



Estudio de metodologías de lixiviación de metales en cenizas volcánicas Study of methodologies of leaching of metals in volcanic ashes

Vallejo Azar N. K., Perino E, Gil. R. A., Escudero L. A

Instituto de Química de San Luis (INQUISAL-CONICET). Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Área de Química Analítica, Av. Ejército de los Andes 950-Bloque III, San Luis, C.P. 5700, Argentina.
karim_9352@hotmail.com

Resumen

Se realizó un estudio para obtener información sólida sobre el comportamiento de la lixiviación de metales a corto plazo en cenizas volcánicas. Se empleó un diseño factorial para estudiar las variables que afectan la lixiviación de las mismas, como estrategia para la evaluación de los efectos de los factores y sus interacciones en el proceso de lixiviación de los siguientes elementos: Cu, Cd, Pb, Cr, Fe, Ti, V, Sr, Na, K, Ca, Si, Hg Zn, Mn, Al, Mg, Ni y de Cl y P. También se estudió la influencia de los ácidos húmicos (HA) en estos procesos. Se obtuvieron condiciones óptimas para los ensayos, empleando la función deseabilidad (D), proponiendo una metodología o protocolo que contribuye a una mejor evaluación del impacto ambiental de la ceniza volcánica, basado en un exhaustivo análisis estadístico. También se comprobó el efecto de los HA como un factor a considerar en estos estudios.

Palabras clave: geoquímica, cenizas volcánicas, ácidos húmicos, diseño experimental.

Introducción

La caída de cenizas volcánicas es parte del ciclo natural en áreas de actividad volcánica, como es la cordillera de los Andes en nuestra región. La ceniza constituye en general un aporte de nutrientes minerales que puede variar según su composición mineralógica. En ese sentido, es fundamental conocer la composición química del material que se depositó, ya que de ello depende que la liberación de sus componentes sea beneficiosa o perjudicial para el medio ambiente.

El potencial impacto de la deposición de cenizas volcánicas sobre el medio ambiente suele establecerse y predecirse mediante estudios de lixiviación a escala de laboratorio. Sin embargo, reproducir las condiciones ambientales en el laboratorio suele ser una tarea muy difícil. Hasta el momento se han propuesto diferentes metodologías de lixiviación de cenizas, y se hace necesaria la búsqueda de un consenso sobre estas metodologías para establecer un protocolo estándar que aporte una mejor evaluación del impacto ambiental. Las principales discrepancias encontradas en las distintas bibliografías son: elección de la fracción de tamaño de partícula; molienda de muestras; uso de agua o soluciones ácidas; relación ceniza-agua, tiempos de contacto, agitación de la muestra.

Entre las sustancias húmicas (SH) presentes en el suelo, los ácidos húmicos (AH) podrían interactuar con la ceniza volcánica influyendo sobre la lixiviación de metales. Esto podría tener un efecto perjudicial o no, dependiendo que elementos sean lixiviados en mayor medida. Debido a que las SH presentan diferentes estructuras moleculares, es importante conocer el rol que ocupan en estos procesos.

El objetivo del presente trabajo es desarrollar metodologías de lixiviación de cenizas volcánicas, basadas en la reproducción de las condiciones ambientales y a fin de establecer las condiciones óptimas de lixiviación a través del análisis estadístico y el empleo de diseños experimentales, lo que permitirá conocer los factores de control más importantes en el proceso de lixiviación y la influencia de los ácidos húmicos en el proceso. En total, 20 elementos fueron estudiados.



Materiales y Métodos

Se estudiaron cenizas volcánicas recolectadas en la Cordillera de los Andes, correspondientes a la erupción del Volcán Puyehue en 2011. El muestreo del banco de cenizas depositado fue realizado utilizando recipientes de polietileno. Alrededor de 1 kg de ceniza fue recolectada de diferentes sitios (dos meses posteriores a la erupción) en la localidad de San Carlos de Bariloche, excluyendo la parte más superficial (2 cm superficiales, para evitar contaminación de sedimentos eólicos, en una acumulación de aproximadamente 50 cm). Una vez en el laboratorio, las muestras fueron secadas a 40 °C y guardadas en recipientes de polietileno para su posterior análisis.

Existen distintas variables que pueden influir durante el proceso de lixiviación, entre las más destacadas se encuentran: tamaño de grano de ceniza, tiempo de contacto (ceniza/lixiviante), acidez del sistema, relación sólido/líquido, velocidad de agitación, temperatura, entre otras. Para evaluar la influencia y las posibles interacciones entre las variables que afectan la lixiviación de las cenizas volcánicas cuando estas están en contacto con el suelo y a su vez sometidas a condiciones ambientales se empleó un diseño factorial fraccionado (2^{5-1}) de dos niveles, para esto se llevaron a cabo 20 experiencias (por duplicado). Considerando como variables: I- el tiempo de contacto (entre 3 y 5 h); II- la acidez del sistema (pH entre 3 y 8); III- la relación Sólido/Líquido/ (S/L) entre 1:6,6 y 1:20); IV- el tamaño de partícula (fracción menor a 74 μm y mayor a 74 μm); V- velocidad agitación en la lixiviación (120 y 480 rpm). Todos los ensayos del diseño se realizaron en batch, utilizando 10 mL de agua ultrapura como lixivante y se varió la cantidad de ceniza para lograr modificar la relación S/L.

Para estudiar la interacción de los AH en el proceso de lixiviación de cenizas volcánicas, se realizaron ensayos utilizando blancos de ceniza, ceniza y suelo, y finalmente ceniza y distintas proporciones de AH/agua, en relaciones sólido/líquido 1:10 y 1:100. Todas las soluciones obtenidas de las lixivaciones, se filtraron utilizando filtros de jeringa teflón con punta de tubo (Whatmann, 25 mm de diámetro y 0,45 μm de tamaño de poro), se hicieron diluciones de 1:50 y 1:100. Estas soluciones se analizaron por ICP-MS.

Resultados

Los resultados obtenidos de la aplicación del diseño factorial fraccionado en el estudio de lixiviación, para cada uno de 20 elementos analizados, demuestran que Zn, Mn, Al, Mg y Cl no mostraron significancia para ningún factor estudiado. Se observa que para la mayoría de los elementos la relación S/L es un factor significativo (Cu, Cd, Pb, Cr, Fe, Ti, V, Sr, Na, K, Ca, Si, P y Hg). En el caso de Cu, Cd, Cr, V, Na y Hg también mostraron significancia respecto a la velocidad de agitación.

Teniendo en cuenta las gráficas de probabilidad normal, Pareto y Anova se encuentra, que para aquellos elementos que presentaron la relación S/L significativa, se observó que, al aumentar la masa, se tienen efectos negativos (es decir al aumentar la masa de cenizas, se obtenían una menor lixiviación de los metales) en los resultados de la lixiviación. En las gráficas para Cu y Na, el factor de velocidad de agitación indica que, al aumentar el nivel del factor, se incrementa la respuesta, no obstante, para Cd, Cr, Ni, V y Hg, un incremento de la velocidad de agitación tiene un efecto negativo en las respuestas obtenidas. Para obtener las mejores condiciones experimentales se realizó una optimización del diseño experimental, empleando la función de deseabilidad global (D) de los elementos lixiviados. Se resumen las condiciones óptimas de lixiviación de los distintos elementos en la tabla 1 (a y b).

Para estudiar la influencia de los HA en el proceso de lixiviación de cenizas volcánicas, se realizaron las lixivaciones en batch a temperatura ambiente, utilizando como lixivante agua ultrapura y distintas concentraciones de la solución de HA obtenida. En una primera etapa se realizó la experiencia, utilizando en todos los casos un gramo de sólido, siendo completamente ceniza, solo suelo o una mezcla de ambos y utilizando un volumen final de lixivante igual a 10,0 mL, siendo enteramente agua ultrapura o una mezcla en distintas proporciones de agua destilada y solución de HA, de esta forma se mantuvo constante la relación sólido/líquido 1:10. La lixiviación en todos los casos duró 4 horas, con la misma intensidad de agitación (Tabla 2).



Tabla 1. (a) Resultado optimización de diseño experimental para Cu, Pb, Tl, V, Na, K, Ca, Si y P, con la relación sólido/líquido como factor predominante. (b) Resultados para Cd, Cr, Hg, Fe y Sr, velocidad de agitación como factor predominante.

(a) Función deseabilidad global = 0,95		(b) Función deseabilidad global = 0,86	
Tiempo de contacto (horas)	5	Tiempo de contacto (horas)	5
pH	8	pH	8
Relación S/L	0,5	Relación S/L	0,5
Tamaño de ceniza	>74 μm	Tamaño de ceniza	<74 μm
Agitación	480 rpm	Agitación	120 rpm

Tabla 2. Estudio de lixiviación de ceniza con 1g de sólido.

Nombre	Ceniza (g)	Suelo (g)	Agua bidestilada (mL)	Solución de AH (mL)
Blanco de ceniza (BC)	1,0	-	10,0	-
Blanco testigo (BT)	-	1,0	10,0	-
Blanco mezcla (BM)	0,5	0,5	10,0	-
Ceniza + 2mL HA (CLB)	1,0	-	8,0	2,0
Ceniza + 8mL HA (CLA)	1,0	-	2,0	8,0

Las experiencias antes mencionadas fueron cotejadas empleando una masa de 0,1 gramos de sólido, dando una relación 1:100. Las soluciones obtenidas fueron analizadas utilizando ICP-MS.

Respecto de los AH, se pensó que los mismos podrían ser los responsables de la extracción de los elementos químicos presentes en las cenizas volcánicas, potenciando el efecto que produce la caída de estas sobre el suelo. Lo primero que se observó fue la gran variabilidad que induce la presencia de los AH, posiblemente por las características de la matriz de estos. Analizando la diferencia entre el producto obtenido de la lixiviación con ceniza más el agregado AH, en relación a los blancos de ácidos húmicos solos y a ceniza sola, se observó que en la mayoría de los elementos existió una mayor lixiviación en presencia de los HA en comparación a cuando se utiliza agua como lixivante. También se observó que relaciones S/L bajas proporcionan datos más precisos. Para la relación 1:10 se observa que para los elementos Mn, Al, Si y P la lixiviación con HA es mayor a la lixiviación con solo agua como lixivante (Tabla 3). En tanto para la relación S/L 1:100 se observa una mayor lixiviación por la presencia de los HA, en los elementos Cu, Mn, Al, Mg, Si, Cl y Sn (Tabla 4).

Tabla 3. Comparación de la lixiviación en presencia de HA y sin HA, para una relación S/L 1:10.

Elemento	Blanco 2ml HA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1 g ceniza + 2mL HA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Diferencia ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1 g ceniza + 10 mL agua ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Mn	228,60	868,10	639,50	141,68
Al	4.158,85	8.667,40	4.508,55	1.290,95
Si	31.282,75	39.953,00	8.670,25	3.108,33
P	3.093,20	9.999,75	6.906,55	3.141,00



Tabla 4. Comparación de la lixiviación en presencia de HA y sin HA, para una relación S/L 1:100.

Elemento	Blanco 2ml HA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,1 g ceniza + 2mL HA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Diferencia ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,1 g ceniza + 10 mL agua ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cu	321,22	837,53	516,31	240,83
Mn	210,05	1.505,77	1.295,72	115,53
Al	48.254,20	154.665,05	106.410,85	1.006,95
Mg	5.719,90	16.842,45	11.122,55	2.448,22
Cl	1.454,60	1.813,20	358,60	24,63
Sn	90,58	105,75	15,18	6,1

Conclusiones

El presente estudio demostró que ciertos factores de control afectan significativamente los resultados obtenidos en términos de concentración de elementos relativos a la masa de la ceniza. De todos los factores estudiados, fue evidente que la masa de ceniza afectó no solo a la variabilidad de los datos, sino también a las influencias de los otros factores (por ejemplo, el tiempo de contacto y la relación líquido-sólido).

Teniendo en consideración la optimización del diseño experimental (Función Deseabilidad D) se concluye que las condiciones óptimas de liberación para ciertos elementos (Cu, Pb, Tl, V, Na, K, Ca, Si, y P). En tanto que para los elementos Cd, Cr, Hg, Fe y Sr se deberían utilizar otras condiciones experimentales.

Las principales diferencias de los resultados obtenidos en este trabajo respecto a los protocolos establecidos precedentemente están relacionadas con los factores relación sólido/líquido y el tiempo de contacto. De este modo, los hallazgos obtenidos en el presente estudio, brindan condiciones óptimas de lixiviación, basadas en un exhaustivo análisis estadístico y contribuyen al establecimiento de un protocolo estándar para lixiviar cenizas volcánicas.

En efecto los HA intervinieron en la lixiviación dando soluciones más concentradas para ciertos elementos. Esto demuestra la importancia que tienen las sustancias húmicas presentes en los suelos y su posible rol en estudios de impacto ambiental en relación a la caída de cenizas volcánicas.

El hecho de utilizar una solución purificada de HA extraídos del suelo nos permite corroborar con mayor fuerza que los mismos juegan un papel considerable en la lixiviación de cenizas volcánicas, por lo que la existencia de los AH en el suelo contribuirían a este proceso en conjunto con otros factores ambientales. En la naturaleza las sustancias húmicas no se encuentran en un estado de tal pureza, pero su presencia puede ser notoria en ciertos tipos de suelos, especialmente los fértiles, que contienen una mayor cantidad de humus, lo que permitiría arribar a conclusiones similares en sus efectos sobre la lixiviación de cenizas volcánicas.

Referencias

S.J. Cronin, C. Stewart, A.V. Zernack, M. Brenna, J.N. Procter, N. Pardo, B. Christenson, T. Wilson, R.B. Stewart, M. Irwin. 2014. Volcanic ash leachate compositions and assessment of health and agricultural hazards from 2012 hydrothermal eruptions, Tongariro, New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 286: 233–247.

Ruggieri F., Gil R.A., Fernandez-Turiel J.L., Saavedra J., Domingo Gimeno A. L., Martinez L.D., Rodriguez-Gonzalez A., 2012. Multivariate factorial analysis to design a robust batch leaching test to assess the volcanic ash geochemical hazard, *Journal of Hazardous Materials* 213– 214: 273– 284.

*Eje temático**: 12 -Geoquímica experimental

*Modalidad**: póster