
Índice

1. Introducción	165
2. Métodos de prueba recomendados	165
2.1 Métodos para los contaminantes inorgánicos	165
2.2 Métodos para los contaminantes orgánicos	166
2.3 Métodos de prueba normados (NOM's)	166
3. Recomendaciones para la elección del método adecuado para pruebas de lixiviación de acuerdo al tipo de contaminante	166
3.1 Comentarios con respecto a los contaminantes inorgánicos	166
3.2 Comentarios con respecto a los contaminantes orgánicos	167
3.3 Evaluación de la lixiviación de contaminantes en suelos	168
4. Métodos de prueba de lixiviación	170
4.1 Método de extracción del saturado de suelos	170
4.2 Método de extracción S4 "Determinación de la lixiviación con agua"	171
4.3 Método de extracción a pH estático	172
4.4 Método de extracción de USEPA 1312	174
4.5 Método ASTM D3987-85 (Modified Shake Extraction of Solid Waste)	175
4.6 Método de extracción con una solución de Lauril Sulfato de Sodio	180
4.7 Método de lixiviación en lisímetros	181
4.8 Centrifugación para obtención o recuperación de solución de suelos	183
4.9 Método analítico para determinar la bioaccesibilidad del Plomo	184
4.10 Extracción de solubles con agua en equilibrio con CO ₂	186

ANEXO E Métodos de prueba para la determinación de la lixiviación de contaminantes de suelos

1 Introducción

Suelos contaminados, depósitos de residuos peligrosos, depósitos de residuos urbanos, depósitos de residuos sujetos a planes de manejo y suelos ya tratados que se utilizaran para relleno, pueden lixiviar contaminantes a un cuerpo de agua cuando agua de lluvia o agua subterránea se infiltra a través de ellos. Los contaminantes pueden lixiviarse disueltos en el agua o pueden ser arrastrados como fase libre o partículas junto con el agua de infiltración.

Cuando estos lixiviados atraviesan regiones del subsuelo no contaminadas, los contaminantes pueden ser retenidos (adsorbidos o absorbidos), biodegradados o precipitados en el suelo, contaminando zonas más amplias del suelo. La transferencia de contaminantes, que se da con los lixiviados representa un riesgo a la salud humana si los contaminante son transferidos a un cuerpo de agua limpio, el cual es utilizado como fuente de abastecimiento para consumo humano y si la concentración de los contaminantes en los lixiviados esta por arriba de un nivel aceptable o por arriba de lo señalan las Normas Oficiales Mexicanas.

Para evaluar en que medida esto puede suceder es necesario realizar un estudio para **“determinar la lixiviación”** de los contaminantes, cuya finalidad es la determinación de la concentración y carga total (Kg contaminante/m³ de suelo o Kg contaminante/ m² de superficie) de contaminantes que se desprenden o lixivian del suelo contaminado bajo las condiciones imperantes en el sitio.

Con la evaluación de la lixiviación se estiman las emisiones de contaminantes provenientes de un suelo contaminado actual y las que pudieran surgir en el futuro. Para ello se mide la cantidad de contaminantes en los lixiviados según métodos de prueba preestablecidos y que reflejan las condiciones que imperan en el sitio contaminado. También la evaluación considera la concentración y carga de contaminantes que se introducirá por infiltración de agua de lluvia, por el movimiento lateral de aguas subterráneas o por el contacto de la zona no saturada contaminada con un cuerpo de agua superficial.

2 Métodos de prueba recomendados

Existen métodos de prueba que se pueden aplicar para determinar la producción de lixiviados en el sitio contaminado bajo las condiciones del sitio. Como medio de lixiviación se utiliza agua o soluciones acuosas.

2.1 Métodos para los contaminantes inorgánicos

- Método de la USEPA 1312,,
- Método ASTM D3987-85 (Modified Shake Extraction of Solid Waste with Water),
- Método de extracción del saturado de suelos¹,
- Método de extracción S4² o método de lixiviación con agua,

¹ Según el reglamento de suelos de Alemania.

- Método de extracto con solución de nitrato de amonio,
- Método de extracción a pH estático (pH=4)³.

2.2 Métodos para los contaminantes orgánicos

- Método de lixiviación con una solución del tenso activo Lauril Sulfato de sodio o método SDS,
- Método de lixiviación en lisímetros,
- Centrifugación.

2.3 Metodos de prueba normados (NOM's)

- Método de la NOM 053 SEMARNAT-1993,
- La NOM 138 SEMARNAT/SSA-2003 no indica pruebas para la determinación de lixiviados,
- La NOM 147 SEMARNAT/SSA - 2004 indica los siguientes métodos:
 - Método analítico para determinar la bioaccesibilidad del plomo,
 - Extracción de solubles con agua en equilibrio con CO₂.

El método de la NOM 053 es un método que originalmente fue diseñado para la determinar si un residuo es o no peligroso y por lo tanto no es recomendable para determinar la lixiviación de suelos contaminados con materiales y residuos peligrosos.

Los métodos, que están descritos en la sección 3.3, son aplicables para evaluar la lixiviación de contaminantes en suelos o en materiales semejantes.

3 Recomendaciones para la elección del método adecuado para pruebas de lixiviación de acuerdo al tipo de contaminante

3.1 Comentarios con respecto a los contaminantes inorgánicos

El método de extracción del saturado del suelo respecto al método de extracción S4 refleja mejor las condiciones suelo-agua y sus relaciones de cantidad. Sin embargo, las desventajas del método son: la pequeña cantidad de lixiviado que se gana, lo intensivo de su aplicación, el tiempo de duración y las dificultades para suelos muy permeables o muy arcillosos.

El método S4 es un método de lixiviación muy probado y de extenso uso en Alemania. Las diferencias fundamentales frente al extracto de saturado de suelos consiste en la cantidad de lixiviado producido y por otro lado en la aplicación de una carga mecánica sobre del suelo o material durante la agitación.

² Según la norma alemana DIN 38414-4.

³ Según el reglamento de suelos de Alemania.

El método de extracción con nitrato de amonio ha sido utilizado raramente hasta este momento en la gestión de sitios contaminados. Este procedimiento representa un compromiso entre el método S4 y el método de extracto del saturado de suelos. Investigaciones comparativas han mostrado, que tanto con el método de nitrato de amonio como con el método S4 se han medido las concentraciones más altas de lixiviados.

La comparación de los métodos de extracción del saturado del suelo y el método de extracción con nitrato de amonio han mostrado en ciertas ocasiones resultados contradictorios, pues con éste último se han determinado altas concentraciones de lixiviados.

Un factor fundamental que permite evaluar la movilidad de contaminantes, además de la concentración de los contaminantes en el lixiviado, es la concentración o fracción de sustancias y partículas eluibles (partículas sólidas de contaminante arrastradas).

Si la evaluación considera la cantidad de éstas partículas eluibles en el procedimiento de evaluación, entonces se muestran por regla común diferencias relativamente menores entre los distintos métodos de evaluación de la lixiviación.

A pesar de sus deficiencias, el método de extracción de saturados de suelos es aplicable para la gestión de sitios contaminados. Cabe destacar que los resultados de estas pruebas y sus análisis químicos deben ser interpretados con cuidado pues los resultados son influenciados fuertemente por las condiciones de prueba y por ello se recomienda que sean mantenidas lo más constantes posible.

El método reconocido en el proyecto de NOM 147 se basa en el método de ASTM D 3987-85. American Society for Testing and Materials (1992). Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water, ASTM, West Conshohocken, PA, 4p. Este método es semejante al método de EPA, lo que cambia es el medio ácido en el cual se realiza la lixiviación.

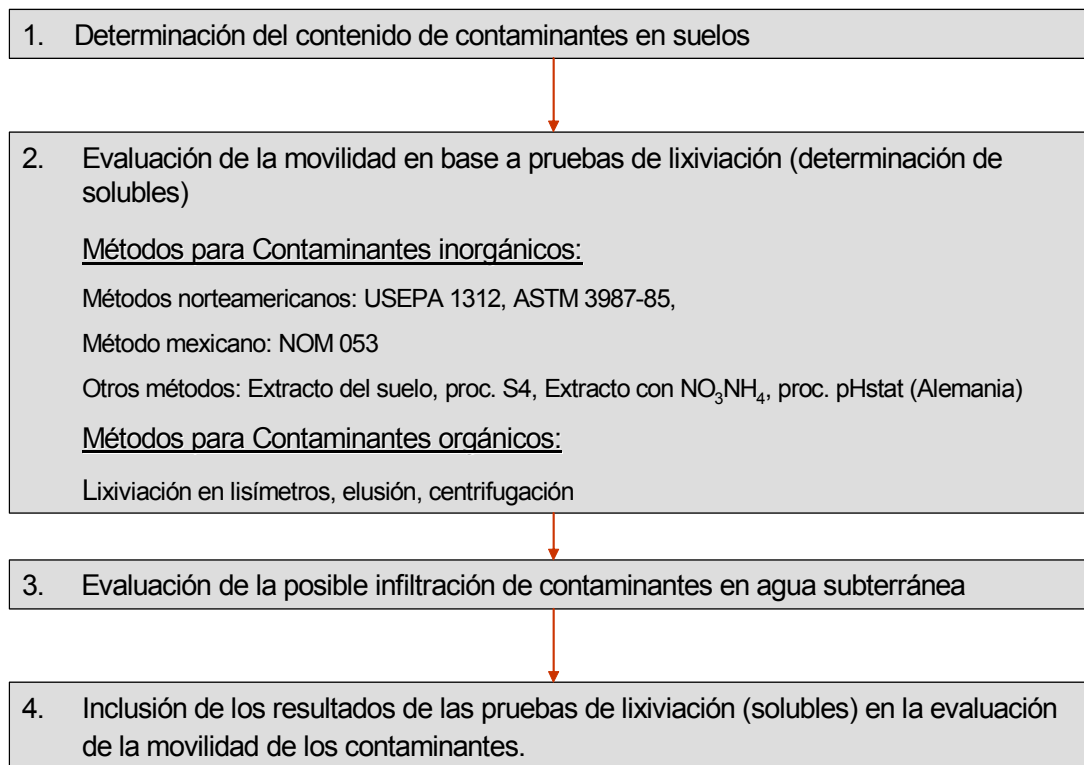
3.2 Comentarios con respecto a los contaminantes orgánicos

La aplicación de los métodos de lixiviación en lisímetros (columnas) para la lixiviación de contaminantes orgánicos es limitado, ya que solo se aplica de manera razonable a algunos contaminantes orgánicos y son más complicados en su uso.

Estas pruebas son adecuadas para suelos y materiales contaminados con Hidrocarburos Poli aromáticos (HPA), para suelos y materiales contaminados con PCB o sustancias similares. En cambio, para suelos contaminados con productos de petróleo, como los hidrocarburos con intervalos de ebullición medios o altos, su aplicación y certeza son limitados. Para la investigación de suelos contaminados con hidrocarburos volátiles halogenados o aromáticos (BTEX) no son adecuados, así como para la evaluación de la lixiviación en suelos con buena plasticidad y alto contenido de fracción fina (arcillas).

3.3 Evaluación de la lixiviación de contaminantes en suelos

Figura 1 Estrategia general para la evaluación de la lixiviación de contaminantes en suelos



Para la determinación de la fracción lixiviable (F_L) de un contaminante en suelo o subsuelo con respecto a la concentración total del contaminante se recomienda utilizar la siguiente ecuación.

$$F_L = \frac{C_L}{C_S} * RSA * 100$$

Donde: C_L = concentración en lixiviado; C_S = concentración en suelo; RSA= Relación Suelo-Agua.

Ejemplo: Aplicando el método de extracción S4 y considerando que la relación suelo – agua (RSA) es de 10 litros por cada Kilogramo de suelo o 1 litro de agua por cada 0,1 Kg de sustancia seca de suelos. La concentración total en suelos es de 4800 mg/Kg SS y la concentración del contaminante en el lixiviado después de aplicar el método es de 120 mg/Kg SS (la concentración se da al multiplicar mg/L de agua * L de agua /Kg SS).

$$F_L = \frac{120}{4800} * 10 * 100 = 25 \%$$

El resultado de la prueba indica que el 25% de los contaminantes pueden pasar a la fase líquida del suelo (capacidad de lixiviarse), o lo que también significa capacidad de dispersarse.

Tabla 1. Adecuación de métodos de elusión (lixiviación) por tipo de contaminante y por tipo de suelo

Método de prueba	Tipo de contaminante				Tipo de suelo			
	Inorgánico	Orgánico			Apilamiento o suelo suelto			
		Difícilmente volátil y fácilmente soluble en agua	Difícilmente volátil y con solubilidad reducida en agua	Fácilmente volátil	Arenoso-gravoso	Limoso-arenoso	Limoso-arcilloso	Rocoso
Extracto de suelos saturado	+	+	(1)	-	-	±	+	-
Centrifugación	+	+	(1)	-	±	+	+	
Extracto con NO ₃ NH ₄	±	-	-	-	+			
Método S4 (Lixiviación)	+	+	(2)	-	+			
Método pHstat (Lixiviación)	±	(1)	(1)	-	+			
USEPA 1312	(1)	-	-	-	+			
ASTM 3987-85 Método en NOM 147	(1)	-	-	-				
Elusión relación Sólido /Líquido 2:1	+	+	(1)	-	+			
NOM 053 Características CRETIB	-	(1)	(1)	-	+			
Prueba en lisímetros (columnas)	(1)	+	+	-	+	+	±	
Método de sonda de absorción / succión de agua subterránea	+	(3)	(3)	-	-	+	±	-
Método de sondeo de agua subterránea	+	+	+	+	+	+	±	-
Exploración continua del agua subterránea a través de pozos de control y muestreo	+	+	+	+	+	+	±	±

(1.): Adecuado; hasta el momento hay pocas experiencias o conocimientos extensos acerca de su adecuación.

(2.): En teoría adecuado.

(3.): Existe falta de conocimientos acerca de las interacciones del material con tales sustancias, por lo tanto no es posible aún decir si es adecuado o no.

(+): Adecuación reducida.

(-): Ninguna adecuación o muy reducida.

(±): Adecuado bajo ciertas condiciones.

4. Métodos de prueba de lixiviación

4.1 Método de extracción del saturado de suelos

4.1.1 Área de aplicación

Investigaciones de suelos contaminados y materiales de suelos así como escombros. Aplicable a materiales contaminados con sustancias inorgánicas.

4.1.2 Descripción

Una porción de la muestra de aproximadamente 250 g se coloca en un recipiente sellado. Posteriormente se le agrega suficiente agua hasta que este completamente húmeda. La muestra se mezcla y después se deja reposar por 24 horas. Después de este tiempo la muestra se traslada a un tubo de centrifugación y se le va agregando agua hasta que la muestra alcance el límite plástico de flujo. La pasta así formada, debe ser conservada a 5 °C bajo protección contra evaporaciones (cerrar tubo) por otras 24 h. Después de este tiempo la muestra se centrifuga por 30 minutos en una centrífuga refrigerante a 20 °C. Finalmente, el líquido superficial se decanta y filtra a través de una membrana.

4.1.3 Condiciones

- La muestra no debe prepararse de ninguna manera,
- Tiempo total de lixiviación: 48 h,
- Temperatura: durante las primeras 24 h la muestra se mantiene a temperatura ambiente, las siguientes 24 h se mantiene a 5 °C y finalmente a 20 °C durante la centrifugación,
- Filtración: con membrana de 0,45µm de porosidad,
- pH: no se requiere que sea controlado,
- Carga mecánica aplicada: mínima-media.

4.1.4 Ventajas

La lixiviación se lleva a cabo en condiciones más semejantes a la realidad que con otros métodos de lixiviación.

4.1.5 Desventajas y límites

El método es tardado y complejo. El paso llamado “adición de agua hasta alcanzar el límite plástico de flujo” es subjetivo y deja espacio para errores y es una desventaja en cuanto a la repetibilidad controlada de la prueba. La cantidad de lixiviado que se obtiene es relativamente pequeña y corresponde a aproximadamente 100 mL de extracto por cada 250 g de muestra. La cantidad de lixiviado para fines analíticos puede ser reducida, de tal manera que se requieren cantidades de muestras mayores y un mayor volumen o número de tubos para obtener suficiente lixiviado.

Para muestras de granulación gruesa (gravas), el método solo se puede aplicar bajo ciertas condiciones. La filtración se dificulta mucho para materiales con un granulado muy fino (arcillas), de tal manera que se obtienen cantidades de lixiviados reducidas. En estos casos se establece otro equilibrio físico-químico entre la fase sólida y la líquida.

4.1.6 Comentarios

El método fue desarrollado originalmente en los Estados Unidos para determinar el contenido de sales en suelos salados. El método no fue desarrollado explícitamente para la evaluación de suelos y materiales contaminados, sino que fue desarrollado para la determinación en suelo de iones como Na^+ , K^+ , NO_3^- y Cl^- .

4.2 Método de extracción S4 “Determinación de la lixiviación con agua”

4.2.1 Área de aplicación

El método es aplicado a (a) Materiales sólidos, pastosos y lodosos, (b) Prueba para determinar el riesgo y la lixiviación de contaminantes en aguas, (c) Determinación de sales solubles de materiales residuales.

4.2.2 Descripción de método

El material a investigar deberá ser sometido a las pruebas en el mismo estado como fue depositado o en el estado en el que se encuentra el suelo. Es decir, la prueba de lixiviación se lleva a cabo con el estado de humedad de la muestra original, tal como fue muestreada..

Solo si es necesario para la prueba, se realiza un cuarteado o cribado del material. La necesidad surge cuando el material tiene partículas o granulado con diámetro superior a 10 mm. La muestra de ninguna manera debe ser molida.

Se recomienda realizar una prueba de contenido de humedad con una muestra independiente, con el propósito de conocer la cantidad de muestra no seca que se requiere para tener al final 100 g de sustancia seca (SS). Una vez realizada esta prueba, se toma una muestra de aproximadamente 100 g de SS, se agrega en una botella de cuello ancho con 1 litro de agua destilada, la botella se cierra y el contenido es agitado. La muestra con el agua debe agitarse constantemente pero debe evitarse en lo posible la trituración mecánica por fricción y roce. Después de 24 h de agitación son separadas la fase sólida y la fase líquida por filtración o centrifugación. El lixiviado deberá tener una tonalidad completamente claro.

Alternativa: La suspensión podrá dejarse sedimentar por 15 minutos. El líquido superficial podrá ser decantado y podrá centrifugarse durante 30 minutos a 2000 g. El centrifugado debe ser decantado en un equipo de filtración a presión; los primeros 5 minutos del filtrado será por gravedad y después con 1 bar de presión.

4.2.3 Condiciones:

- Medio de lixiviación: agua,
- Valor de pH: no controlado,
- Filtración: con membrana de 0,45 μm de porosidad,
- Filtrado a presión y/o centrifugación,
- Relación sólido: líquido = 1:10,
- Carga mecánica por agitación y volteado sobre cabeza.

4.2.4 Ventajas

Buena repetibilidad, procedimiento sencillo, costos bajos, método rutinario de poco tiempo.

4.2.5 Desventajas y límites

El método es aplicable a muestras con contaminantes inorgánicos solubles en agua. Con muestras con contaminantes orgánicos aparecen efectos de adsorción sobre la botella de vidrio y sobre el material o membrana de filtrado. Con contaminantes volátiles existen pérdidas por evaporación.

La baja fuerza iónica en lixiviados inducen la formación de coloides, los cuales pueden no ser separados por filtración y por ello no son registrados durante los análisis químicos de determinación de la concentración. A través de la carga mecánica por fricción, agitación y rozamiento surgen nuevas fases de tal manera que esto puede resultar en una mayor lixiviación respecto a los que sucede bajo condiciones naturales (materiales no perturbados) debido a la perturbación de las muestras. La utilización de agua destilada representa una diferencia frente al agua infiltrada. El agua destilada muestra una menor capacidad de movilización para los contaminantes que las aguas infiltradas.

Debido a la relación sólido: líquido los contaminantes se diluyen fuertemente y por lo tanto los límites y rangos de determinación pueden ser mayores. Es decir puede resultar que no se determinen correctamente los contaminantes por estar muy diluidos. Las unidades del resultado de la prueba son en [mg/Kg SS]. Sin embargo, para la evaluación de la fracción móvil y del riesgo las unidades deben ser en [mg/L].

4.3 Método de extracción a pH estático

4.3.1 Área de aplicación

- Evaluación del comportamiento de metales pesados en residuos y suelos a largo plazo,
- Lixiviación bajo condiciones ácidas (pH = 4),
- Lixiviación bajo condiciones alcalinas (pH =11).

4.3.2 Descripción

Una muestra de aproximadamente 100 g de SS se pesa y se coloca en un Matraz Erlenmeyer. Posteriormente se le adiciona a la muestra 1000 mL de agua destilada. El matraz se cubre con una tapa con perforaciones adecuadas para la introducción del electrodo de pH y de la pipeta de un equipo de titulación automático.

El matraz debe estar colocado sobre una placa o mesa de agitación y debe estar bien sujetado a esta. El matraz debe agitarse con movimientos rotativos con una suficiente velocidad, de tal manera que los sólidos estén completamente en movimiento.

La estación de titulación automática debe programarse a un pH de 4 unidades o a un pH de 11; las muestras deben agitarse por 24 horas. El consumo de las soluciones de HNO₃ o de NaOH deben registrarse para el cálculo de la capacidad de neutralización ácida o básica. La suspensión debe filtrarse con una membrana de nitrato de celulosa con una porosidad de 0,8 µm utilizando sobre-presión. El lixiviado debe ser estabilizado.

4.3.3 Condiciones

- Preparación de la muestra: las partículas o aglomerados con diámetros superiores a los 6 mm deben ser fracturadas,
- El medio de lixiviación son: soluciones diluidas de HNO₃ o NaOH,
- Valor de pH: 4 para la área ácida y de 11 para la área básica,
- Relación sólido-liquido: 1/10,
- Filtración: con membrana de nitrato de celulosa con porosidad de 0.8 µm,
- Filtrado a presión,
- Carga mecánica: por medio de agitación.

4.3.4 Ventajas

Con este método puede evaluarse la lixiviación de metales pesados bajo las peores condiciones posible “*worst case*”. Es un complemento de los otros métodos de prueba debido a que muestra el comportamiento de los contaminantes inorgánicos bajo condiciones que simulan una acidificación o alcalinización extrema, como por ejemplo en el caso de lluvia ácida.

La capacidad de neutralización ácida o básica es una importante información para la evaluación de la capacidad de Puffer de un suelo o de un residuo. A través de él se puede evaluar que tanto tiempo una infiltración de aguas ácidas podrá ser captada por esta capacidad de Puffer y como será la movilidad y lixiviación de los contaminantes en el futuro.

4.3.5 Desventajas y límites

Este método de prueba solo puede complementar otros métodos de prueba como los arriba descritos y pero no podrá sustituirlos. Además, podrá aplicarse si se considera que debe realizarse una evaluación a largo plazo como lo es el caso de residuos expuestos a infiltración a largo plazo.

4.3.6 Comentarios

Los metales pesados son mas solubles en niveles de pH ácidos que en niveles neutrales. La lixiviación de metales pesados a un pH de 4 representa un caso muy desfavorable. Por ejemplo, cuando carbonatos de metales pesados distintos e hidróxidos de metales pesados entran en solución a este pH de 4. Si el pH del agua de lluvia es distinto a 4, el método puede modificarse para adaptarlo a las condiciones del pH del agua.

Los resultados de la lixiviación alcalina a pH 11 describe la movilización de metales pesados en complejos con las sustancias húmicas de suelos, así como la de los complejos aniónicos como lo son los arseniatos, cromatos y antinomiatos. Los metales pesados pueden ser movilizados a un pH de 11 también cuando yacen como complejos hidróxicos por ejemplo zincatos, cobratos o plomatos.

Para pasivos ambientales con cierta antigüedad la lixiviación únicamente es a pH 4 o a un pH semejante. El resultado de la prueba es la relación de la fracción móvil de un contaminante en unidades de [mg/ 0.1 Kg SS de muestra].

4.4 Método de extracción de USEPA 1312

4.4.1 Área de aplicación

Los reactivos que se utilicen deberán tener pureza grado analítico. El agua que se utilice para la prueba debe ser un agua en la cual no se obtengan interferencias por arriba del nivel de detección de la sustancia de interés a analizar.

Para extracciones de sustancias no volátiles se aplicara agua de tipo II según ASTM o equivalente. Para extracciones de sustancias volátiles puede emplearse agua generada con los siguientes métodos de purificación: filtración en filtro de carbón activado, filtración en un sistema Millipore Super-Q o equivalente, hervor del agua por 15 minutos y burbujeo de gas inerte libre de contaminante (por ejemplo nitrógeno) a una temperatura de 90 ± 5 °C por una hora con la posterior transferencia a una botella que pueda sellarse sin dejar espacio libre.

Para la elaboración de la solución de lixiviación se utilizara una solución base de H_2SO_4/HNO_3 en una proporción 60/40; es decir, una mezcla de 60 g de ácido sulfúrico concentrado y 40 g de solución de ácido nítrico concentrado. Con esta solución se preparan soluciones más diluidas para hacer más fácil el ajuste del pH.

4.4.2 Preparación de soluciones de extracción

Solución 1: la solución de H_2SO_4/HNO_3 se mezcla con el agua hasta obtener un pH = 4.2 + 0.05, esta solución se aplica para evaluar la lixiviación de residuos. La solución no esta amortiguada con buffer y por ello el pH puede variar.

Solución 2: la solución de H_2SO_4/HNO_3 se mezcla con el agua hasta alcanzar un pH = 5.0 + 0.05, esta solución se aplica para estudiar la lixiviación de suelos. La solución no esta amortiguada con buffer y por ello el pH puede variar.

Solución 3: la solución consiste solo de agua y se aplica para estudiar la lixiviación de cianidos y compuestos volátiles. La solución no contiene buffer y por lo tanto el pH puede variar.

Las muestras de suelos deben ser recolectadas con un medio adecuado. Una parte de ellas deberán destinarse a la determinación del contenido de agua y de sustancia seca, la determinación de la distribución de tamaño de partículas, la fracción de sustancias volátiles y de las no volátiles. Sustancias que ayuden en la preservación de las muestras no deben ser empleadas. Las muestras deben refrigerarse a menos que se sospeche que la refrigeración cause cambios en ella.

Cuando la muestra sea utilizada para medir la lixiviación de compuestos volátiles, su pérdida se deberá minimizar. Los extractos deberán prepararse rápidamente y deben ser analizados lo más rápido posible. Los extractos que contengan metales pesados deberán ser "pacificados" a un pH < 2 con HNO_3 a menos que se presente una precipitación. Extractos para compuestos orgánicos no deberán entrar en contacto con el aire atmosférico, por ello la importancia que no exista aire en las botellas de almacenamiento.

4.4.3 Procedimiento preliminar

La determinación del contenido de agua y de la sustancia seca se realiza con una muestra de 100 g. Para residuos húmedos es necesario que se determine, el contenido de sólidos y del

posible extracto después de una filtración. Para muestras sólidas de debe determinar la necesidad de que sea molida En el caso de que sean materiales húmedos y semilíquidos es necesaria la separación de la fracción sólida a través de filtración o centrifugación con muestras de 100 g. Así mismo la determinación del peso de cada fracción es necesaria y la determinación de la solución de extracción adecuada.

4.4.4 Procedimiento cuando compuestos volátiles no están envueltos

Se toma una muestra mínimo de 100 g SS

Se determina la cantidad de solución a adicionar con la ayuda de la siguiente ecuación:

$$M_s = \frac{20 * TS * M_M}{100}$$

4.5 Método ASTM D3987-85 (Modified Shake Extraction of Solid Waste)

Extracción de solubles con agua en equilibrio con CO₂ (Numeral C.2.3, NOM 147-SEMARNAT/SSA-2004).

4.5.1 Introducción

La toxicidad de los elementos químicos en los organismos, incluyendo los elementos normados, depende de su disponibilidad en el ambiente, característica que esta en función principalmente de la solubilidad de la especie química de estos elementos. Por esta razón, se busca medir la fracción extraíble de los elementos bajo condiciones ambientales, la cual está directamente relacionada con la fracción biodisponible que es la fracción reactiva en los organismos vivos.

4.5.2 Alcances

Este método se elaboró con base a la prueba ASTM D 3987-85, pero modificando las características del agua de extracción. El procedimiento consiste en lixiviar suelos con agua en equilibrio con CO₂ atmosférico (H₂O-CO₂) y a pH \cong 5.5. De esta manera se obtiene una solución acuosa para analizar los compuestos lixiviados, bajo las condiciones de prueba especificadas en este documento.

El método describe la forma de preparar la solución extractante H₂O-CO₂, la obtención del extracto agitando un peso conocido de suelos con H₂O-CO₂, así como la forma de separar la fase sólida de la acuosa para realizar los análisis de los elementos normados (elementos normados).

La información contenida en el presente documento no intenta ser suficiente para resolver todos los problemas que, en la práctica, se puedan presentan al aplicar este método. Es responsabilidad del usuario establecer las prácticas apropiadas de seguridad y de protección a la salud. Así como determinar las limitaciones analíticas que puedan presentarse en cada caso, resolviéndolas antes de iniciar su aplicación.

4.5.3 Definiciones

Extractante: solución que bajo condiciones de laboratorio, es capaz de liberar ciertos constituyentes de los suelos.

Capacidad amortiguadora: se refiere a la capacidad de un sistema químico de mantener el pH en un valor determinado, mediante reacciones ácido-base. En los suelos la capacidad amortiguadora está relacionada con minerales que presentan hidrólisis básicas o ácidas.

Elementos normados (elementos normados): arsénico, berilio, cromo VI, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio.

4.5.4 Aplicaciones y limitaciones

El método permite obtener rápidamente un extracto acuoso para estimar la disponibilidad de los elementos normados presentes en los suelos, bajo condiciones de laboratorio especificadas en este documento. No pretende simular el tipo de lixiviado que se produce bajo condiciones específicas de campo.

Así mismo, busca simular las condiciones de extracción, cuando la composición de los componentes de los suelos, es el factor que determina el pH del extracto.

La extracción acuosa señalada en este método refleja la capacidad amortiguadora de los suelos, ya que el pH final del extracto acuoso es el resultado de la interacción del extractante con los componentes de los suelos, los cuales producen reacciones ácidas o básicas.

El extracto obtenido es adecuado para cuantificar los elementos normados. Sin embargo, dado que generalmente las concentraciones solubles de estos elementos normados son bajas, es importante tomar precauciones durante el almacenaje y manejo de las muestras para evitar su contaminación.

El extracto no es adecuado para medir contaminantes orgánicos o compuestos volátiles de naturaleza inorgánica.

Algunos suelos pueden reportar actividad biológica durante la etapa de agitación, por lo que es posible la formación de gases. Sin embargo, este procedimiento y los subsecuentes no consideran el alcance sobre este parámetro. Se sugiere registrar el evento si ocurriera y purgar el gas antes de proceder con la separación sólido – líquido.

4.5.5 Equipo

Agitador: se puede utilizar cualquier equipo de agitación que gire sobre su eje central a una velocidad de 29 ± 2 rpm.

Filtro: embudos de vidrio borosilicatado o de acero inoxidable de fondo plano y poroso del mismo material y con membranas de $0.45 \mu\text{m}$. Se pueden utilizar jeringas de ultra filtración comerciales. Se recomienda que los embudos sean sometidos a un régimen de lavado antes de usarse, a través de un enjuague con ácido nítrico 0.5 M, seguido por tres enjuagues consecutivos con agua destilada.

Horno de secado: aditado con termorregulador y variabilidad de temperatura de ± 0.5 %.

Potenciómetro: medidor de pH con una exactitud de ± 0.1 unidades a 25°C .

Desecador.

Balanza analítica: con una sensibilidad de ± 0.1 g.

Recipientes: en general todos los materiales que se utilicen deben ser seleccionados, pero especialmente los recipientes de tal manera que contengan materiales que reaccionen con los suelos, que la adsorción de los iones presentes en el extracto sea mínima y que sean adecuados para realizar la cuantificación de los elementos normados. Los frascos de agitación deben ser de boca ancha y de vidrio borosilicatado o de politetrafluoroetileno (PTFE).

La capacidad requerida para los recipientes que reciban una muestra con un contenido de sólidos de 140 g es de 4 L y para muestras con un contenido de sólidos de 70 g es de 2 L. Para muestras mayores se utilizan múltiplos de estas medidas, las cuales asegurarán que la muestra sólida más el extractante ocupen aproximadamente entre el 80 y 90% de la capacidad del recipiente.

Los recipientes deben cerrar herméticamente. Si durante la agitación se generan gases que ejerzan presión dentro del frasco, se recomienda abrirlo periódicamente en una campana de extracción. Debe cuidarse que esta operación no afecte el tiempo de agitación señalado por cada procedimiento respectivo.

Los recipientes deben someterse a un lavado antes de usarse, con enjuagues con ácido nítrico 0.5 M, seguido por tres enjuagues consecutivos con agua destilada. Esta instrucción no aplica para aquellos casos en que esta operación afecte al método de cuantificación seleccionado o requiera otro tipo de lavado.

4.5.6 Reactivos

Agua destilada, HNO₃ (c) grado reactivo.

4.5.7 Muestreo y preservación.

El muestreo debe realizarse de acuerdo a los criterios señalados en la norma NOM 147. La distribución de los tamaños de las partículas en la muestra debe ser representativa de la granulometría del suelo. Cada muestra de suelo colectada debe prepararse de acuerdo con el Apéndice Normativo B, inciso 2.3 que corresponde a la descripción del muestreo detallado. Las muestras se deben conservar en contenedores apropiados que eviten la contaminación de las mismas, y transportarse tan pronto como sea posible al laboratorio. En ningún caso se le deben agregar sustancias para preservar la muestra.

4.5.8 Registro de información previa en laboratorio

Registrar los datos que se conozcan sobre las características físicas de la(s) muestra(s) que se va(n) a analizar.

4.5.9 Procedimiento de extracción

Pesar o tarar el recipiente que se va a utilizar para lixiviar y agitar la muestra. Colocar 70 g de muestra en el recipiente, o un múltiplo de esta cantidad y registrar el peso utilizado.

Preparar la solución extractante (agua-CO₂ a pH = 5.5 ±0.2) de la siguiente manera:

1. Calcular el volumen de agua destilada necesaria para llevar a cabo el total de las extracciones considerando duplicados y un 25% de exceso.

2. Poner a burbujear aire en el agua destilada hasta alcanzar un pH de 5.5 ± 0.2 . En caso de que con el burbujeo de aire no se logre alcanzar fácilmente el pH de 5.5 ± 0.2 , se pueden adicionar pequeños volúmenes de una solución de HCl 0.01 N. La solución extractante se debe utilizar lo más pronto posible. Si el pH es < 5.5 no se requiere ajustar. Registrar el valor del pH ± 0.2 .

Añadir solución extractante a la muestra de suelos, hasta que se alcance una relación equivalente en mL de solución a 20 veces el peso en gramos del peso de la muestra. Por ejemplo, para 70 g de muestra se requirieren 1 400 mL de solución.

Agitar la mezcla continuamente por 18 ± 0.25 horas a temperatura ambiente. Los frascos del agitador deben tener suficiente capacidad para contener la muestra y el reactivo de extracción, así como cumplir con lo señalado en el numeral 5.7.

La velocidad de agitación recomendada es de 29 ± 2 rpm.

Si durante la agitación de las muestras, se observa la formación de gases, deben seguirse las indicaciones señaladas en el punto 4.6 y registrarlo en el informe. Una vez terminada la agitación, el recipiente se abre y se registra cualquier cambio que se observe en la fracción sólida o en el sobrenadante.

Dejar reposar la muestra durante 5 minutos. Después de este periodo, separar la fase acuosa de los sólidos más pesados por decantación o centrifugación. Después filtrar la mezcla al vacío o presión utilizando una membrana de $0.45 \mu\text{m}$. Si la velocidad de filtrado fuera muy lenta, se puede utilizar un filtro menos cerrado, pero este cambio debe reportarse en el informe y se debe tomar en cuenta cuando se realice la cuantificación de los elementos normados.

Medir el pH ± 0.2 del extracto colectado y registrar el valor. Es conveniente preparar inmediatamente las soluciones para el análisis de cuantificación de los elementos normados. Los extractos ya preparados, se pueden preservar en refrigeración a 4°C por un período máximo de 14 días. Sin embargo, es recomendable realizar la cuantificación de elementos normados lo más rápidamente posible con espectroscopia de absorción atómica.

Las alícuotas para metales deben acidificarse con ácido nítrico, hasta un pH menor a 2, excepto cuando el método de cuantificación no lo recomiende o se sospeche que pueda causar la pérdida de algún constituyente. Antes de proceder con la acidificación se deben agregar unas gotas de ácido nítrico a una pequeña porción del extracto, y si se observa cualquier indicio de precipitación, no acidificar el resto del extracto y registrar cualquier alteración observada. En este caso es necesario llevar a cabo inmediatamente la cuantificación de elementos normados en el extracto a través de espectroscopia de absorción atómica. Cuantificar los elementos normados en el extracto de acuerdo a los métodos señalados en el apartado C.3 y C.4 de este Apéndice.

4.5.10 Informe

El informe debe incluir la siguiente información:

- Origen de las muestras, fecha del muestreo y método de preservación.
- Descripción de los suelos incluyendo características físicas, especialmente textura (prueba a tacto).

- pH de la muestra de suelos, de la solución extractante y de la solución obtenida después de la agitación.
- Humedad retenida por la muestra sólida después de la extracción y drenado.
- Todos los cambios realizados respecto a lo recomendado en este método, especialmente en lo que respecta a los pesos utilizados, relaciones sólido: extractante, tiempo y temperatura de secado y tipo de membrana utilizada.
- Observaciones en los cambios presentados en las muestras y lixiviados, y otros comentarios que se consideren importantes.
- Fecha en que se realizó la extracción, método de preservación del extracto y tiempo que se conservó la muestra antes de la cuantificación de los elementos normados.
- El informe final contendrá los datos de esta prueba (numerales 10.1 a 10.6) más los resultados de la cuantificación de los elementos normados.

4.5.11 Control analítico

Anotar todos los datos en registros y formatos adecuados, y tenerlos siempre disponibles para su consulta e inspección.

Realizar por lo menos un ensayo en blanco por cada 5 extracciones que se lleven a cabo, cuidando de aplicar las mismas condiciones que en las muestras de suelos.

Debido a que no existen materiales estándar de referencia, no es posible medir la exactitud del método. Deben llevarse a cabo un 20% de duplicados del total de muestras. Cuando se analizan pocas muestras se pueden realizar duplicados de cada una de ellas.

4.6 Método de extracción con una solución de Lauril Sulfato de Sodio

4.6.1 Área de aplicación

El método es aplicado para la evaluación de la movilidad de contaminantes orgánicos hidrofóbicos contenidos en residuos, basura y materiales de suelos y en suelos de sitios contaminados, a través de la lixiviación con una solución de agente tensoactivo. El agente tensoactivo que se utiliza es el dodecilo Sulfato de Sodio = Lauril Sulfato de Sodio (SDS) el cual es un detergente suave no ácido y un tensoactivo aniónico.

Los tensoactivos aniónicos se ionizan en solución, pero considerando el comportamiento de sus grupos en solución, el grupo hidrófobo queda cargado negativamente. Están constituidos por una cadena alquílica lineal o ramificada que va de 10 a 14 átomos de carbono, y en su extremo polar de la molécula se encuentra un anión. Representantes de este grupo son derivados del ión sulfato o de sulfonatos como es el dodecil sulfato de sodio o dodecil bencen sulfonato de sodio.

4.6.2 Descripción

El procedimiento corresponde en parte en lo descrito para el método S4. Una muestra de suelo o residuos sólidos (aproximadamente. 100 g de SS) se pesan y son colocados en una botella de cuello ancho. Posteriormente se le agrega 1 L de solución al 0,5 % de dodecil sulfato de sodio (SDS). La botella se agita sobre cabeza, es decir se coloca en un aparato el cual hará girar despacio la botella a lo largo de ella haciendo voltear el material sobre la cabeza o tapa de la botella. La muestra debe mantenerse en movimiento. Una fricción o rompimiento mayor de partículas debe evitarse. Después de 24 h el contenido de la botella debe ser transferido a una botella de centrifugación. La muestra se centrifuga con la solución durante 30 minutos a 10 °C y a 11 000 g. El centrifugado (líquido claro) debe estar libre de partículas suspendidas. Una alícuota del centrifugado debe ser "pipeteada" y transferida un embudo de separación de vidrio. La alícuota debe ser extraída tres veces durante 1 h cada vez, con un volumen de 10 a 20 mL de un solvente orgánico adecuado como puede ser el ciclohexano o el cloroformo. Todos los recipientes e instrumentos a utilizar deben ser enjuagados con el solvente elegido antes de ser utilizados. Las fases orgánicas deben unirse y luego el solvente orgánico debe separarse cuidadosamente por destilación en un matraz redondo. El analito restante con una cantidad definida de solvente es analizado.

4.6.3 Preparación de la muestra:

- Medio de lixiviación: Lauril Sulfato de Sodio (SDS) en solución al 0.5%,
- Tiempo de lixiviación: 24 h,
- Filtración: ninguna, separación por centrifugación,
- Relación sólido – líquido: 1:10,
- Carga mecánica: por agitación.

4.6.4 Ventajas

En comparación con el método S4 los lixiviados resultantes corresponden en su mayoría a contaminantes orgánicos. No se tienen pérdidas por absorción o adsorción en los materiales de filtrado y en los recipientes.

4.6.5 Desventajas y límites

En el suelo el contenido de tensoactivos es muy reducido, de tal manera que las condiciones de prueba no reflejan las condiciones reales del suelo.

4.6.6 Comentarios

En suelos contenidos solventes o promoventes de solución, por ejemplo las sustancias húmicas, ácidos orgánicos o fosfolípidos pueden encontrarse. Soluciones acuosas que contengan estos promoventes de solución tienen una mayor capacidad de desorber y transferir en solución a sustancias hidrofóbicas de las partículas sólidas que el agua pura.

Este método tiene como finalidad describir el peor de los casos (*worst case*), en el cual los contaminantes orgánicos son desorbidos y transportados (lixiviados) con la fase líquida (agua de infiltración) del suelo a los mantos acuíferos. Además, ha sido probado para los HPA, los PCB's y los n-alcanos y es posible que se aplique también para dioxinas.

4.7 Método de lixiviación con lisímetros

4.7.1 Área de aplicación

El método de lixiviación en lisímetros se aplica para contaminantes orgánicos poco volátiles (pesados) del suelo y para la evaluación de la posible concentración de contaminantes orgánicos en materiales de suelos bajo condiciones de saturación de agua.

4.7.2 Descripción

Este método utiliza agua potable sin gases. El diámetro de la columna de cristal (D) es ≥ 5 cm, el largo (L) de la columna es de 32 cm. Los materiales de las líneas de conducción del agua y lixiviados son de PVC para el agua potable y de acero inoxidable para los lixiviados. El suelo o material de suelos se coloca sobre un filtro de grava de cuarzo. La colocación de la muestra (0.5 Kg de una muestra secada al aire) dentro de la columna vertical ocurre por etapas y se le agrega agua de tal manera que la muestra siempre se halle bajo agua. Después que la muestra haya sido colocada completamente en la columna, se deberá colocar un segundo filtro de grava de cuarzo.

La tasa de flujo debe ser constante y se elegirá de tal manera que el tiempo de contacto del agua con el material de la muestra sea suficientemente amplio, por lo menos 24 h, para permitir el equilibrio de las condiciones físico-químicas, es decir hasta que estén dadas condiciones de equilibrio entre la fracción sorbida y la fracción solubilizada de los contaminantes dentro de la columna. Lo anterior depende de la tasa de flujo de las medidas de la columna y de la porosidad del material ya colocado; puede hacerse a través de una bomba peristáltica (ver Figura 1).

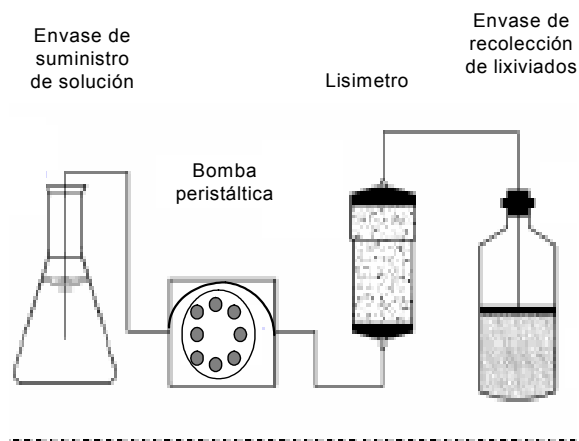
$$F = \frac{V_e * n}{TRH * 60}$$

F: Tasa de flujo en [mL/min]

Ve: Volumen de llenado [mL]

n Porosidad [-]

TRH: Tipo de retención hidráulico o tiempo de contacto [min]

Figura 1. Sistema de lixiviación con lisímetros

La toma de muestras de los lixiviados, debe comenzarse con el muestreo de estos después de que se hayan cambiado 2 a 3 veces el volumen de porosidad, es decir ($V_e \times n$). En caso de que la turbiedad de los lixiviados después del intercambio de estos volúmenes de agua esté por encima de 10 FNU no deberá de muestrearse. Si la turbiedad del lixiviado no baja de 10 FNU en un periodo mayor entonces el lixiviado se deberá centrifugar y en caso de ser necesario se deberá filtrar con una membrana de fibra de vidrio de $0.45 \mu\text{m}$ de porosidad. Es probable que ocurra adsorción del lixiviado en la membrana y en el aparato de filtración. El tiempo total de prueba es de una semana.

4.7.3 Preparación de la muestra

- Colocación de muestras no perturbadas sin ninguna preparación. Si se utilizan muestras perturbadas, el material debe homogenizarse,
- Medio de lixiviación: agua potable libre de oxígeno por burbujeo continuo con N_2 ,
- Tiempo de lixiviación mínima: 5 días,
- pH: no controlado,
- Filtración: ninguna,
- Relación sólido – líquido: 1/3 a 1/16 dependiendo del tiempo de prueba y del tiempo de retención a ser mantenido,
- Carga mecánica: ninguna.

4.7.4 Ventajas

En comparación con otros métodos de lixiviación con esta prueba se simula muy bien el comportamiento de lixiviación bajo condiciones reales del subsuelo.

4.7.5 Desventajas y límites

El área de aplicación es limitada pues solo se aplica a contaminantes no volátiles y a suelos con las texturas arenosas o limosas, así como materiales o residuos con esas características. La fracción fina del material (con $D \leq 63\mu\text{m}$) debe ser como máximo 70% del total del material; el contenido de arcilla (con $D \leq 2 \mu\text{m}$) no debe ser mayor a 2 %. Su aplicación se limita a suelos y materiales contaminados con orgánicos que contengan HPA.

4.8 Centrifugación para obtención o recuperación de solución de suelos

4.8.1 Área de aplicación

La centrifugación es un método físico de separación y por ello no es considerada como un método de lixiviación. La solución obtenida por centrifugación se encuentra en equilibrio químico con el agua capilar y con el agua adherida en las partículas de suelos y representa la solución con concentraciones semejantes a la de infiltrados o lixiviados de suelos.

También se aplica para la obtención de solución de poros de suelos de la franja no saturada de suelos para la determinación del contenido de sustancias inorgánicas.

4.8.2 Descripción

La obtención de las muestras se realizara por medio de perforación seca con un vial o "Liner". El núcleo con la muestra debe ser conservada de tal manera que no haya infiltraciones de aire, el aislamiento debe ser a prueba de gases. La muestra debe enfriarse de inmediato a temperaturas entre 8 y 10 °C, y se deberá conservar y transportar de esta manera hasta su análisis. Es recomendable que la preparación y el análisis sean a más tardar en una semana. A partir del núcleo de perforación se podrán separar varias muestras para su centrifugación.

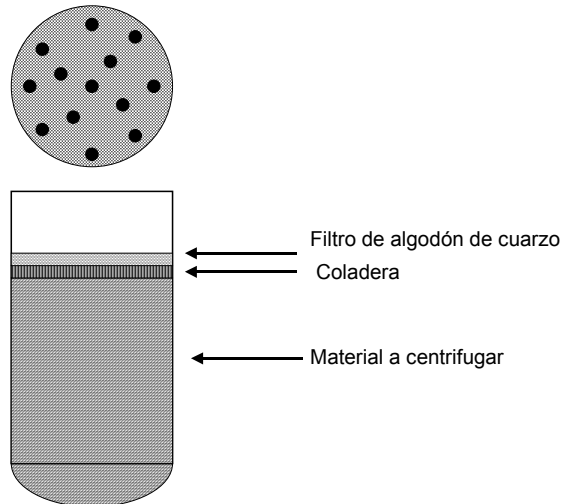
Del núcleo de perforación se podrán utilizar aproximadamente 2 Kg de muestra para cada centrifugación. El material se colocara en tubos de centrifugación adecuados. El material se coloca en tubo de centrifugación (aproximadamente 1000 mL de volumen) el cual tiene en la parte inferior una cavidad para captar los lixiviados. El material se coloca sobre una coladera con una capa de algodón de cuarzo con el fin de retener las partículas pequeñas del suelo (Figura 2). La muestra debe ponerse en el recipiente y pesarse lo más exacto posible (a ± 0.1 mg de exactitud). Las muestras se centrifugan durante 30 minutos a 2500 g según el tipo de suelos. Tanto la muestra como el centrifugado se pesan por separado y se hace un balance de masa para cuantificar las pérdidas como pueden ocurrir por evaporación. Al material ya centrifugado se le deberá determinar el contenido de agua residual. De manera general, se pueden obtener entre 2 a 50 mL de solución por cada 2 Kg de suelos centrifugados.

4.8.3 Preparación de la muestra

- Preparación previa de la muestra: ninguna,
- pH: no controlado, para algunos casos se indica la determinación del pH en el centrifugado, por ejemplo para los metales pesados,
- Filtrado: se aplica filtración de membrana con porosidades de 0.45 μm . Cuando se presenten dificultades por coloides se puede usar una membrana con una porosidad de 0.1 μm ,
- Carga mecánica: ninguna.

4.8.4 Ventajas

La concentración en el centrifugado corresponde lo más cercano a las condiciones naturales del agua en los poros del suelo. La relación natural sólido – líquido del suelo es mantenida la más cercano posible a la realidad. El valor de pH corresponde también a lo más cercano a la realidad bajo las condiciones naturales.

Figura 2. Tubo de centrifuga con muestra

4.8.5 Desventajas y límites

Si la cantidad de centrifugado obtenido es muy reducida es posible realizar solo un análisis limitado de la concentración de los contaminantes. Debido a las posibles y necesarias diluciones del centrifugado se elevan los rangos o límites de determinación de los métodos de análisis. La centrifugación no es adecuada para suelos con gran plasticidad y adherencia como son los suelos con texturas arcillosas y arcillosas-limosas.

4.9 Método analítico para determinar la bioaccesibilidad del plomo

4.9.1 Área de aplicación

Este método describe el procedimiento de laboratorio *in vitro* para determinar la bioaccesibilidad del plomo de suelos y residuos sólidos. Así mismo, se proporciona un programa de aseguramiento de calidad que deberá seguirse para el desarrollo del procedimiento de extracción.

4.9.2 Preparación de la muestra

Todas las muestras de suelo o material deberán secarse en estufa (<40 °C) y tamizarse a < 250 μm . Se usa la fracción del tamaño de < 250 μm porque corresponde a un tamaño de partícula representativo de la que se adhiere en las manos de los niños. Se deben obtener submuestras para probar este procedimiento utilizando un separador de muestra.

4.9.3 Materiales y equipo

La pieza clave del equipo requerido para este método consiste en un motor extractor para el Procedimiento de Caracterización de la Toxicidad del Lixiviado (TCLP; por sus siglas en inglés), el cual ha sido modificado con un volante de transmisión. Este volante maneja un bloque de

Plexiglass situado a un costado del baño de agua con temperatura controlada. El bloque de Plexiglass contiene 10 perforaciones de 5 cm con tornillos a presión de acero inoxidable, cada uno de los cuales está diseñado para sostener un frasco de boca ancha de polietileno de alta densidad (HDPE). El baño de agua se debe llenar de tal forma que los frascos de la extracción estén sumergidos. La temperatura en el baño de agua se mantiene a 37 ± 2 °C usando un calentador de inmersión de recirculación (por ejemplo, Fisher Scientific Modelo 730). Equipo adicional para este método se encuentra en cualquier laboratorio, los suministros y reactivos serán descritos en las siguientes secciones.

Los frascos de 125 mL HDPE deben tener un tapón de sello hermético (por ejemplo, Fisher Scientific 125 mL HDPE boca ancha Cat. No. 02-893-5C), y se debe cuidar en asegurar que los frascos no tengan fugas durante el procedimiento de extracción.

4.9.4 Estándares y reactivos

El procedimiento de lixiviado para este método incluye la extracción de una solución amortiguada a un pH de 1.5. La solución de extracción se prepara utilizando agua destilada (DI) ASTM Tipo II. En 1.9 L de agua destilada, se agregan 60.06 g de glicina (base libre, Ultra Sigma o equivalente). La mezcla se pone en un baño de agua a 37°C hasta que el fluido de extracción alcance 37 °C. Es necesario estandarizar el pHmetro usando compensación de temperatura a 37 °C o manteniendo el buffer a 37 °C en el baño de agua y llevar la solución a un pH de 1.50 ± 0.05 Agregando HCl a 12.1N, para lo cual se requieren aproximadamente 120 mL del ácido. La solución se lleva a un volumen final de 2 L (0.4 M glicina).

La limpieza de todos los reactivos y equipos usados para preparar y/o guardar el fluido de extracción es esencial. Todos los materiales de vidrio y equipos usados para preparar estándares y reactivos deben ser limpiados adecuadamente con ácido y finalmente enjuagados con agua DI antes de ser usados. Todos los reactivos deberán estar libres de los analitos a analizar (Pb) y el fluido final deberá ser probado para comprobar que la concentración de Pb es menor que 25 µg/L.

4.9.5 Procedimiento de lixiviación

Tomar una muestra de 100 ± 0.5 mL de la solución de extracción, usando una probeta graduada y transferirla a un frasco de boca ancha HDPE de 125 mL. Agregar 1.00 ± 0.05 g de la prueba de sustrato (< 250µm) al frasco, asegurándose de que no hay electrostática, ya que esto ocasiona que las partículas se adhieran a la boca o al enroscado del bote. Si es necesario, usar una brocha anti-estática para eliminar la electricidad estática antes de agregar la muestra. Registrar el volumen de la solución y la masa del suelo agregado al bote en la hoja de prueba de la extracción. Sostener la parte superior de cada botella, e invertir o mezclar para asegurarse de que no halla escurrimiento y que la tierra no este apelmazada en el fondo de la botella.

Poner el frasco en el extractor modificado TCLP, comprobar que cada frasco esté seguro y que las tapas estén bien cerradas. Llenar el extractor con frascos de 125 mL que contengan los materiales de prueba o muestras con control de calidad.

La temperatura del baño de agua debe ser de 37 ± 2 °C. Registrar la temperatura del baño de agua al comienzo y al final de cada extracción *batch* en la lista de prueba de extracción apropiada.

Rotar el extractor con vueltas completas de 30 ± 2 rpm durante 1 h. Cuando la extracción (rotación) esté completa, remover inmediatamente las botellas, secarlas, y ponerlas volteadas en la parte superior del banco.

Tomar el extracto directamente del recipiente de reacción con una jeringa de 20cc desechable aditada con un dispositivo para filtrar. El sistema de filtración puede consistir de filtros de acetato de celulosa de $0.45\mu\text{m}$ (25 mm de diámetro) colocados sobre porta filtros redondo. Filtrar el extracto y colocar en un tubo de polipropileno 15 mL para centrífuga o en otro frasco apropiado para muestras de análisis. Guardar las muestras filtradas en refrigeración a 4°C hasta que sean analizadas.

Registrar el tiempo cuando se haya completado la filtración del extracto, es decir cuando se pare la extracción. Si el tiempo total transcurrido es mayor de 1.5 h, la prueba debe repetirse.

Medir y registrar el pH del fluido que queda en el frasco de extracción. Si el pH de la solución varía en ± 0.5 unidades respecto al pH inicial, la prueba debe ser descartada y la muestra reanalizada como se describe a continuación.

Si el pH es menor de 0.5 unidades, la prueba se volverá a correr en forma idéntica. Si la segunda prueba también tiene como resultado una disminución de pH mayor de 0.5 unidades, registrar el pH y filtrar el extracto para su análisis. En cambio, si el pH es mayor de en 0.5 unidades o más, la prueba se debe repetir deteniendo el extractor a los 5, 10, 15, 30 y 60 minutos de la extracción; ajustar el pH manualmente por debajo de 1.5 unidades, adicionando unas gotas de HCl concentrado. Las muestras con valores aumentados de pH se deben correr en una extracción separada, y no combinar con las muestras extraídas con el método estándar (extracción continua). Los extractos se deben analizar usando procedimientos analíticos mencionados en esta norma.

4.9.6 Cálculo del valor de bioaccesibilidad

Analizar la concentración total de plomo a una muestra de cada material sólido ($< 250\mu\text{m}$) que haya sido sometido a este procedimiento de extracción usando los procedimientos analíticos mencionados en esta norma. La bioaccesibilidad se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Valor de la Bioaccesibilidad} = \frac{\text{Concentracion del extracto in - vitro [mg / L] x 0.1 L}}{\text{Concentracion en sólido [mg / Kg] x 0.001 Kg}}$$

Es necesario incluir en el informe toda la memoria de cálculo.

4.10 Extracción de solubles con agua en equilibrio con CO_2

4.10.1 Introducción

La toxicidad de los elementos químicos en los organismos, incluyendo los elementos normados, depende de su disponibilidad en el ambiente, la cual principalmente está en función de la solubilidad de la especie química de estos elementos. Por esta razón actualmente se busca medir la fracción extraíble de los elementos bajo condiciones ambientales, la cual además, está directamente relacionada con la fracción biodisponible que es la reactiva dentro de los organismos vivos.

4.10.2 Alcances

Este método se elaboró con base en la prueba ASTM D 3987-85, modificando las características del agua de extracción. Este es un procedimiento para lixiviar suelos con agua en equilibrio con CO₂ atmosférico (H₂O-CO₂) a pH \cong 5.5 y obtener una solución acuosa para analizar los compuestos lixiviados, bajo las condiciones de prueba especificadas en este documento.

Este método describe la forma de preparar la solución extractante H₂O-CO₂, la obtención del extracto agitando un peso conocido de suelos con H₂O-CO₂, así como la forma de separar la fase sólida de la acuosa para realizar los análisis de los elementos normados (elementos normados).

La información contenida en este documento no intenta ser suficiente para resolver todos los problemas que, en la práctica, se puedan presentar al aplicar este método. Es responsabilidad del usuario establecer las prácticas de seguridad y de protección a la salud apropiadas y determinar las limitaciones analíticas que puedan presentarse en cada caso, resolviéndolas antes de iniciar su aplicación.

4.10.3 Definiciones

Extractante. Solución capaz de liberar ciertos constituyentes de los suelos, bajo condiciones de laboratorio.

Capacidad amortiguadora. Se refiere a la capacidad de un sistema químico de mantener el pH en un valor determinado, mediante reacciones ácido-base. En los suelos la capacidad amortiguadora está relacionada con minerales que presentan hidrólisis básicas o ácidas.

4.10.4 Aplicaciones y limitaciones

Este método permite obtener rápidamente un extracto acuoso para estimar la disponibilidad de elementos normados, presentes en los suelos, bajo condiciones de laboratorio especificadas en este documento. No pretende simular el tipo de lixiviado que se produce bajo condiciones específicas de campo.

Este método busca simular las condiciones de extracción, cuando la composición de los componentes de los suelos, es el factor que determina el pH del extracto.

La extracción acuosa señalada en este método refleja la capacidad amortiguadora de los suelos, ya que el pH final del extracto acuoso es el resultado de la interacción del extractante con los componentes de los suelos que producen reacciones ácidas o básicas.

El extracto obtenido es adecuado para cuantificar los elementos normados; sin embargo, dado que generalmente las concentraciones solubles de estos elementos normados son bajas, es de especial importancia tomar precauciones durante el almacenaje y manejo de las muestras para evitar su contaminación.

El extracto no es adecuado para medir contaminantes orgánicos o compuestos volátiles de naturaleza inorgánica.

4.10.5 Equipo

- Agitador. Se puede utilizar cualquier equipo de agitación que gire sobre su eje central a una velocidad de 29 ± 2 rpm,
- Filtro. Embudos de vidrio borosilicatado o de acero inoxidable de fondo plano y poroso del mismo material con membranas de $0.45 \mu\text{m}$. Se pueden utilizar jeringas de ultra filtración comerciales. Los embudos deben someterse a un lavado ácido antes de usarse, enjuagando con ácido nítrico 0.5 M seguido por tres enjuagues consecutivos con agua destilada,
- Horno de secado con una estabilidad de la temperatura de ± 0.5 %,
- Potenciómetro: Medidor de pH con una exactitud de ± 0.1 unidades a 25°C ,
- Desecador,
- Balanza analítica con una sensibilidad de ± 0.1 g,
- Recipientes. En general todos los materiales que se utilicen, pero especialmente los recipientes se deben seleccionar para que: a) no reaccionen con los suelos, b) minimicen la sorción de los iones presentes en el extracto y c) sean adecuados para realizar la cuantificación de elementos normados. Los frascos de agitación deben de ser vidrio borosilicatado o de politetrafluoroetileno (PTFE) y tener boca ancha.

La capacidad requerida para los recipientes que reciban una muestra con un contenido de sólidos de 140 g es de 4 L y para muestras con un contenido de sólidos de 70 g de 2 L. Para muestras mayores se utilizan múltiplos de estas medidas, las cuales aseguran que, la muestra sólida más el extractante ocupen aproximadamente entre el 80 y 90% de la capacidad del recipiente.

Los recipientes deben cerrarse herméticamente. Si durante la agitación se generan gases que ejerzan presión dentro del frasco, se recomienda abrirlo periódicamente en una campana de extracción. Debe cuidarse que esta operación no afecte el tiempo de agitación señalado por cada procedimiento respectivo.

Los recipientes deben someterse a un lavado ácido antes de usarse, enjuagándolos con ácido nítrico 0.5 M seguido por tres enjuagues consecutivos con agua destilada. Esta instrucción no aplica para aquellos casos en que esta operación afecte al método de cuantificación seleccionado o requiera otro tipo de lavado.

4.10.6 Reactivos

Agua destilada, HNO_3 (c) grado reactivo.

4.10.7 Muestreo y preservación.

El muestreo debe realizarse de acuerdo a los criterios señalados en esta norma. La distribución de los tamaños de las partículas en la muestra debe ser representativa de la granulometría del suelo.

Cada muestra de suelo colectada debe tener un peso de aproximadamente 2 Kg, y debe prepararse con un mínimo de 5 incrementos (submuestras tomadas a diferentes tiempos) y de acuerdo con el anexo normativo A, inciso 2.3. Muestreo de detalle.

Las muestras se deben conservar en contenedores apropiados que eviten la contaminación de las mismas, y transportarse tan pronto como sea posible al laboratorio. En ningún caso se le deben agregar sustancias para preservar la muestra.

4.10.8 Registro de información previa en laboratorio

Registrar los datos que se conozcan sobre las características físicas de la(s) muestra(s) que se va(n) a analizar.

4.10.9 Procedimiento de extracción

Pesar o tarar el recipiente que se va a utilizar para lixiviar y agitar la muestra. Colocar 70 g de muestra en el recipiente, o un múltiplo de esta cantidad y registrar el peso utilizado. Preparar la solución extractante (agua-CO₂ a pH = 5.5 ± 0.2):

- a. Calcular el volumen de agua destilada necesaria para llevar a cabo el total de las extracciones considerando duplicados y un 25% de exceso,
- b. Burbujear aire en el agua destilada hasta alcanzar un pH de 5.5 ± 0.2. En caso de que burbujear aire no se logre alcanzar fácilmente el pH de 5.5 ± 0.2, se pueden adicionar pequeños volúmenes de una solución de HCl 0.01 N. La solución extractante se debe utilizar lo más pronto posible. Si el pH es < 5.5 no se requiere ajustarlo. Registrar el valor del pH ± 0.2.

Añadir solución extractante a la muestra de suelos, hasta que se alcance una relación equivalente en mL de solución a 20 veces el peso en gramos del peso de la muestra. Por ejemplo, para 70 g de muestra se requieren 1,400 mL de solución.

Agitar la mezcla continuamente por 18 ± 0.25 horas a temperatura ambiente. Los frascos del agitador deben tener suficiente capacidad para contener la muestra y el reactivo de extracción, así como cumplir con lo señalado en el numeral 5.7.

La velocidad de agitación recomendada es de 29 ± 2 rpm.

Si durante la agitación de las muestras, se observa la formación de gases deben seguirse las indicaciones señaladas en el punto 5.5.3 y registrarlo en el informe.

Terminada la agitación, abrir el recipiente y registrar cualquier cambio que se observe en la fracción sólida o en el sobrenadante.

Dejar reposar la muestra durante 5 minutos. Después de este periodo se debe separar la fase acuosa de los sólidos más pesados por decantación o centrifugación. Después filtrar la mezcla al vacío o presión utilizando una membrana de 0.45 µm. Si la velocidad de filtrado fuera muy lenta, se puede utilizar un filtro menos cerrado, pero este cambio debe reportarse en el informe y se debe tomar en cuenta cuando se realice la cuantificación de elementos normados.

Medir el pH ± 0.2 del extracto colectado y registrar el valor. Conviene preparar inmediatamente las soluciones para el análisis de cuantificación de los elementos normados. Los extractos ya preparados (numeral 9.2.11), se pueden preservar en refrigeración a 4°C por un período máximo de 14 días. Sin embargo, es recomendable realizar la cuantificación de elementos normados lo más rápidamente posible.

Las alícuotas para metales deben acidificarse con ácido nítrico, hasta un pH menor a 2, excepto cuando el método de cuantificación no lo recomiende o se sospeche que pueda causar la pérdida de algún constituyente. Preliminarmente a la acidificación se deben agregar unas gotas de ácido nítrico a una pequeña porción del extracto, y si se observa cualquier indicio de precipitación, no se acidifica el resto del extracto. En este caso, es necesario llevar a cabo inmediatamente la cuantificación de elementos normados en el extracto.

Cuantificar los elementos normados en el extracto de acuerdo a los métodos señalados en el apartado B.3 y B.4 de este anexo.

4.10.10 Informe

El informe debe incluir lo siguiente:

- Origen de las muestras, fecha del muestreo y método de preservación,
- Descripción de los suelos incluyendo características físicas, especialmente textura (prueba a tacto),
- pH de la muestra de suelos, de la solución extractante y de la solución obtenida después de la agitación,
- Humedad retenida por la muestra sólida después de la extracción y drenado,
- Todos los cambios realizados respecto a lo recomendado en este método, especialmente en lo que respecta a los pesos utilizados, relaciones sólido: extractante, tiempo y temperatura de secado y tipo de membrana utilizada,
- Observaciones en los cambios presentados en las muestras y lixiviados, y otros comentarios que se consideren importantes,
- Fecha en que se realizó la extracción, método de preservación del extracto y tiempo que se conservó la muestra antes de la cuantificación de elementos normados,
- El informe final contendrá los datos de esta prueba (numerales 10.1 a 10.6) más los resultados de la cuantificación de elementos normados.

4.10.11 Control Analítico

Anotar todos los datos en registros y formatos adecuados, y tenerlos siempre disponibles para su consulta e inspección.

Realizar por lo menos un ensayo en blanco por cada 5 extracciones que se lleven a cabo, cuidando de aplicar las mismas condiciones que en las muestras de suelos.

Como no existen materiales estándar de referencia, no es posible medir la exactitud del método. Deben llevarse a cabo un 20% de duplicados del total de muestras. Cuando se analizan pocas muestras se pueden realizar duplicados de cada una de ellas.

