

SECCIÓN: QUÍMICA INDUSTRIAL, QUÍMICA TECNOLÓGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

APLICACION DE LA TECNICA LIBS EN EL ESTUDIO DE LA COMPOSICION DE RESIDUOS SOLIDOS PROVENIENTES DE EFLUENTES INDUSTRIALES

Maximiliano Iván Delleltesse¹, Paula Vitale¹, María Cristina Grasselli¹, Cristian Dángelo², Lucila Martino², Diego Díaz Pace², Graciela Bertuccelli² y Gladys NoraEylar¹

¹ Área de Química, Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, CIFICEN (CICBA-UNCPBA-CONICET), Avda. del Valle 5737, Olavarría, Buenos Aires, Argentina, mdelleltesse@fio.unicen.edu.ar

² IFAS, Facultad de Ciencias Exactas, CIFICEN (CICBA-UNCPBA-CONICET), Campus Universitario, Tandil, Buenos Aires, Argentina. e-mail: cbertucc@exa.unicen.edu.ar

Introducción

En los últimos años se han reportado numerosos trabajos en los que se aplican tecnologías de reciclado de residuos industriales, con el fin de cerrar el ciclo de vida de dichos materiales¹ (optimización ecoindustrial).

Las industrias gráficas, generan efluentes con alto contenido orgánico debido, mayoritariamente, al uso de tintas, resinas y barnices. Estos aditivos dificultan su tratamiento por decantación, desechando grandes volúmenes de agua y barros. En este contexto, nuestro grupo de investigación se ha abocado al estudio del tratamiento de efluentes aplicando TAOs (Tecnologías Avanzadas de Oxidación²), a la separación óptima de barros (residuos sólidos), y las aplicaciones industriales de estos últimos.

En estudios previos³ se han caracterizado los barros provenientes de una industria gráfica de la zona (utilizando técnicas de DRX, FTIR, micrografía SEM/EDS) con el fin de analizar su potencial aplicación como material puzolánico en cemento. La correcta amorfización del caolín en metacaolín, da cuenta de la posible reutilización como materia prima en materiales de construcción. Sin embargo, es necesario identificar la presencia de metales pesados en estos materiales.

La técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) es una técnica de diagnóstico sencilla. Esencialmente se trata de enfocar radiación láser dentro o en la superficie del medio en estudio, provocando una ruptura dieléctrica originada por el fuerte campo eléctrico del pulso láser, que da información respecto de los componentes del medio en cuestión. En el microplasma formado se alcanzan temperaturas del orden del eV y se obtienen densidades electrónicas altas, del orden de 10^{18} electrones/cm³, en esas condiciones el material se separa en sus componentes atómicos con alto grado de ionización produciendo emisión intensa de luz, que puede ser analizada espectralmente para la detección de las líneas de emisión características de los elementos que constituyen la muestra.

En este trabajo se aplicó la técnica LIBS⁴ como método de caracterización de barros secados a 100 °C, y de cenizas obtenidas a partir de la calcinación de los mismos a 500 °C.

Parte experimental

1. Equipo LIBS

En la figura 1 se presenta el esquema experimental usado. Un láser de Nd-Yag (Surelite II - Continuum) pulsado (100 mJ-2Hz) se enfoca sobre la muestra a analizar por medio de una lente ($f = 10$ cm). La muestra se ubica en una plataforma que gira a baja velocidad. La chispa producida es dirigida hacia un monocromador de 1,5 m de distancia focal que en doble pasaje tiene una resolución recíproca de $1,6 \text{ \AA/mm}$. La señal de un fotomultiplicador (PM) es analizada por un Box-Car.

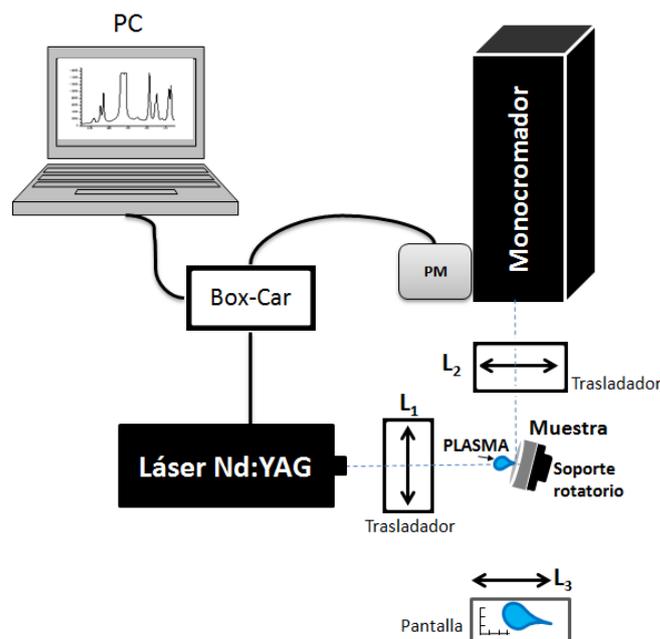


Figura 1. Esquema experimental análisis por LIBS

2. Tratamiento de las muestras

2.1 Acondicionamiento de los residuos sólidos

Inicialmente se homogenizaron muestras de 5 L tomadas al azar, tres días a la semana. Estas se mezclaron en partes iguales y se reservaron refrigeradas hasta el momento de su uso.

Posteriormente, se separó el barro a través de un proceso de coagulación/floculación. Los parámetros óptimos de separación del barro han sido determinados en estudios anteriores, mediante Jar Test³.

Luego, se procedió al secado del barro ($103\text{-}105 \text{ }^\circ\text{C}$) y su calcinación ($500\text{ }^\circ\text{C} \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$), hasta peso constante.

Finalmente, las muestras se morterizaron (pasante malla 3,25; 45 micrones).

2.2 Preparación de las muestras para LIBS

Las muestras de barro seco y calcinado (cenizas), se conformaron en "pastillas", para lograr el análisis de una matriz sólida. 1,3 g de material se mezclaron con 3 g de CaO y 3 ml de agua destilada. La mezcla fue comprimida en forma de pastillas (Figura 2).

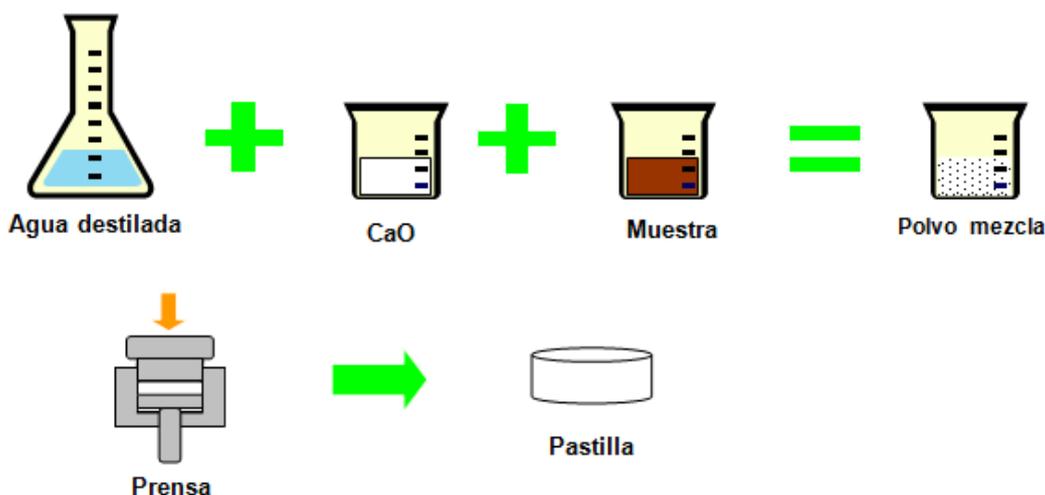


Figura 2.- Preparación de las pastillas con las muestras

Resultados y su discusión

En la Tabla 1, se presentan los resultados obtenidos en trabajos previos³, que permitieron caracterizar parcialmente los barros secados a 100 °C y calcinados a 500 °C, (técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia IR y micrografía SEM/EDS).

	Barro secado a 103-105 °C	Barro calcinado a 500 °C ± 50 °C
EDS	Elementos: C, O, Al, Si, Cl, Ca y Ti	
DRX	caolín, calcita, policloruro de aluminio	calcita, policloruro de aluminio
FTIR	caolinita, calcita, policloruro de aluminio, poli(acrilamida aniónica)	Meta-caolín, calcita, policloruro de aluminio

Tabla 1.- Caracterización de barros provenientes de industria gráfica

Con la finalidad de completar la caracterización de las muestras, se llevó a cabo el análisis de las mismas mediante la técnica LIBS, la cual permite la detección de las líneas de emisión características de los elementos constitutivos.

La Figura 3 muestra espectros de plasmas láser de barros secados a 100 °C, y de cenizas del mismo barro obtenidas por calcinación a 500 °C.

Los espectros fueron medidos en la región UV-visible. Se identificaron en ambas muestras longitudes de onda correspondientes a los elementos Cu, Co, Mg, Mn, Mo y Sr (todos ellos a nivel de trazas) y señales fuertes de Al, Si, Ti y Fe.

En la muestra de cenizas se detectaron señales a nivel de trazas de Pb y Sn, elementos que no se detectan en la muestra de barros, probablemente debido a que estos metales, se encuentran más concentrados por la eliminación de material orgánico. Esas trazas están en una concentración menor a 10 ppm.

Las fuertes señales de Al y Si son compatibles con el caolín y el metacaolín detectados por DRX y FTIR.

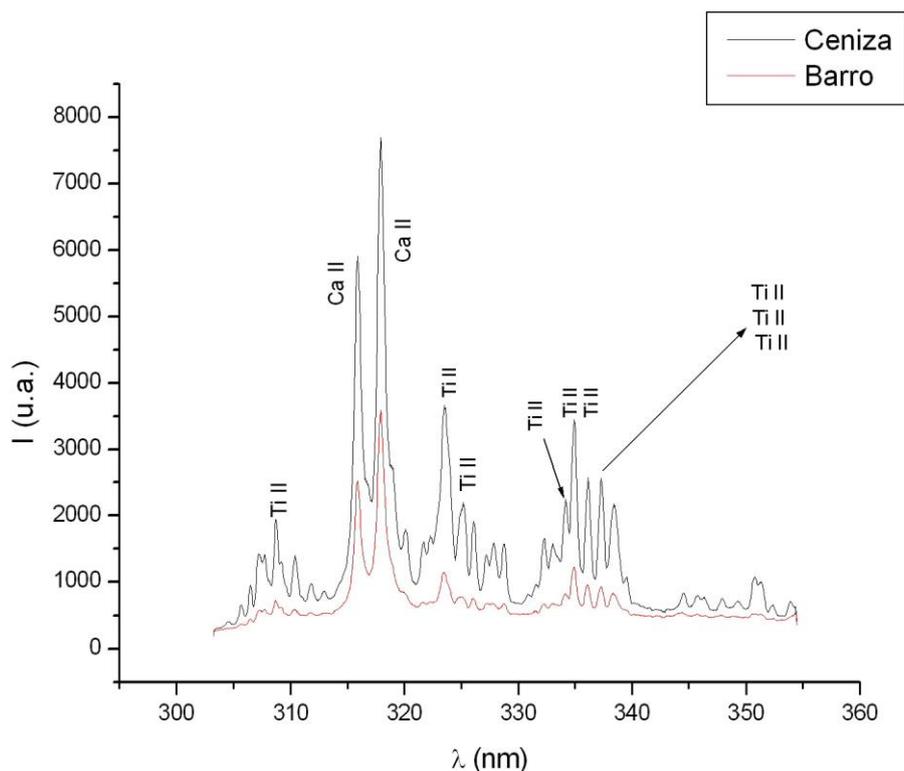


Figura 3.- Espectros de plasmas-láser en cenizas (calcinados) y barros secos

Conclusiones

Empleando la técnica LIBS en muestras de cenizas y barros provenientes de efluentes industriales, se pudieron determinar elementos que no habían sido detectados por otras técnicas instrumentales (DRX, FTIR y micrografía SEM-EDS).

La presencia de metales pesados (Cu, Mo, Sr, Pb y Sn) en los sólidos analizados, orientan el reciclado de dichos residuos para inmovilizarlos en matrices cerámicas.

Referencias

- 1.- Delgado Valero, A. y Usón S. (Comp) (2011), *Ecología Industrial: cerrando ciclo de materiales*, Zaragoza, España. Ed.UNE.
- 2.- Nudelman, N. (Comp.) (2004), *Química sustentable*. Santa Fé, Argentina. Ed. UNL.
- 3.- Dellestesse M. (2015, octubre). *Caracterización de barros industriales provenientes de la industria gráfica, con potencial aplicación en materiales de construcción*. 5° JIM. Tandil. Argentina.
- 4.- Díaz Pace, D. M. D'Angelo, C.A. Bertuccelli, D. Bertuccelli, G. (2006) Analysis of heavy metals in liquids using Laser Induced Breakdown Spectroscopy by liquid-to-solid matrix conversion. *Spectrochimica Acta Part B* 61, 929–933.
- 5.- Garcimuño, M. Díaz Pace, D. M., Bertuccelli, G. (2013), Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative analysis of copper in algae. *Optics y Laser Technology* 47 26–30.