

UNA APLICACIÓN DEL MUESTREO ALEATORIO SIMPLE PARA LA CARACTERIZACIÓN ELEMENTAL DE RESIDUOS SÓLIDOS EN LA INDUSTRIA

RESUMEN

Una planta industrial colombiana genera residuos sólidos como subproducto de su proceso. En la actualidad estos residuos se están disponiendo inadecuadamente, aunque se cree que podrían ser utilizados, al menos parcialmente, como materias primas en otros procesos. Este artículo se refiere en particular al procedimiento para elegir muestras de los diferentes residuos sólidos del proceso, para su posterior caracterización, la cual conducirá a identificar sus usos potenciales o recomendará su adecuada disposición. Se analizan los resultados del análisis elemental y se evalúa el plan de muestreo aplicado para lograr esta caracterización.

PALABRAS CLAVES: Muestreo, Residuos sólidos

ABSTRACT

A Colombian factory generates solid waste as a process byproduct. Currently, the solid waste are not being properly disposed, even though we believe they may be used, at least in part, as raw materials on some other industrial processes. This paper refers in particular to the sampling procedure. The aim is characterizing the solid waste, in the way to identify its potential uses, or, if no other choice is at hand, its proper disposal. We evaluate some results of elemental analysis and test the sampling plan used to get this characterization.

KEYWORDS: Sampling, Solid waste

1. INTRODUCCIÓN¹

Se desea caracterizar los residuos sólidos de un proceso de producción en una planta industrial, con el propósito de identificar sus usos potenciales o su eventual disposición adecuada. Se identifican tres tipos de residuos sólidos principales:

- Residuo A, proveniente de la primera parte del proceso (Máquina 1).
- Residuo B, proveniente de la segunda parte del proceso (Máquina 2).
- Residuos sólidos volátiles, que provienen de los dos procesos iniciales. Estos residuos se producen separadamente, pero debido a la forma como el proceso está organizado actualmente, se unen en los ductos de salida de las máquinas y no son fácilmente separables. De todas maneras se intentará identificarlos separadamente y, aunque se incluyen en el plan de muestreo, no serán evaluados en este artículo.

Para efectos de la caracterización se prevén por lo menos los siguientes análisis en los tres tipos de residuos:

- i) En los residuos A y B
 - a) Análisis Mineralógico

- b) Análisis elemental. En particular de Silicio (que se reportará como porcentaje en peso de Si, expresado como SiO₂), Hierro (Fe₂O₃), Calcio (CaO), Magnesio (MgO) y Aluminio (Al₂O₃).
- c) Densidad
 - ii) En residuos sólidos volátiles: análisis elemental, en particular de Silicio (SiO₂), Hierro (Fe₂O₃), Calcio (CaO), Magnesio (MgO) y Aluminio (Al₂O₃), Plomo (Pb), Cromo (Cr), Zinc (Zn) y Mercurio (Hg).

Este artículo solo se referirá a los resultados del análisis elemental de los residuos A y B.

Durante el año 2001 se procesaron en la planta aproximadamente 1.600 tandas de producto, entre especiales (93%) y comerciales (7%), para un total aproximado de 50.000 toneladas. Se estima que el proceso produjo unas 5.295 toneladas de residuos sólidos distribuidos así:

4.278	toneladas de residuo A
678	toneladas de residuo B
339	toneladas de residuos sólidos volátiles

Se debe diseñar un plan de muestreo que permita caracterizar estos residuos. El plan debería incluir propuestas para la selección de los puntos de muestreo, la

Fecha de recepción: 29 Marzo de 2004
Fecha de aceptación: 16 Abril de 2004

¹ Este proyecto se ejecutó como parte de un proyecto de la Corporación Construir, con el apoyo de Colciencias. Los autores desean expresar sus agradecimientos al profesor Alejandro Salazar, Director de Construir.

JAVIER OLAYA O.

Estadístico, PhD
Profesor Titular
Universidad del Valle
olaya@univalle.edu.co

RAFAEL A. KLINGER A.

Estadístico
Profesor Asistente
Universidad del Valle
rklinger@univalle.edu.co

JORGE E. DELGADO F.

Estadístico
Profesor Asistente
Universidad del Valle
jdelgado@univalle.edu.co

frecuencia del muestreo, el tamaño de la muestra y el procedimiento de recolección.

2. SELECCIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO

1. El proceso se realiza en dos etapas, una en la Máquina 1 y la segunda en la Máquina 2. El residuo A se recogerá en la Máquina 1 al final de la primera etapa del proceso. Se tomará un espécimen de prueba, de entre 2 y 3 Kg, utilizando una pala, una cuchara o un tubo adecuados en cuanto a material y tamaño. Este utensilio de recolección se mantendrá para la toma de todos los especímenes de prueba. El material recolectado se depositará sobre una placa metálica adecuada para tal efecto, para permitir que el material se enfríe ya que en el momento de la recolección la temperatura es de unos 1600°C. Una vez a temperatura ambiente se colocará en una bolsa debidamente rotulada con el día y la hora de recolección y el número de la tanda. La información técnica sobre la tanda, tales como la clase y el grado del material que se está fabricando, se supone disponible para efectos comparativos.
2. El residuo B se recogerá en la Máquina 2 al final de la segunda parte del proceso. Se mantienen las demás condiciones estipuladas para la recolección y manipulación del residuo A.
3. Los residuos sólidos volátiles se recogerán directamente en los ductos que salen de cada Máquina. Esto implica que se intentará caracterizar los dos tipos de residuos sólidos volátiles: los provenientes de la Máquina 1 y los provenientes de la Máquina 2. Se coleccionará un espécimen de prueba en cada ducto y se pondrá en una bolsa rotulada con el día y la hora de recolección, la Máquina al cual corresponden y el número de tanda. Se anexará toda la información técnica posible, tal como se hace para el residuo A. Para la recolección como tal se sugiere instalar en los ductos algún tipo de mecanismo de recolección que se puede remover una vez finalizado el muestreo.
4. Si no es posible instalar mecanismo alguno de recolección en los ductos, se deberá recurrir al muestreo en el tanque de salida de ductos. En este caso la muestra se debería recolectar cada día durante el periodo de muestreo. En cada caso se debe disponer de toda la información técnica asociada con estos desechos sólidos, incluyendo todos los números de las tandas que se han procesado durante el día.

3. MUESTREO DE RESIDUO A

Para la construcción de muestras aleatorias que permitan caracterizar los diferentes residuos, se requiere de mediciones preliminares que permitan tener algún conocimiento sobre la variabilidad de los productos objeto de análisis. La variabilidad es una característica muy importante de la información numérica, porque se

requieren muestras pequeñas (es decir, un número pequeño de especímenes de prueba) para caracterizar productos homogéneos, pero se requieren muestras grandes para caracterizar productos heterogéneos [2]. En este caso se dispone de muy poca información preliminar sobre los residuos sólidos de la planta, aunque se cree que el material presenta alta variación en particular con respecto al contenido de hierro (entrevista con el Ingeniero de Planta, 17 de Enero de 2002). De los pocos datos históricos disponibles se cuenta con resultados de análisis elemental de 18 tandas (Composición química de residuo A de la Máquina 1, 11 de enero de 1995), con los cuales se efectuó un primer examen estadístico que se presenta en la Tabla 1. Los resultados de la Tabla 1 revelan que en los contenidos de hierro son los que presentan mayor variabilidad relativa. El contenido promedio de hierro, expresado como porcentaje de FeO, es de 7.18%, con un mínimo y un máximo observados de 3.46% y 10.8% respectivamente, y una desviación estándar de 1.96%.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO
Media	17.43	6.07	51.51	10.20	7.18
Desviación Estándar	3.61	0.97	6.63	2.11	1.96

n _{Ai}	17	10	7	17	29

Tabla 1. Resultados de Análisis Elemental de Residuo A (Mediciones Efectuadas en 1995). Resultados en Porcentaje en Peso.

De acuerdo con la definición del problema, se desea caracterizar los residuos sólidos llamados A y B, los cuales son subproductos de dos etapas específicas del proceso. Para efectos del muestreo, se considera que cada tipo de residuo constituye una subpoblación infinita. Una estrategia común es obtener la muestra basados en la variabilidad máxima (ver [1] y [2]). Si se desea un error de estimación máximo permitido del 10% de la media muestral observada (es decir, la diferencia máxima entre el promedio obtenido en la muestra y el verdadero contenido promedio en el material bajo estudio), con un nivel de confianza 100(1- α)% dado (por ejemplo del 95%), el tamaño de muestra estaría dado por la Ecuación 1, en la que el subíndice i representa el tipo de residuo y el subíndice j indica el elemento analizado en cada tipo de residuo [5].

$$n = \max(n_{ij} = \frac{Z_{\alpha/2}^2 \sigma_j^2}{e^2} \quad i = A, B \quad j = 1, \dots, 5) \quad (1)$$

En la Ecuación 1, e representa el error de estimación, Z es un valor probabilístico (tomado de la distribución Normal Estándar) asociado al nivel de confianza deseado y σ es la desviación estándar poblacional. En este contexto la *población* consiste en todas las mediciones posibles de los elementos examinados en los materiales bajo evaluación. Como no se conoce σ –y muy

posiblemente jamás llegue a conocerse-, entonces se utilizará la desviación estándar observada S para estimar un tamaño de muestra preliminar, el cual puede variarse a medida que se desarrolla el muestreo y se obtienen nuevas mediciones.

En la última fila de la Tabla 1 se observan los tamaños de muestra necesarios si el error de estimación previsto es del 10% del promedio observado y el nivel de confianza es del 95%. Según estos resultados, se requeriría tomar una muestra de tamaño 29 (vale decir, 29 especímenes de prueba) para el residuo A, para garantizar las condiciones estipuladas para todas las variables que aparecen en la Tabla 1.

Para tratar de ilustrar los resultados un poco más, el tamaño de muestra 29 se espera que garantice una diferencia máxima de 0.718% (el 10% de contenido promedio observado) entre el contenido promedio de FeO en la muestra y el verdadero contenido promedio de FeO en toda el residuo A que produce la empresa, con un 95% de confianza.

Este análisis tiene, sin embargo, algunas dificultades teóricas que es necesario precisar. Por ejemplo, se asume que las 29 tandas colectadas por muestreo se seleccionan al azar de entre todas las tandas producidas por la planta, lo cual no es cierto. En realidad la muestra representa la producción del periodo de tiempo del estudio. Sin embargo, es evidente que elegir una muestra que represente todas las tandas producidas o por producir no es posible, porque el tiempo del estudio es finito. Así que esta muestra debe representar el proceso en su estado actual. Por otra parte, se asume que las variaciones en el análisis elemental obtenidas en 1995 se mantienen hoy y por tanto reflejan la variabilidad del proceso actual. Esto no es sustentable, pero en ausencia de un mayor número de mediciones y de mediciones más recientes disponibles, la información que se utiliza aquí para efectos de estimación es la mejor posible. Se asume entonces que la producción de los días en los cuales se realizará el muestreo representa lo más aproximadamente posible la producción actual de la planta.

El muestreo se organiza bajo el supuesto que se producen ocho (8) tandas diarias.

El Plan, entonces, transcurre así:

- 1) Se escoge el día cero para el inicio del plan de muestreo (en este caso el viernes 1° de febrero de 2002)
- 2) Se seleccionan al azar las 29 tandas de entre las 160 tandas que se espera se produzcan durante los 20 días que dura el muestreo conforme al cronograma del proyecto. Así, es posible que durante algunos de los 20 días no se seleccionen tandas, tal como se prevé en los días 10 y 16.
- 3) El plan detallado día a día se presenta en la Tabla 2. Por ejemplo se seleccionaron las tandas número 1 y número 8 del día 1; las tandas 9 y 14 corresponden al

día 2; y así se continúa hasta completar las 29 tandas elegidas al azar.

Secuencia	Fecha	Tandas Producidas	Tandas Seleccionadas	Tandas Por Día
día 1	Feb-01	a 8	1, 8	2
día 2	Feb-04	9 a 16	9, 14	2
día 3	Feb-05	17 a 24	17	1
día 4	Feb-06	25 a 32	32	1
día 5	Feb-07	33 a 40	34, 37	2
día 6	Feb-08	41 a 48	42, 45	2
día 7	Feb-11	49 a 56	51	1
día 8	Feb-12	57 a 64	61	1
día 9	Feb-13	65 a 72	65	1
día 10	Feb-14	73 a 80		
día 11	Feb-15	81 a 88	81, 83	2
día 12	Feb-18	89 a 96	94	1
día 13	Feb-19	97 a 104	101	1
día 14	Feb-20	105 a 112	105, 108	2
día 15	Feb-21	113 a 120	117, 119	2
día 16	Feb-22	121 a 128		
día 17	Feb-25	129 a 136	133	1
día 18	Feb-26	137 a 144	138, 141	2
día 19	Feb-27	145 a 152	146, 147, 149	3
día 20	Feb-28	153 a 160	156, 159	2
Total				29

Tabla 2. Plan de Muestreo Detallado, Día a Día

4. MUESTREO DE RESIDUO B

Se cuenta también con resultados de análisis elemental de 12 tandas (Composición química de residuo B de la Máquina 2, 1995), con los cuales se efectuó un procesamiento estadístico básico similar al mostrado para el análisis de residuo A en la Tabla 2.

En este caso la variabilidad máxima se debe al MgO y en con estos resultados se deberían examinar 28 tandas. Para efectos de este plan de muestreo se podría tomar una muestra del mismo tamaño (29 tandas), tomada de las mismas tandas de las cuales se tome la muestra de residuo A. A medida que se produzca información proveniente del análisis de las muestras iniciales, es posible revisar el plan de muestreo para hacerlo más adaptado a la realidad actual del proceso.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO
Promedio	15.50	4.56	72.89	4.47	0.89
Desv. Est.	1.11	1.11	2.49	1.19	0.08

n_{Bj}	2	23	1	28	3
-----------------------	---	----	---	----	---

Tabla 3. Resultados de Análisis Elemental de Residuo B (Mediciones efectuadas en 1995)

La duración del muestreo permitirá la obtención de resultados de análisis antes de que se recoja la muestra completa. Este hecho puede aprovecharse para revisar los tamaños de muestra sobre la marcha, de tal manera que incluso si los especímenes de prueba se colectan, no necesariamente se analizarían. Desde luego, también puede ocurrir que los tamaños de muestra se deban aumentar. Estas decisiones se deben tomar sobre la base de resultados de análisis que muestren una variación de los productos diferente a la observada en los datos disponibles.

5. RESULTADOS DE ANÁLISIS ELEMENTAL

El Plan de Muestreo se aplicó como se diseñó, con ligeras variaciones técnicas en el proceso de escogencia de algunas de las tandas muestreadas. En total se muestrearon y analizaron 35 tandas de residuo A y 36 tandas de residuo B, porque se aprovechó una mejor disposición de recursos al momento de la toma de las muestras, respetando la aleatoriedad en la selección. Estos mayores tamaños de muestra tienen el efecto de disminuir el error de estimación previsto en la Ecuación 1, lo que es benéfico para efectos prácticos. Los resultados de análisis se reportan resumidos en las Tablas A (residuo A) y B (residuo B), en el Anexo.

En esta parte del informe se analizarán los resultados obtenidos en el laboratorio de la planta industrial, por ser comparables desde el punto de vista analítico con las mediciones utilizadas en la construcción del plan de muestreo.

La Tabla 4 presenta los contenidos promedio de los elementos analizados, reportados de manera conveniente para efectos comparativos. Los elementos se han ordenado de mayor a menor contenido promedio en el residuo A. Las Figuras 1 y 2 resumen las composiciones de cada uno de los dos tipos de residuo, A y B. Se observa que el Calcio (reportado como CaO) es el elemento más común en ambos tipos de residuo. Sin embargo, en el residuo A el segundo elemento más abundante es el Hierro (FeO), el cual es muy poco abundante en el residuo B. En el residuo B, el Hierro cede su segundo lugar al Silicio (SiO₂), que es el tercer elemento más frecuente en el residuo A. La Figura 3 permite comparar la presencia de los elementos

analizados en ambos tipos de residuo. Sin embargo este análisis, por referirse de manera exclusiva a los contenido promedio, no deja ver información alguna sobre la variabilidad de las mediciones individuales. Una aproximación diferente [6] a los resultados del análisis elemental se muestra en la Figura 4, la cual permite visualizar no solamente que el Calcio es el elemento más abundante en el residuo A, si no también entre que valores aproximados fluctúa.

	Residuo	
	A	B
CaO	43,03	55,11
FeO	17,82	2,10
SiO ₂	15,39	24,86
MgO	7,31	3,67
Al ₂ O ₃	5,98	6,97
MnO	5,38	1,81
P ₂ O ₅	2,15	5,12
Cr ₂ O ₃	1,92	0,39
TiO ₂	1,30	1,08
	1,24	2,33

Tabla 4. Contenidos Promedio, como Porcentaje en Peso, de cada Elemento Analizado

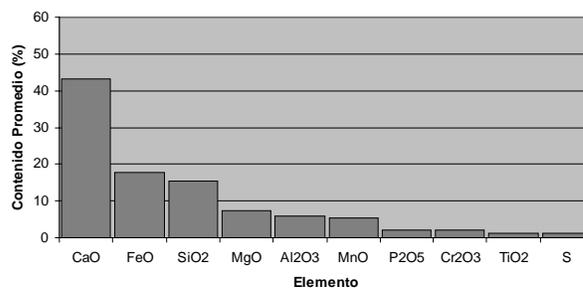


Figura 1. Análisis de Residuo A (Contenidos Promedio)

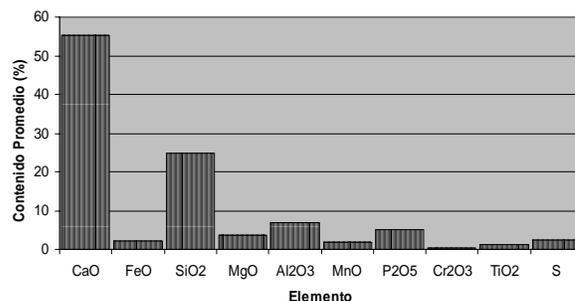


Figura 2. Análisis de Residuo B (Contenidos Promedio)

Obsérvese, por ejemplo, que el Calcio es el elemento más frecuente (algo que ya anotado), pero además que varía

aproximadamente entre el 40% y el 58% de CaO. Al mismo tiempo, el contenido mediano de CaO (línea media de la pequeña caja dibujada encima del rótulo CaO) es de aproximadamente 48%, en tanto que el 25% de las mediciones de CaO son menores de 45% (línea inferior de la misma caja) y el 75% son menores de un 52% (línea superior de la misma caja). Un examen similar es posible desde esta misma Figura para los resultados de Hierro (FeO) y Silicio (SiO₂), en los cuales se observa una pequeña marca superior. Esta marca indica que se produjo una observación particularmente alta, comparada con las demás, e indica aproximadamente cual es su valor. En el caso del Hierro se produjo una observación de más o menos 26% de FeO, que resulta particularmente atípica en relación con las mediciones obtenidas en las demás tandas investigadas. Similarmente, se muestreó una tanda cuyo contenido de SiO₂ (cerca del 21%) es especialmente inusual.

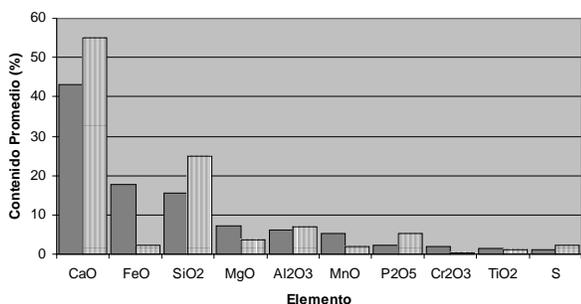


Figura 3. Comparación de Análisis de Residuos (Contenidos Promedio). Las Barras Claras Representan el Residuo B.

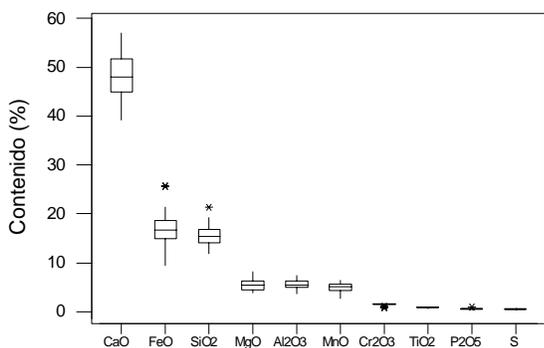
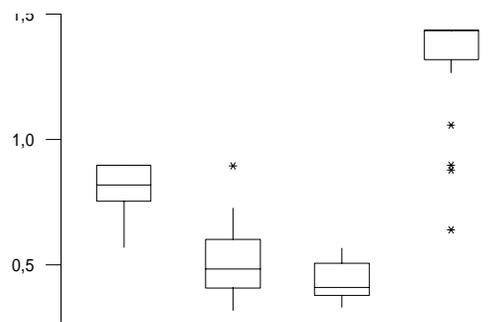


Figura 4. Análisis de Residuo A (Resultados Individuales)

Otra observación interesante de la Figura 4 es que se podría organizar una clasificación preliminar en cuatro grupos de elementos, según su abundancia en el residuo A, tal como aparece en la Tabla 5. La Figura 4 no es muy adecuada para realizar consideraciones análogas para los demás elementos, por lo que las cajas se han ampliado en la Figura 5. Merecen especial atención los resultados del análisis de Cromo, en los cuales se observaron varios elementos atípicos inferiores (observaciones muy pequeñas comparadas con las de las otras tandas). Esto

podría deberse a algunas tandas de productos no-cromados.



Análisis de Al, Mg y Mn en Escoria Negra

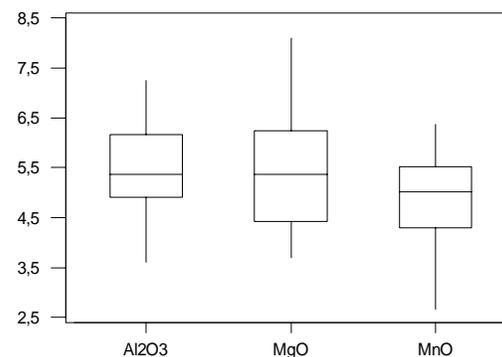


Figura 5. Análisis de Residuo A (Elementos Menores)

Tabla 5. Grupos de Elementos en el Residuo A, Según su Abundancia

Grupo	Elementos
1	Calcio
2	Hierro, Silicio
3	Magnesio, Aluminio, Manganeso
4	Cromo, Titanio, Fósforo, Azufre

La Figura 6 muestra todos los resultados para el residuo B. Se destaca que el Calcio es de nuevo el elemento más común, esta vez mucho más abundante que lo que era en el residuo A, con la mediana alrededor de 60% y contenidos generales entre 55% y 65% de CaO. Se destaca una tanda con un inusual contenido bajo de Calcio, por debajo del 50%. Nótese que los resultados para Magnesio parecen ser un número único, con una o dos mediciones diferentes de este número único, las cuales, por esa razón, se clasifican como inusuales. Una mirada a la Tabla B del Anexo confirma este comentario, el cual podría deberse a alguna situación particular en el análisis de este elemento.

A partir de la Figura 6 también se podría construir una clasificación primaria de los elementos presentes en el residuo B (ver Tabla 6), aunque debe aclararse que existen técnicas de clasificación que permitirían obtener

una agrupación más razonada desde el punto de vista estadístico.

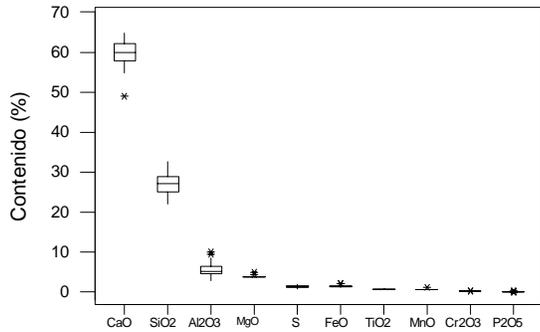


Figura 6. Análisis de Residuo B (Resultados Individuales)

Tabla 6. Grupos de Elementos en el Residuo B, Según su Abundancia

Grupo	Elementos
1	Calcio
2	Silicio
3	Aluminio, Magnesio
4	Azufre, Hierro
5	Titanio, Manganeso, Cromo, Fósforo

Finalmente, la Figura 7 resalta los resultados para Fósforo y Cromo en residuo B. Nótese que los resultados para Fósforo son muy homogéneos, con algunos atípicos (altos). Los resultados para Cromo son más altos, un poco menos homogéneos y presentan dos observaciones atípicas, una muy alta y una muy baja.

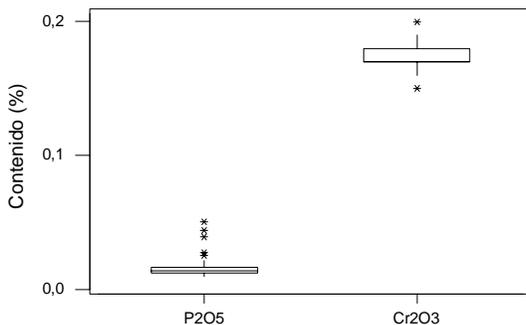


Figura 7. Análisis de Residuo B (Elementos Menores)

6. COMENTARIOS FINALES

Dado que se logró una caracterización de los residuos A y B conforme al análisis elemental, que fue el propósito original, la estrategia de Muestreo utilizada en este problema puede considerarse adecuada. Los resultados

para otros residuos sólidos, así como los resultados de evaluación mineralógica y de densidad, no se incluyen en este reporte. El diseño del plan de muestreo parte de resultados de análisis químico elemental de los residuos A y B y conduce a un análisis estadístico adecuado y efectivo en cuanto a la caracterización de ambos tipos de residuos sólidos.

7. BIBLIOGRAFÍA

[1] ANG, A. H. S. y TANG, W. H. Probability Concepts in Engineering Planning and Design, Volume 1 – Basic Principles, 409 páginas, Wiley, New York, 1975

[2] COCHRAN, W. G. Sampling Techniques, Tercera Edición, 428 páginas, Wiley, New York, 1990

[3] MILLER, I. y JOHNSON, R. A. Miller and Freund's Probability and Statistics for Engineers, 622 páginas, Sexta Edición, Pearson, 1999

[4] ROSS, S. M. Probabilidad y Estadística para Ingenieros, Segunda Edición, 585 páginas, McGraw-Hill, México, 2002

[5] SCHEAFFER, R. L. y McCLAVE, J. T. Probability and Statistics for Engineers, 745 páginas, Cuarta Edición, Wadsworth, 1994

[6] WALPOLE, R. E., MYERS, R. H. y MYERS, S. L. Probability and Statistics for Engineers and Scientists, Séptima Edición, 730 páginas, Pearson, 2001

ANEXO: Resultados de Análisis Elemental, como porcentaje en peso, en Residuos A y B

Elemento	Residuo A		Residuo B	
	Promedio	Desviación Estándar	Promedio	Desviación Estándar
TiO ₂	0,82	0,1	0,6	0,07
P ₂ O ₅	0,49	0,13	0,02	0,01
SiO ₂	15,68	2,21	27	2,72
S	0,42	0,07	1,34	0,28
Al ₂ O ₃	5,48	0,92	5,44	1,71
CaO	47,38	4,62	59,86	3,18
MgO	5,51	1,7	3,74	0,2
FeO	17,95	4,35	1,33	0,23
MnO	4,91	0,83	0,51	0,12
Cr ₂ O ₃	1,36	0,19	0,17	0,01