

EVALUACIÓN POR PIXE (HAZ EXTERNO) DE LA EFICIENCIA DE LIXIVIACIÓN DE UNA COLUMNA TERMOSTATIZADA PARA EL TRATAMIENTO DE ARENAS

Juan ASPIAZU,¹ Jaime VITE,² Ricardo VIVERO¹ y Belem MÉNDEZ¹

¹ Departamento del Acelerador, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Apdo. Postal 18-1027, México 11801, D.F., México

² Departamento de Ciencias de Materiales, ININ, Apdo. Postal 18-1027 México, 11801 D.F., México

(Recibido noviembre 1994, aceptado abril 1995)

Palabras clave: pixe, arena para fundición, columna termostatizada, lixiviación

RESUMEN

El propósito de este trabajo fue valorar la eficiencia de una columna termostatizada experimental, la cual fue diseñada para recuperar por lixiviación los metales contenidos en arenas utilizadas para la fundición de automotores. Los resultados obtenidos de esta evaluación permiten plantear soluciones alternativas al problema de almacenar las enormes cantidades de arena residual contaminada con metales que la industria metalúrgica produce, ya que dicha arena después del tratamiento que aquí se considera, podría ser reutilizada con otros fines industriales. El trabajo consistió en usar un haz de protones de 3.55 MeV para irradiar "al aire" muestras de arenas provenientes de los principales procesos de fundición de una planta automotriz, así como también para irradiar muestras de la fase sólida (lodos) obtenidas del tratamiento de la arena contaminada en la columna termostatizada. El análisis cuantitativo elemental de las muestras por la técnica PIXE (fluorescencia atómica inducida con iones), permitió determinar el grado en que cada proceso de fundición contamina a la arena, así como la eficiencia de recuperación para cada elemento analizado asociada a la fase líquida (licor) que resulta del proceso de lixiviación en la columna. Se observaron ciertos casos para los cuales la lixiviación de la arena no fue lo eficiente que se requiere para lograr la descontaminación para Cu, Zn, Br y Pb.

ABSTRACT

The purpose of this paper was to measure the leaching efficiency for a thermostated column designed to extract metals in muds originated by foundry processes. The results obtained were useful to contemplate different alternatives helping to solve the problem of stocking enormous volumes of polluted sand produced by industries. Samples of residual sands and muds (treated sands) coming from an engine factory and from a thermostated column respectively, were irradiated using an external beam of 3.55 MeV energy protons. From the quantitative analysis PIXE (Proton Induced X-ray Emission), it was possible to establish the level of pollution in sands due to the foundry processes and to evaluate the leaching efficiency of the output liquid phase from the thermostated column. For polluted sands, certain cases were observed for which the efficiency was not enough to decrease the level of pollution in, e.g., Cu, Zn, Br y Pb.

INTRODUCCIÓN

Las arenas de fundición son materiales de desecho que se utilizan extensamente para el moldeo de metales en procesos de fundición de la industria metalúrgica y en particular de la automotriz, que periódicamente desecha decenas de toneladas de arena residual.

Durante tales procesos, las arenas son contaminadas con metales o aleaciones metálicas y, por tanto, un inadecuado almacenamiento o reutilización de ellas puede originar riesgos para la salud o el medio. Para determinar los problemas de contaminación que puedan originar tales arenas, es necesaria en primera instancia la caracterización elemental de las mismas, lo cual en general se lleva a cabo mediante el empleo de técnicas de análisis químico; sin embargo, dado que la evaluación de la eficiencia de lixiviación de un prototipo de columna para el tratamiento de las arenas, requiere de la determinación

confiable de las concentraciones elementales hasta partes por millón (ppm), se empleó la técnica nuclear PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) para la cual el intervalo de análisis elemental simultáneo con respecto al número atómico Z , es $13 \leq Z \leq 92$ y cuya precisión y reproducibilidad son en promedio de 5% y 10% respectivamente (Johansson y Campbell 1988). Dicho grado de confiabilidad permite entonces que la caracterización elemental sea tomada como base para el establecimiento de criterios sobre la gestión o la posible reutilización de la arena tratada. La técnica PIXE se basa en la espectrometría de rayos X inducidos por la ionización atómica con partícula cargada.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Dentro de una planta dedicada a la fabricación de automotores, se colectaron diversas muestras de la arena utilizada en la fundición de hierro y aluminio. Las muestras obtenidas correspondieron a las siguientes descripciones¹:

Muestra 1 (M_1):

Polvo producto de la extracción de hornos de fundición de hierro gris, por medio de casa de bolsas.

Muestra 2 (M_2):

Lodos provenientes de extracción de aire del área de desmoldeo.

Muestra 3 (M_3):

Polvo y arena proveniente del sistema de reciclamiento de arena verde.

Muestra 4 (M_4):

Lodo proveniente de la zona de desmoldeo.

Muestra 5 (M_5) y Muestra 6 (M_6):

Lodo de material metálico proveniente de las máquinas Vogel de cabeza de cilindro.

Muestra 7 (M_7):

Arena de los corazones de desecho de vaciado de piezas de hierro y aluminio.

Pretratamiento de Arenas Residuales y Muestras de Lodos

Según lo establecido oficialmente, en primera instancia las arenas residuales fueron sometidas al tratamiento indicado en la norma ecológica NTE-CRP-002/88,² lo que permite la clasificación de las mismas según su estado físico. Esta norma se utilizó solamente para la evaluación del porcentaje de sólidos presentes en el residuo. Posteriormente, para llevar a cabo la siguiente etapa descontami-

nante de las arenas, en el Departamento de Ciencias de Materiales del ININ, se diseñó una columna termostatazada que permite, mediante lixiviación, recuperar los metales de las arenas en la fase líquida resultante de tal proceso. La descripción detallada del diseño y del funcionamiento de la columna, se proporciona en las patentes con registros 07/888,970 05/26/92 y 08/161,759 05/26/92 de la oficina de patentes y marcas registradas del Departamento de Comercio de EUA.³ La toxicidad, de las arenas residuales se fijó según la norma NOM-CRP-001/93, la cual se refiere a los procedimientos para llevar a cabo las pruebas de extracción que determinan si los constituyentes de cierto residuo sólido se encuentran en un nivel tóxico al ambiente. El lixiviado fue obtenido en condiciones diferentes a lo señalado por la norma NTE-CRP-002/93, la **figura 1** esquematiza el procedimiento que fue empleado.

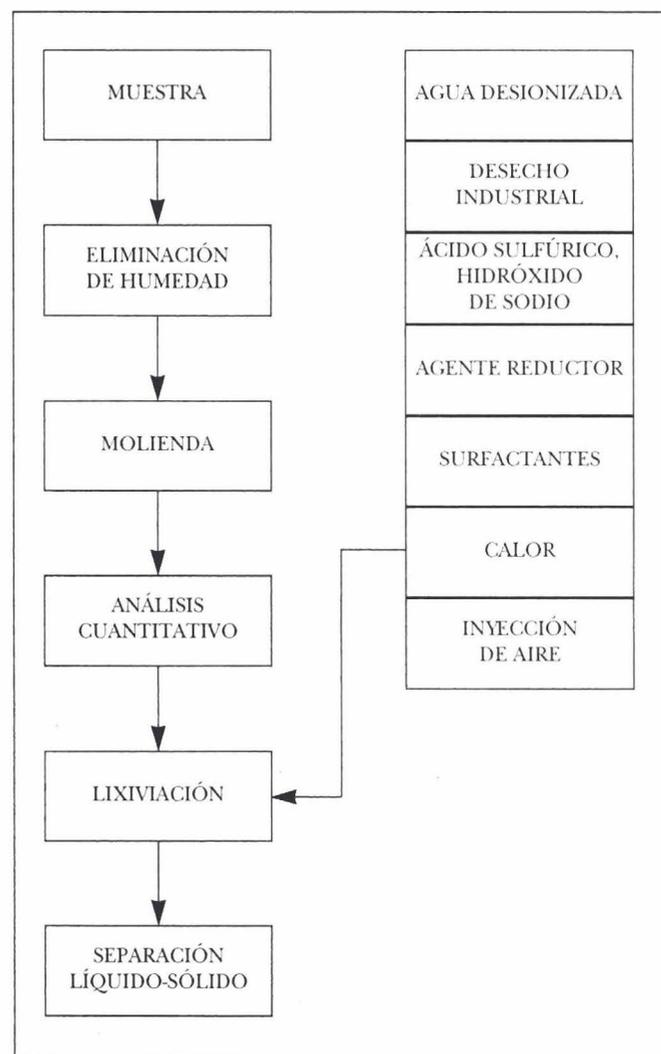


Fig. 1. Esquema del proceso utilizado para la extracción de metales de muestras de desechos industriales

¹ Literalmente, las proporcionadas por la empresa automotriz.

² Publicada en el Diario Oficial el 14 de diciembre de 1988.

³ United States Department of Commerce, Patent and Trademark Office, Assistant Secretary and Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231.

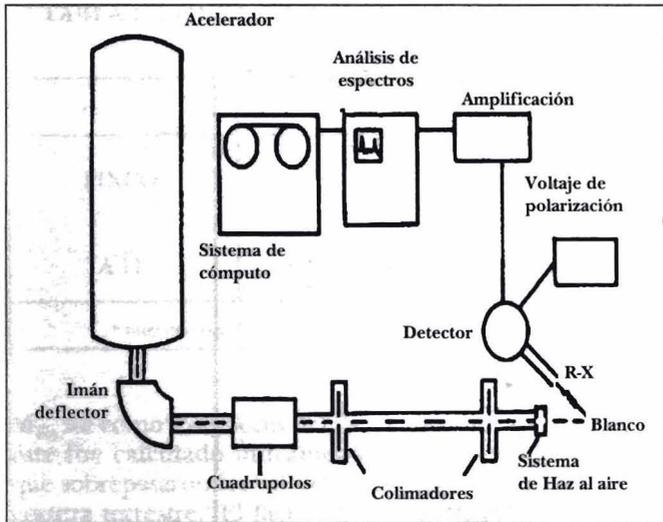


Fig. 2. Arreglo experimental

Fabricación de Blancos

Las muestras de las arenas y de los lodos resultantes del proceso de lixiviación, fueron pulverizadas y después "contaminadas" con una solución estándar de hierro,⁴ lo que permitió una normalización con respecto a tal elemento para el logro del cálculo de las concentraciones de los elementos presentes en las muestras. Los "blancos" fueron fabricados tomando aproximadamente 0.5 g de polvo de cada una de las muestras contaminadas y no

contaminadas y pastillándolo a continuación mediante una presión del orden de 3 ton/cm².

Irradiación con Protones

Los blancos se irradiaron a la atmósfera con protones de 3.55 MeV producidos con el Acelerador Tandem Van de Graff de 6 MV del ININ. Para limitar el conteo de rayos X hasta 1200 cps, la corriente en el blanco se mantuvo alrededor de 20 nA. La **figura 2** muestra esquemáticamente el arreglo de los dispositivos experimentales que fueron empleados. El voltaje de polarización del detector Si(Li) de 30 mm², fue de -1000 V y el tiempo de formación de pulsos de 6 μ s, condiciones que determinan una resolución, medida por el ancho del pico a la mitad de su altura (FWHM), de 223 eV para 5.9 keV. La **figura 3** describe más detalladamente el sistema de "Haz al Aire" diseñado y construido en el Departamento del Acelerador Tandem del ININ (Fernández y Policroniades 1993).

ANÁLISIS

La **figura 4** muestra un espectro típico de lodos. Para el análisis de espectros de rayos X se utilizó el programa AXIL (Van Espen *et al.* 1979) y el cálculo de concentraciones se realizó con el programa PIXCO (Aspiazu 1991), partiendo para ello de las áreas de los "picos" en los espectros y de las condiciones experimentales en que fueron obtenidos los mismos. Para $Z \leq 13$, la probabilidad de

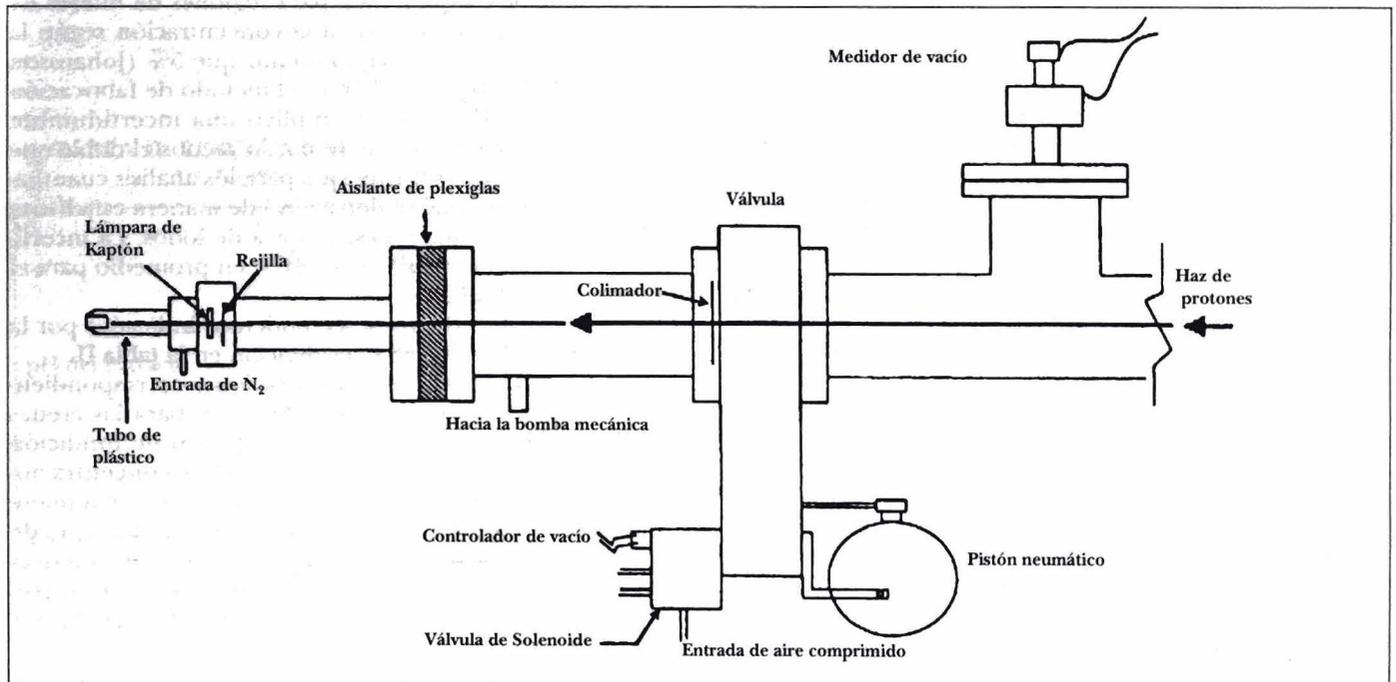


Fig. 3. Vista lateral del Sistema de Haz al Aire del Acelerador Tandem del ININ

⁴ Titrisol "Merck": FeCl₃

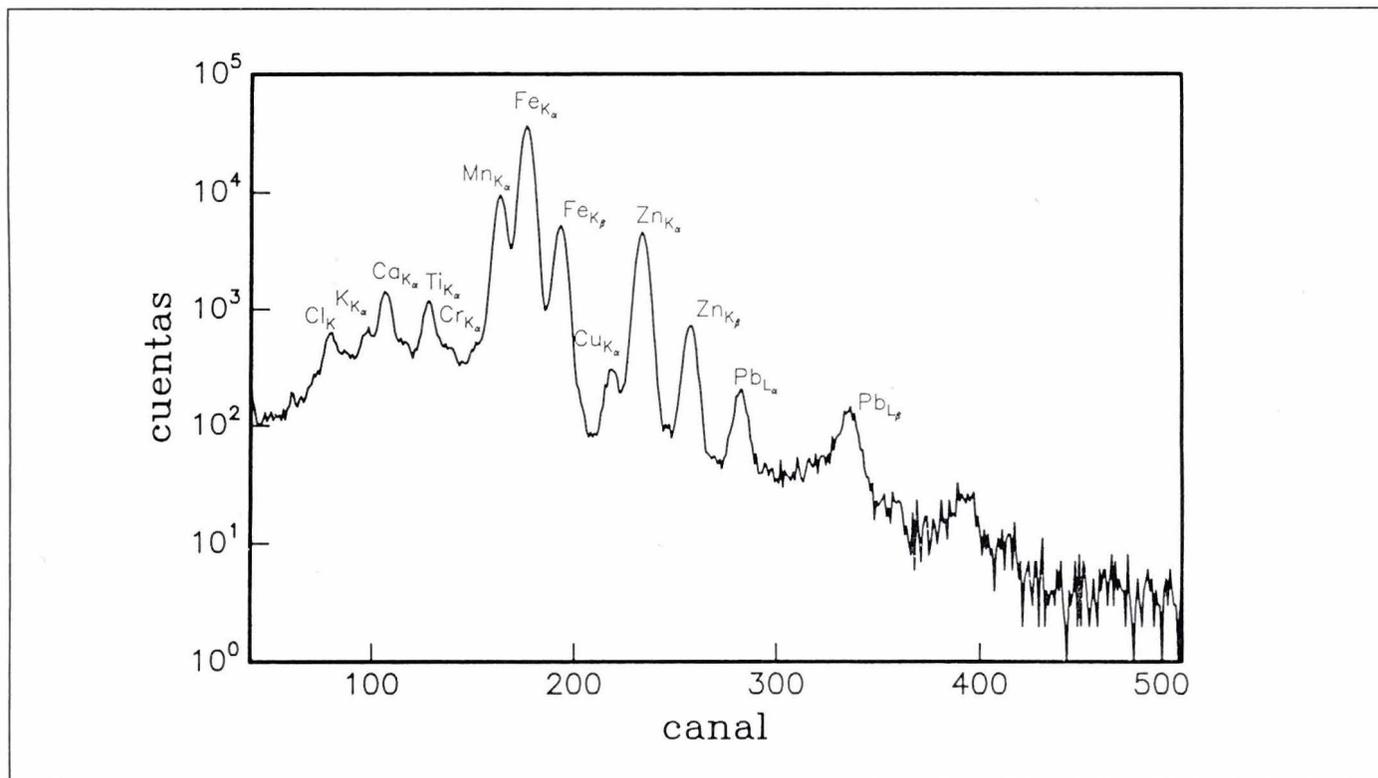


Fig. 4. Espectro de rayos X típico de arena residual obtenido con protones de 3.55 MeV

detección es menor que 0.01%, lo que resulta 50% inferior a la probabilidad máxima; además, como la transmisión de los rayos X a través de los absorbedores entre el blanco y el detector es menor que 0.3%, no es posible contar con el pico correspondiente en el espectro. Sin embargo, el programa PIXCO toma en cuenta tales elementos en la absorción de rayos X dentro del blanco, considerando las concentraciones relativas típicas entre los constituyentes mayoritarios como el Si y el O. PIXCO con base en las concentraciones relativas propuestas para Z bajas, calcula por consistencia y de manera iterativa, las concentraciones correspondientes.

Previamente al análisis cuantitativo, se calculó la eficiencia total de detección de rayos X según el modelo de detector Si(Li) propuesto por Pajek *et al.* (1989). También se utilizó PIXCO para el cálculo de la eficiencia, basándose para ello en las especificaciones proporcionadas por el fabricante del detector Si(Li) en lo referente al tamaño del cristal, al espesor de la capa "muerta" de Si y al espesor del contacto de oro.

RESULTADOS

La estimación de los parámetros de la función con que se calculó la eficiencia por medio de las especificaciones de fábrica del detector Si(Li), fue validada determinando la reproducibilidad de la técnica para el análisis de un material de referencia.⁵ En dicho análisis, se obtuvo una desvia-

ción promedio del 10% con respecto a los valores descritos para los elementos con $Z \geq 13$. En la **tabla I** se muestra la reproducibilidad obtenida para regiones de interés en el espectro. La precisión para la concentración según la técnica PIXE, es en principio menor que 5% (Johansson y Campbell 1988); sin embargo, el método de fabricación de blancos que se empleó, implicó una incertidumbre total para la concentración de por lo menos el doble que la inherente a la técnica, así que para los análisis cuantitativos la precisión total se determinó de manera estadística sobre blancos de una muestra típica de lodos. La incertidumbre resultante total fue del 10% en promedio para el intervalo $13 \leq Z \leq 82$.

Los resultados de los procedimientos indicados por la norma NTE-CRP-002/88 se evidencian en la **tabla II**.

La **tabla III** señala las concentraciones correspondientes tanto para la arena original **M** como para las arenas residuales **M_i** que resultan de los procesos de fundición antes mencionados. Comparando dichas concentraciones, resulta que para las **M_i** en general se tiene un aumento significativo para Mn, Fe, Br y Pb. Además, puede observarse también que, en particular para las muestras correspondientes al proceso de fundición "4", el incremento para Cr, Fe y Br fue el mayor en comparación con los demás procesos.

La **tabla IV** muestra las concentraciones para los lodos

⁵ Leche en polvo, clave A-11, Agencia Internacional de Energía Atómica.

TABLA I. COMPARACIÓN ENTRE ESTIMACIONES POR INTERVALO PARA LA CONCENTRACIÓN ELEMENTAL EN REGIONES DE INTERÉS (REPRODUCIBILIDAD)

	Cl (%)	K (%)	Ca (%)	Fe (ppm)	Zn (ppm)
PIXCO	0.470 - 0.511	1.14 - 1.22	0.973 - 1.06	2.74 - 5.52***	33.1 - 39.4
A-11	0.734 - 1.082**	1.62 - 1.82*	1.21 - 1.37**	2.89 - 4.41	36.6 - 41.2*
* intervalo certificado como satisfactorio ** intervalo certificado como aceptable *** el error de conteo fue mayor de 6%					

M_{Tj} , así como los valores del factor de enriquecimiento "F"; éste fue calculado únicamente para las concentraciones que sobrepasaron los valores promedio determinados en la corteza terrestre.⁶ El factor de enriquecimiento se definió (Ec. 1) por la razón entre la concentración relativa al Fe del elemento "Z" que haya sido medida (C_{Zm}/C_{Fem}) y la concentración relativa al Fe del mismo elemento reportada para la corteza terrestre (C_{ZCRC}/C_{FeCRC}). El hierro se consideró como elemento de referencia debido a que su presencia es constante en todas las muestras.

$$F = \left[\frac{C_{Zm}}{C_{Fem}} \right] \left[\frac{C_{ZCRC}}{C_{FeCRC}} \right]^{-1} \quad (1)$$

TABLA II. RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE LA NORMA NTE-CRP-002/88

	M_2	M_4	M_5	M_6
pH del extracto	6.4	6.4	7.2	7.1
Porcentaje en peso	71.8	78.0	91.7	95.6
Las muestras M_1 , M_3 y M_7 por no tener fase acuosa (polvos) no fueron sometidas al tratamiento				

En la **tabla V** se indican los elementos considerados contaminantes en los lodos, bajo el criterio de que la concentración C_{Zm} rebasara el promedio natural y el factor F tuviera un valor por lo menos cercano a un orden de magnitud mayor que la unidad.

En la **tabla VI** se compara porcentualmente, para Cr y Pb, la diferencia entre la concentración del lixiviado (licor) obtenido de la columna termostatazada y el valor de referencia (PECT) establecido por el procedimiento sugerido por la norma NOM-CRP-001-ECOL/93 (anexo 5). En dicha tabla, se destacan por su alta toxicidad, los valores para el Cr en las muestras M_5 y M_6 . Para los restantes elementos analizados en las arenas, en la norma mencionada no se asienta ningún valor límite de toxicidad.

Para un elemento dado, la eficiencia de recuperación asociada al licor se puede definir como el factor de corrección para la masa del elemento en la arena residual por medio del cual se obtiene la masa del elemento que es "arrastrada" por el licor.

Así, la eficiencia puede ser expresada como:

$$e = \frac{M_{Zr}}{M_Z} \quad (2)$$

$$= 1 + \frac{M_{Zx} - (C_{Zl}M_1 + M_{Zc})}{C_Z M}$$

donde:

- M_{Zr} : masa de Z en el licor
- M_Z : masa de Z en la arena residual
- M_{Zx} : masa de Z agregada por la lixiviación
- $C_{Zl} M_1$: masa de Z en el lodo
- M_{Zc} : masa de Z que queda impregnada en la columna
- C_Z : concentración de Z en la arena residual
- M, M_j : masas totales de la arena residual tratada y del lodo respectivamente.

⁶ Chemical Rubber Company (CRC) 1992-1993. *Handbook of Chemistry and Physics* 73rd Ed. EUA.

TABLA III. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE ARENAS PARA ANTES (M) Y DESPUÉS (M_i) DE LOS PROCESOS DE FUNDICIÓN (CONCENTRACIONES EN PPM EXCEPTO PARA EL Fe, QUE SE EXPRESA EN PORCIENTO)

Z	M	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	M ₇
Ti	111	49	285	382	251	2	4	29
Cr	16				35	1	3	4
Mn		805			390	5		4
Fe	0.020	0.346	0.344	0.340	0.871	0.019	0.064	0.021
Cu		39			30	3	4	2
Zn	14	986	8	12	5			
Br			20	11	35	1		
Pb		214	255	38	214	5	35	

La **tabla VII** muestra los valores de la eficiencia calculada según la fórmula 2 bajo las condiciones de que la masa agregada por lixiviación y la masa que se queda impregnada en la columna son aproximadamente cero; lo que se justifica por un lado, porque según las patentes anteriormente mencionadas, el proceso de lixiviación no agrega ningún elemento que pudiera interferir en los análisis de metales en lodos y por otro, los residuos de la arena tratada en la columna son mínimos en comparación con el volumen total procesado en la misma.

Los casos de contaminación indicados con ⁽⁴⁾ en la **tabla V**, se explican en primera instancia por los valores relativamente bajos de la eficiencia (**Tabla VII**). Dado que la eficiencia depende siempre de la naturaleza de la muestra, para el caso anterior sería entonces necesario que en la columna se llevara a cabo un ataque químico distinto al utilizado, el cual finalmente permitiera completar la descontaminación. En cambio, para los casos señalados con ⁽⁴⁾ hay una eficiencia alta, lo que sugiere entonces que bastaría con repetir el tratamiento en la columna

TABLA IV. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LA FASE SÓLIDA (LODOS), RESULTANTE DEL TRATAMIENTO EN LA COLUMNA TERMOSTIZADA (CONCENTRACIONES EN PPM EXCEPTO PARA EL Fe, QUE SE EXPRESA EN PORCIENTO)

Z	M _{1T} *	M _{2T}	M _{3T}	M _{4T}	M _{5T}	M _{6T}	M _{7T}	CRC***
Ti	18	321	599	307	44	55	126	5700
Cr	34			26	42	105 ^{(7)**}	5	100
Mn	430	62					4	950
Fe	0.930	0.330	0.707	0.693	0.172	0.819	0.200	6
Cu	39			20	192 ⁽¹¹⁴⁾	442 ⁽⁵⁵⁾	3	55
Zn	351 ⁽³⁰⁾	11	23					70
Br				38 ⁽¹²³⁾	4 ⁽¹⁵²⁾			2
Pb	1305 ⁽⁶³²⁾	115 ⁽¹⁵⁷⁾	358 ⁽²²⁸⁾	162 ⁽¹⁰⁵⁾	40 ⁽¹⁰⁵⁾	209 ⁽¹¹⁵⁾		12

* El subíndice T significa muestra tratada

** Entre paréntesis los valores del factor de enriquecimiento

*** Valor promedio descrito (pie de nota 6) para la corteza terrestre

de tales lodos hasta lograr eventualmente su descontaminación. A pesar del aumento significativo que anteriormente se designó para Mn, Fe, Br y Pb (**Tabla III**) en la arena (**M**) debido a su utilización en la fundición, los lodos resultantes correspondientes (M_i) en última instancia no quedaron contaminados (**Tabla IV**). Sin embargo, debe notarse que para ciertos casos, aún cuando el proceso de lixiviación no resultó muy eficiente (**Tabla VII**), el tratamiento bastó para que en las concentraciones finales de los lodos no se rebasaran las correspondientes concentraciones naturales, como es el caso del Fe en los procesos 2, 4 y 7 ó del Cr en el proceso 4.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos demuestran las ventajas de la Técnica PIXE para determinar el grado de contaminación en que se presentan los metales en arenas residuales y para caracterizar lodos como parte de la valoración del método de descontaminación de arenas por lixiviación. El estudio aquí realizado puede repetirse para cualquier otro proceso encaminado a descontaminar arenas de metales; así entonces queda abierta la opción de que con base en la técnica PIXE pueda llevarse a cabo una comparación entre distintos procesos descontaminantes, lo cual

definiría el proceso más ventajoso dentro de un proyecto de reutilización industrial de los lodos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la asistencia técnica del grupo de mantenimiento y operación del Acelerador Tandem del ININ, encabezado por el Fis. Marco César Fernández Barajas y en particular al Fis. Rafael Policroniades Rueda por sus consejos y colaboración en la realización de los experimentos.

REFERENCIAS

- Aspiazu J. (1991). Thèse ULP Strasbourg, France, Référence CRN/CPR 91-07/1183.
- Fernández M. y Policroniades R. (1993). Informe técnico: CA-94-04, ININ México.
- Johansson S.A.E y Campbell J. L. (1988). *PIXE: A novel technique for elemental analysis*, Wiley, New York.
- Pajek M., Kobsev A.P, Sandrik R., Ilkhamov R.A. y Khusmurodov S.H. (1989). Accurate efficiency determination of a Si(Li) detector in the Si-K and Au-M absorption edge energy region. Nucl. Instr. Meth. B 42 346-358.
- Van Espen P., Nullens H. y Maenhaut W. (1979). En: *Microbeam analysis*. San Francisco Press, San Francisco, 265 p.