

3261UY

Simulacro de la lixiviación que ocurre cuando un residuo sólido es dispuesto en un relleno sanitario, por medio de una extracción rápida y en condiciones de pH similares al agua de lluvia para la determinación de constituyentes no volátiles (metales). Lixiviación en medio ácido acético a pH 5, durante 18 horas.

Elaborado - A. Mangarelli

Modificado - A. Mangarelli

Revisado - A. Mangarelli, Jefe Sección Instrumental

Aprobado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental





1. APLICACIÓN

1.1. Para establecer si un residuo sólido es peligroso por su toxicidad al ambiente, se debe conocer los constituyentes que lixivian naturalmente del sólido al medio líquido.

Esta normativa técnica está diseñada para simular la lixiviación que ocurre cuando un residuo sólido es dispuesto en un relleno sanitario, por medio de una extracción rápida y en condiciones de pH similares al agua de lluvia.

Sometiendo el residuo sólido a este procedimiento, se obtiene un lixiviado para la determinación de constituyentes no volátiles (metales).

2. REFERENCIAS

- 2.1. Manual de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.2. Manual de Gestión de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.3. Manual de Control de Calidad Analítico – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.4. Carpeta de mantenimiento y control de equipos – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.5. Rutas de análisis códigos (RIN 17)
- 2.6. Instructivo de uso de balanza (INE 06)
- 2.7. Instructivo de uso medidor de pH (INE 25)
- 2.8. Instructivo de uso estufas (INE 64 o INE 42)
- 2.9. Instructivo de uso mortero (INE 65)
- 2.10. Instructivo de uso baño de agua (INE 68)

3. RESUMEN DE MÉTODO

Para residuos que contienen menos de 0,5 % de sólidos, después de ser filtrado a través de un filtro de fibra de vidrio de 0,6 - 0,8 μm de tamaño de poro, se le define como extracto TCLP (Procedimiento de Caracterización de Toxicidad de Lixiviado por sus siglas en inglés).

Para residuos que contienen más de un 0,5 % de sólidos, la fase líquida, se separa de la fase sólida y se almacena para posteriores análisis.

El tamaño de partícula de la fase sólida (tanto si proviene de las muestras líquidas con contenido de sólido > 0,5 % o muestras 100 % sólido) se reduce (si es necesario), se pesa y se mezcla con una cantidad de fluido extractante igual a 20 veces el peso de la fase sólida.

Se coloca en un sistema rotatorio y se hace girar a 30 r/min \pm 2 r/min durante 18 h \pm 2 h. La temperatura se debe mantener en 22 $^{\circ}\text{C}$ \pm 3 $^{\circ}\text{C}$. El fluido extractante es seleccionado en función de la alcalinidad de la fase sólida del residuo.

La determinación de los análisis se realiza de acuerdo a los procedimientos correspondientes (EAA para metales) En el anexo 1, están esquematizadas las distintas etapas a seguir según el tipo de residuo.

3.1. Clasificación según tipo de muestra a ser analizada.

Las etapas previas al test de lixiviación dependen de la cantidad de sólidos que tiene la muestra. Según esta característica, se pueden diferenciar tres situaciones:

- 3.1.1. **Para residuos líquidos:** < 0,5 % de material sólido seco, el filtrado resultante de la filtración por filtro de fibra de vidrio de 0,6 – 0,8 μm es el lixiviado (LIXIV A).
- 3.1.2. **> 0,5 % sólidos**, donde se determina la concentración de contaminante en la fase sólida, y la fase líquida, y se suman los aportes.
- 3.1.3. **100 % sólido**, donde se ensaya el test de lixiviación a una porción de la muestra, con el reactivo lixivante.

3.2. Reducción de tamaño de partícula.

Previo a la extracción, si el material sólido tiene un área menor de 3,1 cm^2/g o tamaño mayor a 1 cm^2 se debe proceder a triturar o moler el sólido (es decir, cuando no pasan un tamiz estándar de 9,5 mm).

3.3. Extracción del material sólido.

La fase sólida se extrae con el reactivo lixivante adecuado en una relación igual a 20 veces el peso del sólido, con agitación permanente durante 18 h \pm 2 h. El reactivo de extracción empleado estará en función de la alcalinidad de la fase sólida. Ver anexo 2.

3.4. Separación final del extracto del sólido remanente:

Luego de la extracción, el líquido se separa de la fase sólida usando un filtro de fibra de vidrio de 0,6 a 0,8 µm. Si el líquido es coloreado o tiene una turbidez mayor a 1 NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez) se debe realizar, previo a la determinación de los metales por espectroscopia de absorción atómica, una digestión con ácido nítrico.

3.5. Análisis del extracto del TCLP o lixiviado:

Las especies inorgánicas (metales) son determinados por los métodos de espectrofotometría de absorción atómica.

Si la fase líquida inicial del residuo (en aquellas muestras donde el contenido de sólidos era > 0,5 %) y el extracto de lixiviación son miscibles se pueden mezclar y analizar juntos. Si son inmiscibles, se analizan separadamente y los resultados se combinan matemáticamente para obtener una concentración promedio en volumen.

4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Usar lentes de seguridad.
- 4.2. El agregado de ácidos realizarlo bajo campana de extracción de gases.
- 4.3. El lavado de material con ácido realizarlo con guantes de plástico resistente a ácidos.
- 4.4. Tener la precaución de que en la mayoría de los casos se va a estar trabajando con material peligroso, por su potencial alta carga de contaminantes tóxicos.

5. INTERFERENCIAS

- 5.1. No aplica.

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. Se deben recolectar un mínimo de 500 g de muestra. Debido a la alta toxicidad potencial de estas muestras tomar especiales medidas de seguridad en su manejo.

Las muestras y los extractos obtenidos deben ser preparados para el análisis tan pronto como sea posible. Si se requiere preservación de los residuos, esta debe ser mediante refrigeración a $\leq 6^{\circ}\text{C}$ ($> 0^{\circ}\text{C}$) y los tiempos de preservación se encuentran en la siguiente tabla:

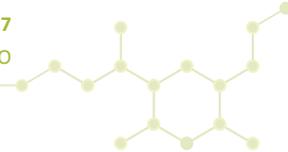
Contaminante	Desde recolección hasta extracción TCLP (días)	Desde extracción TCLP hasta determinación (días)	Tiempo total transcurrido (días)
Metales excepto mercurio	180	180	360
Mercurio	28	28	56

En ningún caso se le deben agregar sustancias para preservar la muestra antes de la extracción.

7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

- 7.1. Equipo de agitación: debe ser capaz de mantener una agitación permanente durante el periodo de lixiviación ($18\text{ h} \pm 2\text{ h}$), tal que el sólido no se estratifique. Se recomienda un equipo que pueda agitar los recipientes de extracción por inversión a $30\text{ r/min} \pm 2\text{ r/min}$ (véase anexo 3).
- 7.2. Recipientes de extracción: se necesitan recipientes con suficiente capacidad para contener la muestra y el reactivo de extracción, un mínimo de 2,1 litros. Pueden ser de vidrio borosilicato o plástico (no para el caso de lixivios a los cuales se analizará mercurio). Dependiendo del equipo de agitación, si es por inversión se necesitarán frascos herméticos, en caso contrario se pueden utilizar Erlenmeyer de vidrio borosilicato o plástico.
- 7.3. Sistema de filtración:

Es recomendable que todas las filtraciones se lleven a cabo en una campana de extracción. La filtración al vacío solo es aplicable para residuos con bajo contenido de sólidos ($< 10\%$) y para residuos altamente granulados que contienen líquidos. La filtración de otros tipos de residuos se debe realizar con presión positiva.



- Se puede utilizar cualquier equipo de filtración capaz de soportar un filtro de fibra de vidrio de 47 mm y la presión requerida para lograr la separación.
 - Filtros de fibra de vidrio libre de cenizas, sin aglutinantes y tener un tamaño efectivo de poro de 0,6 a 0,8 μm o equivalente.
 - Bomba de vacío de presión regulable entre 0,07 y 3,5 Kg/cm^2 . Cuando se determinan metales, los filtros deberán ser enjuagados con ácido nítrico 1 N antes de pasar la muestra, y posteriormente enjuagados con agua desionizada (como mínimo 1 L de agua para el enjuague)
- 7.4. Medidor de pH con una exactitud de $\pm 0,05$ unidades a 25 °C y electrodo de pH.
 - 7.5. Balanza de resolución 0,01 gramos.
 - 7.6. Erlenmeyer de vidrio de 250 a 500 mL y vidrio de reloj para cubrirlos.
 - 7.7. Baño de agua a 50 °C ± 2 °C.
 - 7.8. Agitador magnético.
 - 7.9. Tiras de pH (0-14)
 - 7.10. Estufa con control de temperatura para trabajar a 100 °C ± 5 °C

Nota 1: todo el material utilizado que tenga contacto con la muestra y el extracto, luego de lavado deberá enjuagarse por inmersión en una solución de HNO_3 al 50 % v/v durante toda la noche. Luego se enjuagan tres veces con agua desionizada.

8. REACTIVOS

- 8.1. Agua desionizada (grado 2, según ISO 3696 en su versión vigente)
- 8.2. Ácido clorhídrico (HCl Nro. CAS 7647-01-0) 1 N: preparar a partir del HCl cc (37 %) PA, por dilución por un factor de 12.
- 8.3. Ácido nítrico (HNO_3 Nro. CAS 7697-37-2) 50 % v/v: preparar a partir del HNO_3 cc (65 %) PA, por dilución por un factor de 2.
- 8.4. Hidróxido de sodio (NaOH Nro. CAS 1310-73-2) 1 N: tomar 40 g de NaOH PA y diluir a 1 L.
- 8.5. Ácido acético glacial ($\text{CH}_3\text{-COOH}$ Nro. CAS 64-19-7) grado reactivo analítico.
- 8.6. Reactivos de extracción.
 - 8.6.1. Reactivo de extracción 1: añadir 5,7 mL de ácido acético glacial a 500 mL de agua desionizada, añadir 64,3 mL de NaOH 1 N y llevar a un litro. Verificar que el pH de este reactivo se encuentre entre 4,88 y 4,98 unidades de pH.
 - 8.6.2. Reactivo de extracción 2: diluir 5,7 mL de ácido acético glacial con agua desionizada a un volumen de 1 litro. Verificar que el pH de este reactivo se encuentre entre 2,83 y 2,93 unidades de pH.
El pH debe verificarse antes de usar el reactivo para asegurar que sea el correcto. Si se encuentran impurezas o soluciones coloreadas, se debe desechar el reactivo y preparar uno nuevo.

Nota 2: Salvo que se especifique, se debe emplear reactivos para análisis (PA), que son aquellos cuyo contenido en impurezas no rebasa el número mínimo de sustancias determinables por el método que se utilice.

9. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

- 9.1. No aplica.

10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

- 10.1. No aplica.

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA (Ver anexo 1)

11.1. Selección del reactivo de extracción apropiado (véase anexo 2)

Pesar una fracción de la fase sólida, reducir (si es necesario) a un tamaño de partícula de aproximadamente 1 mm de diámetro o menor y transferir 5,0 g a un matraz Erlenmeyer de 250 mL.

Añadir 96,5 mL de agua desionizada al matraz, cubrir con un vidrio de reloj y agitar vigorosamente por 5

minutos, usando un agitador magnético. Medir el pH. Si el pH es menor de 5,0 usar el reactivo de extracción 1. Puede utilizarse tiras de pH, a excepción de aquellas muestras que indiquen pH en la zona de definición.

Si el pH es mayor a 5,0 añada 3,5 mL de HCl 1 N, mezcle y cubra con un vidrio de reloj, caliente a 50 °C en baño de agua y mantenga esta temperatura por 10 minutos.

Enfriar a temperatura ambiente y medir el pH. Si éste es menor de 5,0 usar el reactivo de extracción 1. Si es mayor de 5,0 usar el reactivo de extracción 2. Puede utilizarse tiras de pH, a excepción de aquellas muestras que indiquen pH en la zona de definición.

11.2. Procedimiento de extracción.

- 11.2.1. Si el residuo es 100 % sólido, tomar una muestra de 100 g. Proseguir según punto 11.2.12. Solo se usará una toma menor en caso que el residuo sea de baja densidad y el volumen total de la solución de extracción supere el del recipiente de extracción.
- 11.2.2. Si el residuo contiene menos de 0,5 % de sólidos, la porción líquida del residuo, después de la filtración por 0,6 – 0,8 μm , se define como el extracto de lixiviación LIXIV A. Por lo tanto, se debe filtrar suficiente muestra para que la cantidad de líquido filtrado alcance para realizar todos los análisis requeridos. Proseguir a partir del punto 11.2.9.
- 11.2.3. Si el residuo contiene más del 0,5 % de sólidos y contiene líquidos libres se requiere una separación sólido-líquido. Determinar el tamaño óptimo de la muestra que se llevará a filtración para obtener 100 g de sólido.
- 11.2.4. Pese el filtro y el recipiente que recibirá el filtrado.
- 11.2.5. Ensamble al equipo de filtración y coloque el filtro en el soporte y asegúrelo.
- 11.2.6. La centrifugación se usará solamente como una ayuda de la filtración.
- 11.2.7. Transfiera cuantitativamente la muestra del residuo (fase líquida y sólida) al equipo de filtración. Vierta la muestra en forma uniforme sobre la superficie del filtro.
- 11.2.8. Aplique gradualmente vacío o presión de 0,07 – 0,70 kg/cm^2 , hasta que el aire o el gas de presurización pase a través del filtro. Si este punto no se alcanza a 0,70 kg/cm^2 ; y si no pasa líquido adicional por el filtro, en un intervalo de 2 minutos, lentamente incremente la presión en intervalos de 0,7 kg/cm^2 hasta un máximo de 3,5 kg/cm^2 . Cuando el gas de presurización comienza a pasar por el filtro, o cuando cesa el flujo de líquido a 3,5 kg/cm^2 y en un período de 2 minutos no hay un filtrado adicional, se detiene la filtración. Algunos residuos, como los aceitosos y de pintura, contienen material que tiene la apariencia de líquido. Pero si después de aplicar el vacío o presión en el punto 8.9, este residuo no pasa a través del filtro, se clasifica como 100 % sólido. No olvidar que no se debe reemplazar el filtro original con uno nuevo.
- 11.2.9. El material retenido en el filtro se define como la fase sólida del residuo, el filtrado como la fase líquida. Pese el filtrado (fase líquida). La fase líquida puede ser analizada o preservada a $\leq 6\text{ }^\circ\text{C}$ ($> 0\text{ }^\circ\text{C}$) y un tiempo máximo de 14 días.
- 11.2.10. Determine el peso de la fase líquida, restando el peso del recipiente vacío, del peso total del recipiente con el filtrado. Determine el peso de la porción sólida de la muestra restando el peso de la fase líquida del peso total de la muestra.
- 11.2.11. Prepare la porción sólida del residuo para extracción (punto 11.2.1). Cuando el tamaño de la partícula esté preparado adecuadamente, transfiera cuantitativamente 100 g del sólido a un recipiente de extracción. En el caso de haber realizado separación sólido-líquido incluya en el recipiente de extracción el filtro usado.
- 11.2.12. Determine la cantidad del reactivo de extracción necesario como sigue:

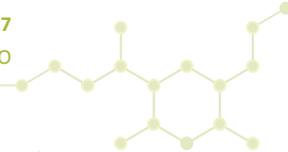
Para residuos 100 % sólido:

Peso del reactivo de extracción = 20 x peso de la toma de muestra

Para residuos con un contenido de sólido $> 0,5\%$:

Peso del reactivo de extracción = $\frac{20 \times \% \text{ de sólido seco} \times \text{peso de la toma de muestra}}{100}$

100



Lentamente añada la cantidad del reactivo de extracción al recipiente de extracción. Cierre el frasco herméticamente (es recomendable que se use cinta de teflón para asegurar un buen sello). Coloque el recipiente en el equipo de agitación rotatorio y haga girar a 30 r/min \pm 2 r/min durante 18 h \pm 2 h. Si el equipo de agitación no es el recomendado, se debe verificar periódicamente una agitación constante durante las 18 h \pm 2 h del proceso de extracción.

La temperatura deberá mantenerse 23 °C \pm 2 °C durante el periodo de extracción.

Conforme la agitación continúa se pueden generar gases que ejercen presión dentro del frasco extractor.

Para aliviar el exceso de presión, el frasco puede abrirse en una campana de extracción periódicamente.

11.2.13. Después de las 18 h \pm 2 h de extracción separe el lixiviado del sólido por medio de filtración a vacío o presión, a través de un filtro de fibra de vidrio de 0,6 a 0,8 μ m.

11.3. Preparación del extracto obtenido.

11.3.1. Si el líquido filtrado resultante en el punto 11.2.3 es miscible con el lixiviado que se generó a partir de la porción sólida del residuo, los mismos se deben mezclar en una proporción líquido-sólido igual a la de la muestra. Este líquido combinado se define como el extracto de lixiviación LIXIV B. Prosiga según el procedimiento correspondiente.

11.3.2. Si la fase líquida inicial del residuo, no es miscible con el líquido filtrado resultante del punto no combine los líquidos. Analice por separado cada uno y combine los resultados matemáticamente, como se describe en el punto 12.1

11.3.3. Después de colectar el extracto de lixiviación LIXIV A se deberá medir el pH. Preserve el extracto LIXIV A para el análisis. Las alícuotas para determinar Hg deben conservarse con HCl cc 1mL cada 100 mL de muestra, aquellas para determinar CrVI con 600 μ L NaOH 5 N y 1 mL de buffer amonio cada 100 mL de muestra y las destinadas a la determinación de los demás metales deben acidificarse con ácido nítrico hasta un pH menor a 2.

11.3.4. Para el caso en que el extracto LIXIV A sea coloreado o la turbidez sea mayor a 1 NTU se debe proseguir con la digestión en ácido nítrico antes del análisis de metales, según procedimiento correspondiente.

Nota 3: Realizar por lo menos un ensayo en blanco de reactivos de extracción por cada batch.

12. ANÁLISIS DE DATOS

12.1. Si las fases individuales van a ser analizadas separadamente, determine el volumen de la fase individual, realice los análisis requeridos y combine los resultados matemáticamente, usando un promedio volumen-peso, como se indica:

$$\text{Concentración final del constituyente} = \frac{(V1)(C1) + (V2)(C2)}{V1 + V2}$$

donde:

V1: corresponde al volumen del primer extracto (L)

C1: corresponde a la concentración del constituyente de interés en el primer extracto (mg/L)

V2: corresponde al volumen del segundo extracto (L)

C2: corresponde a la concentración del constituyente de interés en el segundo extracto (mg/L)

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

13.1. **Exactitud:** En caso de contar con matrices testigo, (es decir una muestra con una composición equivalente a la que se va a analizar, a la que se ha agregado una cantidad conocida de (o los) constituyente(s) tóxico(s) que está(n) en estudio) para cada tipo de residuo (por ejemplo: lodos del tratamiento de aguas residuales, suelos contaminados, etc.) proceder al análisis de la mis-ma, incluyendo al menos 1 cada 5 muestras. El propósito de la matriz con testigo es dar seguimiento a la aplicación de los métodos usados y determinar cuando existe una interferencia debida a la matriz.

Si esto no es posible, como mínimo se deberán fortificar las muestras, previo a la determinación.

Seguir los controles de calidad de la metodología de determinación.

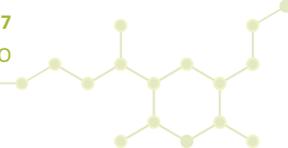
13.2. **Precisión:** Se realizarán todas las muestras por duplicado, con el objetivo de evaluar la dispersión de los datos. Se aceptará como máximo un 20 % como rango normalizado.

13.3. **Blanco:** Se debe realizar al menos un blanco de reactivos por batch.

14. BIBLIOGRAFÍA

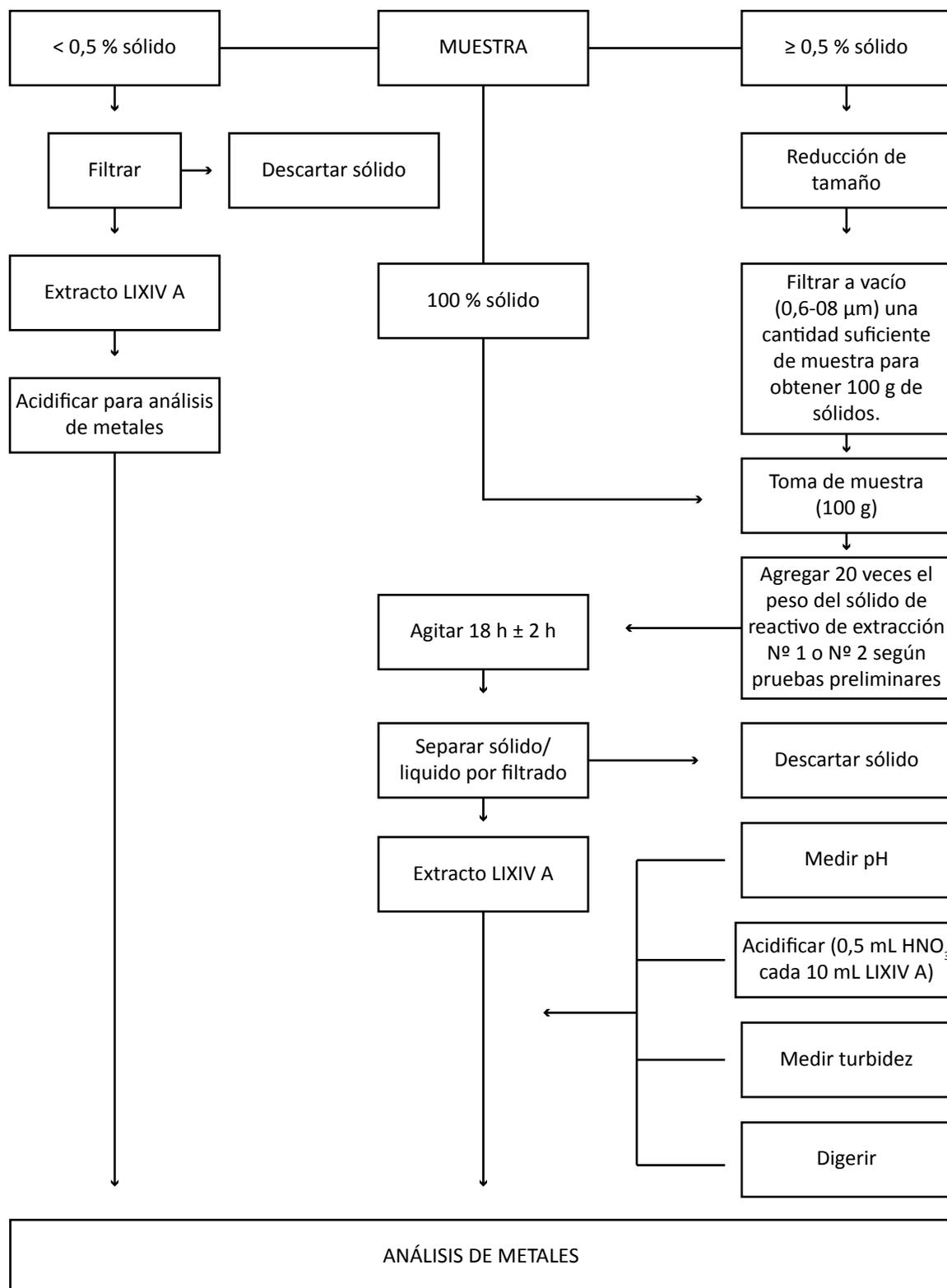
14.1. USEPA Method 1311. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP). Code of Federal Regulations, Vol. 40, CFR Part 261 appendix II, 1991, U.S.A.

14.2. Norma Oficial Mexicana NOM-053-ECOL-1993 Para Control de Residuos Peligrosos que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. (Publicada en el D.O.F. de fecha 22 de octubre de 1993).



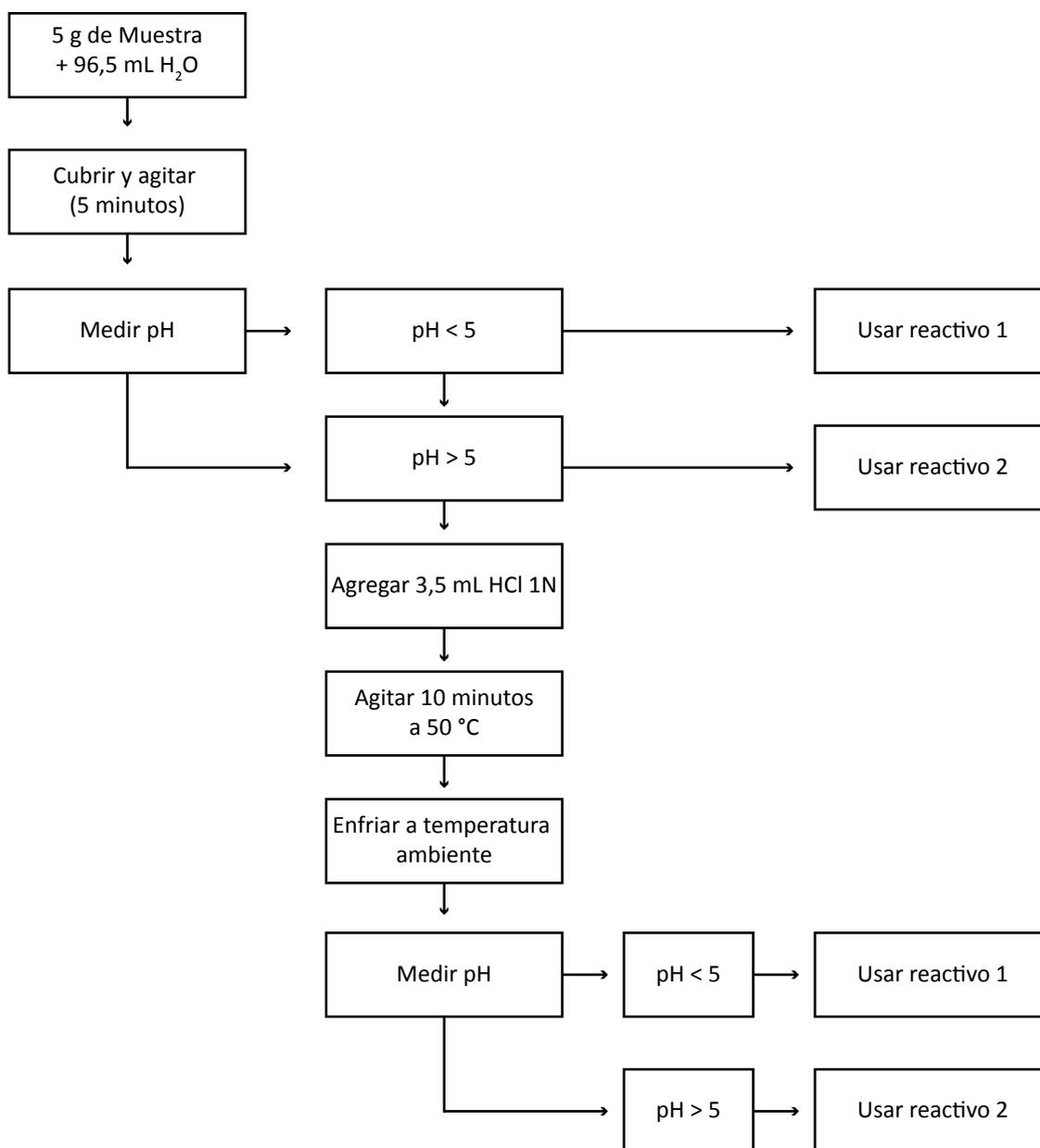
Anexo 1

Esquema del método de análisis



Anexo 2

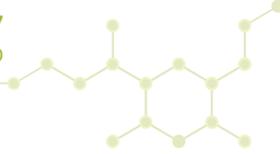
Selección del reactivo apropiado



Solución al doble de Ácido acético (CH_3COOH): 11,4 mL CH_3COOH en 1 L de H_2O

Reactivo 1: 1 L de solución al doble de Ácido acético
128,6 mL NaOH, 1N
Llevar a 2 L con H_2O
pH = $4,93 \pm 0,05$

Reactivo 2: 1 L de solución al doble de Ácido acético
Llevar a 2 L con H_2O
pH = $2,88 \pm 0,05$



Anexo 3

Equipo de agitación

