

ESTUDIO COMPARATIVO DE ANALISIS DE METALES EN FANGOS MEDIANTE TÉCNICAS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

COMPARATIVE STUDY OF METAL ANALYSIS IN SLUDGE USING X-RAY FLUORESCENCE TECHNIQUES

- Carlos Aliaga Fernández, Ingeniero Industrial, EPSAR.
- Francisco Escribano Romero, Lic. Ciencias Químicas, EPSAR
- Jordi Bernabeu Torregrosa, Ingeniero Químico, Técnico control Explotaciones, CAASA Tecnología del Agua
- M^a Dolores Fernández Alfonso, Ingeniero Químico, Técnico control Explotaciones, CAASA Tecnología del Agua

RESUMEN

CAASA Tecnología del Agua, como parte de los trabajos de asistencia técnica de control de explotaciones que realiza para la Entitat Publica de Sanejament d'Aigües Residuals de la Generalitat Valenciana (EPSAR), ha llevado a cabo un estudio de investigación para determinar si es factible la aplicación de técnicas analíticas habituales en otros sectores, como la minería, para el análisis del fango evacuado de las EDARs. El destino más habitual de este sustrato es el uso como enmienda agrícola, siendo el RD 1310/1990, el que define el marco legal de aplicación. Este estudio pretende determinar si el uso de un analizador por fluorescencia de rayos X, compacto y portátil, se puede utilizar en una EDAR y ofrecer resultados respecto a la concentración de metales contenidos en el fango, con un grado de fiabilidad razonable como para justificar su inversión. Conociendo la concentración de los metales con cierta frecuencia dada la sencillez del método y con una adecuada fiabilidad, se pueden optimizar los costes de explotación, al poder seleccionar con rapidez el destino idóneo del fango en cada caso.

CAASA Tecnología del Agua, in charge of technical assistance for the control and maintenance of WWTP, which works on behalf of the Public Entity of Sanejament d'Aigües Residuals of the Generalitat Valenciana (EPSAR), has developed a research study to determine if the application of standard analytical techniques in other sectors, such as mining, it would be feasible for the analysis of sludge evacuated from WWTPs . The most common destination of this substrate is the use as an agricultural amendment, this use is stipulated by Royal Decree/Law 1310/1990, which defines the legal framework of application. This study aims to determine if the use of a compact and portable X-ray fluorescence analyzer can be used in a WWTP and offer results regarding the concentration of metals contained in the sludge, with a reasonable degree of reliability in order to justify the investment in the analyzer. Knowing the concentration of the metals provided at a certain frequency due to the simplicity of the method, and a suitable reliability, and also being able to select the ideal destination of the sludge in each case quickly, operating costs can be optimized.

PALABRAS CLAVE: EDAR, fango deshidratado, aplicación agrícola, espectrometría de masas, fluorescencia de rayos X, metales pesados, *WWTP, dehydrated sludge, agricultural application, mass spectrometry, X-ray fluorescence, heavy metals.*

1 INTRODUCCIÓN

El RD 1310/1990, establece, en función del tamaño de las instalaciones (EDAR), la periodicidad del control analítico que ha de ensayarse en los lodos varía entre semestral y anual y que se debe realizar al fango evacuado de una EDAR para su posterior utilización como enmienda agrícola. Esta condición establecida por la legislación ha propiciado circunstancias en las que una instalación cuyo fango evacuado había sido considerado apto para aplicación agrícola, haya incrementado la concentración de alguno de los metales que se evalúan, incurriendo en un incumplimiento y dejando de ser apto para aplicación agrícola. Pero cabría preguntarse ¿desde cuándo?

Esta situación, por lo general, genera la incertidumbre respecto a cuánto tiempo ha podido estar incumpliendo el fango la legislación mientras se realizaba su aplicación agrícola con concentraciones de metales fuera de los límites establecidos.

Del mismo modo, si se está gestionando el lodo a un destino distinto del de la aplicación agrícola por la detección de metales pesados por encima del límite establecido, es económicamente crítico conocer las características de cada una de las partidas a enviar a vertedero o cualquier otro destino.

Por este motivo, se ha considerado interesante evaluar técnicas analíticas de fácil implantación que permitan obtener un resultado rápido del contenido de metales pesados en los fangos evacuados de una EDAR.

Tras la valoración de diversas técnicas, se ha considerado que el análisis por fluorescencia de rayos X, puede cumplir los requisitos de fiabilidad y simplicidad requeridos, por lo que se ha seleccionado para elaborar el estudio comparativo frente al ICP-MS, que es la técnica que se emplea habitualmente para el análisis de metales en laboratorio.

El objetivo del presente estudio ha consistido en evaluar si la técnica seleccionada podría utilizarse como un método rápido para detectar si una muestra de lodo presenta valores de metales pesados por encima del límite permitido.

2 TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS

2.1 Espectrometría de masas

Como es bien sabido, las técnicas basadas en espectrometría atómica proporcionan información sobre la composición elemental de una muestra a partir del análisis del espectro obtenido. De este modo, las técnicas de espectrometría óptica, en sus modalidades de emisión, absorción o fluorescencia, proporcionan esta información a partir de la generación de un espectro electromagnético; mientras que la espectrometría de masas lo hace a partir de la generación de un espectro de masas.

Al inyectar la muestra en la ‘antorcha’ de plasma de argón, acoplada al espectrómetro de masas, la muestra se atomiza e ioniza, y se transforma en una corriente de átomos ionizados a su estado M^+ . Al introducir esta muestra en el espectrómetro de masas, se puede obtener la distribución de masa que presenta, pudiendo así cuantificar cada uno de los elementos que contiene la muestra.

Esta técnica es la que se utiliza habitualmente para el análisis de metales pesados, tanto de las aguas residuales como de los fangos deshidratados que se producen en las EDAR. Esto es así, debido fundamentalmente a que los límites de detección son muy bajos y a que presenta muy pocas interferencias que pudieran dar lugar a medidas erróneas.

2.2 Fluorescencia de rayos X

La técnica de Fluorescencia de Rayos X se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. La radiación incide sobre la muestra excitando los átomos presentes en la misma, que emiten a su vez radiación característica denominada fluorescencia de rayos X. Esta radiación, convenientemente colimada, incide sobre un cristal analizador que la difracta en un ángulo (θ) dependiente de su longitud de onda (λ) por la ley de Bragg ($\text{sen } \theta = n\lambda/2d$). Un detector que puede moverse sobre un determinado rango de dicho ángulo mide el valor de la intensidad de radiación en un ángulo determinado y, por tanto, para una longitud de onda específica, que es función lineal de la concentración del elemento en la muestra que produce tal radiación de fluorescencia.

2.3 Equipo empleado

2.3.1 Equipo analizador XRF

Para la realización de este estudio se ha empleado un equipo de pequeño tamaño, portátil y de fácil instalación, cuyos componentes principales son:



Figura 1 - Equipo portátil analizador XRF:

1) Sonda 2) Ventana de medición, 3) Placa de ventana, 4) Conector para estación de carga, 5) Disparador, 6) Empuñadura, 7) Batería

El funcionamiento básico del equipo es muy simple: basta con poner el sensor en contacto con la muestra que se desea analizar y mantener pulsado el gatillo mientras dura el ensayo. El tiempo de ensayo es muy corto, de unos pocos segundos, sin embargo, el equipo realiza varias medidas mientras se esté pulsando el gatillo. Una vez ha finalizado la medida, el equipo muestra en su pantalla los resultados analíticos obtenidos. Para ello, se listan todos los elementos detectados junto con su concentración expresada en %, o bien en ppm si se trata de bajas concentraciones. Asimismo, el equipo también puede mostrar el espectro de fluorescencia detectado.

2.3.2 Estación de trabajo

El equipo XRF requiere algunas precauciones; se trata de un equipo emisor de radiación X, por tanto, el analista que se encargue de su operación debe ser un técnico que disponga de formación específica en radiología y esté acreditado para ello. Por este motivo, se emplea un dispositivo complementario al equipo analizador que permite el confinamiento total de la zona en la que se produce la emisión de rayos X, haciendo posible su uso por cualquier usuario sin necesidad de formación radiológica específica.

Por último, debido a la disposición del analizador en la estación de trabajo, se hace necesario el uso de un PC para poder controlar el equipo, ya que el display del analizador deja de estar accesible para su operación.

Al trabajar de este modo, el software de operación del analizador proporciona la misma operatividad que el display del analizador.

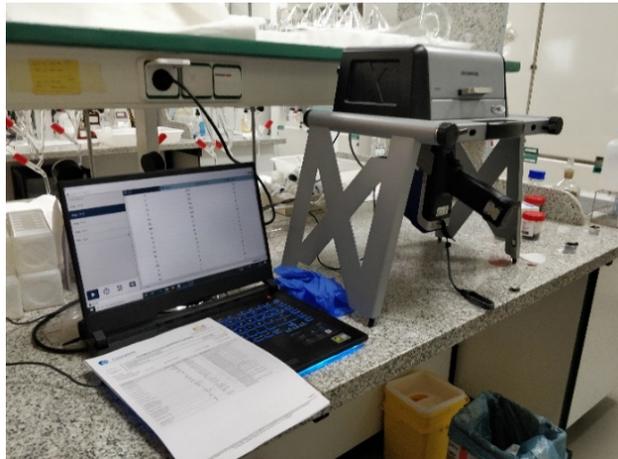


Figura 2 - Equipo de medición completo: analizador más cámara de confinamiento de la radiación

2.3.3 Metodología de análisis mediante XRF

El proceso de análisis mediante XRF es muy simple, basta con llenar el portamuestras del equipo con la muestra a analizar, colocarlo en la cámara de la estación de trabajo sobre el sensor y cerrar la tapa de la estación de confinamiento.

El equipo dispone de varios programas precalibrados para el análisis de aleaciones, análisis geoquímicos, suelos, etc. El programa seleccionado para el análisis de las muestras de fangos consta de 3 barridos a distintos voltajes con los cuales se detectan elementos como Cd, Cu, Cr Hg, Ni, Pb, Zn.



Figura 3 - Portamuestras a analizar

Para el desarrollo de este estudio se ha seleccionado un tiempo de barrido a 60 segundos en cada voltaje, por encima de los 20 segundos recomendados para análisis estándar. De este modo, se incrementa el número de lecturas que hace el equipo, así como la precisión del ensayo.

3 METODOLOGÍA DE TRABAJO

En líneas generales, la metodología de trabajo empleada fue la toma de muestras en las instalaciones pertenecientes a la zona VI de control establecida por la EPSAR con dos (2) alícuotas por muestra, de las cuales, una se destinó para su análisis mediante ICP-MS y la otra para análisis mediante XRF, obteniendo finalmente los resultados.

3.1 Análisis mediante ICP-MS

El perfil analítico llevado a cabo ha incluido los siguientes parámetros: cadmio, cobre, cromo total, mercurio, níquel, plomo, zinc, materia orgánica y materia seca. Estos análisis se han ensayado en laboratorio acreditado por ENAC.

3.2 Análisis mediante XRF

Dado que las muestras a analizar eran de fango deshidratado, cuya sequedad habitualmente se sitúa en torno al 20%, era razonable pensar que la sensibilidad de la determinación pudiera variar dependiendo de este valor.

Puesto que el cometido principal de este estudio ha consistido en comprobar, con la mayor rapidez posible, si el fango evacuado cumple con la legislación para su posterior aplicación en agricultura, se optó por repetir estos ensayos bajo dos condiciones distintas, con el fin de comprobar si existe una pérdida de sensibilidad considerable en función de la sequedad de la muestra analizada.

Para ello:

- Primero, se realizó el análisis de las muestras tal y como se reciben en el laboratorio, es decir, se analizó la muestra con el porcentaje de humedad con el que se obtiene en la etapa de deshidratación.
- Segundo, cada muestra fue sometida a un secado en estufa a 105°C durante 24 horas para conseguir su deshidratación.

Para la confirmación del tiempo de secado de las muestras, se comprobó que, a partir de las primeras 14,5 horas de secado en estufa a 105°C, el peso de la muestra permanecía constante, por lo que se consideró que el secado durante 24 horas es más que suficiente para lograr dicho objetivo.

El perfil analítico realizado para las muestras ensayadas con XRF es el mismo que el indicado para la técnica de ICP-MS.

3.3 Resultados obtenidos

A continuación, en la tabla 1, se muestran los resultados obtenidos únicamente para aquellas muestras en las que se ha detectado incumplimiento por cualquiera de las dos técnicas.

Tabla 1 – Resultados analíticos obtenidos.

		Cobre (Cu) (mg/kgMS)	Níquel (Ni) (mg/kgMS)	Zinc (Zn) (mg/kgMS)	Cobre (Cu) (mg/kgMS)	Níquel (Ni) (mg/kgMS)	Zinc (Zn) (mg/kgMS)
<i>VLE RD 1310</i>		1.750	400	4.000	1.750	400	4.000
<i>EDAR</i>	<i>Fecha</i>	ICP			XRF-X		
A	13/03/2020	100	19	3.600	134	16	4.556
B	12/03/2020	2.300	550	2.500	2.688	678	2.734
C	13/03/2020	1.600	390	1.900	2.019	492	2.296

Los valores indicados para el método XRF son los ensayados en las muestras secas en estufa, y no en las frescas, ya que así los valores se pueden comparar directamente con los del ICP, sin necesidad de corregirlos en función de la humedad de la muestra. Es decir, el equipo de análisis XRF emite los resultados en unidades de ppm. Así, en las determinaciones de fango seco el valor obtenido equivale a mg de elemento por kg de Materia Seca. Por este motivo, en la tabla anterior, los resultados obtenidos por XRF son aquellos referidos a las muestras secas.

4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En un primer análisis de los resultados se puede decir que la determinación analítica de laboratorio mediante la técnica de ICP-MS ha detectado el incumplimiento efectivo de la muestra de la EDAR B del 12/03/20, en Cu y Ni. Dicho incumplimiento ha sido ratificado por la técnica XRF. Adicionalmente, según los resultados obtenidos por XRF, se registran otros incumplimientos en 2 muestras más, una la EDAR A el 13/03/2020 y otra de la EDAR C del 13/03/20.

Estos dos incumplimientos “extra” detectados por XRF se corresponden con muestras cuya concentración de metales se encuentra muy cerca del VLE para aplicación a agricultura, por lo que esta técnica localizaría dos muestras sobre las que habría que ampliar el seguimiento.

4.1 Estudio de regresión para los resultados obtenidos

Para la evaluación de los resultados, el primer estudio que se realiza es la comparación de los datos obtenidos mediante ambas técnicas, de modo que pueda comprobarse el grado de correlación entre ambas.

Los datos de regresión demuestran que uno de los principales inconvenientes de este estudio ha sido la baja concentración de metales presente en las muestras evaluadas. Muestra de ello son los ensayos de Hg y Cd, que no han podido evaluarse, ya que no se ha detectado su presencia en ninguna de las muestras. Los metales Ni y Cr se han detectado en menos de la tercera parte de las muestras frescas analizadas. Por este motivo se han obviado los resultados obtenidos para aquellos parámetros cuyas concentraciones han resultado excesivamente bajas.

En el caso de los análisis realizados sobre las muestras secadas, los resultados de los parámetros evaluados presentaron un alto grado de linealidad y, por tanto, una correspondencia bastante notable entre ambas técnicas, lo que haría factible utilizar la técnica XRF como equivalente al ICP para el análisis de fangos deshidratados en EDAR.

El análisis de los resultados obtenidos para las muestras frescas arroja diferencias más notables entre los resultados de ambas técnicas. Para el Cr y el Pb, pudo observarse que las muestras analizadas presentaron unas concentraciones muy bajas, inferiores incluso al 10% del VLE. Esto provoca que el error debido a la extrapolación de la regresión obtenida aumente. Para el Ni se pudo observar que también se incrementaba el error cometido debido a que, al presentar menor concentración, se han encontrado por debajo del límite de cuantificación correspondiente al análisis por XRF. En el caso del Cu y el Zn se obtuvieron resultados similares tanto en la muestra en fresco como tras el secado.

4.2 Evaluación del error para los valores límite

También se ha evaluado el error que se cometería a la hora de detectar un incumplimiento en cualquiera de los metales pesados limitados por el RD1310/1990. Para ello, se han utilizado las rectas de regresión y los errores típicos calculados anteriormente.

A continuación, en la tabla 2, se exponen las ecuaciones empleadas para conocer el error estadístico típico en la predicción puntual de un valor no medido, y las bandas de confianza calculadas para cada parámetro, para la predicción de valores obtenidos en las regresiones.

Tabla 2 – Ecuaciones empleadas para el cálculo del error estadístico.

$s(y) = s_R \sqrt{\left(1 + \frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}\right)}$	$\text{Intervalo de confianza}(x) = \hat{y} \pm t_{n-2}^{\alpha/2} \cdot s(y)$
<p>Ecuación del error estadístico, donde: s_R= Error estándar de la regresión n= Número de muestras x= Valor obtenido \bar{x}= Valor medio de los análisis realizados mediante XRF i= Índice para cada una de las muestras tomadas, de modo que el sumatorio presente en la ecuación corresponde a la suma de diferencias con el promedio para cada una de las muestras analizadas</p>	<p>Ecuación para el intervalo de confianza, donde \hat{y}= Valor calculado de y para un valor de x mediante la ecuación de regresión lineal α= Nivel de confianza t= Valor estadístico de la distribución <i>t-student</i> para un intervalo de confianza y número de muestras dado</p>

Utilizando estas ecuaciones y definiendo un nivel de confianza del 95%, se obtienen las bandas de confianza en las que se encontrarían los resultados obtenidos para posteriores muestras. Asimismo, esta ecuación puede extrapolarse hasta alcanzar los valores límite definidos en el RD1310/1990. Las figuras 4, 5 y 6 muestran las gráficas de regresión para tres de los metales analizados en los que se ha localizado incumplimiento de las muestras secadas para los metales Cu, Ni y Zn, respectivamente.

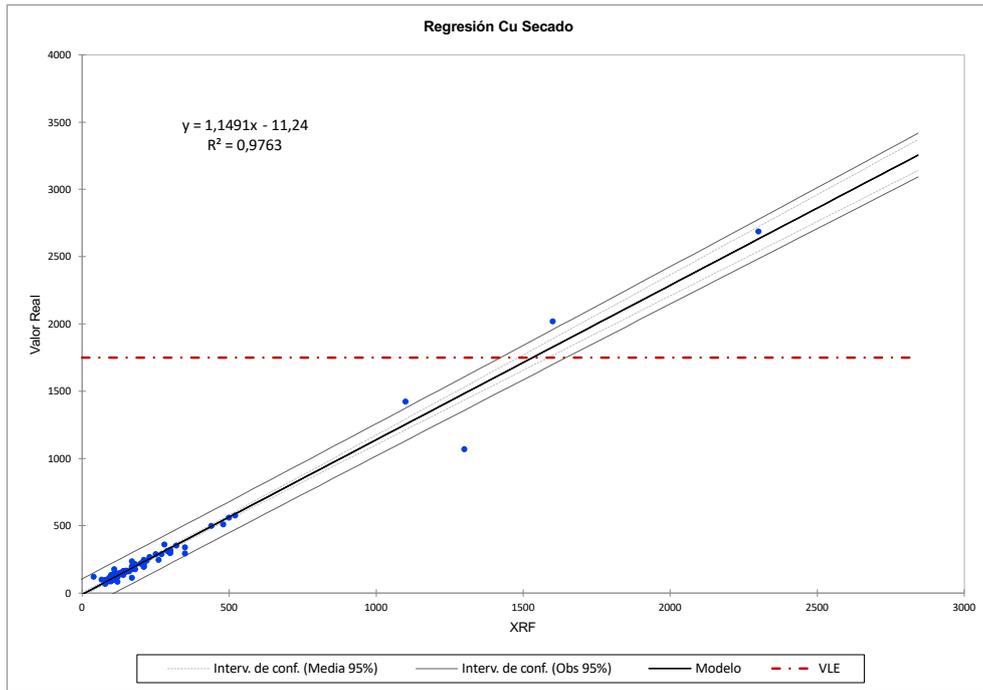


Figura 4 – Intervalos de confianza para los valores de Cu tras el secado de la muestra

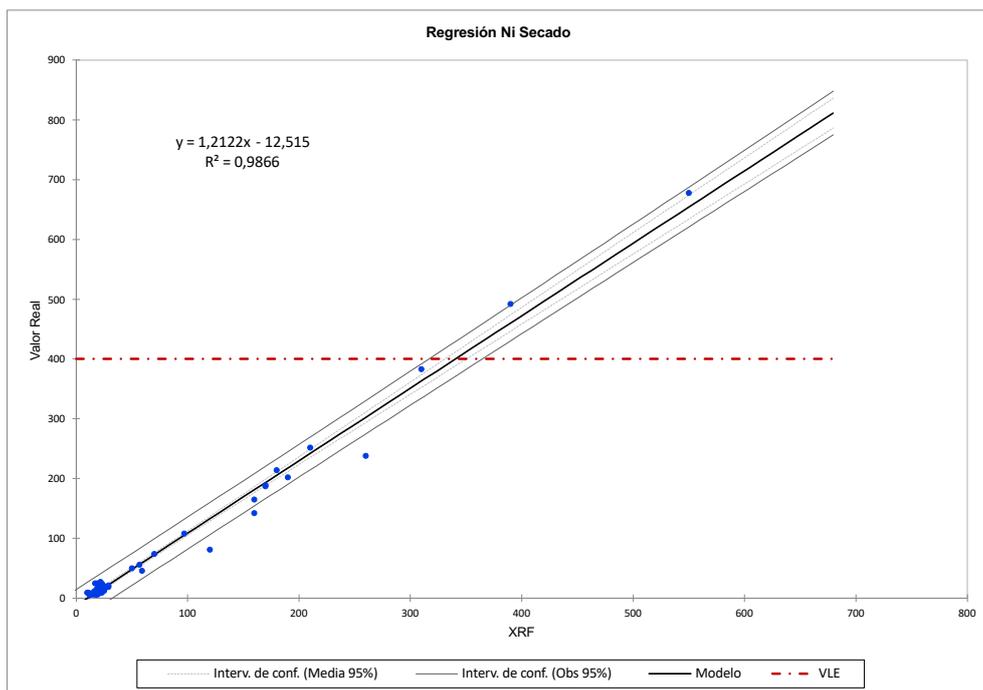


Figura 5 – Intervalos de confianza para los valores de Ni tras el secado de la muestra

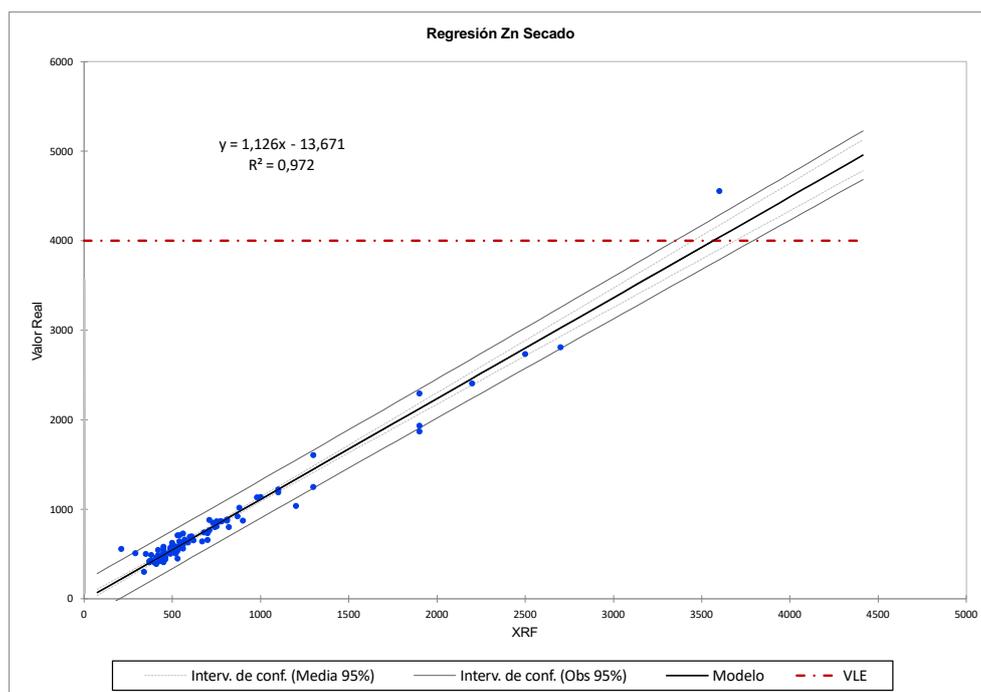


Figura 6 – Intervalos de confianza para los valores de Zn tras el secado de la muestra

En la tabla 3 se resumen las rectas de regresión de las muestras secadas junto con el error esperado al analizar una muestra y cuya concentración se encuentre en el límite definido por el RD 1310/1990.

Tabla 3 – Parámetros correspondientes a las rectas de regresión para cada elemento, en las muestras secadas.

	A	B	X	Error medio	Error relativo
Cr	0,859	22,494	1.719	155,3	9,03%
Cu	1,149	-11,240	1.533	125,1	8,16%
Ni	1,212	-12,515	340,3	28,3	8,33%
Pb	0,889	1,449	1.348	96,4	7,15%
Zn	1,126	-13,671	3.565	239,6	6,72%

La tabla 3, para cada uno de los metales evaluados, se representa, por un lado, los parámetros correspondientes a la regresión lineal obtenida tras los análisis efectuados, y por otro, el valor que se obtendría al analizar una muestra cuya concentración sea el VLE correspondiente. Por último, se indica el error que se cometería en la medida con un nivel de confianza del 95%.

Para todos los parámetros puede comprobarse que los valores analizados se encuentran, casi en su totalidad, muy por debajo del VLE, por lo que el error cometido al extrapolar la regresión se acrecienta en gran medida. Aun así, el error cometido al evaluar una muestra por encima del límite de emisión no supera el 10% en ninguno de los casos.

5 CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este estudio, puede concluirse que el análisis XRF puede utilizarse sobre las muestras frescas de fango evacuado en una EDAR, obteniéndose una concentración orientativa para cada uno de los metales, cuyos límites se encuentran definidos en el RD 1310/1990. Teniendo en cuenta que el citado ensayo se realiza en 5 minutos, como máximo, se obtiene un resultado de manera muy rápida y fehaciente.

En el caso de detectarse valores próximos a los valores límite, puede someterse la muestra a secado y posterior análisis. El resultado obtenido tras este segundo ensayo sí que determina el incumplimiento del valor límite con un margen de error de un 10%.

Por tanto, se puede concluir que la técnica de fluorescencia de rayos X resulta adecuada para las plantas que presentan, de forma ocasional, problemas de altas concentraciones de metales en sus fangos. Por ello, se puede recomendar la implantación de dicha técnica con objeto de detectar cualquier muestra que pudiera superar los valores límite. De este modo, además, se podría garantizar que ninguna muestra que exceda los límites de emisión se emplee con fines agrícolas.

Asimismo, se estima que el coste de implantación de la técnica XRF pudiera ser asumido dentro de los costes de explotación y la información que proporciona, tanto en calidad como en rapidez, hace de esta técnica una opción más que interesante para las depuradoras que presenten esta problemática. Como se ha demostrado, los resultados obtenidos permitirían discriminar con suficiente precisión el destino de los fangos de cada EDAR, consiguiendo un importante ahorro en la correcta gestión del fango evacuado en cada expedición, pudiendo llegar a amortizar su coste de implantación.

Cuando una EDAR implante dicha técnica, ésta podrá incluso mejorar la precisión obtenida en la predicción de los incumplimientos detectados, ya que ello depende del número de muestras a analizar.

6 BIBLIOGRAFIA

Química del suelo y medio ambiente, Juárez Sanz, Margarita. Publicaciones de la Universidad de Alicante, 2006

Química y análisis químico, Rodríguez Alonso, Juan José. Cano Pina, Ediciones Ceysa, 2014

Análisis químico de suelos y aguas, Marín García, María Luisa. Universidad Politécnica de Valencia, 2003