



Desarrollo de la tecnología de inmovilización: estabilización/solidificación de desechos peligrosos en Costa Rica. Estudio de caso en lodo de electrodeposición.

Luis Guillermo Romero Esquivel*¹, Maricruz Vargas Camareno¹, Francisco Padilla Barrantes²

(1) Centro de Investigación en Protección Ambiental (CIPA) de la Escuela de Química del Instituto Tecnológico de Costa Rica (ITCR). (2) Escuela de Química de la Universidad Nacional (UNA).

(*) lromero@itcr.ac.cr

Recibido: 17/11/2007

Revisado: 20/12/2007

Aceptado: 21/12/2007

Resumen:

Como parte del desarrollo de la tecnología de inmovilización: estabilización/solidificación de desechos peligrosos se evaluó la efectividad de tres tipos de materiales cementantes: cemento Pórtland / carbonato de calcio (50/50 y 75/25); y cemento Pórtland/puzolana (80/20) para la inmovilización de un lodo proveniente del tratamiento del agua residual del proceso de electrodeposición de cromo y níquel sobre cobre. En el tratamiento del agua residual se genera principalmente un lodo compuesto por hidróxidos de los metales citados. Con el fin de determinar si el lodo se puede disponer en un relleno sanitario se determinó las Características Tóxicas de Lixiviación del lodo mediante el método *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP), determinándose que los niveles de lixiviación del níquel están por encima de la norma. Se encontró que todos los cementos logran la inmovilización satisfactoria del níquel, pero la mezcla cemento Pórtland/puzolana (80/20) presenta las mejores resistencias mecánicas para la disposición del material tratado en un relleno sanitario, por tanto es la más recomendable para el tratamiento. **Palabras clave:** desechos peligrosos; lodos de metalmeccánica; tratamiento de desechos; inmovilización; estabilización; solidificación; cemento.

Abstract

Three different types of cement mixtures: Portland cement/calcium carbonate (50/50 and 75/25) and Portland cement/pozolan (80/20); were used to immobilized an electroplating sludge. The Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) analysis of this sludge presented nickel contents above the requirements. It was found that, all the cements used successfully immobilized the metal. The Portland cement / pozolan mixture presented the best mechanical resistance accordingly with the specifications of final disposal in a sanitary landfill. **Keywords:** hazardous wastes; electroplating sludge; hazardous waste treatment; immobilization; solidification; stabilization; cement.

Introducción

En Costa Rica se estima en 40000 ton/año la cantidad de lodos industriales generados (la mayoría contienen sustancias químicas orgánicas y metales pesados peligrosos)¹. Para dar un tratamiento y disposición final a este tipo de residuos se debe optar por alguna de las tecnologías disponibles para el tratamiento de desechos peligrosos, entre las que destaca: descomposición térmica, fusión en plasma, inmovilización y relleno sanitario controlado.

Todos los métodos mencionados, excepto inmovilización, requieren de una gran inversión inicial en la construcción de la infraestructura requerida para llevar a cabo el tratamiento. Por su parte, la inmovilización con materiales cementantes requiere sólo de una mezcladora de cemento como infraestructura o equipo y se puede hacer el tratamiento in situ, ex situ, en planta e incluso en planta

móvil. Esta tecnología es aplicable al tratamiento de desechos tóxicos por sus niveles de metales pesados, otras especies inorgánicas y recientemente ha sido utilizado para el tratamiento de algunas sustancias orgánicas^{2,3}

El término general 'inmovilización' incluye métodos físicos y químicos tanto para solidificar como para estabilizar los residuos⁴.

La estabilización es un término general para describir técnicas o métodos mediante los cuales los residuos peligrosos son convertidos en una forma más estable⁴. Normalmente esto se logra mediante la adición de reactivos que mejoran el manejo y las características físicas del residuo, disminuyen la superficie a través de la cual se puede dar la liberación de los contaminantes, reduce o limita la solubilidad de cualquier contaminante presente en el residuo y finalmente reduce la toxicidad de los contaminantes⁵.

La solidificación se refiere a las técnicas que inmovilizan los residuos en una masa sólida. Esta masa puede ser el residuo original o el residuo previamente estabilizado⁴. La adición de reactivos facilita la solidificación de dicha masa con una mayor resistencia, menor compresibilidad y menor permeabilidad del residuo⁵.

Un proceso eficaz de inmovilización es aquél donde los potenciales agentes contaminantes son inmovilizados con éxito en una estructura de residuos estabilizados o solidificados y aislados del medio ambiente, haciéndolos inadecuados para la lixiviación⁴. Se debe entender por lixiviación como el proceso mediante el cual los contaminantes se transfieren de una matriz estabilizada a un medio líquido como el agua⁵.

El proceso de inmovilización es particularmente efectivo en el tratamiento de lodos residuales contaminados con metales pesados, provenientes de plantas de tratamiento de líquidos electrolíticos utilizados en la electrodeposición de metales. En este proceso se utiliza una corriente eléctrica para depositar una capa delgada de metal sobre la superficie de un material conductor⁶.

El objetivo de este estudio fue identificar materiales de origen local que se puedan utilizar en la inmovilización de residuos peligrosos y desarrollar la experiencia necesaria para utilizar la tecnología de inmovilización. Para lograr esto, se trabajó en la inmovilización de un lodo residual de la planta de tratamiento de líquidos electrolíticos de la empresa de electrodeposición, Prolex S. A. del Parque Industrial de Cartago, Costa Rica. Dicho lodo es potencialmente peligroso por su contenido de níquel, cromo y cobre. La tecnología de inmovilización se ensayó con el lodo de la empresa y diferentes tipos de materiales cementantes.

Materiales y Métodos

Con el fin de estimar si el lodo se puede disponer en un relleno sanitario se determinó las Características Tóxicas de Lixiviación del lodo mediante el método *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP) de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, EPA⁷. Este procedimiento consistió en poner el lodo en contacto con una disolución compuesta de 5,7 ml de ácido acético glacial por litro de agua destilada y 64,3 ml de hidróxido de sodio 1 mol L^{-1} . El pH de esta disolución fue de $4,93 \pm 0,05$. Las mezclas, muestras de lodo en contacto con esta disolución (en una relación sólido líquido de 20:1), fueron colocadas en un agitador rotatorio por 18 horas⁷. Al cabo de este periodo de tiempo se realizó la filtración de las mezclas y se analizó el contenido de cobre, cromo y níquel en el líquido obtenido (lixiviado). Los metales se analizaron de acuerdo con los métodos del Standard

Methods for the Examination of Water and Wastewater⁸ utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo Optima 3300 de llama con detector de rejilla de difracción marca y lámpara de cátodo hueco. Al aplicar el método de TCLP a cinco muestras de lodo se determinó un coeficiente de variación del 3% para el níquel, 4% para el cobre y del 7% para el cromo.

Posteriormente se realizaron mezclas del lodo con diferentes materiales cementantes: cemento Pórtland/carbonato de calcio (50/50 y 75/25); y cemento Pórtland/puzolana (80/20). Con estas mezclas se realizaron bloques que se dejaron fraguar por 28 días, al cabo de los cuales, se determinó su resistencia mecánica, todo lo anterior siguiendo las normas ASTM C-109, C-305 y C-230⁹.

El material ya fraguado (28 días), fue sometido nuevamente al ensayo TCLP descrito con anterioridad. En este caso se utilizó una disolución compuesta de 5,7 ml de ácido acético glacial por litro de agua destilada con un pH de $2,88 \pm 0,05$. Posteriormente, en el lixiviado fue analizado el contenido de níquel siguiendo el método del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater⁸ utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica con las características mencionadas arriba. En este caso se analizó solamente níquel porque es el único metal presente en el lodo que supera la norma para este tipo de ensayo.

Tanto en el lodo, como en las mezclas lodo/cemento fue necesario determinar el pH con el fin de determinar cual disolución extractiva utilizar al aplicar el método TCLP. El procedimiento⁷ consistió en pesar 5,00 g de material, y adicionarle 96,50 ml de agua destilada. Esto se agitó por 5 min, y se midió el pH. Si el valor de pH fue menor a 5, se utilizó la disolución número 1, que es la disolución de pH $4,93 \pm 0,05$ utilizada en el caso del lodo. Si el valor de pH fue mayor a 5, se agregó 3,50 ml de ácido clorhídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ y se agitó por 10 minutos a una temperatura de 50 °C. Se dejó enfriar y se midió nuevamente el pH. Si éste fue menor a 5 se utilizó la disolución número 1, pero si es mayor a 5 se empleó la disolución número 2, la cual es de pH $2,88 \pm 0,05$, utilizada en el caso de las mezclas cemento /lodo una vez fraguadas.

Finalmente, las muestras fraguadas también fueron sometidas a la determinación del pH del poro utilizando el método 9045D de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, EPA¹⁰. Este procedimiento consistió básicamente en pesar 10 g del desecho, y adicionar 20 mL de una disolución de cloruro de calcio $0,01 \text{ M}$. Se agitó eventualmente por 30 minutos y se filtró la muestra y determinó el pH. En todas las determinaciones de pH realizadas se utilizó un electrodo de vidrio.

Resultados y discusión

Al realizar el ensayo de TLCP en el lodo de la empresa Prolex S.A. se determinó que el mismo supera la norma nacional¹¹ en cuanto a la concentración de níquel, tal como se puede observar en el cuadro 1. Para el caso del cromo la concentración en el lixiviado está muy por debajo de la regulación nacional¹¹ y el cobre no está regulado. En vista de lo anterior al realizar el ensayo TLCP de los especímenes lodo/cemento una vez fraguados solamente se determinó la efectividad de la inmovilización mediante el análisis de níquel en el lixiviado.

En el cuadro 2 se observan los datos del metal de interés (níquel) en el lixiviado del lodo tratado con los diferentes tipos de cemento. Para todos los sistemas de cemento utilizado, se encontró una disminución en el contenido del metal en el lixiviado, incluso utilizando 6 partes de lodo por cada 4 partes de material cementante. Dicha disminución se puede deber a las siguientes tres razones:

I.- Como se observa en el cuadro 2 el pH en el poro de las mezclas ya solidificadas está alrededor de 11 y 12 unidades. En este intervalo de pH, según se puede observar en la figura 1, el níquel presenta una solubilidad en el rango de 10^{-8} a 10^{-7} mol por litro debido a la formación de hidróxidos metálicos¹². Conforme aumenta el pH la solubilidad de los hidróxidos de níquel aumenta hasta valores de pH en el poro de alrededor de 10^{-5} a 10^{-4} para pH de 12,5 a 13,5. Estos valores de pH tan elevados son los que presenta el cemento Pórtland endurecido. Por esta razón el objetivo al utilizar mezclas de cemento Pórtland-carbonato y cemento Pórtland-puzolana es obtener un pH de la solución en el poro inferiores a 12,5 y de esta forma alcanzar una disminución en la solubilidad¹². En este sentido los materiales puzolánicos son adecuados porque reaccionan con el hidróxido de calcio liberado durante el proceso de hidratación del cemento Pórtland, bajando el pH^{3,5}. Por su parte, el carbonato de calcio es apropiado porque disminuye el pH inicial del sistema y por tanto se da una disminución en la lixiviación de metales pesados¹³.

Cuadro 1: Constituyentes inorgánicos de interés presentes en el lixiviado del lodo sin tratar y los valores de la norma Nacional¹¹.

Metal	Concentración del metal (mg L ⁻¹)		
	Norma	Lodo	Desviación estándar ^(b)
Níquel	5,0	31	1
Cromo	5,0	0,15	0,01
Cobre	N.R. ^(a)	18,3	0,8

^(a)El cobre no se encuentra regulado; ^(b) Desviación estándar de cinco determinaciones.

Cuadro 2: Concentración de níquel en el lixiviado y pH en el poro de la muestra solidificada de lodo tratado con diferentes tipos de cemento.

Tipo de cemento		Pórtland/carbonato 50/50		Pórtland/carbonato 75/25		Pórtland/puzolana 80/20	
Proporciones		Concentración Ni (mg L ⁻¹)	pH ±0,01	Concentración Ni (mg L ⁻¹)	pH ±0,01	Concentración Ni (mg L ⁻¹)	pH ±0,01
10	0	<0,6	12,17	N.D.	12,04	<0,2	12,44
7	3	<0,6	11,87	N.D.	12,01	<0,6	12,20
6	4	<0,6	11,84	N.D.	11,71	<0,6	12,17
5	5	<0,6	11,33	N.D.	11,74	<0,6	11,92
4	6	<0,6	11,09	N.D.	11,27	<0,6	11,81

N.D. no detectable. Límite de cuantificación del níquel de 0,6 mg L⁻¹

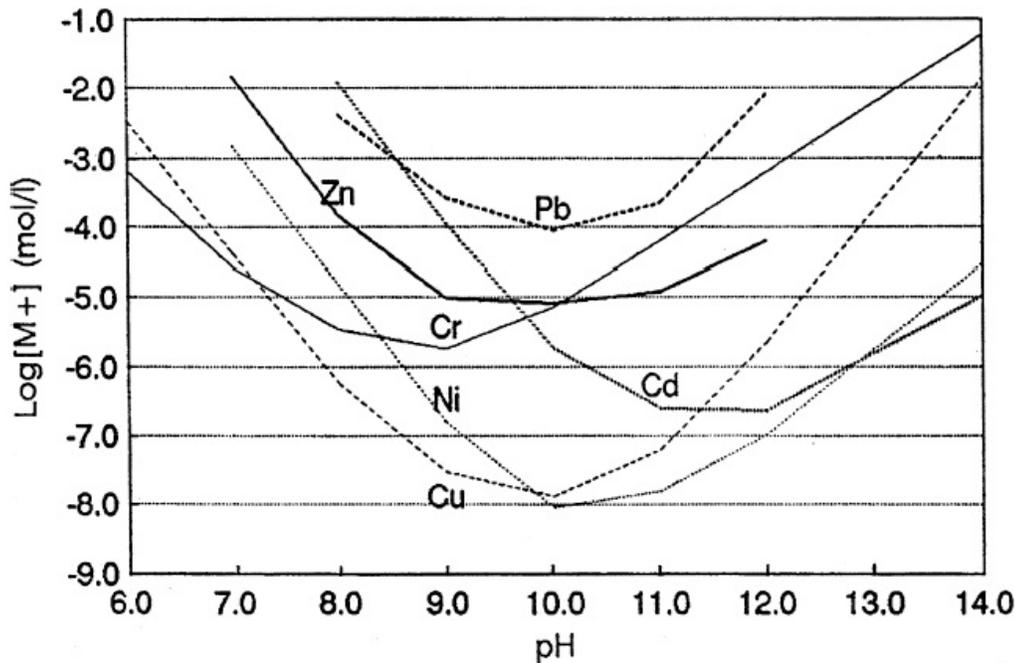
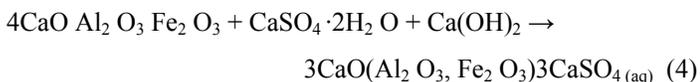
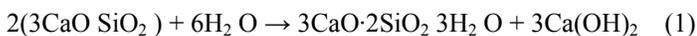


Figura 1: Solubilidad de algunos metales en función del pH¹².

II.- las interacciones químicas entre los silicatos cálcicos hidratados del cemento y los contaminantes¹³. El cemento Pórtland convencional consiste de cuatro fases: alita (Ca_3SiO_5 , 50-70% m/m), belita (Ca_2SiO_4 , 15-30% m/m), fase de aluminato ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, 5-10% m/m), y ferrita ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$, 5-15% m/m). Estas fases reaccionan con el agua, de acuerdo al mecanismo que se indica a continuación¹³:

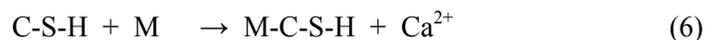


Los silicatos cálcicos hidratados $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (en adelante C-S-H), es el producto de las reacciones (1) y (2). Estos silicatos son las fases que contribuyen significativamente a la matriz cementosa y a la estabilización química. C-S-H es un material coloidal micro poroso con una alta área superficial de 100 a 700 m^2/g , dependiendo de la técnica de medición usada¹³. La estructura de C-S-H es regular, semejante a la estructura de la arcilla (ver figura 2); y se ha encontrado que presenta propiedades de intercambio de cationes y de adsorción de iones. Se ha propuesto¹³ que el mecanismo para la inmovilización de un ión metálico (M) por C-S-H puede ser a través de reacciones de adición o de sustitución:

(a) Inmovilización por reacciones de adición:



(b) Inmovilización por reacciones de sustitución:



(c) Evidencia proveniente de difracción de rayos x también indica la posible formación de nuevos compuestos, que podrían inmovilizar metales.

III.- La gran área superficial de C-S-H puede adsorber físicamente una gran cantidad de cationes, en algunos casos la adsorción física puede incluso ser mayor que el enlace químico¹².

Como se mencionó anteriormente el níquel fue efectivamente estabilizado o retenido. Un material inmovilizado, además de la capacidad de retener los contaminantes, debe cumplir con requisitos de resistencia mecánica a la compresión para disponerse adecuadamente en un relleno sanitario. La norma de la USEPA recomienda un valor de 0.35MPa (3.51kg cm^{-2})⁴. En el cuadro 3 se observa que ambos cementos con carbonato de calcio presentan una resistencia mecánica aceptable solamente en el caso de las mezclas 7/3 cemento/lodo. Para el caso del cemento con materiales puzolánicos todas las mezclas presentan valores de resistencia mecánica apropiadas a excepción de la mezcla 4/6 de cemento/lodo. Es de esperar valores de resistencia mayores al usar cemento con adiciones puzolánicas porque este tipo de

cemento presenta la formación de conglomerados con propiedades cementosas¹³.

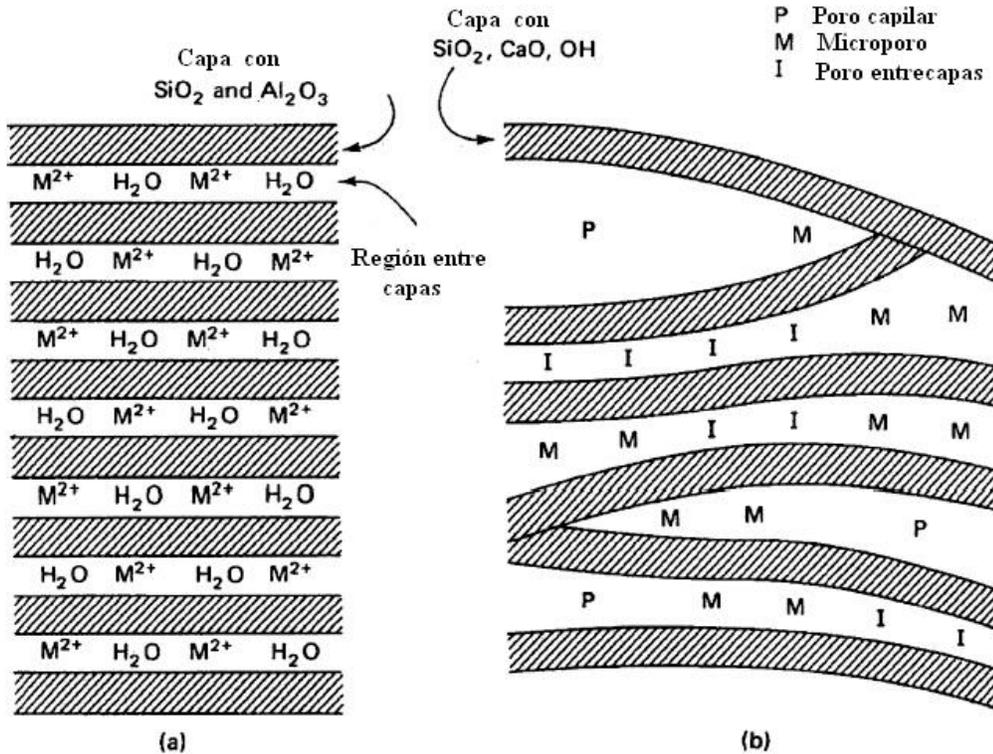


Figura 2: Modelo estructural de C-S-H¹⁴.

Cuadro 3: Resistencia mecánica para el lodo inmovilizado utilizando varios tipos de cemento.

Tipo de cemento		Resistencia mecánica ($\pm 0,04\text{MPa}$)		
Cemento	Proporción Lodo	Portland/carbonato 50/50	Portland/carbonato 75/25	Portland/puzolana 80/20
10	0	31,26	40,08	62,92
7	3	1,15	3,43	5,89
6	4	0,18	1,02	2,77
5	5	0,17	0,40	0,54
4	6	N.D.	0,13	0,07

N.D. no determinado. No hubo fragua.

Conclusiones

La tecnología de inmovilización fue aplicada efectivamente a un lodo de planta de tratamiento de líquidos electrolíticos utilizados en la electrodeposición de níquel y cromo sobre cobre. El lodo presentó concentraciones de cromo y cobre por debajo de la norma y concentración de níquel arriba de la norma al aplicarle el

análisis de lixiviación (TCLP). Para la inmovilización del níquel se utilizaron mezclas de cemento Portland y carbonato de calcio y cemento Portland y materiales puzolánicos. Ambas mezclas de materiales lograron reducir la lixiviación del níquel a valores por debajo de la norma nacional. Sin embargo, las mezclas con materiales puzolánicos presentaron una mayor resistencia mecánica. El níquel se logró inmovilizar satisfactoriamente a valores

por debajo de la norma nacional debido probablemente por: la formación de hidróxido insoluble al pH del poro entre 11 y 12; reacciones de adición y sustitución; posible formación de nuevos compuestos y la adsorción física en los silicatos cálcicos hidratados del cemento. En general al inmovilizar un material peligroso el material resultante debe cumplir con las normas en cuanto a lixiviación de los contaminantes y resistencia mecánica.

Agradecimiento

Un agradecimiento a la Agencia de Cooperación Japonesa (JICA), empresa de cemento Holcim (Costa Rica) S.A. y a la empresa de electrodeposición Prolex S.A. por su valiosa colaboración en la realización de esta investigación.

Referencias

1. Araya, W. "Reporte Nacional de Manejo de Materiales Costa Rica-2002", PROARCA, USAID, CNP+L; Costa Rica (2002).
2. Harada, K. "Waste Processing Technologies and Risk of Hazardous Wastes". Centro de Investigación en Protección Ambiental (CIPA)-Instituto Tecnológico de Costa Rica (ITCR). Costa Rica (2005).
3. Wiles, C. "Solidification and Stabilization Technology". En Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Freeman, H. (Editor): pp 7.31-7.46. McGraw-Hill, New York (1997).
4. Wilson, D., Balkau, F. y Thurgood, M. "Solidificación y Estabilización". Manual de Formación en gestión de residuos peligrosos para países en vías de desarrollo. Disponible: www.uneptie.org/pc/hazardouswaste/menu.htm (mayo, 2005).
5. LaGrega, M., Buckingham, P. y Evans, J. "Gestión de Residuos Tóxicos: Tratamiento, Eliminación y Recuperación de Suelos", Vol. II. McGraw Hill. España (1996).
6. Wikipedia The free encyclopedia. "Electroplating". Disponible: <http://en.wikipedia.org/wiki/Electroplating>. (diciembre 2007).
7. USEPA. Method 1311. Test Method for Evaluating Solid Waste (SW 846) (1990). Disponible: <http://www.epa.gov/sw-846/main.htm>.
8. Greeberg, A. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 21st Edition. American Water Works Association (2005).
9. ASTM C-109, C-305 y C-230. American Standard Test Methods. ASTM. USA.
10. USEPA Soil and waste pH. Test Method for Evaluating Solid Waste (SW 846) (1990). Disponible: <http://www.epa.gov/sw-846/main.htm>.
11. Gobierno de la República de Costa Rica. Reglamento de Desechos Peligrosos de Costa Rica. En: La Gaceta N° 124, pp2-9. Costa Rica (1998).
12. Shi, C., Spence, R. "Designing of Cement-Based Formula for Solidification/Stabilization of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes". **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, **34**, 391-417 (2004).
13. Shi, C. "Hydraulic Cement Systems for Stabilization/solidification". En: Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes. Editado por R.D. Spence y C. Shi, pp 49-77, CRC Press, Boca Raton, USA (2004).
14. Mindness, S., Young, J.F. "Concrete". Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. USA (1981).