B y PERKIN ELMER 3110, mediante la técnica de emisión de llama, empleándose lámparas de cátodo hueco PERKIN ELMER específicas para cada metal. Los gases utilizados han sido aire como comburente y acetileno como

2.- Método Experimental

combustible. Está basado en la serie de métodos SW 7000A (EPA, 1992c). Las características utilizadas se representan en la tabla 2.7.

Tabla 2.7.- Variables de análisis en la determinación de metales por AA.

Variable	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Longitud de onda (nm)	283,3	357,9	324,8	248,3	232,0	283,3	213,9
Intensidad (mA)	4	25	30	30	30	10	15
Energía	40	81	76	74	71	69	58
Slit (nm)	0,7	0,7	0,7	0,2	0,2	0,7	0,7
Sensibilidad (mg/l)	0,028	0,078	0,07	0,10	0,14	0,45	0,018
Chequeo (mg/l)	1,5	4,0	4,0	5,0	7,0	20,0	1,0
Linealidad (mg/l)	2,0	5,0	5,0	5,0	5,0	20,0	10,0
Límite detección (mg/l)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Caudal aire/acetileno	2,5/8	3/5	2,5/8	2,5/8	2,5/8	2/4	2,5/8

El equipo utilizado en el caso del ICP es PERKIN ELMER 400, espectrómetro de emisión atómica que utiliza como fuente de excitación un plasma acoplado por inducción ICP. Está basado en los métodos ISO 3120B (Standard Methods, 1992b) y SW 6010B (EPA, 1996).

En este equipo se miden los saltos de energía en el proceso de emisión, habiendo excitado previamente el átomo. La energía emitida a diferentes longitudes de onda depende del salto producido en la vuelta al estado inicial del átomo. La cuantificación del elemento en una muestra se realiza tras la selección de la longitud de onda a la que corresponde mayor energía.

El equipo ICP se ha programado para que, después de un tiempo de retraso de 30 segundos desde el inicio de la aspiración de la muestra, proporcione el valor medio de la concentración y los parámetros estadísticos resultantes en el barrido de las longitudes de onda seleccionadas para cada metal.

Las características del sistema se indican en la tabla 2.8.

Tabla 2.8.- Variables de análisis en la determinación de metales por ICP.

Metal	Longitud de onda (nm)	Unidades	Calibración	Límite de detección
Cr	205,55	mg/l	Lineal	0,01
Zn	213,86	mg/l	Lineal	0,01
Cd	214,44	mg/l	Lineal	0,01
Pb	220,35	mg/l	Lineal	0,01
Ni	231,60	mg/l	Lineal	0,01
Fe	238,20	mg/l	Lineal	0,01
Si	251,61	mg/l	Lineal	0,01
Mn	257,61	mg/l	Lineal	0,01
Al	309,27	mg/l	Lineal	0,01
Ca	317,93	mg/l	Lineal	0,01
Cu	324,75	mg/l	Lineal	0,01
Ba	455,40	mg/l	Lineal	0,01
Se	196,03	mg/l	Lineal	0,01
Ag	328,07	mg/l	Lineal	0,01

El método para la determinación de arsénico o mercurio está basado en la reacción del metal (As o Hg) con borohidruro sódico, formándose el hidruro del metal correspondiente. Posteriormente se determina la absorción del borohidruro del metal (en el caso de Hg) o, mediante la acción de una llama, se forma los átomos del metal (en el caso del As) y se calcula su absorción a una longitud de onda característica.

El procedimiento para la determinación es el siguiente:

- Inicialmente se lleva a cabo la alineación de la celda con una lámpara de luz visible, por ejemplo Cu.
- Posteriormente se realiza la alineación fina de la celda con la lámpara del metal (As o Hg).
- Se prepara el generador de hidruros y se optimiza el tiempo de integración.

2.- Método Experimental

- Se realiza un autocero con un blanco y la curva de calibrado en cantidades totales del metal.
- Se mide la cantidad de metal para las muestras calculando la concentración en función del volumen añadido.

El equipo utilizado es un generador de hidruros PERKIN ELMER MHS-10 y espectrómetro de absorción atómica PERKIN ELMER 1100B. Las características de análisis se muestran en la tabla 2.9.

Tabla 2.9.- Variables de análisis en la determinación de arsénico y mercurio.

Variable	Arsénico	Mercurio
Generador de hidruros	Borohidruro sódico Argón 2,5 bares.	Borohidruro sódico Argón 2,5 bares.
Llama	Sí Aire/acetileno 11,5/2,5	No
Unidades	ng	ng
Calibrado	Lineal 10-50 ng.	Lineal 100-500 ng.
Límite de detección	0,001 mg/l	0,01 mg/l
Corriente (mA)	18-20	6-8
Longitud de onda (nm)	193,7	253,7
Tiempo de integración	0,02-0,05 segundos	0,02-0,05 segundos

Concentración de aniones

Para la determinación de la concentración de aniones se han realizado mediante dos procedimientos:

- Cromatografía iónica para cloruros, sulfatos y nitratos.
- Electrodo selectivo para cianuros.

El equipo utilizado en la cromatografía iónica ha sido un cromatógrafo de gases con detector de conductividad WATERS 430.

Los módulos que componen el equipo son un sistema inyector, modelo 7125 Rheodyne, un sistema de impulsión de disolventes Waters equipado con una bomba para HPLC, modelo 501 de Waters, una columna aniónica IC-PAL A de 50*4,6 mm, 10 µm, una precolumna para retener sólidos suspendidos y un integrador Waters 746 que recoge y procesa los datos cromatográficos.

En la tabla 2.10 se resumen las características del análisis.

Tabla 2.10.- Variables de análisis en la determinación de aniones por cromatografía iónica.

Variable	Nitratos	Sulfatos	Cloruros
Eluyente	Borato/Gluconato		
Caudal de flujo	1,2 ml/min		
Volumen de inyección	100 µl		
Rango	500 µS		
Temperatura	On		
Polaridad	Positiva		
Línea de base	274 µS		
Unidad de concentración	mg/l		
Linealidad	0,5-16 mg/l	0,5-16 mg/l	1-8 mg/l
Límite de detección	0,5 mg/l	0,5 mg/l	1 mg/l

La determinación de cianuros se basa en la medida de potencial en milivoltios mediante el uso de un electrodo específico de cianuros Orion 94-06 y un electrodo de referencia Orion 900100. El equipo utilizado para medir el potencial es un pHmetro CRISON 2002.

Inicialmente se elimina la interferencia de los sulfuros añadiendo a la muestra carbonato de plomo, los sulfuros precipitan como sulfuro de plomo y se separan de la muestra líquida por filtración a vacío. Las variables del análisis se representan en la tabla 2.11.

2.- Método Experimental

Tabla 2.11.- Variables de análisis en la determinación de cianuros por electrodo selectivo.

Variable	Valor
Concentración	mg/l
Curva de calibrado	Lineal mV - concentración Rango: 0,1-10 mg/l.
Límite de detección	0,1 mg/l
Temperatura	Ambiente
Tiempo de análisis	5 minutos
Agitación	700 r.p.m.
Fuerza iónica de las disoluciones	Se añade 1 ml NaOH 10 M.
Volumen de muestra	100 ml

2.3.- DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE LOS PROCESOS DE SECADO, CO-DEPOSICIÓN Y ESTABILIZACIÓN/SOLIDIFICACIÓN

Los tratamientos aplicados al lodo de fundición han sido los siguientes:

- Pretratamiento físico de secado a temperatura ambiente.
- Proceso físico de co-deposición junto con arenas de fundición.
- Tratamiento físico-químico de estabilización/solidificación.

Secado a temperatura ambiente

Para evaluar la viabilidad del proceso de secado del lodo de fundición se ha llevado a cabo un estudio del proceso a temperatura ambiente y presión atmosférica a lo largo de 28 días. Para ello, se ha introducido una cantidad constante de lodo en bandejas, de dimensiones 176*325*40 mm, de acero inoxidable independientes. La cantidad de lodo de fundición por bandeja ha sido de 500 g/bandeja.

Se ha llevado a cabo un control del proceso físico de secado de acuerdo a los siguientes parámetros: pH, temperatura y humedad. Además se ha estudiado la viabilidad del proceso desarrollado realizando un seguimiento de la ecotoxicidad EC_{50} , con objeto de estimar la evolución de la toxicidad y peligrosidad de acuerdo a los límites medio ambientales vigentes en España (BOE, 1989).

Proceso de co-deposición

El proceso de co-deposición ha sido llevado a cabo con los dos residuos más importantes de la empresa tipo: lodo de fundición, por su carácter tóxico y peligroso (524,5-588 mg/l de ecotoxicidad) y arenas de fundición, por su elevada generación (21.911 Tm/año).

El estudio de co-deposición se ha realizado añadiendo arenas de fundición, tierras de cultivo y agua al lodo de fundición, llevándose a cabo el seguimiento de los parámetros durante 28 días.

2.- Método Experimental

Con objeto de llevar a cabo el estudio de la influencia individual y conjunta de las principales variables del proceso, se ha planificado la experimentación de acuerdo a un diseño factorial que posibilita analizar la influencia de los factores o variables sobre las funciones objetivo seleccionadas, mediante un número mínimo de experimentos. Esta metodología permite examinar un elevado número de factores (variables) para la determinación de aquellos significativos y las posibles interacciones entre ellos que repercuten directamente sobre las variables dependientes o respuestas de la experimentación, teniendo presente que las conclusiones acerca de la influencia de los diferentes factores tienen validez en el rango de variación en el que se han investigado (Ibáñez, 1996).

Para la planificación del diseño factorial se ha seleccionado tres variables independientes con dos niveles de variación en el rango escogido para cada una de ellas, tal y como se muestra en la tabla 2.12.

Tabla 2.12.- Variables del proceso de co-deposición junto con arenas de fundición.

Código	Variable	Niveles de Variación		
		(+)	(0)	(-)
X1	Arena/lodo (g/g)	40/1 ⁽¹⁾	20/1	0
X2	Agua (%)	70 ⁽²⁾	50 ⁽²⁾	30 ⁽²⁾
X3	Tierra/residuo (g/g)	10/1	6/1 ⁽³⁾	2/1

(1) Considerando la proporción en que se generan.

(2) Considerando los datos de humedad permitidos en vertederos.

(3) Datos óptimos dados en la bibliografía en el tratamiento de residuos sobre el terreno (López y Ayala, 1995).

Esta planificación da lugar a 8 experimentos más 2 puntos centrales para establecer la media del error, por tanto, 10 experimentos, según puede observarse en la tabla 2.13. La función objetivo (respuesta) analizada es la ecotoxicidad medida como EC₅₀. Para la determinación de la influencia de cada variable en la respuesta se utiliza un tratamiento estadístico de los resultados a través del análisis de varianza (ANOVA), mediante el cual se permite la discriminación de los factores o interacciones que pueden ser significativos dentro del diseño factorial, realizando un ajuste de regresión múltiple para describir la respuesta como una función polinómica de las diferentes

variables, limitándonos a los términos de 1^{er} y 2^o orden de dicho ajuste como aproximación satisfactoria.

Tabla 2.13.- Diseño factorial de experimentos en el proceso de co-deposición.

Variables	Experimentos									
	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10
X1 (Arena/Lodo)	0	+	+	+	+	-	-	-	-	0
X2 (% Agua)	0	+	+	-	-	+	+	-	-	0
X3 (Tierra/Residuo)	0	+	-	+	-	+	-	+	-	0

Cada mezcla de arenas, lodo, tierra y agua se coloca en una bandeja de acero inoxidable de dimensiones 176*325*40 mm, realizándose el estudio de su evolución a lo largo de 28 días. Las cantidades de los residuos, tierra y agua vienen dadas en función de las relaciones X1, X2 y X3 sabiendo que el total de masa utilizada en cada experimento es de 300 gramos/bandeja.

A veces es necesario secar la tierra o el lodo para conseguir la humedad necesaria.

Las características de la tierra de cultivo utilizada en esta etapa son las que se muestran en la tabla 2.14.

Tabla 2.14.- Características de la tierra de cultivo.

Propiedad	Valor
Tipo de tierra	Tierra de turba de Sphaugnes.
Humedad	71%.
Capacidad de retención de agua.	80%.
Materia orgánica	40% en masa de producto seco. 20 % en masa de producto bruto.
pH	(CaCl ₂) 5,0-6,0. (Agua) 5,5-6,5.
Carbono orgánico de origen biológico	0,4%
Nitrógeno orgánico	40%
Nutrientes	N: 150-300 mg/l. P ₂ O ₅ : 150-300 mg/l. K ₂ O: 200-400 mg/l. MgO: 80-150 mg/l.
Contenido salino	1,5 g/l.

En la empresa de fundición se generan diferentes tipos de arenas de fundición. En este trabajo se han mezclado los diferentes tipos de arenas en la proporción en que se generan: relación arena de moldeo/arena de machería igual a 4,6.

Procesos de estabilización/solidificación

Los experimentos de estabilización/solidificación llevados a cabo a escala de laboratorio han sido:

- Estabilización con óxido de calcio.
- Estabilización con óxido de calcio y finos de arenas de fundición.
- Estabilización/solidificación con cemento Portland.
- Estabilización/solidificación con cemento Portland y finos de arenas de fundición.
- Estabilización/solidificación con cemento Portland o cal y aditivos específicos (carbón activo, negro de humo, lignosulfonato y humo de sílice).

Las mezclas se han realizado en una mezcladora de laboratorio CEMEX W-20, X-02-G a escala de laboratorio (CEMEX, 1989) con un tiempo de mezclado de 10 minutos. Los adsorbentes utilizados como aditivos (carbón activo y negro de humo) se han adicionado al mismo tiempo que el cemento en la mezcladora ya que está recogido en la bibliografía que no repercute en la retención de la carga orgánica e inorgánica (Hebatpuria et al, 1999b).

En todos los ensayos de E/S se ha realizado un seguimiento al cabo de 7, 28 y/o 56 días en cuanto a la toxicidad, basándose en las normativas Española, Europea y U.S. EPA, así como en sus características físicas. Las propiedades analizadas han sido:

- Propiedades físicas: humedad, aumento o disminución del volumen del residuo y forma física de las muestras.
- Propiedades químicas: lixiviado DIN 38414-S4 (COT, fenoles, cianuros y metales) y lixiviado TCLP (ecotoxicidad EC₅₀ y metales).
- Ensayo de capacidad de neutralización ácida.

En los ensayos E/S no se han analizado los parámetros globales del residuo. EPA establece el uso del TCLP y no de análisis globales en los procesos E/S de residuos cuyo contenido orgánico no sea el principal constituyente (Conner y Hoeffner, 1998).

2.3.1.- Estabilización con óxido de calcio y finos de arenas de fundición

Las características del óxido de calcio utilizado se presentan en la tabla 2.15.

2.- Método Experimental

Tabla 2.15.- Características del óxido de calcio.

Propiedad	Valor
Peso molecular	56,08
Densidad	Real: 3.400 kg/m ³ . A granel: 800-1.200 kg/m ³ .
Granulometría	<0,5 mm
Composición	CaO: 96% MgO: 0,5% Fe ₂ O ₃ : 0,2% Al ₂ O ₃ : 0,2% Insolubles en HCl+SiO ₂ : 0,5% PPC: 3,0% CO ₂ : 2,5% H ₂ O: 0,3% S: 0,02%

Se han realizado experimentos con porcentajes de óxido de calcio entre 10 y 40%, tal y como se muestra en la tabla 2.16. En todas las mezclas se ha utilizado una cantidad total de 2.000 gramos.

Tabla 2.16.- Experimentos de estabilización con óxido de calcio.

Experimento	% Cal	% Lodo de fundición
E/S 1	10	90
E/S 2	20	80
E/S 3	30	70
E/S 4	40	60

Se han utilizado finos de arenas de fundición como aditivo al óxido de calcio. Los finos de arenas de fundición poseen un tamaño de partícula menor de 200 µm y la ecotoxicidad es de 22.642 mg/l en EC₅₀.

Las proporciones utilizadas en los experimentos que se han llevado a cabo se muestran en la tabla 2.17. La cantidad total de producto ha sido de 2.000 gramos. Inicialmente se realizaron 2 experimentos con pequeño porcentaje de cal y finos de arenas de fundición (experimentos 5 y 6). Posteriormente, y observando el óptimo en los experimentos con cal sola (relación lodo/cal 7/3), se procedió a la realización de los ensayos 7-10 con una relación lodo/cal 7/3 en peso, y diferentes porcentajes de finos de arenas de fundición.

Tabla 2.17.- Experimentos de estabilización con óxido de calcio y finos de arenas.

Experimento	% Cal	% Finos de arenas	% Lodo
E/S 5	5	5	90
E/S 6	10	10	80
E/S 7	30	-	70
E/S 8	27	10	63
E/S 9	21	30	49
E/S 10	15	50	35

2.3.2.- Estabilización/solidificación con cemento Portland y finos de arenas de fundición

Las características del cemento Portland suministrado por Cementos Alfa, S.A. se muestran en la tabla 2.18.

Tabla 2.18.- Características del cemento Portland.

Propiedad	Valor
Tipo	CEM I/42,5 R
Especificaciones	En UNE 80 301:96
Composición	CaO: 65-67%. SiO ₂ : 20-20,5%. Al ₂ O ₃ : 6-7%. Fe ₂ O ₃ : 2-2,5%. MgO: 1,5%. SO ₃ : 1,0%. Pérdida al fuego: 0,4%.

Se han realizado los mismos experimentos obtenidos en las mezclas con cal y finos de arenas de fundición con la relación 7/3 lodo/aglomerante, sustituyendo la cal por cemento Portland. Además, observados los resultados de estos experimentos, se procedió a aumentar en los experimentos la proporción de finos en 20, 40 y 60%, con el objeto de ver la influencia de éstos en la ecotoxicidad final del residuo estabilizado/solidificado. Los experimentos realizados se recogen en la tabla 2.19. El experimento con cemento y lodo se llevó a cabo dos veces con lodos de diferentes características con el fin de evaluar el proceso de estabilización/solidificación en función de la variabilidad del residuo. En todos los productos la cantidad utilizada ha sido de 2.000 gramos.

Tabla 2.19.- Experimentos de E/S con cemento Portland y finos de arenas de fundición.

Experimento	% Cemento	% Finos de arenas	% Lodo
E/S 1-2	30	-	70
E/S 3	27	10	63
E/S 4	24	20	56
E/S 5	21	30	49
E/S 6	18	40	42
E/S 7	15	50	35
E/S 8	12	60	28

2.3.3.- Estabilización/solidificación con cal o cemento y aditivos específicos

Se han utilizado una serie de aditivos específicos con el objeto de conseguir productos estabilizados/solidificados inertes con un porcentaje de residuo elevado (70% de lodo de fundición). Los aditivos utilizados han sido:

- Carbón activo en polvo (reactivo PANREAC).
- Lignosulfonato cálcico magnésico de baja viscosidad (Curtexil 55 L, procedente de LIGNOTECH IBÉRICA, S.A.).
- Negro de humo tipo N-220 (procedente de COLUMBIAN CARBON SPAIN, S.A.).
- Aditivo de construcción a partir de humo de sílice (Sikacrete-HD, procedente de SIKA SPAIN, S.A.).

Las características de los aditivos utilizados se indican en las tablas 2.20 a 2.23.

Tabla 2.20.- Características del carbón activo en polvo.

Propiedad	Valor
Sustancias solubles en H ₂ O	0,2%
Sustancias solubles en HCl	1%
Pérdida por desecación a 120°C	10%
Cloruros	0,01 %
Sulfatos	0,01 %
Calcio	0,05 %
Hierro	0,025 %
Plomo	0,002 %

2.- Método Experimental

Tabla 2.21.- Características del lignosulfonato Curtexil 55 L.

Propiedad	Valor
Estado	Líquido
Materia seca	55 %
Ca	3,2 % materia seca
Mg	1,3 % materia seca
S	4 % materia seca
Viscosidad (25°C)	250 mPa
Densidad	1295 kg/m ³
pH	4,0 ± 0,8

Tabla 2.22.- Características del negro de humo N-220.

Propiedad	Método ASTM	Valor
Número de lodo g/kg	D1510	131±5
Adsorción de CTAB m ² /g	D3765	111±5
Poder colorante, % vs IRB#3	D3265	115±5
Decoloración por tolueno, % min	D1618	85
Adsorción de DBP, cc/100g	D2414	114±5
Residuo al tamiz 325 mesh, ppm, máx	D1514	500
Residuo al tamiz 35 mesh, ppm, máx	D1514	10
Pérdida al calor a 125°C, % máx	D1509	1,5
Finos a granel, % máx a 5´	D1508	8
Cenizas, % máx	D1506	0,75

Tabla 2.23.- Características del Sikacrete-HD.

Propiedad	Valor
Composición química	Humo de sílice y aditivos especiales no especificados.
Cloruros	Exento
Aspecto	Polvo gris
Presentación	Sacos de 15 kg
Dosificación en hormigón	30 kg sikacrete-HD/m ³ hormigón
Uso	En hormigones de gran durabilidad y medios agresivos

Los experimentos que se han llevado a cabo se muestran en la tabla 2.24. Las cantidades de los diferentes aditivos utilizadas se han basado en las referencias bibliográficas expuestas en el anexo II. La cantidad de producto E/S es de 2.000 gramos.

2.- Método Experimental

Tabla 2.24.- Experimentos de estabilización/solidificación con cemento Portland u óxido de calcio y aditivos específicos.

Exp.	% Cemento	% Cal	% Finos de arenas	% Aditivo	% Lodo
E/S 1	30	--	--	--	70
E/S 2	29,5	--	--	L=0,5	70
E/S 3	29	--	--	L=1	70
E/S 4	25	--	--	L=5	70
E/S 5	29	--	--	C=1	70
E/S 6	25	--	--	C=5	70
E/S 7	29	--	--	N=1	70
E/S 8	25	--	--	N=5	70
E/S 9	29	--	--	S=1	70
E/S 10	25	--	--	S=5	70
E/S 11	20	--	10	--	70
E/S 12	19,5	--	10	L=0,5	70
E/S 13	19	--	10	L=1	70
E/S 14	15	--	10	L=5	70
E/S 15	19	--	10	C=1	70
E/S 16	15	--	10	C=5	70
E/S 17	19	--	10	N=1	70
E/S 18	15	--	10	N=5	70
E/S 19	19	--	10	S=1	70
E/S 20	15	--	10	S=5	70
E/S 21	--	30	--	--	70
E/S 22	--	29	--	S=1	70
E/S 23	--	25	--	S=5	70

L = Lignosulfonato Curtexil 55 L.

C = Carbón activo.

N = Negro de humo N-220.

S = Sikacrete-HD a partir de humo de sílice.