

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas



FQF
Facultad de
Química y Farmacia

Departamento de Licenciatura Química

TRABAJO DE DIPLOMA

Título: Estudio preliminar de la estabilización/solidificación de lodos galvánicos de la Empresa Industrial de Instalaciones Fijas en matrices de cemento portland

Autor: Keydis Amado Méndez

Tutores: Dra. Evelin Rodríguez Sosa

MSc. Surey Ramírez González

Santa Clara , Junio 2019
Copyright©UCLV

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas



FQF
Facultad de
Química y Farmacia

Chemistry Department

DIPLOMA THESIS

Title: Preliminary study of the stabilization/solidification of galvanic sludge from the Industrial Company of Fixed Instalations in Portland cement

Autor: Keydis Amado Méndez

Tutores: Dra. Evelin Rodríguez Sosa

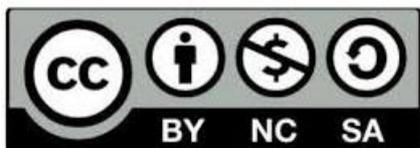
MSc. Surey Ramírez González

Santa Clara, June 2019
Copyright©UCLV

Este documento es Propiedad Patrimonial de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, y se encuentra depositado en los fondos de la Biblioteca Universitaria “Chiqui Gómez Lubian” subordinada a la Dirección de Información Científico Técnica de la mencionada casa de altos estudios.

Se autoriza su utilización bajo la licencia siguiente:

Atribución- No Comercial- Compartir Igual



Para cualquier información contacte con:

Dirección de Información Científico Técnica. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas. Carretera a Camajuaní. Km 5½. Santa Clara. Villa Clara. Cuba. CP. 54 830
Teléfonos.: +53 01 42281503-1419

Pensamiento

“Cuando nuestras actitudes superan nuestras habilidades, aún lo imposible se hace posible.”
John Maxwell

Dedicatoria

A mis padres por estar siempre presente en mi mente y mi corazón

Agradecimientos

A mis tutoras: MSc. Surey Ramírez González y Dra. Evelin Rodríguez Sosa por su gran apoyo y motivación para la culminación de mis estudios profesionales y para la elaboración de esta tesis; y al MSc. Juan Ribalta Quesada por su apoyo ofrecido en este trabajo y por su tiempo compartido.

A todas las personas que de una forma u otra contribuyeron a mi formación profesional y a la realización del trabajo de diploma.

Resumen

En el presente trabajo se realizó un estudio preliminar de la estabilización/solidificación de lodos galvánicos de la Empresa Industrial de Instalaciones Fijas del municipio Santa Clara en matrices de cemento portland. Para lo anterior se realizó la caracterización físico-química de los residuos determinando los parámetros densidad, humedad, pH, conductividad eléctrica y el contenido de materia orgánica. Se determinó la concentración total de metales en los residuos por Fluorescencia de Rayos X y el contenido de sulfato, cloruro, nitrito, nitrato y fosfato se determinó empleando Cromatografía Iónica. Se llevaron a cabo extracciones simples haciendo uso de agua desionizada y ácido dietilentriaminopentacético (DTPA), para evaluar la movilidad y biodisponibilidad del residuo. Los resultados mostraron que el Cu es el metal más biodisponible. Mediante el empleo de ensayo de lixiviación SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) y TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) se estimó el potencial de lixiviación de los metales al medio y se evaluó la toxicidad del residuo antes y después de estabilizados en la matriz de cemento portland. A partir del análisis, se registró que el orden de metales en cuanto a su concentración es Fe>Zn>Cr>Ni>Cu. Cuando se incorporan en la matriz de cemento la eficiencia en la retención osciló en un rango entre el 96% y el 99%.

Abstract

In the present work a preliminary study of the stabilization / solidification of galvanic sludge of the Industrial Company of Fixed Installations of Santa Clara municipality in portland cement matrices was carried out. For the above, the physical-chemical characterization of the waste was carried out, determining the parameters density, humidity, pH, electrical conductivity and the content of organic matter. The total concentration of metals in the residues was determined by X-Ray Fluorescence and the content of sulfate, chloride, nitrite, nitrate and phosphate was determined using Ion Chromatography. Simple extractions were carried out using deionized water and diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), to evaluate the mobility and bioavailability of the residue. The results showed that Cu is the most bioavailable metal. Through the use of the leaching test SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) and TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) the leaching potential of the metals to the environment was estimated and the toxicity of the waste was evaluated before and after stabilized in the cement matrix. From the analysis, it was recorded that the order of metals in terms of their concentration is Fe > Zn > Cr > Ni > Cu. When incorporated into the cement matrix, the efficiency in retention ranged from 96% to 99%.

Índice

Introducción	8
Capítulo I: Revisión bibliográfica	13
1.1 Industriagalvánica. Generalidades.	13
1.2 Industria galvánica en Cuba. Caso de estudio Empresa Industrial de Instalaciones Fijas..	14
1.3 Características generales de los residuos de la industria galvánica.....	15
1.3.1 Extracciones simples	17
1.3.2 Pruebas de lixiviación SPLP y TCLP	18
1.3.3 Determinación de metales en lodos galvánicos.....	20
1.4 Métodos de tratamiento de lodos galvánicos	22
1.4.1 Método de estabilización/solidificación(E/S).....	22
1.5 Factores que influyen en la estabilización/solidificación de metales con cemento portland.....	24
Capítulo II: Materiales y métodos	28
2.1 Características del muestreo.....	28
2.2 Caracterización físico-química de los lodos galvánicos.....	29
2.2.1 Determinación de la densidad	29
2.2.2 Determinación de la humedad del residuo.....	30
2.2.3 Determinación del pH	30
2.2.4 Determinación de la conductividad eléctrica.....	30
2.2.5 Determinación de la materia orgánica.....	31
2.3 Composición química de los lodos galvánicos por Fluorescencia de Rayos X	31
2.3.1 Cuantificación de aniones	32
2.4 Extracciones químicas simples	32
2.4.1 Extracción con agua desionizada	32
2.4.2 Extracción con DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético).....	33
2.4.3 Extracción por el método SPLP	33
2.4.4 Extracción por el método TCLP	33
2.5 Preparación de los cuerpos de pruebas.....	34
2.6 Preparación de las muestras para los ensayos de lixiviación.....	35
Capítulo III: Análisis de los resultados.....	37
3.1 Caracterización general de los lodos galvánicos	37
3.1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX) y Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) .	39
3.1.2 Lixiviación de los lodos empleando extracciones simples	40
3.1.3 Concentración de aniones.....	43
3.2 Ensayos de lixiviación	44

Conclusiones	48
Recomendaciones	49
Referencias Bibliográficas	50
Anexos	53

Introducción

En la actualidad la industria galvánica constituye una de las fuentes principales que produce elevada contaminación para el medio ambiente y el hombre. Su avance ha generado durante décadas, grandes cúmulos de residuos peligrosos tanto en las aguas como en los suelos y ha sido una constante preocupación durante la historia de la humanidad (Porrás et al., 2009).

La galvanotecnia es una técnica que consiste en la electrodeposición de un recubrimiento metálico sobre la superficie de un material metálico. Este proceso involucra un elevado consumo de agua producto de los baños de desengrase, lavado y enjuague de las piezas. Los residuos tanto líquidos como sólidos (lodos galvánicos) se caracterizan por una carga contaminante muy tóxica en términos de su contenido de metales pesados, ácidos, álcalis y otras especies químicas (cianuros). Dependiendo del proceso que se lleve a cabo, los residuales pueden presentar un fuerte poder corrosivo. Su riesgo de contaminación no solo viene dado por la presencia de dichas sustancias químicas en los residuales sino también, por la concentración y volumen en que se encuentren en los depósitos, por su grado de biodisponibilidad y su poder de lixiviación (Flores et al., 2009).

Para los residuales líquidos, las industrias tienen sistemas de tratamiento para obtener efluentes que puedan ser incorporados a los cuerpos receptores. No obstante, los sólidos (lodos galvánicos) muestran un escenario diverso a los residuales líquidos, al no poseer sistemas de tratamiento que se encuentren implementados en nuestro país, que minimicen los residuales dentro del marco industrial donde se generan.

Para el empleo de métodos de tratamiento encaminados a la reducción de la peligrosidad de los residuales galvánicos, se hace necesario un estudio de sus propiedades físico-químicas que permitan conocer las características generales de los mismos, apuntando a la generación de propuestas de tratamiento que eliminen o

minimicen estos residuos peligrosos. En la literatura se reporta el uso de tecnologías comodescomposición térmica, fusión en plasma, inmovilización y relleno sanitario controlado. Todos los métodos mencionados, excepto la inmovilización, requieren de una gran inversión inicial en la construcción de la infraestructura requerida para llevar a cabo el tratamiento. Sin embargo, la inmovilización con materiales cementantes es un método que no representa costos elevados y es aplicable al tratamiento de desechos tóxicos con elevados contenidos de metales pesados y algunas sustancias orgánicas(Voglara y Stan, 2011)

El término inmovilización definido por Macías et al. (1999)“se refiere a aquellas técnicas que reducen el riesgo potencial de un residuo al convertir sus contaminantes en sus formas menos solubles, móviles o tóxicas. La naturaleza física o las características de manejo no cambian necesariamente con la estabilización”. Además, los mismos autores reportan que la“solidificación engloba aquellos procesos desarrollados para encapsular el residuo en un sólido monolítico de alta integridad estructural”. La solidificación no implica necesariamente una interacción química entre los residuos y los reactivos solidificantes, pero puede enlazar mecánicamente el residuo al monolito. La migración contaminante es restringida al decrecer drásticamente la superficie expuesta a lixiviación y/o al aislar los residuos dentro de una cápsula impenetrable (Yousuf et al., 1995). Por tanto, la solidificación/estabilización es un proceso práctico que permite inmovilizar contaminantes limitando su movilidad y disminuyendo el potencial de afectación al medio ambiente.

Para validar un proceso de estabilización/solidificación de contaminantes en matrices cementicias se utilizan comúnmente un conjunto de pruebas estándares que incluyen ensayos mecánicos (como la resistencia a compresión) y ensayos químicos (como pruebas de lixiviación). En el caso de los ensayos de lixiviación, no existen regulaciones que requieran un esquema en específico, pero se plantean los posibles

escenarios y a partir de ahí se evalúa si la matriz generada por estabilización/solidificación es capaz de retener o no los contaminantes presentes en el lodo.

En Cuba, existe una considerable cantidad de lodos galvánicos confinados en nichos o en depósitos de almacenaje, con valores de concentración de metales elevados tomando en consideración el proceso que les dio lugar. La deposición o confinamiento en nichos es la técnica que se emplea para su posterior tratamiento, producto del escaso acceso a otros procedimientos, pero, aunque se logra tener el control sobre la disminución de los impactos ambientales de este tipo de residuo, no proporcionan una solución a la problemática de la peligrosidad. Este hecho está dado por la acumulación de grandes cantidades de residuos a medida que avanza el proceso (Ministerio de Ciencia, 2009).

En la provincia Villa Clara las empresas que presentan estos residuos son las fábricas “EINPUD: 1ro de Mayo”, la Empresa Industrial de Instalaciones Fijas ubicada en el municipio Santa Clara y la antigua fábrica de ciclos “Heriberto Mederos”, hoy Taller de Montaje de Carpintería de Aluminio ubicada en el municipio Caibarién. Actualmente estos lodos galvánicos, al igual que los existentes en el resto del país, se encuentran confinados desde el año 2003 para su control, pero sin perspectiva futura en cuanto a su tratamiento final. Debido a lo anteriormente expuesto el **objetivo general** es:

Estudiar la lixiviación de lodos galvánicos de la Empresa Industrial de Instalaciones Fijas sometidos a procesos de estabilización/solidificación en matrices de cemento portland.

Y como **objetivos específicos**:

- ❖ Evaluar la peligrosidad de los lodos galvánicos provenientes de la Empresa Industrial de Instalaciones Fijas a partir de su caracterización físico – química

- ❖ Determinar la lixiviación y biodisponibilidad utilizando DTPA de los metales Fe, Zn, Cu, Ni y Cr en residuos galvánicos.
- ❖ Determinar la movilidad de los metales Fe, Zn, Cu, Cr y Ni mediante ensayos de lixiviación en matrices de cemento portland endurecidas preparadas con los lodos galvánicos.

CAPÍTULO I: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Capítulo I: Revisión bibliográfica

1.1 Industriagalvánica. Generalidades.

El proceso de galvanoplastia se enmarca dentro de las actividades o subactividades efectuadas por la industria metalúrgica en general, dedicada a la modificación de las propiedades de las superficies de metales y no metales, por medio del depósito de metales tales como cobre, níquel, cromo y zinc (Centro Nacional de Producción Más Limpia y Tecnologías Ambientales, 2008), (Ávila Beltran y Osorio Serna, 2016)

Por inmersión en un baño electrolítico se realiza el proceso de electrodeposición, de manera que los iones metálicos presentes en soluciones ácidas, alcalinas o neutras se reducen en las piezas a recubrir. Las propiedades específicas de los recubrimientos dependen de los componentes del electrolito utilizado y tiene como fin modificar las propiedades de la superficie de metales o plásticos. Estas actividades pueden estar asociadas a motivos decorativos o funcionales (De Olmos y Motto, 2013).

Sin embargo, los procesos asociados a tratamientos de superficie constituyen una fuente de contaminación ya que aportan gran cantidad de desechos que, si son comparados con otros procesos productivos, incrementan en gran medida el deterioro del medioambiente. Estos residuos contaminantes, presentes en los sólidos generados proveniente de los procesos industriales tienen directa relación con la naturaleza tóxica de muchos de los compuestos químicos involucrados, los cuales son elementos base de esta industria. Los impactos ambientales ocasionados abarcan desde el deterioro de los sistemas, hasta el daño del medio físico circundante, así como la salud de las personas (Murillo Barraza, 2016).

Los desechos peligrosos son aquellos provenientes de cualquier actividad y en cualquier estado físico que, por la magnitud o modalidad de sus características corrosivas, tóxicas, venenosas, explosivas, inflamables, biológicamente perniciosas,

infecciosas, irritantes o cualquier otra, representen un peligro para la salud humana y el medioambiente(Rosell, 2005).

El adecuado manejo de estos desechos se ha convertido en un tema de alta prioridad para todos los países y en especial para aquellos en vías de desarrollo que en general carecen de infraestructura técnica sólida, tecnologías idóneas y recursos humanos debidamente capacitados para llevar a cabo esta labor sin causar impactos negativos sobre el medioambiente (Abdulkarim et al., 2017).

1.2 Industria galvánica en Cuba. Caso de estudio Empresa Industrial de Instalaciones Fijas.

La industria galvánica en Cuba está constituida por más de 100 talleres galvánicos que operan las líneas de recubrimientos metálicos utilizando diferentes reactivos químicos tóxicos (metales pesados y cianuros) en el proceso. La mayoría de estos talleres no cuentan con un sistema de tratamiento de sus residuales por lo que generan grandes cantidades de desechos que se vierten de forma directa a las aguas o al medio provocando así daños para el medioambiente (Chabalina y Díaz, 2011)

Esto motiva a que, en la actualidad, se lleven a cabo estudios que caractericen dichos residuos sólidos para posteriormente ser manipulados y brindarles un tratamiento adecuado.

Particularmente los lodos que se encuentran confinados en la planta de tratamientos de la Empresa Industrial de Instalaciones Fijas contienen metales pesados empleados en la tecnología que se utilizaba hace más de 10 años aproximadamente, tales como: cromo, níquel, cinc entre otros, por lo que según el convenio de Brasilea los lodos se consideran como residuos peligrosos(Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 1992).

La tecnología que se empleaba para el recubrimiento de piezas se basaba en cincados alcalinos exentos de cianuro. En el cincado, al igual que en el resto de los procesos de recubrimientos, se dan una serie de operaciones previas y posteriores a

la deposición electrolítica del metal que permiten obtener un recubrimiento de la calidad deseada. Las principales etapas del proceso son:

- Desengrase (hidróxido de sodio, carbonato sódico, silicatos, detergentes).
- Enjuague (agua).
- Decapado (ácido clorhídrico, ácido sulfúrico).
- Deposición electrolítica de zinc (sulfato de zinc).
- Pasivación (dicromato de potasio, ácido sulfúrico).
- Secado.

Como parte de estas etapas son generados lodos con una alta carga de contaminantes que contienen, entre otros, metales pesados como Fe, Zn, Cu, Ni y Cr que se hace necesario proporcionarles un posterior tratamiento.

En el primer semestre del año 2004 las autoridades ambientales del CITMA, representadas por la oficina regulatoria les concedieron a las empresas un plazo para resolver la problemática de estos lodos peligrosos, pero teniendo en cuenta que no se dispone de una tecnología apropiada para su tratamiento se decidió su confinamiento temporal (Leiva, 2003).

1.3 Características generales de los residuos de la industria galvánica

Los lodos galvánicos poseen características muy diversas teniendo en cuenta el proceso que les dio lugar, ya sea deposición ácida donde se emplea cianuro a altas y medias concentraciones o deposición alcalina exenta de cianuros, que proporciona tratamiento de bajo coste para las aguas residuales generadas en el proceso. Sin embargo, son considerados la principal corriente residual en cualquier industria que los genere, dado fundamentalmente por la cantidad de metales pesados que contienen. Es por ello que la estrategia general que guía el manejo adecuado de lodos debe contener acciones de prevención o revalorización y disposición ambientalmente adecuada de los mismos (Valdés Martínez et al., 2002).

En Cuba existen normas y resoluciones que establecen los requisitos para el vertimiento de residuales líquidos de los talleres galvánicos y el almacenamiento como disposición final de los sólidos. La norma cubana NC 24:1999 “Eliminación de contaminantes en talleres galvánicos. Parámetros de vertimiento” y la Resolución 136/2009 del Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente “Reglamento para el manejo integral de desechos peligrosos” se refieren a dichas especificaciones. Estas instituyen las disposiciones que contribuyen a asegurar el manejo integral de los desechos peligrosos en el país, mediante la prevención de su generación en las fuentes de origen y el manejo seguro de los mismos a lo largo de su ciclo de vida. Las mismas tienen como fin minimizar los riesgos a la salud humana y al medio ambiente. También se establecen las normas relativas a los movimientos transfronterizos de estos desechos. Sin embargo, en la legislación cubana no existen normas para evaluar las características de los residuos sólidos y semisólidos en cuanto a propiedades de solubilización y lixiviación. La identificación de los constituyentes a ser considerados en la clasificación del tipo de residuo se define de acuerdo con las materias primas, los insumos, el proceso y la naturaleza final del residuo.

Existen normas que regulan las cantidades de sustancias y especies químicas a verter en aguas potables, superficiales, ecosistemas marinos y aguas residuales industriales como son las normas NC 827:2012 “Agua potable - Requisitos sanitarios”, NC 27:2012 “Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado - Especificaciones” y NC 93-02:2012 “Agua potable. Requisitos sanitarios y muestreo”. En este sentido, siempre que sea necesario definir el potencial de solubilización o lixiviación es preciso emplear estas normas o adaptarse a metodologías internacionales, o desarrollar nuevos métodos para la realización de estos ensayos (Rodríguez Sosa, 2016).

Son numerosos los parámetros que hay que considerar para caracterizar las propiedades de un lodo, y evaluar su repercusión sobre la fijación o movilización de

especies químicas contaminantes presentes en los mismos. Entre los parámetros más importantes pueden citarse el pH, la densidad, la conductividad eléctrica y la concentración de materia orgánica. A todo ello hay que añadir la necesidad de evaluar la concentración de metales y aniones, determinando tanto los niveles totales de especies químicas en el lodo como en los lixiviados, así como su movilidad y biodisponibilidad (Rodríguez Sosa, 2016).

En la práctica, en los estudios ambientales, frecuentemente se utilizan los denominados “procesos de extracción simple y/o secuencial” que permiten discernir entre las diferentes fases en que se encuentra el metal en la matriz de la muestra analizada. Algunas veces, sin embargo, es importante conocer sólo la fracción de metal biodisponible. Para obtener esta información normalmente se utilizan las extracciones simples que consisten en la extracción de la fracción de metal de interés mediante la utilización de un único agente extractante selectivo (Galán Huertos y Romero Baena, 2008).

1.3.1 Extracciones simples

Las extracciones simples consisten en la aplicación de una solución extractante a una solución de una muestra sólida y cuyo objetivo fundamental es la extracción de elementos (principalmente metales) asociados a la fase específica del sólido que no es resistente a dicho ataque. Dichas extracciones son también denominadas comúnmente ataques selectivos y se utilizan para cuantificar el contenido elemental en una determinada fase de un sólido. Dicho planteamiento expone la existencia de reservorios de elementos con distintas solubilidades y capacidades de movilización y que, por tanto, podrían ser selectivamente muestreados mediante el uso de soluciones extractantes distintas (López Julián y Mandado Collado, 2002).

En la actualidad investigaciones sobre residuos galvánicos se inclinan por la utilización de métodos que evalúan el potencial de lixiviación mediante extracciones simples con agua desionizada o agentes quelantes como el DTPA. Estos procedimientos suelen

emplear una pequeña cantidad de muestra que se pone en contacto con el líquido extractante, en una alta proporción líquido/sólido durante un corto período de tiempo, usualmente menos de 24 horas. Esto permite realizar un estudio preliminar del comportamiento del residuo y, por tanto, facilita la evaluación del posible riesgo que estos residuos suponen para el medio (López Julián y Mandado Collado, 2002).

En sentido general, la biodisponibilidad es el grado en el que un contaminante de una fuente potencial dada está libre (disponible) para moverse hacia (entrar) o desde (salir) de un organismo, y depende tanto de factores fisiológicos como exógenos. Además, depende en gran medida de las especies en que se encuentre la sustancia en el medio. La biodisponibilidad puede ser afectada por propiedades químicas del residuo, tales como el pH, contenido de materia orgánica, potencial redox, capacidad de intercambio catiónico, cationes y aniones solubles, etc. La incorporación final de estos metales a la cadena trófica depende del tipo de metal pesado, de su especie química y del tipo de biota afectada (González et al., 2009).

El término biodisponibilidad ha sido empleado en ensayos para muestras diferentes como suelos, sedimentos y residuos de diferentes procesos industriales, como un estimado de la contaminación por metales pesados (Vicente Martorell, 2010).

1.3.2 Pruebas de lixiviación SPLP y TCLP

La interacción de los residuos con el medio ambiente puede generar importantes impactos ambientales por lo que es necesario contar con un ensayo que, de forma rápida y económica, permita evaluar el potencial de peligrosidad del residuo. Este ensayo debe permitir una “simulación” o correlación con el proceso de interacción entre el residuo y el medio a fin de evaluar su peligrosidad. Con este objetivo se utilizan las “pruebas de lixiviación”.

Existen diferentes tipos de ensayos de lixiviación entre los cuales los más conocidos son el Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) (Environmental Protection

Agency, 1994b) y el Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP) (Environmental Protection Agency, 1994a) (EPA). Estos métodos fueron desarrollados con el objetivo de cuantificar la movilidad de algunos constituyentes peligrosos como metales, pesticidas, compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles diferentes tipos de materiales (sólidos y líquidos), bajo un conjunto de condiciones de laboratorio.

El método SPLP de la EPA, está diseñado para determinar la movilidad de constituyentes tóxicos tanto orgánicos como inorgánicos desde un residuo hasta un medio exterior y para indicar la cantidad de un componente en particular que pueda lixiviar a partir de un material de residuos granulares expuestos a condiciones extremas, y permite por tanto valorar el grado de movilidad de los metales (Martínez López et al., 2013). En este método se emplea como agente extractante, una disolución de ácido nítrico y ácido sulfúrico de pH 4,2.

Por su parte la prueba TCLP, de la EPA, requiere como agente extractante, una disolución de ácido acético diluido de pH 4,93 o 2,88 según la acidez del propio residuo estudiado. Este ensayo permite establecer la movilidad de los componentes presentes en un lixiviado, determinando así el posible impacto generado al medio en el cual se movilizan. Con esta prueba se logra una extracción efectiva requiere solamente el uso de la solución lixivante para nivelar el pH (Yaseen Al-Kindi, 2019). Además, este ensayo se ha empleado por varios autores para evaluar la eficiencia de la inmovilización de metales pesados en matrices de cemento (Mao et al., 2019).

En ambos ensayos de lixiviación la toxicidad del residuo es evaluada a través del estudio de los constituyentes tóxicos presentes en el mismo que pueden contaminar las aguas superficiales o subterráneas a niveles peligrosos para el medio ambiente y para la salud (Martínez López et al., 2013). Con los ensayos de lixiviación, movilidad y biodisponibilidad se estima la peligrosidad de un residuo para el medio ambiente de forma general. Además, son criterios útiles para la evaluación de la disposición final o tratamiento de estos.

1.3.3 Determinación de metales en lodos galvánicos

La determinación de las propiedades físicas y químicas de cualquier residuo es fundamental para realizar una correcta gestión de este. Las operaciones necesarias para determinar estas propiedades y la información proporcionada por las mismas es lo que se conoce como caracterización o identificación. Este estudio permite disponer de la información necesaria para catalogarlo de acuerdo con la normativa vigente en cada país y, en función de la misma, optar por el sistema de tratamiento más adecuado (Néel et al., 2007).

Entre los elementos potencialmente tóxicos asociados a estos residuos ocupan un lugar destacado los metales pesados, conocidos también como elementos traza. La toxicidad de los metales depende no sólo de su concentración, sino también de su movilidad y reactividad con otros componentes del ecosistema.

Entre los diferentes métodos analíticos empleados para la determinación de metales se encuentran la Fluorescencia de Rayos X (FRX) y la Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA).

El análisis por Fluorescencia de Rayos X es una poderosa herramienta analítica, permite determinar la mayor parte de los elementos presentes en una muestra. Las determinaciones por Fluorescencia de Rayos X se basan en la medición de la longitud de onda o energía y de la intensidad de los fotones de rayos X característicos emitidos por una muestra. Esto permite la identificación de los elementos presentes en el analito y la determinación de su masa o concentración. Toda la información para el análisis se almacena en el espectro medido, que es un espectro de líneas con todas las líneas características superpuestas sobre un fondo fluctuante. La medición del espectro de la radiación fluorescente característica emitida se realiza utilizando espectrómetros de dispersión de longitud de onda por sus siglas en inglés (WD) y dispersores de energía, conocido por sus siglas en inglés (ED). En el análisis de Fluorescencia de Rayos X dispersivo en longitud de onda (FRX/WDX), el resultado es

un espectro de las líneas características en función de la longitud de onda medida con un monocristal como medio de dispersión mientras se cuentan los fotones con un contador Geiger-Müller, un contador proporcional o un contador de centelleo. El análisis por Fluorescencia de Rayos X de energía dispersiva XRF/EDX, se utiliza un detector de estado sólido para contar los fotones, ordenándolos simultáneamente según la energía y almacenando el resultado en una memoria multicanal. El resultado es un espectro de energía de rayos X contra intensidad. Las concentraciones que se pueden determinar con los espectrómetros estándar de tipo WD o ED se encuentran en un amplio rango dinámico: desde el tanto por ciento hasta el nivel de $\mu\text{g/g}$ (Anónimo, s.f), (Marguí, 2006)

La Espectrofotometría de Absorción Atómica es capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos comprendidos en el sistema periódico con una alta precisión, por lo que sus campos de aplicación son variados. Se puede aplicar para la determinación de metales en análisis de agua, suelos, bioquímica, toxicología y medicina. Consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra. La técnica de atomización más usada es la llama, la pre-nebulización y nebulización hace que la muestra quede en forma de aerosol, siendo las mezclas de aire acetileno las más usadas (Castañeda Bocanegra, 2015).

Para la Espectrofotometría de Absorción Atómica se hace una digestión parcial con ácido nítrico y clorhídrico como sistema digestante (British Standard Institution, 2002). El proceso de digestión puede realizarse también por vía húmeda o vía seca, pero las desventajas están relacionadas con las pérdidas por volatilización, largos tiempos de calentamiento y contaminación causada por las impurezas introducidas por el aire. También se pueden realizar digestiones totales donde se utilizan ácidos fuertes, costosos y agresivos al ser humano y al medio ambiente, como son ácido perclórico y ácido fluorhídrico (González et al., 2009).

1.4 Métodos de tratamiento de lodos galvánicos

Por tratamiento se entiende cualquier proceso capaz de transformar o neutralizar el carácter tóxico de los residuos. Los contaminantes provenientes de la industria galvánica, como se ha explicado anteriormente, poseen alta carga de componentes tóxicos, por lo que en muchos países son tratados como residuos peligrosos (Pérez Clemente, 2016).

Para este tipo de residuos se debe optar por alguna de las tecnologías disponibles para el tratamiento de los desechos peligrosos, entre las que se destaca: fusión en plasma (Leal Viera et al., 2013) y relleno sanitario controlado. Además de estos métodos, en Yagnentkovsky (2011) se encuentran descritas una gran cantidad de técnicas, incluyendo tratamientos físicos, químicos y biológicos para tratar la contaminación con metales pesados. Entre ellos se pueden mencionar lavado, separación mecánica, vitrificación (Amamoto et al., 2016) e inmovilización (Chen et al., 2008). No obstante, este último se puede desarrollar como tratamiento in situ o ex situ y además constituye un método mucho más económico que los anteriores.

1.4.1 Método de estabilización/solidificación (E/S)

La (E/S) es un proceso de tratamiento de residuos peligrosos ideados para mejorar la manipulación y propiedades físicas de los mismos, o para limitar la solubilidad de los constituyentes dañinos que se encuentran formando parte de los residuales galvánicos. A través del proceso de E/S, el residuo es químicamente estabilizado y físicamente modificado en una matriz sólida de baja permeabilidad y alta integridad estructural, reduciéndose así la lixiviación de sus constituyentes peligrosos al medio.

Los procesos de E/S están diseñados para cumplir con algunos de los objetivos siguientes:

- Reducir la movilidad o toxicidad de contaminantes
- Mejorar el manejo del contaminante mediante la formación de materiales sólidos para evitar su dispersión

- Disminuir la superficie expuesta a la transferencia o pérdida de los contaminantes

Existen varias técnicas de E/S como son: la absorción en materiales para el posterior manejo de materiales, que comúnmente se ha utilizado para control de derrames; la coagulación y precipitación para insolubilizar sustancias y pasarlas a fase sólida; la cementación que usa cemento portland o puzolánico para crear monolitos de hormigón que contengan principalmente contaminantes inorgánicos entre otros (Lara Díaz y Melgoza-Alemán, 2009).

La cementación usando cemento portland presenta posibilidades para la inmovilización de compuestos orgánicos e inorgánicos. Existen reportes de autores que han probado la utilización de la E/S con cemento portland como una aplicación exitosa para el tratamiento de residuales tóxicos y peligrosos.

En estudios realizados por Niu et al. (2018) se evaluó la efectividad del método estabilización/solidificación empleando cemento portland en comparación con cemento mezclado con sulfoaluminatos para la retención de metales pesados (Cr, Pb y Cd). La inmovilización fue particularmente eficiente para el uso de cemento portland. En otros estudios reportados por Benzazoua et al. (2006) se hace referencia al comportamiento mecánico y ambiental luego de incorporar varios lodos de tratamiento dentro de la mezcla de pasta convencional.

Además, diferentes autores han reportado en la literatura el uso de otros aditivos como metodologías alternativas para lograr una mejor inmovilización de los metales pesados en matriz de cemento. Por ejemplo Flor Granda (2006) estudió las escorias de residuos sólidos urbanos aplicados en capas ligadas con cemento, Ercikdi et al. (2009) se refirió a la utilización de residuos industriales y materiales puzolánicos en pastas de cemento y Onuaguluchi y Eren (2012) referenció el uso de cobre como aditivo en morteros de cemento.

1.5 Factores que influyen en la estabilización/solidificación de metales con cemento portland

Los metales contenidos en los residuos son los únicos constituyentes peligrosos que no pueden ser destruidos por métodos químicos o térmicos y, por lo tanto, deben ser convertidos en su forma más insoluble posible, para evitar su incorporación al medio ambiente (Zhang et al., 2012).

En una matriz de cemento portland endurecida existen varios mecanismos por los cuales se logra la estabilización de los iones metálicos presentes en residuos peligrosos: precipitación como compuestos oxigenados (óxidos, hidróxidos, oxhidróxidos) u otros compuestos poco solubles tales como silicatos y/o aluminosilicatos principalmente, intercambio iónico, sustitución de elementos en la estructura de la matriz cementicia endurecida y por adsorción física y/o química (Conner y Hoeffner, 1998).

De todos estos mecanismos la precipitación como compuestos poco solubles es el más importante para la E/S en matrices endurecidas (Lange et al., 1996).

La capacidad de la matriz para estabilizar iones metálicos depende de su alcalinidad y la presencia de otras especies químicas, entre otras razones, ya que los metales se suelen encontrar en sus formas oxigenadas. La mayoría de los iones metálicos pueden precipitar como hidróxidos u óxidos. En un medio alcalino la solubilidad de estas especies depende del pH del medio, presentando una solubilidad mínima a un valor de pH determinado que depende entre otros factores de la identidad del ion metálico (Spencer y Shi, 2004)

En la Figura 1.1 se representa la relación entre la concentración de iones metálicos y el pH del medio, observándose que en general se observan valores de pH para los cuales existen concentraciones mínimas del ion en solución, asociado esta con una solubilidad más baja del sólido correspondiente:

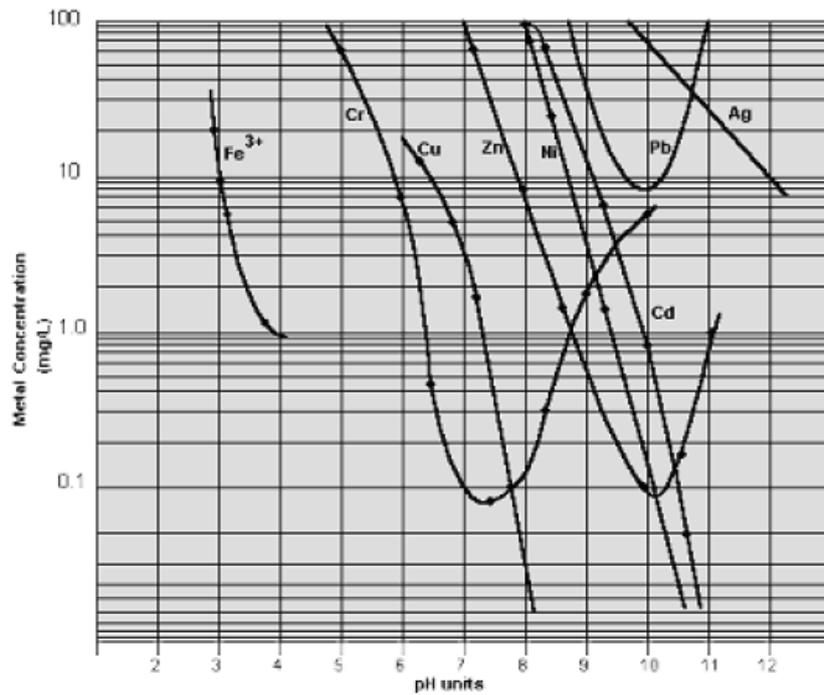


Figura 1.1: Solubilidad de los hidróxidos metálicos en función del pH. Tomado de Galiano (2013)

Por otra parte, uno de los problemas principales de los procesos de E/S son los efectos que algunos compuestos producen sobre la matriz estabilizada. Tanto en la forma química en la que se encuentre el metal (cloruros, fluoruros, sulfuros, nitratos u óxidos) afectan de forma distinta a las reacciones de hidratación y a la microestructura de la matriz y por consiguiente a sus propiedades físicas y químicas.

Las matrices cementicias pueden sufrir alteraciones en contacto con diferentes aniones como sulfatos, cloruros produciéndose formación de etringita (sulfoaluminato cálcico hidratado) lo que supondrá cambios de volumen del producto estabilizado provocando con ello expansión y cambios en facilidad de lixiviación de los metales. La secuencia de aniones, en lo que respecta al impacto en la aceleración de la hidratación, es como sigue: $\text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$ por lo que es muy importante determinar la presencia de los mismos en los lodos galvánicos (Kurdowski, 2014)

Existen varios métodos para la cuantificación de aniones, sin embargo, en las últimas décadas una de las más utilizadas ha sido la cromatografía iónica. Esta técnica permite

la separación de iones basada en sus propiedades de carga eléctrica. Se compone de dos fases: la fase estacionaria y la fase móvil. La fase estacionaria insoluble lleva en la superficie cargas electrostáticas fijas, que retienen contraiones móviles que pueden intercambiarse por iones de la fase móvil, la cual suele ser una disolución acuosa con cantidades moderadas de metanol u otro disolvente orgánico miscible con agua que contiene especies iónicas generalmente en forma de buffer. Los iones de ésta compiten con los analitos por los sitios activos de la fase estacionaria. Los iones de las muestras son desplazados de la columna con una solución de eluyente. Se establece una competencia entre los iones de la muestra y los del eluyente por reaccionar con los grupos funcionales del intercambiador iónico. La capacidad del ion de la muestra de competir con el ion del eluyente depende de la naturaleza del intercambiador y de cada ion particular de la muestra. La afinidad de cada ion es única y ello constituye la base del proceso (Vitha, 2017).

CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

Capítulo II: Materiales y métodos

En este capítulo se describe la etapa experimental de la investigación desarrollada, especificando los métodos, materiales, equipos e instrumentos utilizados para el estudio de las propiedades físicas y químicas de los lodos galvánicos de la Empresa Industrial de Instalaciones Fijas. Además, se presentan las extracciones simples y ensayos de lixiviación realizados, así como, los ensayos de lixiviación a la matriz de cemento portland con lodo incorporado.

2.1 Características del muestreo

Los lodos galvánicos bajo estudio corresponden a la “Empresa Industrial de Instalaciones Fijas”, ubicada en el municipio de Santa Clara, como se muestra en la Figura 2.1. Estos lodos se encuentran confinados dentro de dichas instalaciones con las medidas de seguridad correspondientes y bajo la supervisión del CITMA.



Figura 2.1: Ubicación de la Empresa Industrial de Instalaciones Fijas

Los lodos galvánicos se encuentran depositados en tanques con tapas dentro de un área de acceso restringido como se muestra en la Figura 2.2. La muestra total se confeccionó tomando sub-muestras de cada tanque. Todas las muestras se almacenaron en bolsas de nylon y fueron transportadas al laboratorio.



Figura 2.2: Almacenamiento de los residuos galvánicos de la Empresa Industrial de Instalaciones Fijas

Para obtener una muestra homogénea y representativa de los residuos de la empresa, las muestras fueron secadas a temperatura ambiente, maceradas y posteriormente homogenizadas. Luego fueron cuarteadas y separadas para cada ensayo.

2.2 Caracterización físico-química de los lodos galvánicos

El conocimiento de las propiedades físicas y químicas de cualquier residuo es fundamental para realizar una correcta gestión de este y evaluar los peligros que representa no solo para el medioambiente sino también para la salud humana.

A los lodos se le determinaron las siguientes magnitudes pH, conductividad eléctrica, humedad, densidad y el contenido de materia orgánica (Fernández Linares et al., 2006).

Además, se determinaron los contenidos de Fe, Ni, Cr, Cu y Zn por FRX y de SO_4^{2-} , OH^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- por cromatografía iónica.

2.2.1 Determinación de la densidad

Al material se le determinó la densidad real por el método del picnómetro, para lo cual se usó un picnómetro de 50 mL. La técnica consistió en pesar 5 g de muestra y se añadió y se enrasó en el picnómetro con agua destilada. La determinación de la densidad se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$d = \frac{m}{vp - \frac{msolv}{dsolv}}$$

m: masa del residuo

V_p : volumen del picnómetro a 20°C

m_{solv} : masa del solvente que se añade al picnómetro hasta el enrase

d_{solv} : densidad del solvente

2.2.2 Determinación de la humedad del residuo

Para la determinación de la humedad del residuo se utilizó una balanza de humedad Denver Instrument, modelo JH-34. Se pesó una masa de residuo de 37,6120 g y el resultado se expresó en % de agua evaporada referida a la masa inicial.

2.2.3 Determinación del pH

La determinación del pH da una medida numérica de la acidez de la actividad del ion hidrógeno en el residuo.

2.2.3.1 pH potásico

Se pesaron 5 g de residuo y se le añadieron 12,5 mL de KCl. Se esperaron 10 minutos y se midió el pH a temperatura ambiente en un pH metro JENWAY LTD modelo 3020. Este procedimiento se realizó por triplicado. Para la preparación de la disolución de KCl 1 mol/L se pesaron 7,4552 g de cloruro de potasio y se pasó a un matraz aforado donde se completó el volumen con agua destilada

2.2.3.2 pH acuoso

Se pesaron 10 g de residuo y se trasvasaron a un erlenmeyer. Luego se adicionaron 25 mL de agua desionizada y el erlenmeyer fue tapado con papel de parafina. Se colocó el erlenmeyer en una zaranda durante 16 horas y transcurrido el tiempo se centrifugó durante 10 minutos a 4000 rpm. Finalmente se midió el pH a temperatura ambiente. Este procedimiento se realizó por triplicado.

2.2.4 Determinación de la conductividad eléctrica

La determinación de la conductividad eléctrica se utiliza normalmente para indicar la concentración total de componentes ionizados en las soluciones.

Para la determinación de la conductividad eléctrica se pesaron 10 g de residuo y se trasvasaron a un erlenmeyer. Luego se adicionaron 50 mL de agua desionizada y el erlenmeyer fue tapado con papel de parafina. Se colocó el erlenmeyer en una zaranda durante 16 horas y transcurrido el tiempo se centrifugó durante 10 minutos a 4000 rpm y luego se procedió a medir la conductividad eléctrica a temperatura ambiente en un conductímetro WTW, modelo INOLAB Multi 720. Este procedimiento se realizó por triplicado.

2.2.5 Determinación de la materia orgánica

Para la determinación de la materia orgánica se empleó el método gravimétrico. Se utilizaron crisoles de porcelana los cuales se llevaron a masa constante en la estufa a una temperatura de 105°C. Posteriormente se colocaron los crisoles en una desecadora para su posterior empleo. Para el procedimiento se pesaron 10 g de la muestra de residuo y se colocaron en los crisoles, previamente tarados, dentro de la mufla a 445±10°C durante 6 horas. Finalmente se sacó la muestra de la mufla, se colocó en la desecadora hasta temperatura ambiente, se pesó nuevamente y se calculó el % de materia orgánica mediante la siguiente ecuación

$$\text{Materia Orgánica (\%)} = \frac{A-B}{A-C}$$

A: masa del crisol más el residuo antes de la ignición.

B: masa del crisol después de la ignición.

C: masa del crisol.

2.3 Composición química de los lodos galvánicos por Fluorescencia de Rayos X

La cuantificación por Fluorescencia de rayos X por Energía Dispersiva (XRF/EDX) se llevó a cabo en el Instituto de Química de la Universidad de Brasilia. Para la anterior la muestra fue previamente tamizada con un tamiz 200 mesh.

Para este análisis se utilizó un Espectrofotómetro de XRF/EDX Shimadzu, modelo EDX-720, que analiza los elementos que van desde sodio a uranio, empleando tubo de rayos X empleando ánodo de rodio. El equipo detecta líneas de energía K α , K β , L α

y L β de cada elemento presente en las muestras. Todos los análisis fueron tabulados por medio de un programa del propio equipo: EDX software, DXP-700E versión 1.0

Para generar los espectros, las muestras fueron colocadas en recipientes cubiertos con unapelícula de polipropileno (PP), pero no totalmente lacrados, para lograr efectivo vacío en su interior. Se empleó un tiempo de 100 s en un colimador de 5 mm (Rodríguez Sosa, 2016)

2.3.1 Cuantificación de aniones

Para la determinación de los aniones cloruro, sulfato, fosfato, nitrito y nitrato en el residuo se realizó la extracción con agua desionizada como se describe en el epígrafe 2.4.1 y el extracto fue empleado para la cuantificación de estas especies. Para lo anterior se utilizó un cromatógrafo iónico 940 Profesional IC Vario de la firma Metrohm, bajo las siguientes condiciones de operación: la muestra fue filtrada con acrodiscos de 0,45 μ m de diámetro de poro, la presión de la bomba fue de 11,0 mPa, el pH de trabajo 3, el flujo fue de 0,8 mL/min y la temperatura de trabajo 45 °C. La fase móvil que se utilizó fue una solución de Na₂CO₃ 3,6 mmol/L y la fase estacionaria estaba constituida por una columna de resina de intercambio iónico.

2.4 Extracciones químicas simples

Una correcta identificación del comportamiento lixiviante de las muestras permite conocer cómo se van a transportar los contaminantes de la fase sólida (residuo) a diferentes medios. Los metales pesados retenidos en el lodo durante la infiltración de aguas contaminadas o agua de lluvia pueden ser gradualmente liberados, por lo que pueden ser una amenaza para las aguas subterráneas y para las de abasto. Para conocer la biodisponibilidad de los metales presentes en las muestras se realizaron extracciones simples con (agua desionizada y DTPA).

2.4.1 Extracción con agua desionizada

Se pesó 1 g de residuo al que luego se le adicionó agua desionizada en razón 1:20 (S/L) 100 mL. Posteriormente se colocó en la zaranda a 150 rpm durante 2h.

Finalmente se centrifugó y se filtró con membrana de 0,45µm para separar la fase sólida del líquido. Este procedimiento se realizó por triplicado (Rodríguez Sosa, 2016).

2.4.2 Extracción con DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético)

Este procedimiento se llevó a cabo según Segovia Caqueo (2014). Para la extracción de los metales de interés Fe, Cr, Cu, Zn y Ni se utilizó DTPA como agente extractante. Este agente presenta la combinación más favorable de constantes de estabilidad de los complejos metálicos con los cationes mencionados anteriormente.

Para llevar a cabo este método se colocaron en un erlenmeyer, 10 g de lodo previamente secaron a temperatura ambiente. Se añadieron 20 mL de disolución extractante de DTPA y se agitó en una zaranda por 2h. Posteriormente se filtró por gravedad. Para la disolución de DTPA se pesaron 0,1966g de DTPA 0,05 M, 0,1109g de CaCl₂ 0,01 M y 0,134 mL de TEA (Trietanolamina) 0,1M a un pH de 7,30 ajustado con HCl.

2.4.3 Extracción por el método SPLP

Para llevar a cabo este método se empleó una mezcla de H₂SO₄-HNO₃ (6:4, v: v), la cual simula la lluvia ácida, con nitratos y sulfatos disueltos que se encuentran en el ambiente producto de la contaminación antropogénica. A esta solución de ácidos concentrados se le adicionó lentamente agua desionizada hasta obtener un volumen de 100 mL y valor de pH de 4,20 ± 0,05. La solución resultante fue la solución de extracción que se usó en el ensayo (Environmental Protection Agency, 1994a)

Para la determinación se pesaron 10 g de residuo y se le adicionó la solución de extracción. Posteriormente se agitó por 18 horas en una zaranda a 300 rpm y se filtró con papel Wathman 42. Luego se midió el pH, en caso de ser menor que 2 guardar la muestra para posterior análisis y si es mayor acidificar con ácido nítrico.

2.4.4 Extracción por el método TCLP

Para la determinación se pesaron 5 g de residuo y se le adicionó la solución de extracción de ácido acético. Posteriormente se añadieron 96,5 mL de agua

desionizada y se agitó la solución por 5 min. Luego se midió el pH, en caso de ser mayor de 5 acidificar con ácido nítrico 1 mol/L hasta pH aproximadamente igual a 2.

Se filtró la muestra con filtros de fibra de vidrio de 0,6-0,8 μm , pero antes se enjuagó el filtro con HNO_3 (1 mol/L) y después se enjuagó 3 veces con abundante agua destilada (1L mínimo) (Environmental Protection Agency, 1994b).

El líquido obtenido después de filtrada la muestra fue el extracto de TCLP y al cual se le midió el pH. Este último pH debe ser menor que 2, si no ocurre así, se acidifica el extracto con HNO_3 concentrado (6 gotas), hasta que pH menor que 2 y posteriormente se trasvasa a matraces de 50 mL y se completa hasta el aforo con HCl 1 mol/L. Finalmente se determinó el contenido de metales por EAA.

2.5 Preparación de los cuerpos de pruebas

Para la preparación de los morteros para ser sometidos a ensayos mecánicos y de lixiviación se siguió el procedimiento establecido en la NC 175:2002. "Morteros de albañilería. Especificaciones". Para el diseño de la mezcla se trabajó de conjunto con el Laboratorio de Materiales de la Construcción, en la Facultad de Construcciones de la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas y se empleó cemento portland P-35 y como adición el residuo galvánico bajo estudio.

Las dosificaciones utilizadas en el experimento se llevaron a cabo a partir de estudios anteriores reportados por (Malviya y Chaudhary, 2006) las cuales se muestran en la

Tabla 2.1

Tabla 2.1: Dosificaciones empleadas para la fabricación de las probetas

Nº	Identificación	Proporción			a/c	r/c
		Cemento	Residuo	Arena		
1	P1-1	1	1	0	1,05	1
2	P2-1	1	2	0	1,70	2
3	P2-2	1	2	0	1,75	2
4	P2-3	1	2	0	1,80	2
5	P3-1	1	3	0	2,75	3

Dónde:

a/c se corresponde con la relación agua/cemento

r/c se corresponde con la relación residuo/cemento

2.6 Preparación de las muestras para los ensayos de lixiviación

La efectividad del tratamiento para los residuos galvánicos mediante el método de estabilización/solidificación en matrices de cemento portland se comprobó en base al estudio de los lixiviados. Para ello se sometieron a ensayos de lixiviación SPLP y TCLP luego de transcurridos 6 meses de confección de las probetas. Para la utilización de los residuos en el proceso de estabilización/solidificación los mismos fueron secados por 24 horas a 105°C según la norma NC 251:2005 "Áridos para hormigones hidráulicos. Requisitos". Luego se prepararon las pastas las cuales se curaron en agua por 28 días y luego se expusieron al aire hasta los 6 meses. Después de transcurridos los 6 meses se trituraron hasta alcanzar un diámetro de partícula de aproximadamente 9,5 mm. Posteriormente se procedió a realizar los ensayos de lixiviación SPLP y TCLP.

CAPÍTULO III: ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Capítulo III: Análisis de los resultados

En este capítulo se muestran y analizan los principales resultados obtenidos de la caracterización de los residuos galvánicos de la Empresa Industrial de Instalaciones Fijas. También se reportan los resultados obtenidos después de la aplicación de los ensayos de lixiviación tanto de los residuos como de los cuerpos de prueba.

3.1 Caracterización general de los lodos galvánicos

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos en la determinación del pH potásico y acuoso, conductividad eléctrica, densidad y materia orgánica para los

residuos de la Empresa Industrial de Instalaciones Fijas. Se reporta el valor de la media con la desviación estándar para tres determinaciones en cada caso.

Tabla 3.1: Valores obtenidos de pH potásico y acuoso, conductividad eléctrica, densidad y materia orgánica

Parámetros	Valores
pH potásico	7,86±0,02
pH acuoso	8,21±0,04
Conductividad(μS/cm)	1411±0,03
Densidad(g/mL)	2,63±0,03
Materia Orgánica (%)	1,93 %
Humedad (%)	46,64%

El valor de pH acuoso obtenido evidencia que las muestras presentan características ligeramente básicas, debido al proceso que les dio lugar ya que, las cantidades de ácidos que se incorporan en el proceso no son capaces de neutralizar las bases que se adicionan en la etapa inicial. En el caso del pH potásico al añadir el KCl pudiera ocurrir un intercambio iónico donde K^+ sustituye al H^+ al liberarlo la solución se torna ligeramente menos básica, obteniéndose un valor de pH menor respecto al valor de pH acuoso como sucede en este caso.

La conductividad muestra un valor de 1411 μS/cm, lo cual puede estar asociado a elevados niveles de concentración de iones solubles que son aportados por especies iónicas que se añaden durante el proceso productivo.

El % de humedad obtenido de los residuos es del 46,64% ya que estos lodos están almacenados sin secado previo y en tanques sellados.

El resultado obtenido evidencia que la densidad de la muestra es alta debido a que en ella están presentes metales como Fe, Cu, Zn, Ni y Cr que son muy densos. Además coinciden con estudios reportados por (Malviya y Chaudhary, 2006).

El contenido de materia orgánica, con un valor de 1,93% es consecuente con el proceso de limpieza para la eliminación de grasas de las piezas metálicas antes de la etapa electrolítica. Este bajo contenido de materia orgánica ofrece poca probabilidad de formar complejos con la materia orgánica presente y quedar retenidos en la matriz del lodo. Casi todos los compuestos orgánicos son retardantes en el fraguado del cemento, y muchos ácidos orgánicos fuertemente quelantes del calcio también tienen una fuerte capacidad de retardo. Los compuestos orgánicos retardan el proceso de fraguado del cemento formando una capa protectora alrededor del grano del cemento, lo que dificulta la formación de hidróxido de calcio (Paria, 2006).

3.1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX) y Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)

En este caso, las muestras del material utilizado fueron secadas en la estufa y su composición química determinada por FRX como se muestra en la Tabla 3.2

Tabla 3.2: Resultados de la FRX para la muestra de residuo analizada

Metales	FRX (%)
Fe	81,55±0,06
Ca	3,87±0,01
Cr	0,75±0,01
Si	2,94±0,03
Cu	0,14±0,01
P	2,06±0,02
Zn	5,67±0,01
S	0,12±0,01
K	0,24±0,01
Sr	0,04±0,01
Mg	1,50±0,08
Mn	1,10±0,01

El análisis por FRX mostró que los residuos están constituidos mayoritariamente por hierro, cinc, calcio y silicio y en menor proporción potasio, cobre y azufre. Esto se

corresponde con la composición típica de lodos de procesos galvanicos (Andreola et al., 2006).

En la Tabla 3.3 aparecen reportados los valores de concentraciones de los residuos en mg/kg y en mg/L a partir de la digestión total realizada a la muestra.

Tabla 3.3 Concentraciones de metales por EAA

Metales	EAA (mg/kg)	EAA(mg/L)
Fe	8000 ±0,04	800±0,04
Zn	1550±0,01	155,5±0,01
Cu	141,8±0,03	14,1±0,03
Ni	192,3±0,03	19,23±0,03
Cr	395,3±0,02	39,53±0,02

Los resultados por EAA muestran que en la composición del lodo el metal que aparece en mayor concentración es el Fe. Es destacable que el contenido total de metales varía en el orden Fe > Zn > Cr > Ni > Cu y se corresponde con los resultados obtenidos en la FRX. Para ambos casos la composición de los residuos mostró que el Fe es el elemento mayoritario y que el Cu no presenta valores muy elevados.

3.1.2 Lixiviación de los lodos empleando extracciones simples

En la Tabla 3.3 se presentan los datos de las medias de las concentraciones para tres réplicas de los metales Fe, Zn, Cu, Ni y Cr con el empleo de diferentes extractantes. Los resultados se reportan en mg/L y en mg/kg para tres réplicas con su desviación estándar.

Tabla 3.3: Valores obtenidos de concentración de metales empleando extracciones simples en el residuo

Metales		NC27	NC93-02	Agua	DTPA	TCLP	SPLP
Fe	mg/L		0,3	5,13±0,02	29,20±0,02	100,01±0,05	6,55±0,02
	mg/kg			51,3±0,02	292±0,02	1000±0,05	65,50±0,02
Zn	mg/L	5	15	0,02±0,01	13,68±0,02	70,11±0,04	2,79±0,01
	mg/kg			0,20±0,01	136,80±0,02	701±0,04	27,90±0,01

Cu	mg/L	5	1	0,23±0,01	10,66±0,03	1,81±0,02	0,62±0,01
	mg/kg			2,30±0,01	106,60±0,03	18,10±0,02	6,20±0,01
Ni	mg/L		0,02	0,06±0,02	1,74±0,02	1,22±0,02	0,76±0,03
	mg/kg			0,60±0,01	17,40±0,02	12,20±0,02	7,60±0,03
Cr	mg/L	2	0,03	0,21±0,03	0,08±0,02	15,11±0,03	0,56±0,02
	mg/kg			2,10±0,01	0,80±0,02	151,10±0,03	5,60±0,02

Las extracciones simples de los metales presentes en el residuo para el caso del agua desionizada muestra la posibilidad de que los mismos puedan ser lixiviados y devueltos a los cuerpos de agua, siendo la primera valoración de la movilidad de un metal. El contenido de metales para este caso varía en el orden Fe>Cu >Cr>Ni >Zn como se muestra en la Tabla 3.3. Los extractos analizados presentan mayor concentración de Fe que de Ni y Zn, evidenciando que estos últimos están menos disponibles en el residuo para ser lixiviados. El Cu y el Cr presentan un comportamiento similar con concentraciones de 0,23mg/L y 0,21 mg/L respectivamente, valores por debajo de los establecidos en materia de aguas como máximos permisibles a ser vertidos en cuerpos receptores.

La extracción con DTPA, es una medida de la posible transferencia de los metales a las plantas (biodisponibilidad) o seres vivos. Es preferiblemente utilizada en suelos neutros o cálcicos pero teniendo en cuenta que las normas no contemplan la lixiviación de metales en residuos y los valores de pH se encuentran entre 7 y 8, es que se emplea este agente extractante. La elevada capacidad de extracción del DTPA para Zn, Ni, y Cu, puede ser atribuida a grupos donores (amino (NH₂) y carboxilato (COO⁻)) formando parte de la molécula. El DTPA, es un derivado del EDTA, cuya estructura se muestra en la Figura 3.1. Posee 5 grupos carboxílicos y tres átomos de nitrógeno donadores de electrones, lo que lo convierte en un excelente ligando, capaz de formar compuestos muy estables. Las constantes de estabilidad y radios atómicos (pm) de los metales de interés con el DTPA de presentan en la Tabla 3.4.

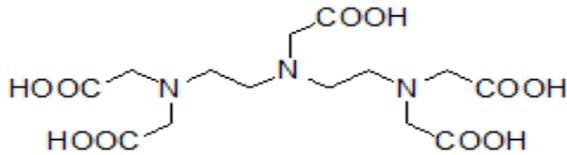


Figura 3.1: Estructura del DTPA

A partir de los resultados obtenidos con el empleo del DTPA la concentración de los metales se encuentran en el orden $Fe > Zn > Cu > Ni > Cr$.

Si se tiene en cuenta la concentración inicial de los metales se extrajo un 71,42% de Cu; 8,38% de Zn; 9,15% de Ni; 3,65% de Fe y 0,20% de Cr. Lo que sugiere que el metal más biodisponible es el cobre y se corresponde con la constante de estabilidad del complejo (21,53), además para este tipo de complejo se produce una estabilización en metales con radios iónicos pequeños (para el Cu 145 pm), Ni (149 pm) y Zn (142 pm).

El proceso global de formación del complejo para el DTPA sería:



Donde M: Fe, Ni, Cr, Cu, Zn y L: DTPA

Y la constante de equilibrio de formación del complejo está dada por:

$$K = \frac{(ML)}{(M)(L)}$$

La baja cantidad de Cr recuperado por el DTPA, indica la baja extractabilidad del mismo en el residuo y se corresponde con lo reportado por (Brian, 1995). El comportamiento del Cr en soluciones de DTPA se puede atribuir a la baja cinética de formación del complejo Cr-DTPA con una constante de estabilidad de 18,40.

Tabla 3.4: Constantes de estabilidad, radios atómicos (pm) de los metales

Metales	%extracción	Ctes de estabilidad	Radios (pm)
Cu	71,42	21,53	145
Zn	8,38	18,75	142
Ni	9,15	20,32	149

Fe	3,65	16,55	155
Cr	0,20	18,40	166

3.1.3 Concentración de aniones

En la Tabla 3.5 se presentan los datos de las medias de las concentraciones para tres réplicas de los aniones (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Los resultados se reportan en mg/L.

Tabla 3.5: Valores obtenidos de concentración de aniones

Aniones	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}
Concentración(mg/L)	38,86±0,02	0,04±0,01	5,29±0,02	10,94±0,03	ND

Los resultados reportados en la Tabla 3.5 muestran que los aniones que se encuentran en mayor concentración son Cl^- y SO_4^{2-} debido al proceso galvánico que les dio origen. En este caso para el recubrimiento electrolítico de piezas empleado en la Empresa Industrial de Instalaciones Fijas se realiza un cincado empleando el sulfato de zinc y durante el proceso se añade HCl como parte de la etapa de decapado. La presencia de estos aniones puede influir marcadamente en lo que respecta al impacto en la aceleración de la hidratación y el endurecimiento de las pastas de cemento.

Los cloruros y sulfatos son los más comúnmente aplicados como aceleradores de fraguado, este efecto se atribuye a la densificación del gel como consecuencia de cambios físicos o químicos que resultan en la formación de enlaces entre capas. Sin embargo, debe subrayarse que la aceleración causa la disminución de resistencia a la compresión de 28 días, aunque su efecto no es marcado después de este tiempo de maduración (Kurdowski, 2014).

3.2 Ensayos de lixiviación

En las Tablas 3.6 y 3.7 se muestran los resultados correspondientes a los ensayos SPLP y TCLP luego de 6 meses de confeccionados los bloques de prueba. Además aparecen reflejados, para cada uno de los metales, la eficiencia en la retención (ER) (%) en la matriz de cemento portland. El cálculo se realizó basándose en lo reportado por (Yaseen Al-Kindi, 2019), teniendo en cuenta la siguiente ecuación:

$$ER(\%) = \frac{(C_0 - C_1)}{C_0} 100$$

Donde

ER: Eficiencia en la Retención

C₀: Concentración inicial del metal (mg)

C₁: Concentración del metal en el lixiviado (mg)

Tabla 3.6: Eficiencia en la retención en el proceso de E/S para el SPLP

Metales	Conc (mg/kg)	Concentración SPLP (cuerpos de prueba) (mg/kg)				
		p ₁₁	p ₂₁	p ₂₂	p ₂₃	p ₃₁
Fe	8000	1,62	0,35	0,64	0,31	0,1
ER%		99,9%	99,9%	99,9%	99,9%	99,9%
Zn	1550	1,15	0,15	0,28	0,38	0,12
ER%		98,9%	99,9%	99,8%	99,9%	99,9%
Cu	141	0,45	0,4	0,2	0,55	0,18
ER%		99,7%	99,7%	99,9%	98,9%	99,9%
Ni	192	0,3	0,32	0,36	0,44	0,2
ER%		99,9%	99,9%	99,9%	99,9%	99,9%
Cr	395	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1
ER%		99,9%	99,9%	99,9%	99,9%	99,9%

De los resultados se observa, que luego de inmovilizados los residuos en la matriz de cemento solo lixivia una parte del contenido de los mismos, destacándose que, de todos los metales, el Cr es el elemento con mayor afinidad a la matriz de cemento con un 99% de eficiencia en la retención a partir de la concentración obtenida en el lixiviado. Se puede añadir que en los estudios de E/S con cemento portland algunos autores plantean que los metales se estabilizan mejor en la matriz sólida a mayor

valencia del metal, pero en el caso del cromo no se mantiene la regla por la particularidad de que el cromo hexavalente no forma hidróxidos insolubles y por tanto desestabiliza los hidratos formados que confieren estabilidad (Lara Díaz y Melgoza-Alemán, 2009).

En la Figura 3.2 se muestran los resultados del ensayo de lixiviación SPLP para cada metal analizado con las diferentes dosificaciones de cemento, agua y residuo empleados.

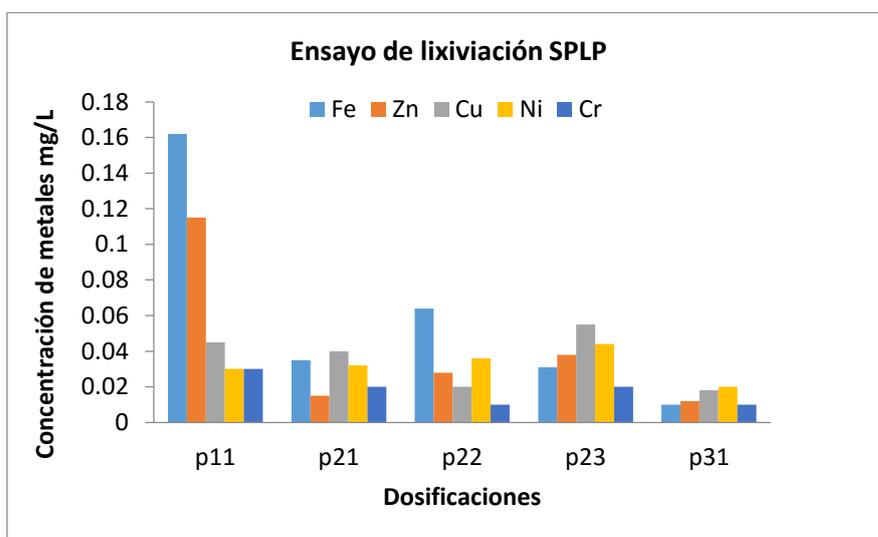


Figura 3.2: Ensayo de lixiviación SPLP

Como se observa el cuerpo de prueba clasificado p31, logra estabilizar mejor los metales analizados. Resultados similares se observan en el test TCLP (Tabla 3.7 y Figura 3.3) pese a que en cada caso se desarrollan en condiciones diferentes.

Tabla 3.7: Eficiencia en la retención en el proceso de E/S para el TCLP

Metales	Conc (mg/kg)	Concentración TCLP (cuerpos de prueba) (mg/kg)				
		p11	p21	p22	p23	p31
Fe	8000	86,2	38	25	24	13
ER%		98,9%	99,5%	99,6%	99,6	99,8
Zn	1550	55,5	23	21	22	12
ER%		96,4%	98,5%	98,3%	98,4%	99,2%
Cu	141	0,43	0,4	0,39	0,3	0,21
ER%		99,6%	99,6%	99,6%	99,7%	99,8%
Ni	192	0,4	0,6	0,7	0,2	0,2
ER%		99,7%	98,5%	98,2%	99,8%	99,8%

Cr	395	5,6	0,8	10	12	0,9
ER%		98,5%	99,7%	97,1%	96,9%	99,7%

Como se puede observar en la Tabla 3.7y al analizar los dos métodos de lixiviación usados, los valores de retención son menores para la prueba TCLP que los obtenidos por la prueba SPLP. Sin embargo, los % demuestran que la técnica de E/S puede ser efectiva para el tratamiento de estos residuos, obteniéndose como resultado la formación de un material estable, con bajo potencial de toxicidad, por lo que su empleo desde el punto de vista ambiental es válido.

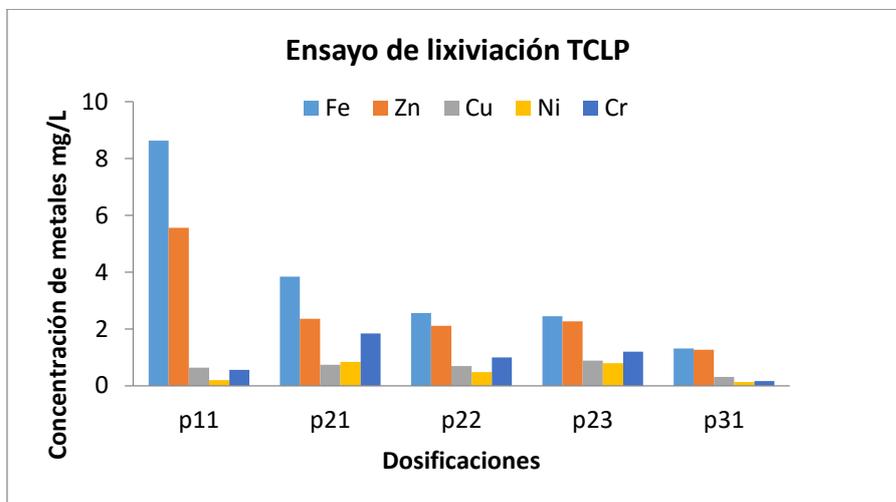


Figura 3.3: Resultados de los ensayos de lixiviación TCLP

En los ensayos de lixiviación aplicados (SPLP y TCLP) se manifiesta que la lixiviación del Fe es más alta que los demás metales mientras que el orden de metales se presenta $Fe > Zn > Ni > Cu > Cr$. Para el ensayo TCLP los resultados obtenidos revelan que la movilidad, a partir de la concentración en el extracto sigue un orden similar.

De forma general los resultados antes mostrados sugieren que al igual que para el SPLP, el cuerpo de prueba clasificado p_{31} , logra estabilizar mejor los metales analizados. Dicho cuerpo de prueba se corresponde con la dosificación que contiene la menor cantidad de cemento y mayor cantidad de agua.

Este hecho puede explicarse dado que la solubilidad de estos compuestos disminuye al aumentar el pH hasta un valor de aproximadamente 10. Por encima de este pH, la

solubilidad aumenta a medida que los cationes metálicos forman aniones complejos solubles con exceso de iones hidroxilo. De hecho, la variación de la solubilidad de los compuestos oxigenados (óxidos, hidróxidos, oxhidróxidos) con el pH también influye en el proceso E/S porque la solución de poros de la pasta de cemento hidratada es altamente alcalina ($\text{pH} \approx 13$) (Paria, 2006).

Los cationes K^+ y Na^+ se encuentran presentes en el cemento como sulfatos y en las fases de silicato y aluminato. Cuando los compuestos que contienen estos iones reaccionan, sus aniones entran en productos de baja solubilidad, como la ettringita, fases C-S-H o AFm, y se forman cantidades equivalentes de OH^- . Dichos cationes están involucrados en esta etapa solo en el sentido negativo, dado que sus hidróxidos son solubles, permitiendo que el OH^- ingrese en la solución de poro (Taylor, 1997).

Si se analiza que el proceso de cementación involucra la participación de varios fenómenos que en forma conjunta permiten la retención de los metales en el estrato sólido como son: la absorción de líquidos con metales en solución que disminuyen la capacidad de campo del residuo a tratar, la precipitación química en un ambiente alcalino del cemento ya que se forman hidróxidos metálicos insolubles a valores de pH alrededor de 10, la fijación por reacción química de los metales con los productos de hidratación del hormigón, la adsorción de los metales en las superficies de los productos de hidratación así como la encapsulación física de los metales por la formación de la fase sólida del cemento se comprende mejor la forma en que los metales en nuestro caso pueden unirse a la matriz de cemento portland (Lara Díaz y Melgoza-Alemán, 2009).

Es de señalar que una característica ambiental importante para establecer la viabilidad para la disposición de los productos de E/S (en rellenos sanitarios o en sitios controlados de deposición) es la prueba de lixiviación, como el TCLP (ToxicCharacteristic Leaching Procedure) que es un criterio internacional aceptado para determinar la no peligrosidad de una muestra de residuo.

Por otra parte, una de las características constructivas importantes en la E/S es la resistencia a la compresión, por lo que se debe analizar en estudios posteriores las tendencias de lixiviación con respecto a la resistencia a la compresión y eficiencia de retención en función del contenido de metal en la matriz de cemento portland. Los resultados se compararían con el criterio de no peligrosidad para ser dispuesto en rellenos sanitarios como residuo no peligroso y el criterio de resistencia a la compresión suficiente para aplicaciones comerciales de baja especificación y establecer valores de concentración que satisfagan ambos criterios. Además, la disposición en rellenos sanitarios puede ser sustitución al confinamiento en sitios de disposición controlada de residuos peligrosos, disminuyendo los costos de disposición.

Conclusiones

✓ La caracterización físico química de lodos galvánicos de la Empresa Industrial de Instalaciones Fijas, muestra altos contenidos de Fe, Zn y Cu y la presencia de los aniones cloruro y sulfato mayoritariamente. Además, se logró determinar que debido a su alto contenido de metales pesados los residuos pueden clasificarse como peligrosos.

✓ Los métodos de extracción simple utilizando extracción con agua y el test SPLP mostraron que estos residuos presentan un alto potencial de lixiviación de especies metálicas al ser comparados con las normas cubanas. Las mayores concentraciones de metal obtenidas en las extracciones simples con DTPA se obtuvieron para el hierro, zinc y cobre con valores por encima de los límites establecidos por las normas considerándose como un residuo con alto potencial de biodisponibilidad.

✓ A partir de los ensayos de lixiviación se demostró que el cemento portland tiene la capacidad de fijar los metales contenidos en el residuo, con mejores resultados en la proporción establecida en el cuerpo de prueba clasificado como p31.

Recomendaciones

- ✓ Efectuar el estudio de durabilidad del material debido a los diferentes procesos de corrosión que puede sufrir el material.
- ✓ Realizar estudios que evalúen las tendencias de lixiviación con respecto a la resistencia a la compresión y eficiencia de la retención en función del contenido de metal en la matriz de cemento portland.

Referencias Bibliográficas

- ABDULKARIM, B. I., ABU-HASSAN, M. A., IBRAHIM MUHAMMAD, R. R. K., A. A. ZAINI⁴, A. M. A., ALI S. HUSSEIN⁶, SHEILA M. SU⁷ y HALIM, M. I. M. 2017. Characterisation of Galvanic Sludge from Hot Dip Galvanising Process for Metal Surface Treatment. *The International Journal of Engineering and Science*, 6, 2319 – 1805.
- AMAMOTO, I., KOBAYASHI, H., KITAMURA, N., TAKEBE, H., MITAMURA, N. y TSUZUKI, T. 2016. Research on vitrification technology to immobilize radioactive sludge generated from Fukushima Daiichi power plant: enhanced glass medium. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1881-1248.
- ANDREOLA, F., BARBIERI, L. y LANCELLOTTI, I. 2006. Physical-chemical characterization of a galvanic sludge and its inertization by vitrification using container glass. *Transactions on Ecology and the Environment*, 92.
- ANÓNIMO s.f. Chapter 3. X-ray fluorescence analysis.

- ÁVILA BELTRAN, A. y OSORIO SERNA, L. 2016. *Propuesta de tratamiento para los residuos sólidos generados durante el proceso de cincado de la empresa de recubrimientos galvánicos de Colombia*.
- BENZAOUA, M., FISET, J.-F., BUSSIERE, B., VILLENEUVE, M. y PLANTE, B. T. 2006. Sludge recycling withing cement pastes: estudy of the properties mechanical and leachability properties. *Journal of Hazardous Materials*, 19, 420–432.
- BRIAN, A. (ed.) 1995. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, Whiteknights: Blackie Academic & Professional.
- BRITISH STANDARD INSTITUTION 2002. BS EN 13657:2002 *Characterization of waste — Digestion for subsequent determination of aquaregia soluble portion of elements*. London: BSI.
- CASTAÑEDA BOCANEGRA, J. J. 2015. *Evaluación de los métodos de hidrometalurgia, pirometalurgia y estabilización solidificación en el tratamiento de lodos procedentes de plantas de aguas residuales de procesos de cromado*. Universidad Nacional de Colombia.
- CENTRO NACIONAL DE PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA Y TECNOLOGÍAS AMBIENTALES 2008. Guía de producción más limpia para el sector de recubrimientos electrolíticos en Colombia. Universidad Pontificia Bolivariana.
- CHABALINA, L. y DÍAZ, G. 2011. Manejo de residuales galvánicos en Cuba con vistas de tecnologías limpias. . La Habana.
- CHEN, Y., TYRER, M., HILLS, C. D., YANG, X. M. y CAREY, P. 2008. Immobilization of heavy metals in cement based solidification/stabilization: A review. . *Journal of Hazardous Materials*, 29, 390-403.
- CONNER, J. R. y HOFFNER, S. L. 1998. Critical review of stabilisation/solidification technology. *Environment Science and Technology*, 28, 397–462.
- DE OLMOS, S. y MOTTO, G. 2013. *Proyecto de producción limpia para el sector de galvanoplastia*. Universidad Nacional de Córdoba.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 1994a. Method 1312 *Synthetic precipitation leaching procedure*. EPA.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 1994b. Method 1311 *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*. EPA.
- ERCIKDI, B., CIHANGIR, F., KESIMAL, A., DEVECI, H. y ALP, I. B. 2009. Utilization of industrial waste products as pozzolanic material in cemented paste backfill of high sulphide mill tailings. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 848–856.
- FERNÁNDEZ LINARES, L., ROJAS AVELIZARA, N., ROLDÁN, T. y RAMÍREZ, M. 2006. *Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación*, México.
- FLOR GRANDA, M. 2006. *Estudio experimental de las escorias de incineración de Residuos Sólidos Urbanos .Aplicación a capas ligadas de firmes tratadas con cemento*. Universidad de Barcelona.
- FLORES, E. G., CAMPANTE, M. A. T., CRUZ, Y. Á. y FERNÁNDEZ, N. B. Y. 2009. Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano. *Rev. Int. Contam. Ambient*, 25, 15-22.
- GALÁN HUERTOS, E. y ROMERO BAENA, A. 2008. Contaminación de Suelos por Metales Pesados. In: MINERALOGÍA, R. D. L. S. E. D. (ed.) *Contaminación de Suelos por Metales Pesados*. Universidad de Sevilla: Revista de la sociedad española de mineralogía.
- GALIANO, Y. L. 2013. *Estudio de la Estabilización/Solidificación se residuos industriales mediante tecnologías de geopolímeros basados en cenizas procedentes de centrales térmicas*. Universidad de Sevilla.
- GONZÁLES, D., ALMENDROS, P. y ÁLVAREZ, J. M. 2009. Métodos de análisis de elementos en suelos: disponibilidad y fraccionamiento. . *Química y Medio Ambiente*, 105, 205-212.
- KURDOWSKI, W. 2014. *Cement and Concrete Chemistry*, Poland, Springer Dordrecht Heidelberg New York London.

- LANGE, L. C., HILLS, C. D. y POOLE, A. B. 1996. Preliminary investigation into the effects of carbonation on cement-solidified hazardous wastes. *Environ. Sci. Technol*, 30, 25-30.
- LARA DÍAZ, R. y MELGOZA-ALEMÁN, R. M. 2009. Solidificación-Estabilización de Cromo, Níquel y Plomo en una Matriz Sólida de Hormigón Fabricada con Cemento Portland. *Información Tecnológica*, 20, 29_38.
- LEAL VIERA, A., MEDEIROS MACHADO, M., MEDEIROS MACHADO, M., GROSS, F., FAVERZANI MAGNAGO, R. y SIEGEL MOECKE, E. H. 2013. Inertization of Heavy Metals Present in Galvanic Sludge by thermal decomposition. . *Enviromental Science and Technology*, 2853_2851.
- LEIVA, J. 2003. *Propuestas de alternativas tecnológicas viables desde el punto de vista técnico, económico y ambiental que contribuyen a la gestión ambiental en el Municipio Caibarien.*, Universidad de Las Villas.
- LÓPEZ JULIÁN , P. y MANDADO COLLADO, J. 2002. Extracciones químicas *Revista de Geología de la Universidad de Zaragoza*, 58, 133-144.
- MACÍAS, A., GOÑI, S., GUERRERO, A. y FERNÁNDEZ, E. 1999. Immobilisation/solidification of hazardous toxic waste in cement matrices. *Materiales de Construcción*, 49, 5-16.
- MALVIYA, R. y CHAUDHARY, R. 2006. Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products. *Journal of Hazardous Materials*.
- MAO, L., WU, Y., ZHANGA, W. y HUANGB, Q. 2019. The reuse of waste glass for enhancement of heavy metals immobilization during the introduction of galvanized sludge in brick manufacturing. *Journal of Hazardous Materials*, 231, 780-787.
- MARGUÍ, E. 2006. *Analytical methodologies based on X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) and Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) for the assessment of metal dispersal around mining environments.* Universidad de Girona.
- MARTÍNEZ LÓPEZ , C., TORRES-AGREDO, J., MEJÍA-DE GUTIERREZ, R., MELLADO-ROMERO, A. M., PAYÁ-BERNABEU, J. y MONZÓ-BALBUENA, J. M. 2013. Uso de TEST de lixiviación para determinar la migración de contaminantes. . *Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal*, 80, 163-170.
- MINISTERIO DE CIENCIA, T. Y. M. A. 2009. *Resolución 136: "Reglamento para el manejo integral de desechos peligrosos"*.
- MURILLO BARRAZA, A. 2016. *Propuesta de Tratamiento para el agua residual industrial generada por procesos de cromado.*, Universidad de Bogotá.
- NÉEL, C., SOUBRAND-COLIN, M., PIQUET-PISSALOUX, A. y BRIL, H. 2007. Mobility and bioavailability of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a basaltic grassland: Comparison of selective extractions with quantitative approaches at different scales *Applied Geochemistry*, 22, 724–735.
- NIU, M., LI , G., WANG, Y., LI, Q., HAN, L. y SONG, Z. 2018. Comparative study of immobilization and mechanical properties of sulfoaluminate cement and ordinary Portland cement with different heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 332_343.
- ONUAGULUCHI, O. y EREN, Ö. 2012. Recycling of copper tailings as an additive in cement mortars. *Journal of Hazardous Materials*, 37, 723–727.
- PARIA, S. 2006. Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review. *Enviromental Revist*, 14.
- PÉREZ CLEMENTE, M. 2016. *Estabilización/Solidificación de metales peligrosos en matrices geopoliméricas que contienen zeolitas.*, Universidad de Sevilla.
- PORRAS, Á. C., MONTENEGRO, D. L. C. y GRANADOS, É. A. O. 2009. Una alternativa limpia para el tratamiento de las aguas residuales galvánicas: revisión bibliográfica. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 8, 39-50.
- PROGRAMA DE LAS NACIONES UNIDAS PARA EL MEDIO AMBIENTE 1992. Convenio de Basilea sobre el Control de los Movimientos Transfronterizos de los Desechos Peligrosos y su eliminación. In: CONVENIO DE BASILEA (ed.) *Protocolo sobre Responsabilidad e*

- Indemnización por Daños Resultantes de los Movimientos Transfronterizos de Desechos Peligrosos y su Eliminación*. Châtelaine.
- RODRÍGUEZ SOSA, E. 2016. *Caracterização e aproveitamento dos rejeitos oriundos de processos hidrometalúrgicos do níquel e cobalto com um enfoque geoambiental*. Universidad de Brasilia.
- ROSELL, S. Á. 2005. Manejo de desechos peligrosos en Cuba. Situación actual y perspectivas. *Revista electrónica de la Agencia de Medio Ambiente*, 9, 1-10.
- SEGOVIA CAQUEO, M. 2014. *Bioaccesibilidad y biodisponibilidad de elementos traza en suelos contaminados y plantas*. Máster, Universidad de Chile.
- SPENCER, R. y SHI, C. 2004. Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34, 391_417.
- TAYLOR, H. 1997. *Cement chemistry*, London, Thomas Telford Publishing.
- VALDÉS MARTÍNEZ, M., POTRILLÉ TITO, P., CHABALINA, L. y PALACIOS PÉREZ, F. M. 2002. Gestión de residuales galvánicos peligrosos. . In: AMBIENTAL., C. I. D. I. S. Y. (ed.). Cancún, México: XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental
- VICENTE MARTORELL, J. J. 2010. *Biodisponibilidad de metales pesados en dos ecosistemas acuáticos de la costa afectados por contaminación difusa*. Universidad de Cádiz.
- VITHA, M. F. 2017. *Chromatography. Principles and Instrumentation*, John Wiley & Sons, New Jersey.
- VOGLARA, G. y STAN, D. L. 2011. Efficiency modeling of solidification/stabilization of multi-metal contaminated industrial soil using cement and additives. . *Journal of Hazardous Materials*, 192, 753–762.
- YAGNENTKOVSKY, N. 2011. *Aplicación de técnicas de biorremediación para el tratamiento de residuos industriales con alto contenido de metales pesados*. UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA.
- YASEEN AL-KINDI, G. 2019. Evaluation the Solidification/Stabilization of Heavy Metals by Portland Cement. *Journal of Ecological Engineering*, 20, 91–100.
- YOUSUF, M., MOLLAH, A., VEMPATI, R. K., LIN, T.-C. y COCKET, D. L. 1995. The interfacial chemistry of Solidification/Stabilization of metals in cement and pozzolanic materials systems *Journal of Hazardous Materials*, 15, 137_148.
- ZHANG, T., YU, Q. y WEI, J. 2012. Efficient utilization of cementitious materials to produce sustainable blended cement. *Cement and concrete composites*, 34, 692-699.

Anexos

Anexo 1:



Figura 4.1: Equipo de Absorción Atómica

Anexo 2:

Ettringita: $[\text{Ca}_3(\text{Al, Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

C-S-H: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

AFm: $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Anexo 3: Toxicidad de los metales pesados determinados

Cobre: La exposición aguda por ingestión del sulfato de cobre puede producir necrosis hepática y muerte. La exposición crónica de alimentos conservados en recipientes de cobre genera lesión hepática en niños. Puede generar diversas alteraciones como: anemia hipocrómica, disminuye la tasa de crecimiento, diarreas, ataxia neonatal, alteración del crecimiento, infertilidad temporal e insuficiencia cardíaca.

Cromo: Es cancerígeno, irrita los ojos, la piel y las mucosas. La exposición crónica a compuestos de cromo (VI) puede provocar daños permanentes en los ojos, problemas en los riñones e hígado

Hierro: Puede provocar envenenamiento importante y cuando este se acumula produce daños en el hígado.

Zinc: No está considerado como tóxico, pero si alguno de sus compuestos como el sulfuro de zinc y el óxido de zinc

Níquel: Los vapores y el polvo de sulfuro de níquel se sospecha que sean cancerígenos. Las personas sensibilizadas pueden manifestar alergias al níquel. Riesgo de cáncer de pulmón y cáncer de mama, al igual que enfermedades del corazón y dificultades para el desarrollo de la infancia

Anexo 4: Peligrosidad de las sustancias utilizadas

HCl (ácido clorhídrico): El cloruro de hidrógeno es irritante y corrosivo para cualquier tejido con el que tenga contacto. La exposición breve a bajos niveles produce irritación de la garganta. La exposición a niveles más altos puede producir respiración jadeante, coloración azul de la piel, acumulación de líquido en los pulmones e incluso la muerte. La exposición a niveles aún más altos puede producir hinchazón y espasmos de la garganta y asfixia. Algunas personas pueden sufrir una reacción inflamatoria al cloruro de hidrógeno.

H₂SO₄ (ácido sulfúrico): La preparación de una disolución de ácido puede resultar peligrosa por el calor generado en el proceso. Es vital que el ácido concentrado sea añadido al agua (y no al revés) para aprovechar la alta capacidad calorífica del agua y la mayor temperatura de ebullición del ácido. El ácido se puede calentar a más de 100°C lo cual provocaría la rápida ebullición de la gota. En caso de añadir agua al ácido concentrado, pueden producirse salpicaduras de ácido.

HNO₃ (ácido nítrico): El ácido nítrico es un líquido corrosivo y tóxico que puede ocasionar graves quemaduras. Es un agente oxidante potente; sus reacciones con compuestos como los cianuros, carburos, y polvos metálicos pueden ser explosivas. Las reacciones del ácido nítrico con muchos compuestos orgánicos, como de la trementina, son violentas, la mezcla siendo hipergólica (es decir, autoinflamable). Es un oxácido fuerte: en solución acuosa se disocia completamente en un ion nitrato y un protón hídrico. Las sales del ácido nítrico (que contienen el ion nitrato) se llaman nitratos.

KCl (cloruro de potasio): Es un haluro metálico compuesto de potasio y cloro. En su estado puro es inodoro. Oralmente es tóxico en exceso; es decir que una persona con un peso de 70 kg tendría que consumir 175 g, la toxicidad de la sal de mesa es similar). Intravenosamente se reduce a solamente 100 mg/kg, pero de

mayor preocupación son sus efectos severos sobre el músculo cardíaco; altas dosis

Anexo 5: Ficha de costo

Determinación de Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Cr, Ni, Cd, Sn (Absorción Atómica). Una Muestra.				
Organismo: Ministerio de Educación Superior				
Entidad: Centro de Estudio de Química Aplicada, CEQA, UCLV				
Código: 223.0.6819				
Concepto de Gastos		CUP	CUC	SUMA
Filas	1	2	3	4
1	Materia Prima y Materiales	0,00	1,03	1,03
1,1	Reactivos		0,23	0,23
1,2	Energía Eléctrica	0,00		0,00
1,3	Agua destilada	0,00		0,00
1,4	Materiales de oficina, de referencia y cristalería.		0,80	0,80
2	Subtotal (Gastos de Elaboración)	0,00	6,06	6,06
3	Otros Gastos Directos	0,00	6,06	6,06
3,1	Depreciación	0,00		0,00
3,2	Arrendamiento de Equipos			
3,3	Subcontratación de servicios			
3,4	Mantenimiento del equipamiento		6,06	6,06
4	Gastos de Fuerza de Trabajo	0,00	0,00	0,00
4,1	Salarios	0,00		0,00
4,2	Vacaciones	0,00		0,00
4,3	Contribución a la Seguridad Social	0,00		0,00
4,4	Estimulación	0,00		
4,5	Subcontratación de fuerza trabajo			
5	Gastos Indirectos de Producción			
5,1	Depreciación			
5,2	Mantenimiento y Reparación			
6	Gastos de Administración	0,00	0,00	0,00

3,4	Mantenimiento del equipamiento		6,06	6,06
4	Gastos de Fuerza de Trabajo	0,00	0,00	0,00
4,1	Salarios	0,00		0,00
4,2	Vacaciones	0,00		0,00
4,3	Contribución a la Seguridad Social	0,00		0,00
4,4	Estimulación	0,00		
4,5	Subcontratación de fuerza trabajo			
5	Gastos Indirectos de Producción			
5,1	Depreciación			
5,2	Mantenimiento y Reparación			
6	Gastos de Administración	0,00	0,00	0,00
6,1	Combustibles y Lubricantes			
6,2	Energía Eléctrica			
6,3	Depreciación			
6,4	Ropa y Calzado			
6,5	Alimentos			
6,6	Otros	0,00		0,00
7	Gastos de Distribución y Ventas			
7,1	Combustibles y Lubricantes			
7,2	Energía Eléctrica			
7,3	Depreciación			
7,4	Ropa y Calzado			
7,5	Otros			
8	Gastos Bancarios			
9	Gastos Totales	0,00	7,08	7,08
10	Contravalor del CUC			
11	Margen de Utilidad (10 %)		0,71	
12	% sobre gastos en CUC (6%)			
13	Precio Final	0,00	7,79	7,79