

Capítulo 4

**Identificación de Residuos Peligrosos
Ensayos Normalizados de
Caracterización**

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo tecnológico y la explotación de los recursos naturales ha aumentado extraordinariamente en las últimas décadas. Inherente a esta creciente actividad, aparecen diferentes agresiones al medio ambiente, que llegan a ser de tal intensidad que la naturaleza no puede compensarla por sus propios mecanismos.

La gran producción de residuos de los países industrializados, se ha convertido en la actualidad en un problema de primera magnitud a nivel mundial.

En relación a los residuos generados, se hace de todo punto imprescindible la correcta identificación de los compuestos peligrosos que los constituyen así como las características que ofrecen. Para ello, se han desarrollado métodos de muestreo, preparación y análisis, que permiten la cuantificación de las especies peligrosas y aseguran resultados de calidad adecuada.

En este sentido, gobiernos y diversos organismos nacionales e internacionales han editado listas de sustancias, que confieren a los residuos el carácter de peligrosos. La variedad en cuanto a origen y naturaleza química de estas sustancias obligan a los laboratorios especializados en este campo a disponer de una considerable diversidad de técnicas analíticas.

En la actualidad existen distintos organismos responsables de normalizar procedimientos de toma de muestras y análisis, que han ampliado sus programas de normas con el fin de abarcar el campo de los residuos sólidos y las aguas residuales.

Paralelamente los países industrializados han desarrollado legislaciones medioambientales que incluyen métodos de ensayo que permiten caracterizar los residuos con el fin de determinar su peligrosidad para los organismos vivos y el medio ambiente.

2. ORGANISMOS DE NORMALIZACIÓN

Los organismos con actividades de normalización más conocidos en esta área se incluyen a continuación. Estos organismos editan normas de toma, conservación y preparación de muestras de residuos. Además publican métodos de análisis aplicables a residuos.

- EPA: Agencia Estadounidense de Protección del Medio Ambiente.
- ISO: Organización Internacional de Estandarización.
- DIN: Instituto Alemán de Normalización.
- NEN: Instituto de Normalización de Países Bajos.
- CEN: Comisión Europea de Normalización.

- NIOSH: Instituto Nacional para la Seguridad Ocupacional y la Salud.
- ASTM: Asociación Americana de Normalización de Materiales.
- APHA: Asociación para la Salud Pública Americana.
- WPCF: Federación para el Control del Agua Contaminada.
- AENOR: Asociación Española de Normalización y Certificación.
- AFNOR: Asociación Francesa de Normalización.
- BS: Instituto Británico de Normalización.
- UNI: Organismo Italiano de Normalización.
- JIS: Organismo de Normalización Industrial Japonesa.

3. TOMA Y CONSERVACIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS

La bondad del análisis de un residuo, depende en primer término y de forma esencial, de la toma de muestra. De nada servirá un buen trabajo analítico si la muestra no es representativa, homogénea y se efectúa de tal modo que se eviten pérdida de compuestos o contaminaciones extrañas.

Esta operación permite obtener una porción de material suficientemente pequeña como para que pueda ser manipulada con facilidad en el laboratorio, pero sin que por ello deje de representar con una aceptable exactitud a la cantidad total del material de procedencia.

Dado que los residuos pueden presentarse en diversos estados, sólido, líquido y lodo, el método de muestreo a emplear va a depender de cómo se presente el residuo.

3.1. Equipos de muestreo.

Dependiendo del estado en que se encuentra el residuo se pueden emplear equipos para recogida de sólidos o de líquidos.

Residuos sólidos

Existe una amplia gama de equipos para toma de muestra de materiales sólidos. Los más utilizados son; muestreador tubular, muestreador de fluidos y pala.

- El muestreador tubular o ladrón (sampling triers) consta de un tubo largo, el cual lleva insertado una amplia ranura longitudinal. La punta y los bordes de la ranura se afilan para que el tubo pueda cortar un testigo del residuo. Ello se consigue girando el equipo una vez penetrado en el material.

- El muestreador de fluidos (thief sampler) está compuesto de dos tubos concéntricos con ranuras. El tubo exterior tiene un extremo cónico puntiagudo que facilita la penetración en el residuo. Este equipo se abre y se cierra girando el tubo interior. De igual forma que el muestreador tubular, el ladrón se suele utilizar cuando el residuo presenta textura pulverulenta o en forma de grano y se encuentra en el interior de sacos, tambores o contenedores.
- La pala se utiliza normalmente para obtener muestras de cintas transportadoras o residuos que se encuentran en contenedores poco profundos, suelo, superficies o en el interior de sacos.

Residuos líquidos

Los tomamuestras más utilizados para residuos líquidos son; la coliwasa, la botella muestreadora y el cazo.

- La coliwasa (composite liquid waste sampler) es un tubo equipado con un dispositivo en un extremo que se puede abrir y cerrar mientras se sumerge en el material a muestrear. Se suele emplear cuando el residuo se presenta como líquido, lodo o lechada y se encuentra en tambores, barriles o contenedores poco profundos. Es muy útil para el muestreo de residuos compuestos de varias fases líquidas inmiscibles.
- La botella muestreadora es una botella con un lastre en la base, un tapón y un sistema de cuerdas que permita bajar, subir y abrir la botella. Su uso está indicado cuando el residuo se encuentra en tanques de almacenaje.
- El cazo o tomamuestras de estanques (dipper) consiste en un cazo sujeto al extremo de una varilla de 2 ó 3 piezas, que sirve como manilla. Se utiliza para líquidos y lodos que se encuentran como charcos, hoyos y lagunas.

3.2. Recomendaciones para la recogida de muestras según el medio.

Como es sabido los residuos no homogéneos tienden a distribuirse verticalmente, como consecuencia de procesos de sedimentación de los sólidos suspendidos o de las fases líquidas más densas. Por lo tanto las muestras cogidas para análisis deben reflejar las posibles anomalías verticales que presenten.

A continuación se hacen comentarios orientativos de cómo se deben recoger las muestras en diversos medios y situaciones.

3.2.1. Residuos sólidos

Los residuos sólidos se pueden encontrar, principalmente, en contenedores, tanques y montones.

Contenedores

El muestreo varía de acuerdo con el número de contenedores y el acceso a éstos. Idealmente cada contenedor ha de ser muestreado, si no es posible se seleccionan unos cuantos aleatoriamente (a cada contenedor se le asigna un número y se eligen al azar).

Las muestras se cogen de distintos sitios, vertical y horizontalmente, a lo largo de todo el residuo. El número de muestras requeridas depende de la distribución de los componentes del residuo en el contenedor.

Cuando el contenedor tiene acceso ilimitado se realiza un muestreo aleatorio tridimensional, en el cual, el contenedor se divide en un enrejado tridimensional imaginario. En primer lugar la parte superior del residuo se divide en un enrejado. A cada sección (celda) se le asigna un número. La altura del contenedor es dividida en niveles imaginarios que son tan grandes como el espacio vertical requerido por el muestreador. A estos niveles también se les asigna un número. Se seleccionan los niveles y las celdas con tablas de números aleatorios.

Cuando interese recoger un número menor de muestras, es más apropiado el muestreo aleatorio bidimensional. Consiste en dividir la superficie superior del residuo en un enrejado imaginario, seleccionar las celdas del enrejado para el muestreo usando tablas de números aleatorios. Se muestrea cada celda seleccionada verticalmente, de la cima al fondo. Se usan muestreadores tales como botellas o coliwasa.

Algunos contenedores tienen su acceso limitado restringiendo el muestreo a un plano vertical, las muestras cogidas de este modo se consideran representativas de todo el contenedor sólo si el residuo es homogéneo o si no tiene lugar una estratificación horizontal.

Tanques

Los tanques son grandes contenedores. Si su acceso es ilimitado se utiliza el muestreo aleatorio tridimensional. El muestreo bidimensional es apropiado si se conoce o se supone la distribución homogénea de los componentes del residuo.

Si el residuo consiste en dos o más estratos, se muestrea cada estrato separadamente usando los muestreos aleatorios bi o tridimensional.

Si el acceso se limita a una porción del tanque, entonces los resultados analíticos serían representativos del área accedida, no de todo el tanque salvo, que el contenido del tanque sea homogéneo.

Si además de ser el acceso limitado se conoce poco la distribución de los componentes del residuo, se obtienen muestras representativas por drenaje; se realiza estimando cuánto tiempo tardará en drenar el tanque. Durante el drenaje se recogen diversas muestras a tiempos previamente definidos.

Montones

Cuando están constituidos por residuos de naturaleza desconocida se aplica el muestreo tridimensional siempre que todos los puntos del interior del montón sean accesibles.

Si el acceso está limitado a ciertas zonas del montón, entonces la muestra recogida sólo será representativa de esas partes, a no ser que el residuo sea homogéneo.

3.2.2. Aguas residuales

Las recomendaciones para la toma de muestras de aguas residuales dependen del medio en que se encuentre. A continuación se contemplan tres medios; ríos, pozos y lagos.

Ríos, arroyos y efluentes

Las concentraciones de los contaminantes en estos medios pueden variar por diversos factores: profundidad, corriente, distancia a la orilla, etc. Por ello, a la hora de efectuar la toma, conviene tener presente los siguientes consejos:

- Recoger las muestras a media corriente y a media profundidad (a más de 50 cm. de profundidad).
- Recoger las muestras lejos de las orillas o bordes, así como de los obstáculos naturales o artificiales.

- No poner en suspensión los depósitos sedimentados, para ello tomar las muestras a más de 50 cm. del fondo.

Pozos, sondeos y piezómetros

En pozos y sondeos de abastecimiento de aguas, que llevan bomba permanente incorporada, las muestras se tomarán tras bombear agua ininterrumpidamente durante un cierto tiempo (equivalente a 30 minutos por cada metro de profundidad de la bomba bajo el nivel del agua).

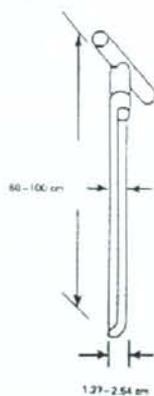
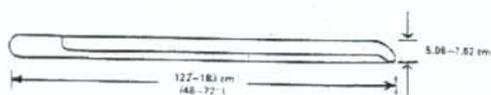
En sondeos de investigación y piezómetros, de menor diámetro que los anteriores y desprovistos normalmente de bombas, las muestras se recogerán mediante un tomamuestras con dispositivo de cierre y apertura automáticos. El equipo se introduce lentamente a través del sondeo para evitar el arrastre en profundidad del agua superficial.

Lagos y estanques

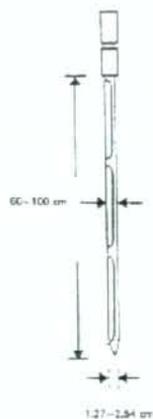
Las muestras de lagos y estanques se toman en varios puntos y a distintas profundidades, con la ayuda de una barca.

También es necesario tomar muestras de los distintos aportes al medio (desagües, arroyos, efluentes, etc.).

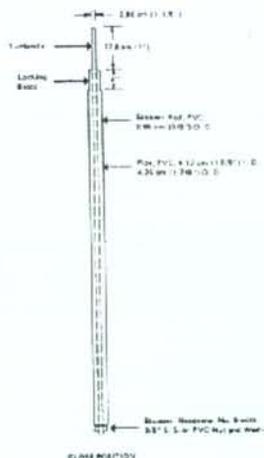
MUESTREADOR TUBULAR
(BAYONETA. SAMPLING TRIERS)



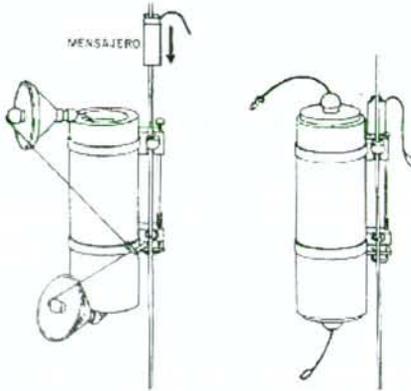
MUESTREADOR DE FLUIDOS
(THIEF SAMPLER)



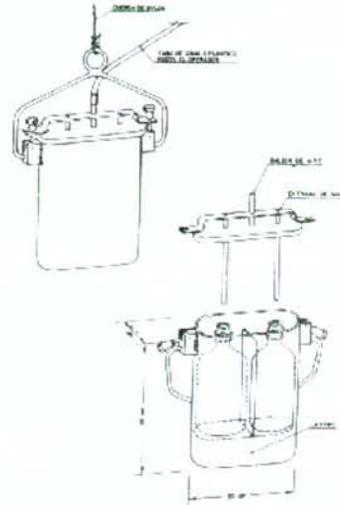
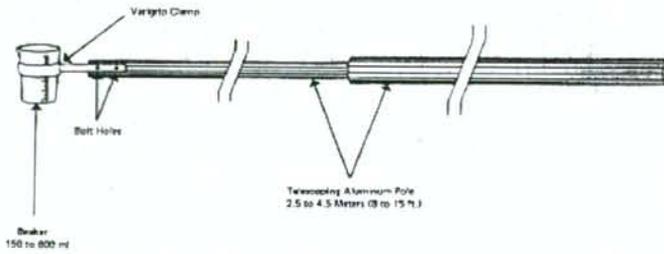
COLIWASA
(COMPOSITE LIQUID WASTE SAMPLER)



Frascos con dispositivo de apertura y cierre automáticos



Frascos lastrados

CAZO
(DIPPER)

3.3. Recomendaciones para la recogida de muestras líquidas según el parámetro a analizar.

A continuación se incluyen recomendaciones en función de los constituyentes que se desean analizar.

- *Aceites y grasas, y demás compuestos inmiscibles y menos densos que el agua.* Se recomienda no sumergir por completo el recipiente de muestreo.
- *Compuestos volátiles.* Se emplea preferentemente la doble botella lastrada. En el caso de que no sea posible, se introduce en el agua o residuo líquido, a una profundidad superior a 50 cm., un frasco invertido y se gira rápidamente para que el aire salga con facilidad. A continuación se cierra adecuadamente bajo la superficie del agua.
- *Para la recogida de muestras de compuestos fácilmente oxidables,* se recomienda llenar la botella hasta el borde, para evitar la presencia de oxígeno.
- *Las muestras para análisis microbiológicos,* son siempre de tipo simple, nunca compuestas, deben ser las primeras que se recojan. Los botes para almacenar las muestras se transportan hasta el punto de muestreo en bolsas estériles y se conservan cerradas hasta el momento de llenarlas.

Llenado de los envases

Antes de proceder al llenado de la botella o cubo, y si los parámetros a analizar posteriormente son físicos-químicos (nunca para parámetros microbiológicos), es necesario realizar, dos o tres veces, un enjuague del mismo con el agua o residuo líquido a muestrear.

En el caso de utilizar un cubo para el muestreo, el trasvase final de la muestra a la botella se debe efectuar en el menor tiempo posible, y si es necesario utilizando un embudo.

Se recomienda llenar el envase casi por completo, aunque no totalmente, para tener la posibilidad de homogeneizar la muestra una vez añadidos los preservantes. En el caso de muestras para análisis microbiológico o muestras que vayan a ser congeladas, es necesario dejar cierto volumen de aire sobre la muestra. Para muestras de compuestos fácilmente oxidables, se debe, sin embargo, llenar la botella hasta el borde.

Una vez introducido el líquido y añadidos los preservantes, se cierran adecuadamente los recipientes, para impedir la pérdida de elementos volátiles y la entrada de gases (oxígeno, anhídrido carbónico, etc.).

Identificación de las muestras

Cuando los envases se encuentran llenos se procede a identificar cada muestra. Esta operación, aunque considerada simple, es muy importante, ya que una incorrecta identificación, por descuido o exceso de confianza, deja sin utilidad los resultados analíticos y por lo tanto la campaña de muestreo.

3.4. Conservación de muestras.

La conservación de las muestras hasta el momento de los análisis en el laboratorio, se lleva a cabo mediante la adición de preservantes y/o el control de la temperatura.

Otras formas de preservación, frente a la luz solar, a los constituyentes del vidrio o del plástico, etc., ya se ejercen desde el momento en que se elige un determinado tipo de envase, adecuado a cada parámetro.

Adición de preservantes

Algunos constituyentes de las aguas residuales se pueden estabilizar por adición de compuestos químicos (agentes preservantes). Esta operación se debe realizar inmediatamente después de la toma, in situ, antes de cerrar los botes.

Los preservantes más utilizados son:

- ⇒ Ácidos (principalmente ácido sulfúrico y ácido nítrico)
- ⇒ Bases (sobretudo disolución de sosa)
- ⇒ Reactivos específicos (especialmente disoluciones de acetato de zinc, sulfato de cobre y AEDT)
- ⇒ Biocidas

Control de la temperatura

Algunos constituyentes de las aguas residuales, son muy sensibles a la elevación de temperatura. En estos casos se pueden estabilizar las muestras manteniendo las botellas a baja temperatura, durante el transporte al laboratorio y durante su estancia en éste hasta el momento del análisis.

Para conseguir una temperatura comprendida entre 2 y 5°C, basta con guardar las botellas de muestra cerradas herméticamente en neveras portátiles, con hielo troceado en su interior.

Aunque para algunos parámetros no se necesite mantener baja la temperatura, no está de más guardar las muestras en una nevera con hielo. Esto además, protege a las muestras de la radiación solar.

La congelación permite, en general, un incremento en el periodo de almacenamiento. Sin embargo, se necesitan equipos especiales y es necesario dominar la congelación y las técnicas de descongelación para que las condiciones del agua que se analiza sean iguales que las del agua original. Se recomienda en estos casos el uso de envases de polietileno.

3.5. Análisis in situ.

Algunos parámetros físico-químicos, tales como temperatura, pH, conductividad, y oxígeno disuelto, se han de determinar obligatoriamente in situ, en el lugar de muestreo, ya que de otro modo, sufrirían unas modificaciones muy importantes durante el traslado al laboratorio, y los resultados analíticos serían inaceptables.

La temperatura del agua a analizar influye en los resultados de estos parámetros. Por eso, las medidas afectadas se han de expresar como el valor teórico que se obtendría a una temperatura de referencia. Generalmente se refiere a 25°C.

4. EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS RESIDUOS PELIGROSOS

La legislación vigente (Ley 10/1998, de 21 de abril, de residuos y Real Decreto 952/1997, de 20 de junio) recoge un conjunto de características (códigos H) que confiere a los residuos el carácter peligroso.

Los códigos H indican las características de los residuos que puedan significar una peligrosidad y/o toxicidad para la salud humana o el medio ambiente.

A continuación se hacen breves comentarios sobre ellos y además se incluyen los métodos de ensayo para sus evaluaciones.

Notas:

- Sustancia: elemento químico o sus compuestos en estado natural u obtenido mediante cualquier proceso de producción
- Preparado: mezcla o disoluciones de dos o más sustancias

4.1. Explosivo H1. (E)

Son sustancias o preparados que puedan explotar bajo el efecto de una llama o que son más sensibles a los choques o a las fricciones que el dinitrobenzoceno.

El Real Decreto 363/1995 por el que se aprueba el reglamento sobre la notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas aplica el concepto de explosividad sobre sustancias y preparados que, incluso en ausencia de oxígeno atmosférico pueden reaccionar de forma exotérmica con rápida formación de gases y que detonan o deflagran o bajo el efecto del calor explotan.

Por otra parte, este real Decreto describe el método A.14, para evaluación de propiedades explosivas. Consta de dos modalidades:

- Efecto de llama (evalúa la sensibilidad térmica).
- Choque o fricción (evalúa la sensibilidad mecánica).

El resultado expresa si ha habido explosión en las condiciones del ensayo.

Entre las sustancias típicamente explosivas se mencionan:

- Peróxidos orgánicos (peróxido de dibenzoilo).
- Compuestos aromáticos nitrogenados (2,4,6 trinitrotolueno).
- Otros compuestos nitrogenados (nitroglicerina).

4.2. Comburente E H2. (O)

Son sustancias que presentan reacciones altamente exotérmicas al entrar en contacto con otras sustancias.

Pueden favorecer la combustión de otras sustancias cediendo oxígeno.

El Real Decreto 363/1995 describe el método A.17 sobre propiedades comburentes (sólidos). El resultado expresa la velocidad máxima de combustión como propiedad comburente.

Como ejemplos de sustancias comburentes se mencionan: peróxidos, cloratos y percloratos.

4.3. Inflamable H3. (F)

Como inflamabilidad de una sustancia o preparado se define su capacidad de entrar en combustión, es decir, en arder.

Esta característica es típica de pinturas, barnices y lacas.

Una sustancia se clasifica como inflamable si en contacto con agua o aire húmedo, desprende fácilmente gases inflamables en cantidades peligrosas y a una velocidad de, como mínimo 1 l/kg-h, al menos en tres ensayos.

Clasificación de sustancias inflamables:

El Real Decreto 952 / 1997 distingue entre sustancias y preparados fácilmente inflamables (H3 - A) e inflamables (H3- B).

- *Fácilmente inflamable (H3-A):* Se aplica a sustancias y preparados que reúnan algunas de las siguientes características:
 - a) Líquidos que tengan un punto de inflamación inferior a 21°C (hidrocarburos y la mayoría de disolventes orgánicos).
 - b) A la temperatura ambiente, en el aire y sin aporte de energía, pueden calentarse o, incluso, inflamarse. Se incluyen todas las sustancias de punto de autoencendido inferior o igual a la temperatura ambiente (magnesio, aluminio, cinc y circonio en polvo pirofosfórico y sus derivados orgánicos y también fósforo blanco).
 - c) Sólidos que puedan inflamarse fácilmente tras un breve contacto con una fuente de ignición y que continúen ardiendo después del alejamiento de la fuente de ignición (fósforo, calcio).
 - d) Gases que sean inflamables en el aire a presión normal (propano, butano, ácido sulfhídrico).
 - e) Sustancias que en contacto con agua o aire húmedo emiten gases fácilmente inflamables en cantidades peligrosas (hidruros metálicos).

- *Inflamables (H3-B):* Se aplica a sustancias y preparados líquidos que tengan un punto de inflamación superior o igual a 21°C e inferior o igual a 55°C (amoníaco, clorobenceno, pentanol, cetonas y ésteres de más de siete átomos de carbono, ácido acético, etc.).

El carácter inflamable de un residuo se suele cuantificar mediante la determinación del punto de inflamación o destello (flash point). Este ensayo se puede aplicar directamente sobre la muestra de residuo o bien sobre gases desprendidos cuando se aplican metodologías previas normalizadas.

Se define el punto de inflamación como la temperatura, corregida a una presión de 101.325 KPa, a la cual el líquido de ensayo desprende vapores en un recipiente cerrado en las condiciones definidas y en unas cantidades que produzcan una mezcla de vapor / aire inflamable en dicho recipiente.

Con esta medida se pretende conocer el comportamiento de los residuos en repuesta al calor y a las llamas, bajo las condiciones controladas del laboratorio. Indica la tendencia de la muestra a formar una mezcla inflamable con el aire, en condiciones controladas.

Determinación del punto de inflamación

Los ensayos para la determinación del punto de inflamación se pueden llevar a cabo en equipos de:

- a) Copa abierta. Vapores expuestos al aire.
- b) Copa cerrada. Vapores concentrados en el interior de una cámara cerrada.

La muestra se calienta a una velocidad baja con agitación. El instrumento dirige una pequeña llama dentro de la copa a intervalos regulares con simultánea interrupción de la agitación.

Los principales equipos que se emplean son:

- Aparato Pensky - Martens (normas ASTM D 93, ISO 2719, DIN 61758, ASTM 8013, BS 200 - 3, NFM 07 - 019).
- Aparato tag (normas ASTM d - 56, ISO 2719).

Cuando se trata de determinar la inflamabilidad de un residuo gaseoso, el procedimiento consiste en poner mezclas que contengan concentraciones crecientes de gas objeto de ensayo a una chispa eléctrica y se observa si se produce inflamación.

4.4. Irritante H4. (Xi)

Sustancia no corrosiva que pueda causar reacción inflamatoria por contacto con la piel o las mucosas.

La irritación dérmica se manifiesta como modificaciones inflamatorias reversibles sobre la piel.

La calificación de una sustancia como irritante se efectúa a partir de unos test de irritación, consistentes en comprobar la aparición de inflamación sobre la piel en animales de experimentación.

El ensayo de irritación sobre piel consiste en aplicar la sustancia sobre la región dorsal del tronco de los animales de experimentación. Se rasura cuidadosamente 24 horas antes de la exposición, con el fin de no dañar la piel y asegurar el íntimo contacto con la sustancia de ensayo, en una superficie mínima de 6 cm². Sobre esta zona se aplica la muestra, cubriéndola con un apósito oclusivo, firmemente sujeto alrededor del torso de los animales durante 4 horas de contacto. Finalizado el periodo de exposición se elimina la sustancia de ensayo mediante lavado con agua, o disolvente apropiado.

Las superficies adyacentes a la piel tratada, constituyen, en cada animal, los controles de la experiencia.

La observación de las repuestas se realiza a los 60 minutos y a las 24, 48 y 72 horas siguientes. No obstante el periodo de observación se prolonga hasta la desaparición de los efectos, con el fin de determinar su carácter reversible.

Los resultados se evalúan conforme a la siguiente tabla de valores, fieles a los criterios de la OCDE y CEE en estos estudios.

FORMACIÓN DE ERITEMA Y ULCERACIONES

VALOR

Ningún eritema	0
Eritema ligero (apenas perceptible)	1
Eritema bien definido	2
Eritema moderado a grave	3
Eritema grave (color rojo violáceo) con ulceración ligera (lesión en profundidad)	4

FORMACIÓN DE EDEMA

VALOR

Sin edema	0
Edema muy ligero (apenas perceptible)	1
Edema muy ligero (la zona posee borde neto y bien definido)	2
Edema moderado (inflamación aprox. 1 mm)	3
Edema grave (inflamación más 1mm, se extiende más allá de la región expuesta)	4

Una sustancia o preparado se considera irritante cuando causa inflamación de la piel con un valor medio para el conjunto de los animales de experimentación de formación de eritemas o edemas igual o superior a 2.

La Directiva 96 / 54 / CE (vigésimoprimer adaptación al progreso técnico de la Directiva 67 / 548 / CEE sobre aproximación de las disposiciones legales sobre clasificación, embalaje y etiquetado de sustancias peligrosas), dispone la no realización del ensayo de irritación sobre la piel de animales de experimentación, cuando se esperan propiedades corrosivas en base a datos obtenidos en pruebas físico - químicas u otro tipo de ensayos validados.

Nota:

Eritema: inflamación superficial de la piel caracterizada por la presencia de manchas rojas. Edema no presenta manchas rojas.

4.5. Nocivo H5. (Xn) y Tóxico H6. (T)

Una sustancia o preparado se considera nocivo si al administrarse por inhalación, ingestión o penetración cutánea puede entrañar riesgos de gravedad limitada para la salud (RD 952/1997). Sin embargo el Real Decreto 363/1995 no repara en la gravedad o levedad para la salud sino en la cantidad de sustancia que es necesario administrar para producir efectos sobre la salud.

Una sustancia o preparado se considera tóxica si cuando se administra por inhalación, ingestión o penetración cutánea puede entrañar riesgos graves, agudos, crónicos o incluso la muerte.

Los ensayos de referencia más significativos para conocer la toxicidad de un residuo son:

A) *Ensayo de toxicidad aguda por vía oral*

Se define como la dosis de contaminante necesaria para matar al 50% de una población entera de animales de experimentación, cuando se administra por vía oral.

Se expresa mediante la dosis letal cincuenta (DL50) que suele indicarse en mg de tóxico por kilogramo de peso de animal.

B) *Ensayo de toxicidad aguda por vía dérmica*

Se utiliza el valor DL50, pero en este caso la absorción del tóxico se produce a través de la piel. Suele expresarse en mg / Kg peso animal.

C) *Ensayo de toxicidad aguda por inhalación*

En este caso se utiliza el término CL50. Representa la concentración de sustancia que inhalada por una población entera de animales de experimentación durante 4 horas, produce la muerte en un 50% de los mismos. Se expresa normalmente en mg / L, 4 horas.

La extrapolación de los resultados de estos ensayos de toxicidad sobre personas es orientativa y puede conducir, en ocasiones, a ciertos errores.

A continuación se hace una breve descripción de los ensayos de toxicidad aguda por vía oral y dérmica.

Ensayo de toxicidad aguda por vía oral

Este tipo de ensayo proporciona información sobre los riesgos potenciales para la salud, como consecuencia de la exposición a una dosis única por vía oral, del residuo.

La toxicidad aguda vía oral es una medida de los efectos a corto plazo sobre la salud provocados por la ingestión de una sustancia o mezcla de sustancias.

Los animales se mantienen en ayunas durante las 12 horas anteriores a la administración del producto. Se sondan por vía oral con la cantidad de muestra adecuada a su peso. La dosis es única y se administra el primer día de la experiencia.

Los individuos del grupo control se sondan con el vehículo empleado, a un volumen equivalente al administrado a los animales del grupo experimental.

Tras la administración de la muestra, se examinan los animales a las 4, 24, 48 horas y diariamente hasta los 14 días, observando todo posible cambio de comportamiento, así como signos de morbilidad y mortalidad.

El Real Decreto 363/1995 considera una sustancia nociva si la dosis letal cincuenta por vía oral está comprendida entre 200 y 2000 mg/Kg y tóxica si está comprendida entre 25 y 200 mg/Kg.

Ensayo de toxicidad aguda por vía dérmica

La toxicidad aguda vía dérmica es una medida de los efectos a corto plazo sobre la salud provocados por el contacto sobre la piel de una sustancia o mezcla de sustancias.

24 horas antes del comienzo de la prueba, se rasura el pelo de la región dorsal de los animales, evitando cualquier lesión de la piel que pudiera modificar su permeabilidad o capacidad de absorción. Esta superficie de exposición no deberá ser inferior al 10% de la superficie corporal total del animal.

La sustancia de ensayo se mantiene en contacto con la piel durante 24 horas, por medio de un apósito autoadhesivo, hipoalergénico y semioclusivo firmemente sujeto alrededor del torso de los animales, para garantizar el contacto y evitar que los animales puedan ingerir la sustancia.

Una vez concluido el tiempo de exposición, se levantan los apósitos y se procede a eliminar los restos de sustancia de ensayo mediante lavado con agua o con un disolvente apropiado.

Tras la aplicación de la muestra, se examinan los animales a las 4, 24, 48 horas después de levantados los parches y diariamente hasta los 14 días, observando todo posible cambio de comportamiento, así como signos de morbilidad y mortalidad.

El Real Decreto 363/1995 considera una sustancia nociva si presenta, para conejo o rata una DL50 por contacto con la piel comprendida entre 400 y 2000 mg/Kg, y tóxica si está comprendida entre 50 y 400 mg/Kg.

En las tablas adjuntas se presentan resultados de dosis letales 50, vía oral en ratas para diversas especies químicas.

ESPECIE QUÍMICA METÁLICA	TOXICIDAD ORIAL AGUDA (DL50,mg/Kg)	ESPECIE QUÍMICA METÁLICA	TOXICIDAD ORAL AGUDA (DL50,mg/Kg)
Arsénico As ₂ O ₃ As ₂ O ₅	20 8	Cromo CrO ₃ (CrVI) -	80 -
Antimonio SbCl ₃ SbCl ₅	525 1.115	Manganeso MnCl ₂ ·4H ₂ O Mn(CH ₃ COO) ₂	1.484 2.940
Berilio BeCl ₂ BeF ₂ BeSO ₄ BeF ₂ O ₂	86 98 82 146	Mercurio HgO HgCl ₂ HgBr ₂ HgNO ₃	18 18 40 170
Cadmio Cd CdCl ₂	225 88	Niquel NiCl ₂ Ni(CH ₃ COO) ₂	105 105
Cobre CuCl CuNO ₃	140 940	Selenio Se SeS	6.700 38
Cobalto CoCl ₂	80	Plata Ag ₂ O	2820
Talio Tl ₂ O ₃ TlSO ₄	44 16	Vanadio V ₂ O ₅ VCl ₃	10 350
Plomo Pb(C ₂ H ₅) ₄	12	Cinc ZnCl ₂	350

Toxicidad de diversos disolventes orgánicos clorados

DISOLVENTE ORGANOCOLORADO	DL50 en ratas (mg/Kg)
Cloroformo	5.9
Tetracloruro de carbono	200
1,1,1-Tricloroetano	120
1,1,2-Tricloroetano	1.7
Tetracloroetano	6.6
Tricloroetileno	120
Tetracloroetileno	390

Contreras A.; Bases Químicas de la Contaminación y su Control, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid (1992).

La toxicidad que pueden presentar estos compuestos sobre los organismos vivos, cuando se ingieren depende, en gran medida, de la estructura química de cada sustancia en particular. Para el caso de los compuestos clorados también dependen del grado de cloración e incluso la posición que ocupan los átomos de cloro en la molécula. Como se puede observar en la tabla, la toxicidad de dos isómeros de posición 1,1,1-tricloroetano y 1,1,2-tricloroetano puede variar más de 60 veces.

4.6. Carcinógeno H7.

Sustancias que por inhalación, ingestión o penetración cutánea puedan producir cáncer o aumentar su frecuencia.

Existen varias clasificaciones y no siempre hay unanimidad a la hora de definir el carácter carcinogénico de un producto químico que puede formar parte un residuo. La Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) es el punto de referencia tradicional en este campo.

El Real Decreto 363/1995 describe los métodos B.32 y B.33 sobre ensayos de carcinogénesis. El resultado se deriva de la estadística de los ejemplares (ratas) en los que han aparecido tumores después de un largo período de administración frecuente de la sustancia. Se trata de un método de estudio a muy largo plazo.

Como ejemplos de sustancias carcinogénicas se mencionan; berilio y sus compuestos, arsénico y sus compuestos, cadmio y sus compuestos y compuestos de níquel.

4.7. Corrosivo H8. (C)

Sustancias y preparados que, en contacto con tejidos vivos, pueden ejercer sobre ellos efectos destructivos.

Se incluyen en este grupo todas aquellas sustancias capaces de producir reacciones fuertemente ácidas, básicas o de deshidratación.

Esta característica es típica de ácidos minerales, bases fuertes, ácidos orgánicos e hidroperóxidos orgánicos.

El Real Decreto 363/1995 describe el método B.4 que valora las lesiones de los tejidos en todo el espesor de la piel, en menos de 4 horas de exposición.

Además se considera una sustancia corrosiva si $\text{pH} \leq 2$ ó $\text{pH} \geq 11,5$.

Ensayo corrosividad con acero (Método 1110 A EPA)

Mide la corrosividad de un residuo líquido, según el grado en que se haya disuelto el acero (SAE 1020) con el que se ha puesto en contacto.

El ensayo consta de las siguientes etapas:

Pretratamiento de la probeta mediante eliminación de la capa más superficial de acero; tratamiento químico (desoxidante), electrolítico o por molidura.

Se pesa y se sumerge la probeta en el residuo, en frasco adecuado para la experiencia. Se controlan las siguientes variables; tiempo, temperatura y agitación.

Se eliminan los restos de corrosión y se aplican cálculos gravimétricos.

La velocidad de corrosión es directamente proporcional a la masa perdida e inversamente proporcional al tiempo y al área de la probeta ensayada.

4.8 F. Infeccioso H9.

Sustancias que contienen microorganismos o sus toxinas, capaces de causar enfermedades en organismos vivos.

La determinación de esta propiedad se realiza siguiendo las técnicas microbiológicas habituales de aislamiento e identificación de agentes patógenos.

4.9. Tóxico para la reproducción H10.

Sustancias o preparados que por inhalación, ingestión o penetración cutánea puedan producir malformaciones congénitas no hereditarias o aumentar su frecuencia, o afectar de forma negativa a la función o a la capacidad reproductora.

El Real Decreto 363/1995 describe los siguientes métodos de evaluación:

Método B.30 Estudio de teratogenicidad

Expresa mediante resultados estadísticos las anomalías producidas en fetos de ratas o conejos después de administrar la sustancia a la madre durante el período de gestación.

Método B.34 Ensayo de reproducción en una generación

Se administra sustancia a machos en fase de espermatogénesis y, después de apareamiento a las hembras en periodo de gestación. El resultado estadístico expresa las alteraciones provocadas en los sujetos.

Método B.35 Ensayo de reproducción en dos generaciones

Similar al anterior, pero además la administración se prosigue con los ejemplares nacidos, hasta nueva fase de reproducción. Se valoran las alteraciones provocadas en los sujetos.

Ensayo límite de baja toxicidad.

Si una dosis de, al menos, 1000 mg/kg por vía oral (en cualquiera de los métodos citados anteriormente) no genera alteraciones del rendimiento reproductor, no se clasifica la sustancia o residuo como tóxico para la reproducción.

Como ejemplos de sustancias tóxicas para la reproducción se citan; bezo(a)pireno, 2etoxietanol, etilentiourea y dimetilmercurio.

4.10. Mutagénico H11.

Sustancias o preparados que por inhalación, ingestión o penetración cutánea puedan producir defectos genéticos hereditarios o aumentar su frecuencia.

Las alteraciones moleculares inducidas en el genoma bacteriano deben ser consideradas como evidencia de actividad genotóxica. El ADN es el portador universal de la información genética en mamíferos y bacterias, alteraciones en la secuencia nucleotídica pueden tener en los mamíferos consecuencias mutagénicas.

El Real Decreto 363/1995 incluyen varios métodos de valoración de mutagénesis. A continuación se comenta el *ensayo de mutación revertida en Salmonella Typhimurium* (Test de Ames)

Para los estudios de mutagénesis con modelos génicos bacterianos, se usan diferentes cepas test de *Salmonella typhimurium* (desarrollados por Ames) con características específicas a fin de detectar el variado espectro de mutaciones génicas moleculares (sustituciones de bases, desplazamientos de pautas de lectura por inserciones, deleciones, etc.). La sensibilidad del test se ve incrementada por el uso de enzimas hepáticas comerciales.

El sistema de reversión del operón histidina sobre *Salmonella typhimurium* es un ensayo microbiano que permite medir la reversión his- a his+ inducidas por sustancias químicas responsables de producir mutaciones por sustancias de bases o mutaciones que desplazan la pauta de lectura a nivel del ADN del organismo.

Entre las sustancias mutagénicas se citan; benzo(a)pireno, óxido de etileno, hidracina.

4.11. Emisión de gases tóxicos H12.

Esta característica es típica de sustancias que en contacto con agua liberan gases tóxicos (por ejemplo fosfuros), o en contacto con ácidos liberan gases tóxicos (por ejemplo sulfuros, hipocloritos) o muy tóxicos (por ejemplo cianuros, sulfocianuros, fluoruros).

A modo de resumen se incluyen a continuación dos métodos editados por la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (EPA) de medida de la velocidad de desprendimiento de ácidos peligrosos a partir de residuos.

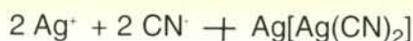
Método para la determinación de la velocidad de desprendimiento de ácido cianhídrico a partir de residuos

El ensayo consiste en acidificar una muestra de residuo con disolución de ácido sulfúrico hasta pH próximo a 2, en un matraz herméticamente cerrado y provisto de sistema de agitación. El sistema cuenta con un flujo de nitrógeno y un purificador de gas (borboteador) que previamente se ha cargado con disolución de sosa.

El nitrógeno arrastra el cianuro de hidrógeno formado por la reacción del cianuro procedente del residuo y el ácido sulfúrico añadido. El cianuro de hidrógeno gas se recoge sobre el borboteador cargado de sosa, con lo cual se forma cianuro sódico disuelto en la fase líquida. El sistema se mantiene durante 30 minutos funcionando. Posteriormente se determina la cantidad de cianuro en el borboteador.

El método 9010 A - EPA describe la determinación espectrofotométrica o volumétrica del cianuro recogido.

- La determinación espectrofotométrica consiste en hacer reaccionar el cianuro con cloramina T y disolución de ácido barbitúrico-piridina, para formar un complejo coloreado al que se le mide la absorbancia a 587 nm.
- El análisis volumétrico se basa en la valoración de cianuro con nitrato de plata, utilizando como indicador rodamina. La reacción que tiene lugar es:



Una vez calculada la concentración de cianuro en el purificador se determina la velocidad específica de desprendimiento de HCN, mediante la expresión:

$$R \text{ (mg / Kg / s)} = [(A \cdot L) / (W \cdot S)] \cdot (0.001 \text{ mg} / \mu\text{g})$$

Donde:

R: Velocidad específica de desprendimiento.

A: Concentración de cianuro en el purificador (mg / L).

L: Volumen de la disolución del purificador (L).

W: Peso de residuo (Kg).

S: Tiempo en efectuar el ensayo de desprendimiento (segundos).

Método para la determinación de la velocidad de desprendimiento de ácido sulfhídrico a partir de residuos

El ensayo de velocidad de desprendimiento de ácido sulfhídrico es similar al correspondiente de cianhídrico.

El método 9030 A - EPA. Describe la determinación volumétrica de sulfuros.

Se acidifica la disolución alcalina que se encuentra en el purificador de gas. Así los sulfuros son desplazados en forma de H_2S por un gas inerte (N_2) y recogido en una disolución de acetato de cinc. El yodo utilizado en exceso reacciona con la suspensión de sulfuro de cinc en ciertas condiciones de acidez. El exceso de yodo, es valorado con una disolución de tiosulfato sódico, que permite calcular la cantidad de sulfuros.

El Real Decreto 363/1995 describe un método que cuantifica la toxicidad por inhalación del gas desprendido de una sustancia o preparado (Método B.2).

4.12. Lixiviado con características peligrosas H13.

Los métodos de lixiviación tienen por objeto la extracción de sustancias solubles contenidas en un residuo sólido o pastoso.

Estos ensayos están especialmente indicados para el control de lixivabilidad de residuos enriquecidos en metales inertizados mediante diversos procesos.

Los lixiviados obtenidos permiten conocer, analíticamente, las concentraciones de sustancias tóxicas que contiene y la determinación de su toxicidad mediante bioensayos homologados. Se establecen dos métodos estándar de lixiviación; método 1 ó "EP" y método 2.

- Método 1 ó "EP" (Extraction Procedure Toxicity Test EPA nº 1310 A). Consiste, básicamente, en someter la muestra de residuo a una primera etapa de filtración, cuando se trata de materiales con fases sólidas y líquidas. La fase sólida se mezcla con 16 veces su peso en agua desionizada y se somete a agitación. Se ajusta el pH del sistema a 5.0 ± 0.2 , mediante adición de ácido acético 0.5 N. La muestra se continúa agitando durante 24 horas a temperatura ambiente, manteniendo constante el pH inicial. En ningún momento se añaden cantidades de ácido que excedan de 4 mL por gramo de sólido. Al término de las 24 horas se ajusta el volumen y se separan las fases sólidas y líquidas, mediante filtración a través de filtro de tamaño medio de poro de 0.45 micras. El líquido resultante, reunido con el obtenido en la primera fase del ensayo se somete a análisis.

- El Método 2 de extracción. También emplea ácido acético 0.5 N para el ajuste de pH, pero en este caso se lleva a 4.5 ± 0.1 . Este método se compone de varias extracciones sucesivas.

Por otra parte, la norma DIN 38414-S4 describe un método de lixiviación cuyo contenido resumido se incluye a continuación.

Consiste en someter los residuos (100 g de peso seco de muestras) a agitación con agua desionizada (1L) durante 24 horas en frasco adecuado, con el fin de extraer sustancias solubles.

Transcurrido el tiempo se separan las fases sólida y líquida por centrifugación o filtración (0.45 mm de diámetro de poro). Se mide en el lixiviado el pH y la conductividad.

El ensayo se puede llevar a cabo mediante:

- A) Ciclo de lixiviado único para muestras de materiales altamente solubles.
- B) Lixiviación repetida, para casos en que los materiales son menos solubles o están presente en tal cantidad que es necesario varias lixivaciones para extraer totalmente la fracción soluble.

La medida de la conductividad eléctrica permite determinar si se siguen disolviendo sustancias iónicas.

Bioensayos homologados

Se emplean para cuantificar la toxicidad de los lixiviados obtenidos por algunos de los métodos de extracción con disolución ácido acético. Los bioensayos homologados son dos; de luminiscencia y de inhibición.

Bioensayo de luminiscencia

El bioensayo de inhibición de luminiscencia de la bacteria Photobacterium phosphoreum, consiste en preparar un conjunto de diluciones de cada muestra (lixiviado de residuo sólido) y ponerlas en contacto con las bacterias luminiscentes.

El instrumento analítico mide la emisión de luz de las bacterias antes y después de su exposición durante 15 minutos a la muestra.

Como resultado del bioensayo se obtiene el valor EC50 de las muestras, que indica la concentración de la muestra que produce una inhibición de la luminiscencia del 50%. Se suele expresar en mg / L.

Se considera que un residuo es peligroso si los lixiviados presentan una EC50 inferior o igual a 3000 mg / L.

Bioensayo de inhibición

Corresponde al ensayo la inhibición de la movilidad del crustáceo mandibulado de agua dulce, entroncado en el orden Cladocera; Dafnia magna straus, descrito en la Directiva de la Comisión de las Comunidades Europeas 84 / 499 / CEE.

Este bioensayo consiste en preparar un conjunto de diluciones de cada muestra (lixiviado de residuo sólido, generalmente) y ponerlas en contacto con los organismos móviles. El número de dafnias utilizado en cada concentración de ensayo es de 20, con una densidad de población de, aproximadamente, una dafnia por cada 2 mL. El agua de dilución que se emplea es la misma para los cultivos. Es agua "reconstituida" basada en la adición de una serie de macro y micronutrientes a agua desionizada.

Visualmente se mide la inhibición de la movilidad después de la exposición (24 horas) a la muestra. Se consideran inmobilizados los organismos que son incapaces de desplazarse durante los 15 segundos siguientes a una ligera agitación del recipiente.

Como resultado del bioensayo se obtiene el valor CL50 de las muestras, que indica la concentración media efectiva de inmovilización del 50% de las dafnias. Se suele expresar en mg / L. Para determinar el resultado se pasan los valores de porcentaje de inmovilización a una escala probabilística y los de porcentaje de dilución a una escala logarítmica. Con los puntos obtenidos se construye una recta de regresión. Se anota la concentración correspondiente al 50% de inmovilización.

Se considera que un residuo es peligroso si los lixiviados presentan una CL50, inferior o igual a 750 mg / L.

4.13. Peligroso para el medio ambiente H14. (N)

Sustancias o preparados que presentan riesgos inmediatos o diferidos para el medio ambiente. Se incluyen en este grupo las sustancias que, aún en caso de baja toxicidad, pueden causar problemas medioambientales. Por ejemplo, sustancias relativamente inocuas que, por transformación química en el medio, pueden ver potenciada su peligrosidad.

En la Directiva 91 / 325 / CEE se establecen diferentes "frases R" para efectos sobre el medio ambiente:

- R50 muy tóxico para organismos acuáticos.
- R51 tóxico para organismos acuáticos.
- R52 nocivo para organismos acuáticos.
- R53 puede provocar a largo plazo efectos negativos para el medio ambiente acuático.
- R54 tóxico para la flora.
- R55 tóxico para la fauna.
- R56 tóxico para organismos del suelo.
- R57 tóxico para las abejas.
- R58 puede causar a largo plazo efectos negativos para el medio ambiente.
- R59 peligroso para la capa de ozono.

El Real Decreto 363/1995 incluye varios métodos para la cuantificación de la ecotoxicidad. En ellos se destacan los siguientes:

Método C.1. Toxicidad aguda en peces. Expresa el resultado de CL50 en peces de agua dulce.

Método C.2. Toxicidad aguda en Daphnia. Expresa el resultado como CE50 de inmovilidad de la Daphnia magna.

Método C.3. Ensayo de inhibición de algas. Cuantifica el crecimiento de algas unicelulares.

Métodos C.4 (a,b,c,d,e,f). Biodegradación. Los métodos para detectar la biodegradación fácil se basa en datos físico-químicos del residuo o sustancia (solubilidad, etc.).

Método C.5. Degradación ; demanda bioquímica de oxígeno.

Método C.6. Degradación; demanda química de oxígeno.

Método C.10. Biodegradación; lodo activado: prueba de inhibición de la respiración.

5 IDENTIFICACION ANALÍTICA DE RESIDUOS DE NATURALEZA INORGANICA

5.1. Introducción

Hasta hace algunas décadas el análisis químico de un material consistía, básicamente, en la aplicación de los clásicos métodos gravimétricos y volumétricos.

En la actualidad, como consecuencia del incremento en magnitud y diversidad de los residuos generados y del desarrollo de las legislaciones medioambientales de los países industrializados, cada vez más exigentes, se requiere un análisis químico más completo y exhaustivo. Los criterios de caracterización de residuos peligrosos van aumentando el número de parámetros a determinar, y ha sido preciso desarrollar nuevos métodos analíticos con mayor selectividad y sensibilidad para poder medir, en ocasiones, los bajos niveles de concentración en que se encuentran algunos constituyentes que confieren el carácter peligroso a los residuos.

En las etapas previas del análisis de los contaminantes inorgánicos de residuos, son habituales la aplicación de técnicas que permiten la solubilización de los constituyentes, tales como; disgregación, extracción, lixiviación, destilación, etc., antes de proceder a la medida del contaminante.

Dada la diversidad de sustancias químicas de naturaleza inorgánica que pueden ser responsables del carácter peligroso de los residuos, son numerosos los métodos analíticos utilizados. Entre ellos caben destacar:

- ⇒ Espectrofotometría de absorción atómica de llama, de generación de hidruros, de vapor frío y electrotérmica. Para análisis de metales.
- ⇒ Espectroscopía de emisión de plasma inductivamente acoplada, para análisis de contaminantes metálicos.
- ⇒ Espectrofotometría de absorción molecular, para determinaciones de contaminantes aniónicos.
- ⇒ Métodos potenciométricos. Para determinaciones de parámetros generales como pH o específicos (fluoruros, cloruros, cianuros, amonio, etc.).
- ⇒ Métodos volumétricos.

5.2. Preparación de muestras.

Antes de efectuar el análisis propiamente dicho de un residuo, es necesario tratar las muestras del mismo, mediante una serie de técnicas especiales que permitan la liberación de los contaminantes y su conversión a una matriz que sea compatible con los métodos finales de análisis.

La mayoría de estos métodos previos al análisis son destructivos, es decir, requieren que los elementos a analizar se encuentren en disolución, con lo cual se debe destruir la matriz que los contiene. Este efecto destructivo se suele conseguir mediante

la acción conjunta de flujos disgregantes y radiaciones microondas.

Los flujos disgregantes suelen ser ácidos o mezclas de ácidos fuertes con diversos grados de concentración y capacidades de oxidación.

Entre los ácidos más utilizados se encuentran; nítrico, clorhídrico, perclórico, sulfúrico y fluorhídrico. También es posible utilizar digestiones alcalinas, usando medios carbonatados básicos y horno de mufla.

En la actualidad está muy generalizado el empleo de radiaciones microondas como medio para favorecer, junto con la presencia de ácidos, la digestión de los residuos.

El ataque por microondas se basa en la absorción directa de la energía de la radiación por las moléculas polares del reactivo disgregante y de la muestra. Este fenómeno genera un movimiento desorganizado de las moléculas que produce el efecto de calentamiento. Teniendo en cuenta que esta operación se lleva a cabo en un recipiente herméticamente cerrado (vaso de teflón), se generan calor y presión interiores que favorecen la capacidad de ataque.

La disgregación por microondas de muestras sólidas presenta una serie de ventajas frente a los métodos convencionales de ataque (ebullición a reflujo en placa) que pueden resumirse en:

- ⇒ Ausencia de inercia térmica.
- ⇒ Energía limpia, reproducible y fácilmente automatizable.
- ⇒ Rapidez de calentamiento.
- ⇒ Acción específica sobre los enlaces de tipo polar.

5.3 Técnicas analíticas aplicables residuos de naturaleza inorgánica.

Espectroscopía de absorción atómica

La utilidad de la absorción atómica en el análisis de metales fue sugerida por primera vez por Walshen 1955. Desde entonces se han elaborado procedimientos para determinar más de 70 metales en una amplia variedad de tipos de muestras.

La técnica es fundamentalmente cuantitativa y se puede utilizar para determinar concentraciones de metales en un intervalo muy amplio de concentraciones.

El fundamento de la técnica consiste en reducir al estado elemental, el metal a analizar. A continuación es vaporizado e interpuesto en el paso de luz procedente de una

fuelle (lámpara de cátodo hueco) que emite radiación característica del metal a determinar. La citada radiación llega a la llama o cámara en la que la muestra es aspirada o inyectada, y en la que el metal es reducido al estado elemental, y por lo tanto, absorbe una fracción de la radiación. Es posible calcular la concentración del elemento en estudio debido a que la absorción de radiación por parte del analito aumenta proporcionalmente en función de la concentración de éste en la muestra.

La espectrofotometría de absorción atómica tiene varias modalidades; llama, electrotérmica, generación de hidruros y de vapor frío.

En el caso de la llama (F-AA) la muestra es pulverizada mediante un nebulizador neumático. Las gotitas de solución primero se secan, las partículas de sólido resultantes llegan a fundirse y vaporizarse o descomponerse térmicamente para dar moléculas gaseosas, las cuales son finalmente dissociadas en átomos libres.

La temperatura que alcanza la llama tiene una fuerte influencia en el proceso de atomización, ya que llamas más calientes son necesarias para vaporizar algunas sales y descomponer ciertas sustancias.

La llama de aire-acetileno (2300 °C) atomiza más de 30 elementos metálicos, siendo el caballo de batalla de la aplicación de absorción atómica al análisis de residuos. La llama de óxido nitroso-acetileno (3000 °C) es necesaria para atomizar elementos como aluminio, silicio o titanio, que forman óxidos refractarios.

La absorción atómica electrotérmica (FURN-AA) permite la valoración de la mayoría de los elementos metálicos con sensibilidades y límites de detección de 20 a 100 veces superiores a los presentados por la técnica de llama convencional. Este hecho tiene su origen en el mayor tiempo de permanencia de los átomos en estado fundamental en el trayecto óptico y en la evacuación previa a la atomización de constituyentes de la matriz, por arrastre de gas inerte (argón o nitrógeno).

La espectroscopía de absorción atómica electrotérmica se basa en el mismo principio que la atomización directa a la llama, con la diferencia de que en este caso se emplea un atomizador calentado eléctricamente (tubo de grafito) en lugar de llama.

Durante el proceso de secado y pretratamiento térmico, una corriente de gas inerte de purga se hace pasar a través del tubo para eliminar los vapores del disolvente y de la matriz.

Algunos de los elementos metálicos considerados peligrosos desde el punto de vista medioambiental y que pueden determinarse por esta técnica son: antimonio, arsénico, plomo, selenio y talio.

Las técnicas de generación de hidruros y de vapor frío pueden ser usadas únicamente para un limitado número de elementos.

La técnica de generación de hidruros (HG-AA) es aplicable a elementos que dan lugar a hidruros gaseosos, en determinadas condiciones. Estos elementos son principalmente; antimonio, arsénico, berilio, selenio, telurio y estaño. El fundamento de esta técnica consiste en reducir el elemento metálico a analizar a hidruro, por reacción con borohidruro sódico. El hidruro del metal es arrastrado por un gas inerte, argón generalmente, a la celda de medida determinándose la absorbancia mediante espectrofotometría de absorción atómica.

El mercurio es el único elemento que es líquido y posee una presión de vapor medible a temperatura ambiente. Esta volatilidad es aprovechada en la técnica de vapor frío (CV-AA) donde el mercurio es reducido al estado metálico, siendo extraído de la solución mediante una corriente de gas. La absorción del vapor de mercurio es medida en una celdilla tubular alojada frente al haz de radiación de un espectrómetro.

Espectroscopía de emisión de plasma inductivamente acoplada

La espectroscopía de emisión de plasma inductivamente acoplada (ICP), consiste en la aplicación de un campo de radiofrecuencias oscilante que se acopla inductivamente a una corriente de gas argón ionizado por una bobina refrigerada por agua que rodea a una lámpara de cuarzo que soporta y confina el plasma. En un nebulizador y una cámara de pulverización, se genera un aerosol de la muestra que se lleva al plasma a través de un tubo inyector colocado dentro de la lámpara. El aerosol de la muestra se inyecta en el plasma el cual somete a los átomos a temperaturas de 6000-8000 °K. Debido a ello tiene lugar una disociación de moléculas casi completa. La elevada temperatura del plasma provoca la emisión atómica produciendo un espectro de emisión iónica.

La eficaz excitación proporcionada por esta técnica da lugar a bajos límites de detección para muchos elementos. Esto unido al extenso recorrido dinámico que deben efectuar las especies químicas permite una determinación multielementos eficaz de metales.

Algunas especies metálicas que confieren el carácter peligroso a los residuos pueden ser analizadas por esta técnica; cadmio, cromo, níquel, vanadio, talio, plata, entre otras.

Espectroscopía de absorción molecular

Esta técnica consiste en la interacción de la luz radiante sobre la materia, en unos aparatos llamados espectrofotómetros UV-V.

Básicamente un espectrofotómetro consta de una fuente de radiación capaz de suministrar radiación monocromática cuya longitud de onda puede variar de una manera continua.

La radiación monocromática se divide en dos rayos paralelos de igual intensidad, uno de los cuales pasa a través de la muestra disuelta y el otro pasa a través de una solución blanco. Lo que se mide es la cantidad de luz monocromática que es absorbida por la muestra a una longitud de onda determinada. La unidad que se utiliza en este tipo de espectrometría es la absorbancia (A).

La relación entre la absorbancia y la concentración de la sustancia (analito) viene dada por la Ley de Beer que matemáticamente se expresa como:

$$A = E \cdot C \cdot L$$

Donde:

"E" representa el coeficiente de extinción molar.

"C" la concentración de la solución a analizar (molaridad).

"L" la longitud que la luz recorre del medio absorbente.

Normalmente existe una relación lineal entre la absorbancia y la concentración, lo que indica que se cumple exactamente la ley de Beer.

Sólo un pequeño número de sustancias tales como permanganato absorben la luz visible en cantidad suficiente para ser analizado directamente.

Sin embargo, el análisis colorimétrico de otras sustancias es también posible y pueden incluirse en algunas de las dos categorías siguientes:

- ⇒ La sustancia puede reaccionar con un reactivo que dé origen a un producto coloreado.
- ⇒ La sustancia puede convertirse en un derivado que a su vez reacciona con un reactivo para dar un producto coloreado.

Existen numerosos métodos colorimétricos para la determinación de especies químicas que confieren a los residuos el carácter peligroso; cianuros, nitratos, fosfatos, fenoles, cromo (VI), etc.

Métodos volumétricos

Un gran número de análisis que se llevan a cabo en las muestras de residuos acuosos o residuos sólidos, previa solubilización de los contaminantes a analizar tienen su fundamento en volumetrías. Las volumetrías pueden ser; ácido-base, rédox, de formación de complejos y de precipitación.

Una valoración es un proceso en el cual se mide cuantitativamente la capacidad de una sustancia para combinarse con un reactivo. En la mayoría de los casos, esto se lleva a cabo por adición controlada de la sustancia problema, hasta que se tiene certeza de que la reacción entre ambos es completa.

Esto se consigue en el punto de equivalencia, que es un concepto teórico, y sólo se puede estimar su posición, observando cambios físicos en la disolución asociados a él. El punto de valoración en el que se manifiestan tales cambios, recibe el nombre de punto final. Un método muy utilizado para la detección del punto final, es la utilización de ciertos compuestos químicos llamados indicadores, que sufren cambios de color, en las proximidades del punto de equivalencia.

La determinación de la acidez y la alcalinidad, concentraciones de especies contaminantes como cloruros, sulfuros, sulfitos, ioduros, etc., son algunos ejemplos de la utilización de las volumetrías al análisis de residuos.

Métodos potenciométricos

Los métodos potenciométricos se basan en la medida de la diferencia de potencial que se establece entre dos electrodos, uno selectivo a los iones a analizar y otro de referencia. Ello es debido a la relación de actividades de los iones analitos del interior y del exterior del electrodo selectivo, ya que los demás componentes del sistema son constantes.

Esta técnica suele utilizarse para conocer los niveles de determinados contaminantes en residuos, previa solubilización (fluoruros, cloruros, amonios, cianuros, bormuros, etc.).

5.4. MÉTODOS DE ANÁLISIS NORMALIZADOS

A continuación se especifican algunos métodos de análisis normalizados por la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (EPA).

Determinación metales por espectrometría de absorción atómica:

Aluminio	7020 EPA
Antimonio	7040 EPA
Cadmio	7130 EPA
Calcio	7140 EPA
Cromo	7190 EPA
Cobre	7210 EPA
Hierro	7380 EPA
Plomo	7420 EPA
Manganeso	7460 EPA
Molibdeno	7480 EPA
Niquel	7520 EPA
Estaño	7870 EPA
Vanadio	7910 EPA
Zinc	7950 EPA

Determinación de metales con generación de vapor:

Arsénico	7062 EPA
Antimonio	7062 EPA
Selenio	7742 EPA

Otras determinaciones:

Cromo (VI)	7196 A EPA
Determinación de la conductividad	9050 EPA
Determinación pH. Método electrométrico	9040 A EPA

Ensayos:

Método de lixiviación con ácido acético	1310 A EPA
Método de lixiviación con agua	38414 - S4 DIN
Digestión ácida en microondas	3051 EPA.

6. IDENTIFICACIÓN ANALÍTICA DE RESIDUOS DE NATURALEZA ORGÁNICA

6.1 Introducción.

En las últimas décadas la metodología analítica de los compuestos químicos orgánicos ha experimentado una considerable expansión. Ello ha sido debido a diversos factores entre los que destacan el desarrollo tecnológico de la química orgánica, la "aparición" de nuevos compuestos considerados como contaminantes altamente tóxicos y la exigencia cada vez más estricta de las legislaciones medioambientales de los países industrializados.

La etapa previa al análisis de un compuesto orgánico es la preparación de la muestra de residuo. Esta fase suele requerir la aplicación de técnicas de extracción y purificación con el fin de aislar el contaminante y evitar interferencias en las últimas etapas del análisis.

Entre los procedimientos más utilizados en la caracterización de sustancias orgánicas que confieren el carácter tóxico a los residuos sobresalen las cromatografías.

La cromatografía de gases (GC) permite separar e identificar compuestos orgánicos volátiles, individualmente. Para ello utiliza una fase móvil (gas portador), una fase estacionaria y una columna insertada en un horno. A través de estos elementos los contaminantes orgánicos se desplazan a diferentes velocidades dependiendo de los coeficientes de reparto entre los analitos y las fases inmersas en la columna. El tiempo de retención es característico de cada contaminante en particular y la relación altura y área del pico obtenido, es proporcional a la concentración.

Los métodos oficiales de análisis de residuos editados por EPA, incluyen también como técnica adecuada para la cuantificación de buen número de constituyentes la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Esta técnica desplaza paulatinamente a la cromatografía de gases, ya que presenta una serie de ventajas frente a ella; analizar directamente sustancias poco volátiles o sustancias que se descomponen por acción del calor, y tener aplicación en la determinación de sustancias iónicas y en solución acuosa.

6.2. Preparación de muestras.

Los principales pasos para la preparación de muestras de residuos orgánicos son; extracción, concentración, secado y limpieza del extracto.

Mediante la operación de extracción se liberan los constituyentes a analizar contenidos en la muestra, y se transfiere lo más completamente posible a un disolvente orgánico.

El procedimiento de extracción depende del tipo y característica de la muestra en estudio así como del método de muestreo empleado. Normalmente, siempre se procura recurrir a una extracción con Soxhlet para las muestras sólidas, aunque últimamente también se viene empleando la extracción por microondas, y la extracción líquido-líquido para las muestras líquidas.

Se comienza esta operación efectuando un ajuste de pH del sistema con el fin de separar por fracciones los contaminantes.

A continuación se lleva a cabo la extracción propiamente dicha para lo cual se emplea un disolvente de polaridad adecuado según la naturaleza de los componentes a extraer. Uno de los disolventes más utilizados en el análisis químico de residuos orgánicos es el cloruro de metileno, el cual presenta la ventaja de poseer un bajo punto de ebullición.

Una vez efectuada la extracción se procede a la separación de ambas fases, acuosa y orgánica. Al objeto de comprobar que se consigue una separación satisfactoria de los analitos de la matriz, así como para tener un control de las pérdidas que se pueden producir durante la fase de extracción y las etapas posteriores, antes de comenzar la extracción, se puede añadir a la muestra una cantidad conocida de una mezcla de patrones marcados isotópicamente con carbono 13 (proceso que se conoce como "spike" de la muestra y se emplea habitualmente en el análisis de dioxinas y furanos). La única diferencia entre los analitos propios de la muestra y los marcados estriba en la masa de sus moléculas, lo cual permite diferenciarlos fácilmente por espectrometría de masas.

La fase orgánica o extracto de cloruro de metileno es concentrado y secado por evaporación utilizando rotavapor y sulfato de sodio anhidro.

Cuando el residuo presenta compuestos orgánicos purgables (volátiles) hay que someter la muestra a la operación conocida como purga y trampa que consiste en un método de extracción que evita la pérdida de los compuestos volátiles. La purga se lleva a cabo en una cámara especial calentada (muestras sólidas) o a través de burbujeo con gas inerte a temperatura ambiente, en cámara de purga especialmente diseñada (muestras líquidas). En cualquier caso los componentes purgables se transfieren a la fase de vapor. El vapor es arrastrado a una columna absorbente donde los compuestos volátiles quedan atrapados (trampa). Posteriormente la columna de absorción se calienta y se trata con gas inerte para desorber las especies purgables.

Cuando los residuos presentan un nivel de compuestos interferentes considerables, se somete la muestra a etapa/s de limpieza/s ("clean up").

El extracto orgánico obtenido mediante extracción, además de los analitos va a tener buen número de otras sustancias co-extraídas. Mediante el "clean up" del

extracto se pretende eliminar el máximo número posible de elementos co-extraídos que no son de interés y que pueden constituir una fuente importante de interferencias en el posterior proceso de determinación.

Los métodos de "clean up" usualmente comportan tres o más pasos dependiendo de la complejidad de la muestra y pueden variar ampliamente según el tipo de matriz con que se trabaje.

Los métodos más habituales son la cromatografía de exclusión de tamaño, cromatografía de columna líquida (utiliza columnas rellenas de gel de sílice, florisil, aluminos activados, carbón vegetal, etc.), cromatografía de absorción sólido-líquido, cromatografía líquida de alta eficacia, partición y filtración.

6.3. Técnicas analíticas aplicables a residuos de naturaleza orgánica.

Los procedimientos más utilizados en analítica medioambiental son la cromatografía de gases utilizando columna capilar, espectrometría de masas y la cromatografía líquida de alta resolución. Estas técnicas permiten caracterizar una amplia gama de compuestos químicos contaminantes.

Las técnicas cromatográficas fueron creadas en 1.906 por el botánico ruso Mijail Semenovitch Tswett. Este investigador descubrió que podía separar pigmentos vegetales químicamente muy parecidos haciéndolos pasar, en sentido descendente, a través de una columna de piedra caliza en polvo, con ayuda de un disolvente. Tswett disolvió su mezcla de pigmentos vegetales en éter de petróleo y vertió esta mezcla sobre la piedra caliza. Luego incorporó disolvente puro. A medida que los pigmentos eran arrastrados por el líquido a través del polvo de piedra caliza, cada uno de ellos se movía a una velocidad distinta, porque su grado de adherencia al polvo era diferente. El resultado fue que se separaron en una serie de bandas, cada una de ellas de distinto color.

La cromatografía de gases (CG) es un método físico de separación en el que los componentes que se requieren separar están distribuidos entre dos fases, una estacionaria y otra móvil gaseosa que se infiltra a través de la anterior.

Una vez inyectado el extracto en el cromatógrafo, éste evoluciona a través de la columna, calentada previamente, según las presiones de vapor de los componentes en contacto con el sólido absorbente (cromatografía gas-sólido) o en función de los coeficientes de reparto de los solutos en la fase líquida (cromatografía gas-líquido).

Por equilibrios sucesivos entre la fase móvil y la estacionaria cada compuesto se desplaza a lo largo de la columna a velocidades diferentes, emergiendo a tiempos característicos.

Los detectores más utilizados en el análisis de residuos orgánicos son el de ionización de llama y el de captura de electrones.

Los detectores de ionización de llama utilizan las variaciones de corriente de ionización en el seno de una llama de hidrógeno alimentada por la columna y que arde entre dos electrodos.

Los detectores de captura de electrones, utilizan las variaciones de corriente de ionización producida por una radiación cuando el soluto pasa por el detector. Son particularmente sensibles a especies electronegativas (halógenos, nitritos, nitratos y organometálicos). Constituyen un material muy importante para el estudio de la presencia de pesticidas en residuos.

Las especies orgánicas consideradas peligrosas, que EPA indica que deben ser determinadas por cromatografía de gases con detector de captura electrónica son muy numerosas e incluyen: pesticidas organoclorados, herbicidas y policlorobifenilos.

La espectrometría de masas (GCMS) es una técnica que permite ionizar moléculas gaseosas, mediante un haz de electrones de energía superior al potencial de ionización de las mismas. A continuación separa los iones producidos basándose en la relación que guardan entre su masa y su carga. Se registra la cantidad relativa de los diferentes iones producidos.

Como resultado se obtiene un registro gráfico denominado fragmentograma en el que se representa la intensidad de los iones en función del tiempo, el aspecto de estos gráficos es similar al de los cromatogramas. El fragmentograma muestra todos aquellos picos cromatográficos que corresponden a compuestos que dan el ion seleccionado. Posteriormente, se comprueba que estos picos verifiquen otras condiciones, como por ejemplo, mismos tiempos de retención que los patrones. Finalmente, la integración de estos picos y la correlación con rectas de calibrado apropiadas obtenidas por medio de solución patrón de gran calidad, permitirá la cuantificación de cada uno de los compuestos detectados.

El espectrómetro de masas es un equipo que suele acoplarse al cromatógrafo de gases, constituyendo este conjunto un sistema de análisis extremadamente poderoso.

Un ordenador conectado al espectrómetro permite la adquisición y almacenamiento continuo de medios legibles por el equipo y todos los espectros de masas obtenidos a lo largo del programa cromatográfico. Un accesorio esencial es el uso

de sistemas de búsquedas de espectros de masas computerizados es la base de datos.

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) consiste en la impulsión de la fase móvil a alta presión, unas 100-200 atm., a través de la fase estacionaria empaquetada en una columna, a lo largo de la cual se produce la separación deseada de los componentes de la mezcla inyectada en el lugar correspondiente. Posteriormente, los componentes pasan a través de un detector, que puede ser un espectrofotómetro, un amperímetro, etc, provisto de una célula de flujo para poder llevar a cabo cálculos cuantitativos.

Muchos compuestos de alto peso molecular, no separables por cromatografía de gases (poco volátiles o poco estables térmicamente), pueden ser analizados por cromatografía líquida.

Las especies contaminantes consideradas peligrosas que EPA indica que deben ser determinadas por esta técnica son muy numerosas e incluye hidrocarburos aromáticos policíclicos, aminas, derivados de hidrazina, derivados de la urea, derivados del benceno, etc.

Los hidrocarburos se analizan por espectroscopía infrarroja. El método se basa en la solubilidad de los hidrocarburos en disolventes apolares, previa extracción, y en la posterior absorción de la radiación infrarroja (en concreto a 2930 cm^{-1}) por parte de sus enlaces C - H alifáticos.