

Alternativas de tratamiento y recuperación de espacios contaminados

Contención o asilamiento de la contaminación

Este es un planteamiento intermedio entre la recuperación y la no recuperación. Consiste en establecer medidas correctoras de seguridad que puedan controlar la situación presente, impidiendo la progresión de la contaminación en el medio y mitigando riesgos relacionados con esta dispersión de los contaminantes. En algunos casos se adoptan medidas que reducen la contaminación.

1. Aislamiento

Consiste en aislar el foco emisor de la contaminación, limitando el potencial de migración y difusión de los contaminantes mediante la construcción de barreras superficiales y/o subterráneas, de forma que se impida la movilización horizontal de los contaminantes.

Las barreras consisten en paredes de cemento o bentonita, materiales impermeabilizantes sintéticos, cortinas de lechada de cemento, etc. Esta tecnología suele usarse como medida temporal para evitar la generación de lixiviados, la entrada de los contaminantes en los cursos de agua o la infiltración en las aguas subterráneas.

Las condiciones en que las pantallas se pueden utilizar dependen del emplazamiento específico (orografía, profundidad de las aguas subterráneas, geología, etc.) y de la movilidad de los contaminantes. En todo caso, se adoptarán las precauciones y medidas de control necesarias, derivadas de dejar el contaminante en su localización actual.

2. Reducción de las volatilizaciones

Pretende suprimir las corrientes de aire, para evitar la volatilización de compuestos orgánicos. Los métodos incluyen la reducción del volumen de poros del suelo, mediante la adición de agua, o por compactación o el sellado de la capa superficial de suelo mediante coberturas (con membranas sintéticas, arcillas, asfalto, cemento, agentes sellantes químicos).

Los factores que controlan su eficacia son la volatilidad del contaminante y el área de la zona contaminada, sin olvidar que se trata sólo de una solución temporal.

3. Recogida y control de los lixiviados

El objeto es impedir la dispersión de contaminantes a través de las aguas, recogiendo los lixiviados procedentes del suelo contaminado en aquellas situaciones en que ello sea posible, como en vertederos controlados de residuos sólidos urbanos, ya que la creación de un drenaje de conducción *a posteriori* de lixiviados a una balsa de tratamiento suele ser inviable.

Otro sistema de control consiste en el bombeo de las aguas subterráneas afectadas por la lixiviación de los contaminantes.

Recuperación

Planteada la situación de que un espacio debe recuperarse, se estudia la elección de la técnica a adoptar, los criterios de diseño y el desarrollo del procedimiento, particularizando en cada situación concreta.

La elaboración de un plan de saneamiento precisa una cierta delimitación del resultado mínimo a alcanzar, según cada una de las alternativas viables, fundamentado en las normativas existentes y en la calificación de los usos del suelo (agrícola, residencial, industrial, etc.). Todo ello condicionado a su vez por los costos económicos.

La definición de los objetivos incide en la elaboración del plan definitivo de acuerdo con los parámetros de calidad que se adopten.

Se dividen los tipos de tratamiento y/o recuperación de suelos en dos grandes grupos:

- Tratamientos *in situ*, que implican la eliminación de los contaminantes sobre el propio terreno, sin remoción del mismo.
- Tratamiento *ex situ*, en los que se produce la movilización y traslado del suelo a instalaciones de tratamiento o confinación.

| Alternativas de tratamiento | | Contaminante |
|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| CONTENCIÓN | Aislamiento del emisor | 4, 7, 12 |
| | Reducción de volatilización | 1, 2, 3, 4 |
| IN SITU | Biodegradación | 1, 2, 3, 4, 5, 9, 14 |
| | Vitrificación | 13 (varios) |
| | Degradación química | 1, 2, 3, 4, 6, 12 |
| | Estabilización/Solidificación | 8, 12, 13, 15 |
| | Lavado del suelo | 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12 |
| | Aireación del suelo | 1, 3 |
| EX SITU | Landfarming/Compostaje | 1, 2, 3, 4 |
| | Vertedero | 1, 2, 3, 4, 6, 7, 10, 11 |
| | Destrucción térmica | 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 11, 14, 16 |
| | Lavado del suelo | 6, 12 |

- | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. C. org. halogenados volátiles | 9. PCB |
| 2. C. org. halogenados semivolátiles | 10. Sustancias corrosivas org. |
| 3. C. org. volát. no halogenados | 11. Elementos tóxicos no metálicos |
| 4. C. org. semivolát. no halog. | 12. Metales no volátiles. |
| 5. Pesticidas. | 13. Materiales radiactivos |
| 6. Metales volátiles. | 14. Cianuros orgánicos. |
| 7. Amianto. | 15. Cianuros inorgánicos. |
| 8. Sustancias corrosivas inorg. | 16. Agentes oxidantes y reductores. |

Fuente: Montgomery, 1992.

A continuación se describen escuetamente algunas de las técnicas de tratamiento existentes, así como los factores que influyen en la eficacia del procedimiento.

1. Técnicas de tratamiento *in situ*

El tratamiento de un suelo contaminado sin necesidad de modificar su situación presenta múltiples ventajas sobre el caso contrario.

Lógicamente, el impacto ambiental inducido es bajo, pues el tratamiento sólo implica la instalación del equipo adecuado, los costes económicos suelen ser muy competitivos y, en principio, son métodos fácilmente aplicables a diversas situaciones.

Los inconvenientes se centran en la incertidumbre sobre los resultados reales, al no poder ser controlado el proceso de tratamiento. Además, estas técnicas se encuentran en fases de investigación y desarrollo o experiencias piloto, siendo aún escasa su implantación comercial.

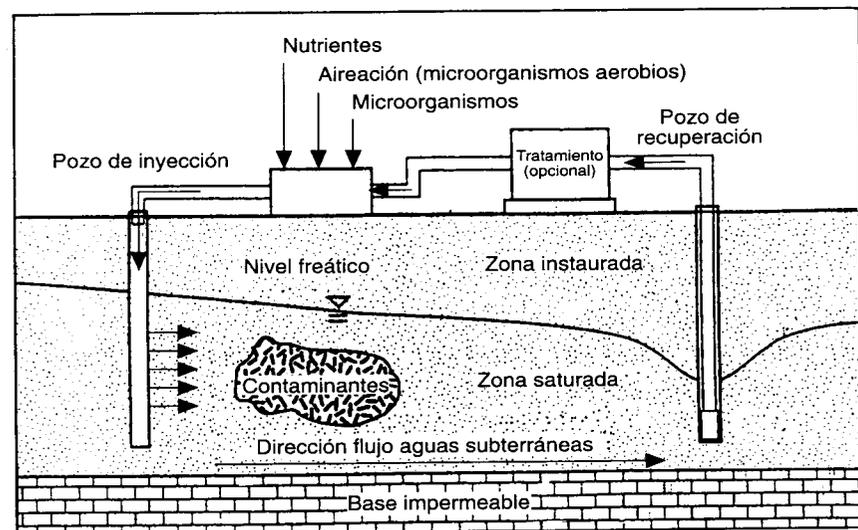
1.1. Biodegradación *in situ*

Persigue la transformación de sustancias potencialmente peligrosas en productos inocuos por activación de los procesos biológicos naturales o mediante microorganismos específicos para cada contaminante.

El factor limitante de la eficacia de este sistema de tratamiento es la capacidad de los microorganismos de proliferar y degradar las sustancias contaminantes.

Las dificultades estriban en:

- Adaptar especies no nativas.
- Insuficiente nivel de oxígeno disuelto (incrementable mediante bombeo).
- Humedad y permeabilidad del suelo suficientes para permitir la movilidad de los microorganismos.
- Temperatura.
- Déficits de nutrientes (adicionables en caso de deficiencias).
- pH del suelo (>5,5).



Biodegradación *in situ* (Rodríguez, 1993)

- Factores de inhibición del crecimiento.
- Productos secundarios de la biodegradación.

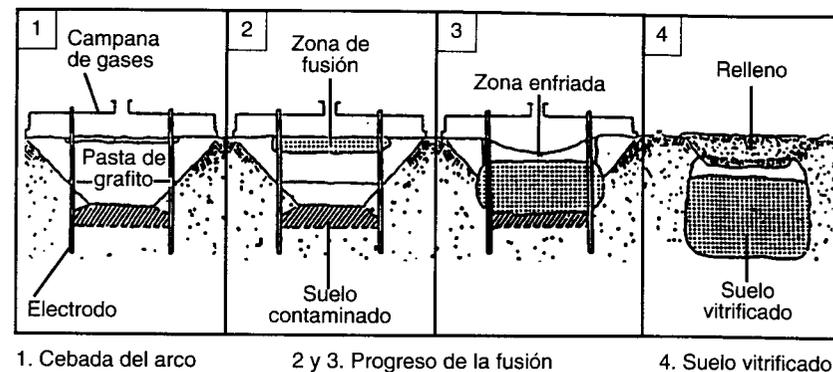
Este último punto requiere un profundo análisis, ya que algunos contaminantes pueden convertirse en sustancias más tóxicas que las originales, o se puede inducir la movilización de algún contaminante a la vez que se degrada otro.

1.2. Vitrificación

La vitrificación es un proceso donde el suelo y los contaminantes se funden en una matriz vítrea mediante la creación de un campo eléctrico entre dos electrodos enterrados. La resistencia del terreno al paso de la corriente genera temperaturas suficientes para fundir el suelo.

Los componentes no volátiles se integran en la matriz vítrea, mientras que los constituyentes orgánicos son destruidos en un proceso parecido a la pirólisis. Los gases que evaporan pueden ser recogidos en una campana instalada en la superficie del terreno.

El proceso se favorece con bajos contenidos de humedad, pudiendo utilizarse en suelos saturados, pero con un alto coste, siendo necesaria



Fases de la vitrificación de suelos (Rodríguez, 1993)

una disponibilidad de electricidad suficientemente alta y un equipo técnico adecuado.

1.3. Degradación química

Consiste en la adición de una sustancia química para inducir la degradación química.

Existen tres tipos de degradación:

- Oxidación mediante aireación o adición de agentes oxidantes.
- Reducción por adición de agentes reductores.
- Polimerización de ciertas sustancias orgánicas mediante la adición de hierro y sulfatos.

Puede introducirse el aditivo mediante aplicación superficial (infiltración) o una inyección subsuperficial de líquido, realizándose a continuación un mezclado mecánico del suelo.

Los factores que controlan la eficacia del sistema son: el tipo de contaminante, las características del suelo (permeabilidad para la inyección del aditivo, arenas o materiales no finos para facilitar su mezclado *in situ*), la presencia de obstáculos subterráneos que impidan el mezclado superficial, profundidad de la contaminación del suelo y la posible generación de contaminantes más tóxicos que los originales (por ejemplo, oxidación del mercurio, cromo, etc.).

1.4. Estabilización/solidificación

Consiste en mezclar el suelo contaminado con un medio de fijación, conformando una masa endurecida y poco permeable en la que se inmovilizan los contaminantes.

Los aditivos son sustancias derivadas de cemento, cal, materiales termoplásticos, polímeros orgánicos, etc. Puede realizarse *in situ* o en suelos extraídos.

Los factores que controlan la eficacia de estos tratamientos son: el tipo de suelo y distribución del tamaño de las partículas, el alto contenido en materia orgánica, aceites y grasas en cantidades superiores al 1 %, el uso potencial de materiales estabilizantes/solidificantes, la aceptación legislativa (especialmente para la incorporación de asfalto), el impacto generable a largo plazo, así como la presencia de cromo, mercurio, plomo, plata u otras sustancias transformables por oxidación en formas más tóxicas y/o móviles.

1.5. Lavado del suelo

Consiste en la adición de agua, por inyección superficial o subsuperficial, con un aditivo químico que favorezca la disolubilidad de los contaminantes, movilizándose éstos en el medio de extracción. El líquido resultante es recogido mediante sistemas de drenaje o por pozos de bombeo, pudiendo en algunos casos recuperarse los aditivos empleados.

El aditivo químico empleado puede ser un ácido, una base, un acomplejante o un tensoactivo específicos para cada contaminante.

La eficacia estará determinada por la presencia de otros contaminantes no considerados, de la variabilidad de las concentraciones en el espacio y del conocimiento de la dinámica del flujo de la mezcla de lavado (se precisa un suelo con una permeabilidad que permita la infiltración del aditivo, y una capa no permeable para prevenir la migración vertical).

1.6. Aireación del suelo

Este es un método de extracción basado en el movimiento de los vapores a través del suelo mediante una diferencia de presión generada por bombeo de aire desde el exterior que tras circular a través del espacio

contaminado, es evacuado por el pozo de extracción para su liberación o tratamiento.

Los factores clave a considerar en la aplicación de esta técnica son las propiedades físico-químicas del contaminante (presión de vapor, solubilidad, densidad, etc.), las características del suelo (permeabilidad, humedad) y las condiciones particulares del lugar de vertido (saturación residual, infraestructuras enterradas, etc.).

Se trata de una técnica de muy amplias posibilidades dadas su características de facilidad de instalación y operación, bajos costes y mínimo impacto.

2. Técnicas de tratamiento *ex situ*

Entre las ventajas de estas técnicas destaca su efectividad, en cuanto que el suelo contaminado es físicamente eliminado y se optimiza el proceso de tratamiento al homogeneizarse el suelo tras su excavación. Además, se puede controlar el proceso y la bondad del tratamiento por sus resultados y actuar con independencia de factores externos (clima, hidrología, etc.).

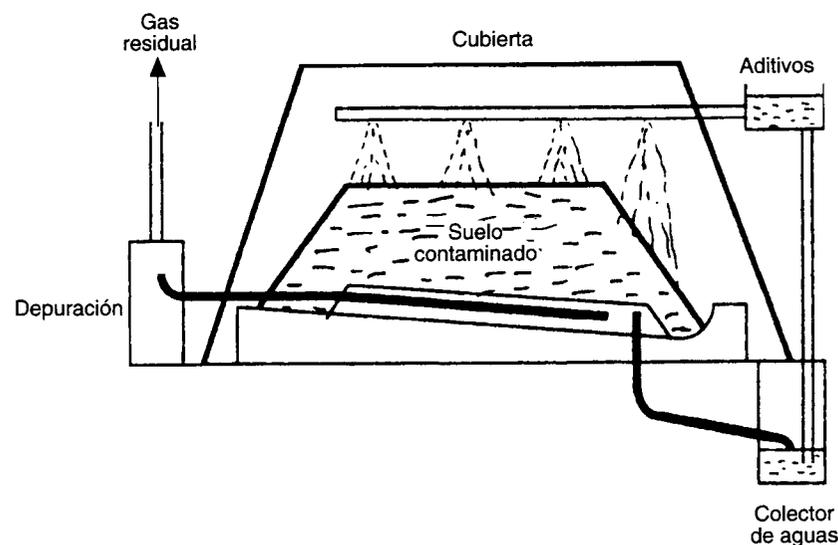
Sin embargo, se plantean también inconvenientes, especialmente de tipo económico, que limitan la posibilidad de tratamiento de grandes volúmenes de suelo. Además, se pueden crear nuevos problemas como la contaminación de otros espacios durante la excavación, transporte y almacenamiento, así como en el proceso de tratamiento, necesiéndose restaurar el suelo excavado.

Son métodos más experimentados que los *in situ*, aunque todavía sujetos a un continuo proceso de desarrollo y mejora de resultados.

Estos tratamientos admiten una subdivisión según el suelo sea trasladado a una instalación para su tratamiento, o que el tratamiento pueda ser llevado a cabo a medida que se excava el suelo y se restituya inmediatamente tras su recuperación.

2.1. Tratamientos químicos

Consisten en tratamientos similares a los explicados en el apartado de degradación química *in situ*, pero que en este caso presentan mejores eficiencias de tratamiento al homogeneizarse el suelo con el reactivo, controlándose el proceso.



Tratamiento químico de un suelo contaminado *ex situ*
(Domenech, 1993)

2.2. Degradación biológica (compostaje)

Este sistema de tratamiento persigue la transformación de contaminantes altamente tóxicos en sustancias asimilables por la naturaleza mediante procesos metabólicos de microorganismos específicos para los diferentes tipos de contaminación.

El suelo contaminado se extiende en capas finas para optimizar la admisión de oxígeno (*landfarming*), o se emplean sistemas más sofisticados que implican un control de parámetros como humedad, temperatura y contenido de oxígeno (compostaje).

El procedimiento de la secuencia de tratabilidad es semejante al tratamiento de residuos por compostaje, incluyendo un control del proceso biológico y de los lixiviados generados.

Para la efectiva metabolización de los contaminantes se requiere que éstos sean susceptibles de ser biodegradados, aerobia o anaeróbicamente, y unas instalaciones que posibiliten controlar las condiciones del suelo (contenido de humedad del suelo, permeabilidad, temperatura, nutrientes, pH), obteniéndose buenos resultados con suelos arenosos, arcillosos

y turbosos. Debe existir un control y medidas de seguridad para evitar una potencial migración de los contaminantes hacia aguas subterráneas y una posible emisión aérea.

2.3. Destrucción térmica

El principio de la destrucción térmica o incineración es someter el suelo contaminado a altas temperaturas para que los contaminantes (tanto orgánicos como algunos inorgánicos) se evaporen y sean destruidos por combustión en un postquemador.

El método requiere la depuración de los gases y el depósito de los productos sólidos residuales. Este sistema es aplicable para muchos contaminantes, aceites y petróleo, por ejemplo, disolventes clorados y no clorados, PAH y cianuros.

2.4. Extracción o lavado del suelo

Es un sistema de tratamiento en el que se trasladan los contaminantes del suelo a un líquido (el medio de extracción), movilizándose así los contaminantes absorbidos en las partículas de suelo. El líquido de extracción se mezcla con el suelo extraído y posteriormente se separa arrastrando la carga contaminante, por lo que debe ser depurado.

Los factores a considerar para la utilización de este sistema de tratamiento son: las características de los contaminantes (tipo, solubilidad, coeficiente de partición, densidad, volatilidad), las características del suelo (pequeño tamaño de partículas y un alto contenido en materia orgánica no son convenientes), la cantidad de suelo a tratar, las variaciones en la concentración del contaminante, el uso previsto para el suelo tratado y el tratamiento y la eliminación de las aguas residuales.

2.5. Depósitos de seguridad

Supone el confinamiento de los residuos en un ambiente subterráneo seguro, provisto de algún tipo de sistema de impermeabilización y de sistemas de recolección de lixiviados y escorrentías superficiales.

Este tratamiento consiste en la consideración del suelo contaminado como un residuo tóxico y peligroso con destino en vertedero de seguridad.

Las condiciones de tratamiento serán: tipo de contaminante (problemas con sustancias reactivas, corrosivas, etc., que cambian a lo largo del tiempo), disponibilidad de emplazamiento adecuado, diseño del sistema de impermeabilización y aceptación pública y administrativa.

Tratamiento de los residuos

Aunque tanto los efluentes gaseosos como los líquidos son residuos, en este apartado únicamente se considera el tratamiento de los residuos sólidos y algunos líquidos especiales, que por su peligrosidad tienen un tratamiento específico. Los vertidos gaseosos y el resto de los líquidos se han tratado en sus apartados correspondientes.

Los tipos de residuos contemplados, son los siguientes:

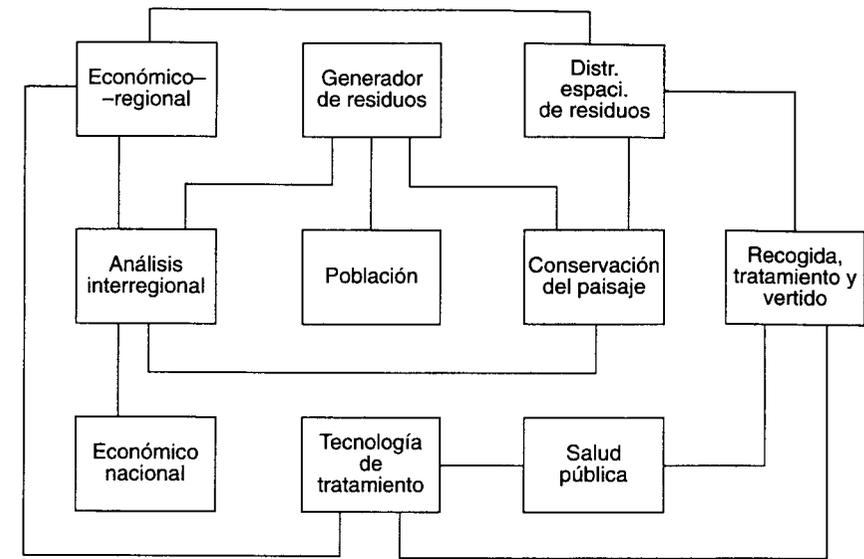
- Residuos sólidos urbanos y asimilables.
- Residuos industriales.
- Residuos radiactivos.
- Residuos biosanitarios.

Residuos sólidos urbanos

Se entiende como gestión de los residuos sólidos urbanos al conjunto de operaciones encaminadas a dar a los residuos el destino más adecuado desde el punto de vista ambiental, especialmente en la vertiente sanitaria, teniendo en cuenta las características del residuo, volumen generado, procedencia, coste del tratamiento, posibilidades de recuperación y comercialización. La gestión de los residuos está compuesta por una serie de fases: prerecogida, recogida, transporte y tratamiento de los residuos.

Dada la complejidad del problema ocasionado por la generación de residuos sólidos, sobre el que influyen multitud de factores del entorno, como factores micro y macro-económicos, políticos, tecnológicos, sociales, etc., la elección de una solución debe ser el resultado de estudios realizados por equipos técnicos cada vez más altamente especializados.

Una herramienta ideal es la confección de modelos que tengan en cuenta, junto con los factores considerados, otros subsistemas tales como: la demografía, la producción y distribución espacial de los residuos, sus tendencias de composición, los efectos sobre la salud pública y el paisaje, los efectos sobre la economía regional y las tecnologías existentes.



Modelos de la gestión de los residuos sólidos urbanos

El coste social sería el de aquella eliminación de los residuos que satisficiera las exigencias mínimas de la población en cuanto a la protección ambiental.

El coste real de un proceso de transformación sería, naturalmente, el resultado de restar de los gastos de instalación y mantenimiento del mismo los posibles ingresos por venta de materia o energía recuperada a precio de mercado, etc.

Un plan director de gestión de residuos sólidos urbanos consta, entre otras, de las siguientes fases:

- Análisis de la situación actual.
- Inventario de la información y legislación existente, tanto nacional como comunitaria.
- Elaboración y síntesis de la información obtenida utilizando, si es preciso, estudios complementarios especiales.
- Estudio de soluciones. Comparación técnico-económica de distintas alternativas, teniendo en cuenta los siguientes factores:

- Costes de inversión.
- Costes de explotación.
- Contaminación de las aguas, aire y suelo.
- Factores y riesgos sanitarios.
- Condicionamientos estéticos.
- Recursos energéticos y minerales.
- Reutilización de residuos.
- Factores políticos.
- Restricciones legislativas.

- Anteproyectos de reglamentos para la clasificación de los residuos en diversas categorías, almacenamiento, recogida, transporte, procesamiento y vertido. Tarifas.

- Proyectos de normas de actuación en el almacenamiento, recogida, transporte, procesamiento y vertido de residuos en el período de estudios, proyecto y obras.

- Propuesta de financiación para dicho período.

- Redacción del plan director definitivo. Se suelen contemplar dos horizontes. El plan director abarcará todas las materias relativas a los procesos de generación de residuos, su almacenamiento, su recogida, su transporte, su procesamiento y, por último, su vertido final.

A continuación se describen los distintos tipos de operaciones propias de la gestión de los residuos sólidos urbanos.

1. Prerrecogida

Éste es uno de los grandes problemas con el que se encuentran los servicios de recogida de basura de los ayuntamientos, debido principalmente a la total anarquía que se observa por parte de los ciudadanos.

La mayor concentración de habitantes en las ciudades provocó la necesidad de organizar la recogida de basuras. La primera fórmula supuso la construcción de un depósito local en un punto fijado por la autoridad municipal, al que cada particular iba a depositar sus residuos domésticos. El segundo procedimiento empleado consistió en la creación de un servicio de recogida a intervalos regulares por vehículos en los que los ciudadanos, advertidos por medio acústico, depositaban sus basuras.

En las ciudades, atrás quedó la época en que la recogida de los residuos domésticos se realizaba mediante el empleo de bolsas o cubos de plástico o goma comunitarios, al paso de los camiones de recogida.

Este sistema aún se continua realizando en determinadas zonas rurales, aunque bien es verdad, que se esta procediendo a su sustitución por el de depositar las bolsas en contenedores, de distinto tamaño y material dependiendo de las necesidades del colectivo municipal.

Finalmente se llega al sistema actual. Los residuos se depositan con anticipación en recipientes *ad hoc*, a lo largo del itinerario recorrido por el vehículo de recogida, siendo los encargados del servicio los que vacían los recipientes en el vehículo.

Los contenedores antes mencionados, son colectivos, de distinta capacidad (de 60 l a 30 m³). Estos contenedores están diseñados y construidos al efecto, en polietileno inyectado de alta densidad, cuyas principales ventajas son la maniobrabilidad, rapidez y resistencia.

Este tipo de recogida implica la utilización de camiones que dispongan de equipos elevacontenedores, además de otros camiones que realicen servicios de limpieza del contenedor dentro de la propia cuba del camión.

La preocupación por cuidar el entorno en que vivimos y el mayor aprovechamiento de los recursos materiales de que se disponen en la actualidad, ha llevado a la implantación cada vez con más frecuencia de contenedores para una recogida selectiva. Estos contenedores están diseñados para recibir exclusivamente un solo tipo de desechos: vidrio, latas de aluminio, latón, cartón o papeles, plástico. Se deben ubicar en lugares estratégicos para favorecer la comodidad de los ciudadanos.

2. Recogida y transporte

Se puede denominar así al conjunto de operaciones de carga, transporte y descarga de los residuos, desde que son depositados en los contenedores hasta su deposición en los centros de tratamiento o de transferencia.

Esta fase de la gestión es la más cara, estando entorno al 60 u 80 % de los costes globales. En los últimos años estos costos han mejorado considerablemente con la incorporación de vehículo de carga automática, estaciones de almacenamiento y sistemas neumáticos e hidráulicos de transporte.

Por la importancia económica que representa, esta fase debe ser estudiada con gran detalle en el plan director de residuos sólidos urbanos.

3. Plantas de transferencia

Este tipo de estaciones intermedias, entre los lugares donde se recojen las basuras y el lugar final de ubicación de las mismas, está determinado por exigencias económicas y medioambientales.

Estudios realizados en este sentido indican que se hace necesaria la ubicación de un centro de transferencia cuando la cantidad de residuos generada es importante y la distancia a cubrir por los camiones de recogida al centro de tratamiento, es superior a los 15 ó 20 kms.

Una estación o centro de transferencia consiste en una plataforma elevada tres o cuatro metros sobre el suelo. Por medio de una rampa, los vehículos de recogida de basura acceden a ella.

Estos camiones vacían sobre unas tolvas su carga, descargan los residuos por gravedad y se compactan a través de unos compactadores fijos para reducir el volumen y aumentar la capacidad de carga de los contenedores.

En ellos se depositarán los residuos para ser transportados al centro de tratamiento o eliminación definitivo, en contenedores de 25 a 50 m³ de capacidad. Los camiones de transporte están provistos de dispositivos especiales para el manejo de dichos contenedores.

4. Tratamiento de los residuos sólidos

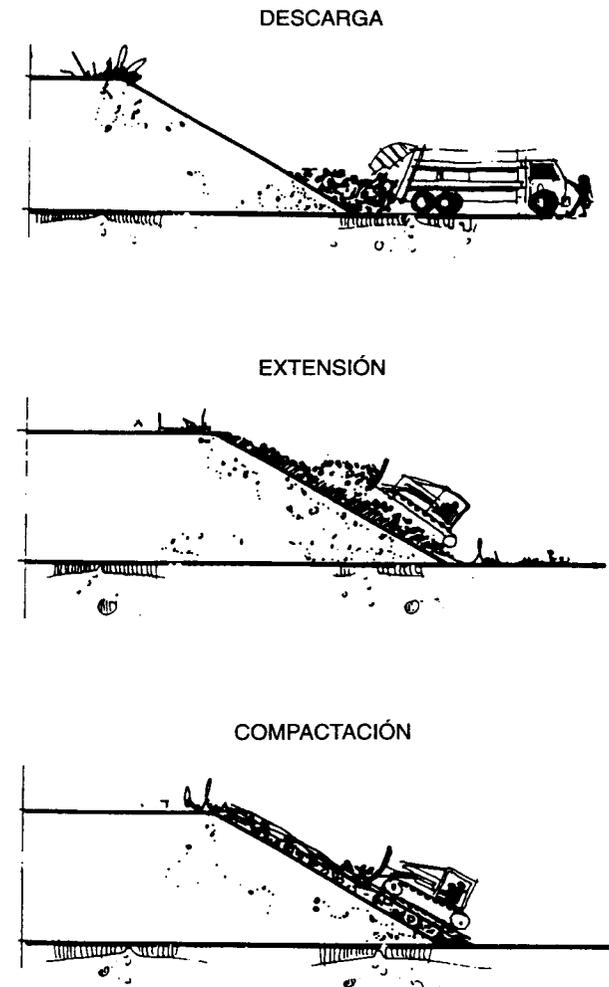
Se entiende como tal al conjunto de operaciones encaminadas a dar a los residuos el aprovechamiento o eliminación más apropiado.

4.1. Vertido controlado

Consistente en depositar los residuos extendiéndolos sobre el terreno en una capa de poco espesor y compactarlos para reducir su volumen. A continuación, se recubren con material de relleno apropiado para disminuir riesgos ambientales y favorecer su transformación biológica en materiales fermentables.

Para la ubicación de un vertedero se deben tener en cuenta factores siguientes:

- Debe estar a una distancia próxima al núcleo de población, pero sin que cause problemas sanitarios a ésta.



**Sistema de depósito de los residuos
(MOPU, 1982)**

- Tener una capacidad suficiente para el período de funcionamiento que se haya proyectado.
- Debe ser accesible desde la red de carreteras.
- No debe romper el entorno paisajístico, ni apreciarse desde zonas alejadas.
- Se debe garantizar la calidad de las aguas superficiales y subterráneas, ante la posible contaminación por lixiviados.

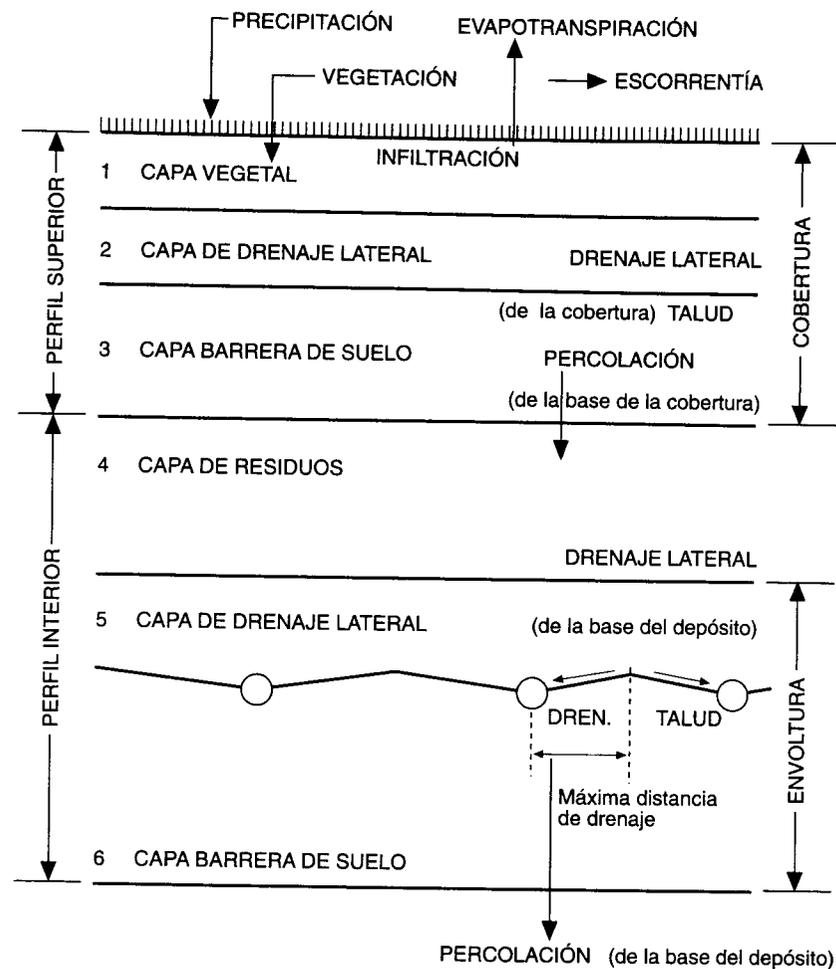
Las medidas preventivas necesarias para reducir los riesgos higiénicos y medioambientales pueden resumirse en las siguientes:

- Limitar la producción de lixiviados.
- Recoger los lixiviados producidos.
- Controlar y dar salida a los gases generados.
- Limitar en lo posible la formación de ruidos y olores.
- Evitar el vuelo de papeles y plásticos.
- Evitar la proliferación de roedores e insectos.
- Impedir la formación de polvo y humo.

La compactación puede ser:

- Compactación ligera y cubrimiento diario.
- Compactación media y cubrimiento de mayor periodicidad.
- Compactación intensa sin cubrimiento.

El sistema comentado en primer lugar es el método más empleado siempre que se disponga de material de relleno en el propio vertedero o en las inmediaciones. Se realiza la compactación intensa cuando no existe posibilidad económica para obtener materiales inertes utilizados en el cubrimiento.



**Perfil típico de un depósito de seguridad
(Schomaker, 1989)**

Las ventajas y los inconvenientes de este tipo de tratamiento, se enumeran en la tabla de la página siguiente.

| Ventajas | Inconvenientes |
|--|--|
| Fácil implantación | Necesidad de grandes superficies de terreno |
| Costes reducidos de instalación y funcionamiento | Ubicación relativamente alejada de los núcleos de población |
| Capacidad de absorber variaciones de producción | Imposibilidad de aprovechamiento de los recursos contenidos en las basuras |
| Posibilidad de ser utilizado una vez clausurado | Producción de lixiviados, incluso después de clausurados |
| Escaso impacto ambiental cuando su proyecto y gestión han sido correctos | Capacidad limitada |

4.2. Incineración

Se define como tal al proceso de combustión térmica controlada con el fin de transformar el contenido orgánico de los residuos sólidos urbanos en cenizas y gases.

Durante este proceso se liberan grandes cantidades de energía. El calor producido es por una parte acumulado en los productos y por otra, transferido al combustible de entrada y a las paredes del horno.

Éste no es un sistema de eliminación total, al generar cenizas, escorias y gases. El fin primordial de este tratamiento es reducir el peso en un 70 %, y entre el 80 y el 90 % el volumen de los residuos.

En países de Centroeuroa esta etapa de implantación de incineradoras para deshacerse de los residuos que generan los núcleos urbanos comienza pasado el primer cuarto de siglo. Con el paso del tiempo los procesos tecnológicos van incorporando mejoras, como la obtención de vapor procedente de la combustión de los residuos.

Estos sistemas de gestión de residuos continúan extendiéndose mediante la planificación y construcción de nuevas plantas para dar servicio a municipios con mayores niveles de población. A título informativo, se

pueden mencionar ciudades como Londres, Amsterdam, Ginebra o París. Esta última recientemente ha construido una planta de incineración a orillas del río Sena, enclavada dentro del casco urbano.

En lo que concierne a los Estados Unidos de América, uno de los países que está a la vanguardia de la gestión y tratamiento de los distintos tipos de residuos, la combustión de los urbanos se utiliza para suministrar calor a la industria, calefacción urbana y como producción de energía eléctrica. El 11 % de los residuos son transformados en alguna clase de energía a través de las 160 plantas incineradoras que están implantadas a lo largo de los Estados federales.

Para que un residuo sea susceptible de ser incinerado, debe tener un poder calorífico inferior (PCI) superior a las 1.000 kcal/kg, límite mínimo para adoptar este sistema, ya que con este valor no sería necesario un aporte de combustible adicional.

Una planta de incineración de residuos sólidos urbanos debe ser diseñada y proyectada para realizar las siguientes operaciones:

- Recepción, pesaje y almacenamiento de las basuras.
- Alimentación y dosificación de hornos de combustión.
- Extracción de cenizas y escorias.
- Refrigeración y tratamiento de gases de combustión.
- Transporte de escorias.

Se representan con más detalle las fases anteriores en la página 315.

Los incineradores de residuos sólidos urbanos deben reunir una serie de requisitos tanto legislativos como técnicos para garantizar la total transformación de los residuos a cenizas o escorias prácticamente inertes.

Se debe realizar una depuración adecuada de los gases para que contengan la mínima cantidad de polvo o cualquier otra materia perjudicial tanto para la salud humana como para el medio ambiente.

Un ejemplo de los distintos tipos de tratamiento de dichos gases se ha comentado en el apartado de tratamiento de contaminantes atmosféricos.

Los factores que condicionan la incineración de residuos son:

- Volumen de residuos a tratar.
- Poder calorífico inferior de las basuras (PCI).
- Coste de inversión y de explotación.

Las ventajas e inconvenientes de este sistema son:

| Ventajas | Inconvenientes |
|--|--|
| Escasa utilización de terrenos | Inversión alta de instalación |
| Posibilidad de implantación cerca del núcleo urbano | Costes de operaciones elevados |
| Tratamiento de cualquier tipo de residuos, si su (PCI) es adecuado | Escasa posibilidad de adaptarse a variaciones estacionales de generación de residuos |
| Posibilidad de incineración de los lodos de aguas residuales | Técnica de explotación muy especializada |
| Posibilidad de recuperación de energía | Riesgo de paros o averías en instalación |
| Las cenizas producidas se pueden utilizar como material de relleno | Se precisa aporte de energía exterior |
| No se ve influenciado por el clima | No es un sistema de eliminación total |
| Importante reducción del volumen de los residuos | Posible traslado de contaminación al agua y al aire |

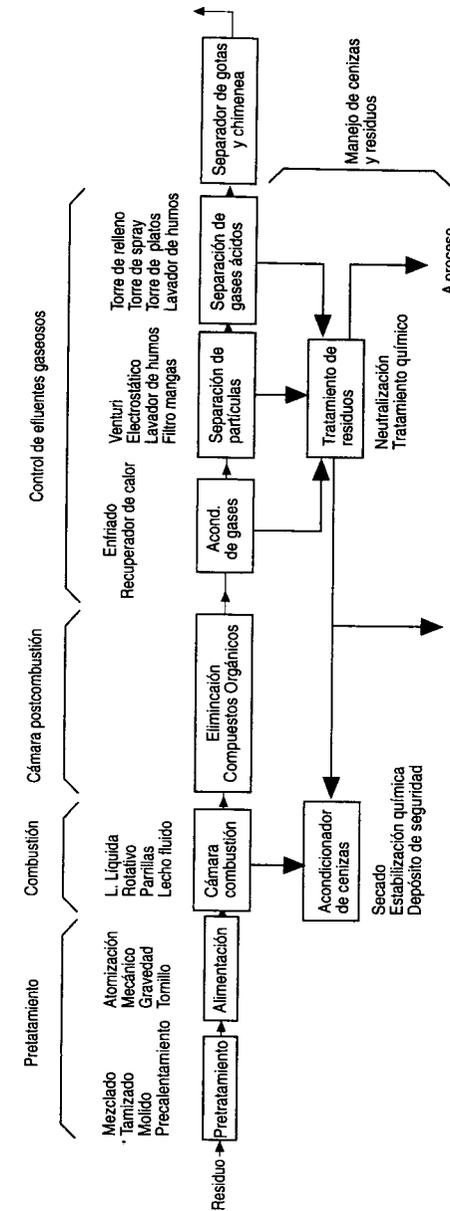
Cada vez con más frecuencia se están implantando incineradoras con recuperación de energía, que pueden tener los siguientes usos:

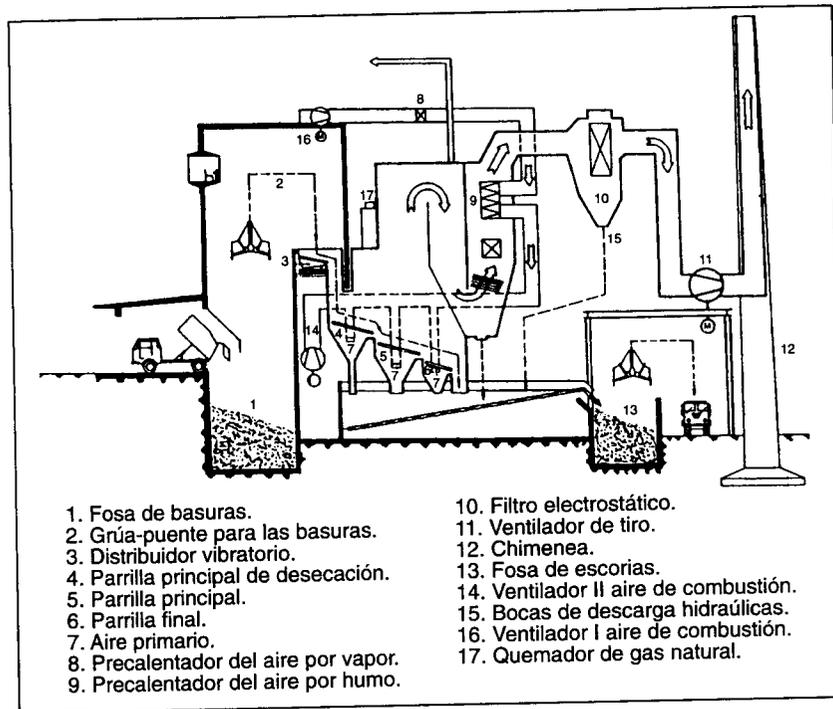
- Alimentación a una red de calefacción.
- Producción de agua caliente sanitaria.
- Producción de agua caliente para la industria.
- Producción de energía eléctrica por vapor de alta presión.
- Accionamiento de turbinas por los gases de la combustión.

El uso más extendido es el de producción de energía eléctrica mediante una turbina de vapor.

Para la adopción de una planta incineradora con recuperación de energía se deben tener en cuenta los siguientes parámetros:

- Poder calorífico de los residuos.
- Capacidad de tratamiento de la instalación.
- Precio de comercialización de la energía producida.





**Esquema de funcionamiento de una incineradora
(MOPU, 1982)**

4.3. Tratamiento biológico y compostaje

Es un proceso de degradación biológica de la materia orgánica contenida en los residuos para convertirlos en un compuesto similar al mantillo, higiénicamente inofensivo y que no produce molestias ambientales.

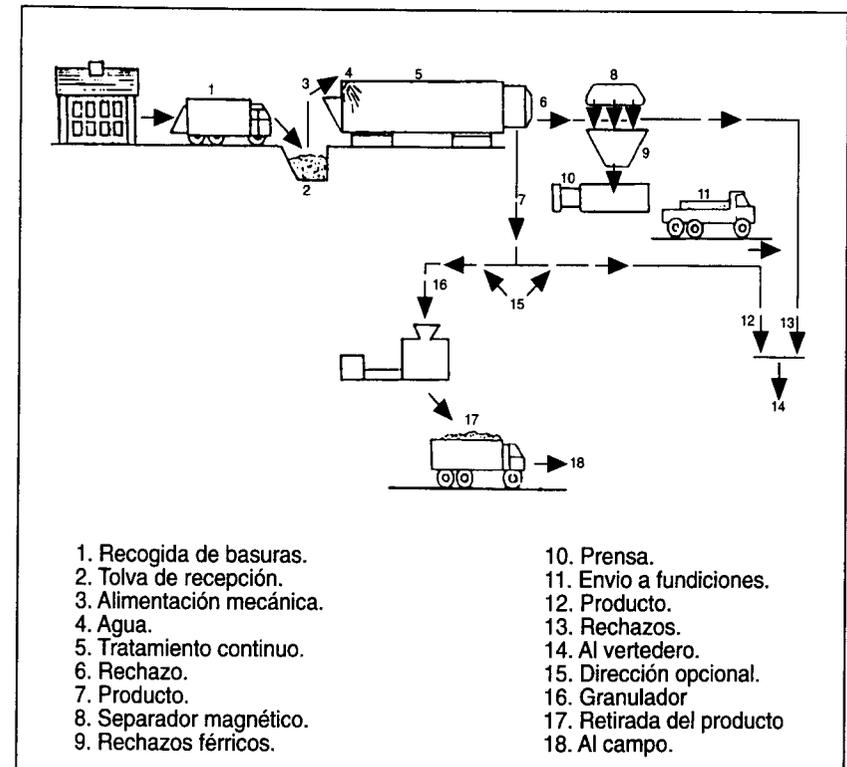
El método está basado en la fermentación bacteriana de la materia orgánica en presencia de aire. Los agentes de este proceso son organismos termófilos aerobios y el producto resultante es de tipo húmico. Este compuesto se designa normalmente como *compost*, y se utiliza como abono.

Los principales objetivos del tratamiento biológico son:

- Estabilizar las materias orgánicas putrescibles.
- Destruir todos los gérmenes patógenos y nocivos.

- Conservar el nitrógeno, el fósforo, el potasio y las materias orgánicas resistentes, que se encuentren en las materias primas.
- Conseguir el producto final uniforme y relativamente seco.
- Realizar el proceso de una forma higiénica, sin insectos ni roedores.

A continuación se esquematizan dichos objetivos en etapas de actuación concretas:



**Esquema de una planta de compostaje
(MOPU, 1982)**

Para obtener buenos resultados en este tipo de tratamiento es necesario que se den las siguientes condiciones:

- Los residuos deben tener una relación carbono-nitrógeno de 50 a 1 o menos, y deben encontrarse dentro de unos valores de pH normales (5,5 a 6).
- Los materiales se deben triturar y mezclar.
- Durante todo este proceso hay que mantener la humedad en un 50 a 60 %.
- Hay que difundir aire en toda la masa del material sometido a tratamiento, para que quede un exceso de oxígeno.

La fermentación de las basuras tiene que realizarse por la vía aerobia en condiciones controladas. Las bacterias que se utilizan en la actualidad son termófilas, y trabajan a unas temperaturas comprendidas entre 50 y 70 °C para la descomposición del residuo. A estas temperaturas se eliminan los gérmenes patógenos, asegurándose así la inocuidad del producto resultante.

La fermentación puede ser natural o acelerada.

a) Fermentación natural

Las basuras frescas trituradas se disponen en montones en una zona destinada a este fin en las proximidades de la instalación.

La fermentación se realiza al aire libre, expuesta a las condiciones meteorológicas. Los montones se voltean periódicamente, con el objeto de suministrar el oxígeno adecuado.

b) Fermentación acelerada

En digestores cerrados se produce a un mezclado mecánico, controlando el suministro de agua y de aire.

Una vez terminada la fermentación se deja madurar al aire libre.

La duración de la fermentación termófila varía entre cuatro a veinte días. Una vez terminada ésta, se deja madurar al aire libre.

Para que este sistema de tratamiento sea viable se deben establecer una serie de criterios, tanto económicos como técnicos, entre los que cabe destacar:

- Criterios de calidad, fabricando distintas clases de producto.
- Condiciones adecuadas de sanidad.
- Contenido en metales pesados por debajo de los establecidos en la legislación.
- Situación de las plantas a una distancia inferior a 50 kms. de los centros de consumo.

- Información adecuada al agricultor.
- Precios que sean competitivos con otros productos similares.

Por último, para completar este apartado, en las tablas siguientes se muestran los tipos de tratamiento utilizados en España y en los países de la Unión Europea.

SISTEMAS DE GESTIÓN DE ELIMINACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS EN ESPAÑA EN 1990

| Sistema de tratamiento | RSU Tm/año | % | N.º centrales tratamiento |
|--------------------------|-------------------|------------|---------------------------|
| Vert. incontrolado | 3.309.655 | 26,38 | — |
| Vert. controlado | 6.066.182 | 48,35 | 94 |
| Compostaje | 2.563.720 | 20,44 | 33 |
| Inci. recup. energía | 371.200 | 2,96 | 3 |
| Inci. sin recup. energía | 235.195 | 1,87 | 14 |
| Total | 12.545.952 | 100 | 114 |

SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS EN PAÍSES DE LA CEE % 1990

| Países miembros | RSU miles Tm/año | Vertido | Reciclado | Incine. Tota. 1 | Incine. R. Ener. | N.º Incine. |
|-----------------|------------------|--------------|-------------|-----------------|------------------|-------------|
| Alemania | 41.000 | 70,85 | 7,47 | 22,68 | 100,00 | 48 |
| Italia | 20.000 | 85,00 | 5,00 | 10,00 | 30,00 | 51 |
| Francia | 19.500 | 51,50 | 7,50 | 41,00 | 69,00 | 300 |
| Holanda | 7.012 | 53,00 | 16,50 | 30,50 | 98,30 | 11 |
| Dinamarca | 2.800 | 26,00 | 9,00 | 65,00 | 100,00 | 40 |
| España | 12.545 | 74,70 | 20,40 | 4,90 | 60,00 | 17 |
| Grecia | 3.437 | 99,80 | SD | 0,20 | 0 | 1 |
| Reino Unido | 18.000 | 90,00 | SD | 10,00 | 100,00 | 48 |
| Bélgica | 4.237 | 41,00 | 9,00 | 50,00 | 100,00 | 28 |
| Luxemburgo | 170 | 25,00 | SD | 75,00 | 100,00 | 1 |
| Portugal | 2.062 | 83,00 | 17,00 | SD | SD | SD |
| Irlanda | 1.100 | 100,0 | SD | SD | SD | SD |
| CEE | 131.863 | 73,10 | 5,80 | 21,10 | 85,10 | 545 |

SD Sin datos.

Residuos industriales

Los residuos industriales, como ya se ha comentado, se pueden clasificar en:

- Residuos inertes.
- Residuos asimilables a urbanos.
- Residuos tóxicos y peligrosos.

1. Tratamiento de residuos inertes

Los residuos inertes, ya que no tienen características peligrosas para el medio ambiente, se depositan en vertederos controlados que generalmente se ubican en canteras, graveras, zonas degradadas, etc.

Una vez finalizada la vida útil del vertedero, estos espacios pueden ser recuperados fácilmente.

Para elegir la ubicación de un vertedero de residuos inertes, se han de tener en cuenta los siguientes puntos:

- Impacto ambiental mínimo en el entorno.
- La distancia desde los lugares de producción de los residuos hasta el vertedero.
- La capacidad del vertedero.
- Los costes de explotación.
- El coste económico de la recuperación una vez sellado.

2. Tratamiento de los residuos sólidos asimilables a urbanos

Este tipo de residuos es gestionado junto con los de las poblaciones urbanas, que ya ha sido estudiado en el apartado «Control de la contaminación de los suelos».

3. Tratamiento de residuos tóxicos y peligrosos

Dejando aparte los tratamientos o procesos específicos para determinados residuos peligrosos, los sistemas básicos de tratamiento son:

- Tratamientos físico-químicos.
- Tratamiento térmico.
- Depósito de seguridad.

3.1. Tratamiento físico-químico

Este procedimiento está basado en la neutralización química de los residuos por medio de reacciones ácido-base, oxidación-reducción, etc. Estos procesos se pueden desarrollar de dos formas distintas:

— Separación de fases: Permiten reducir volumen especialmente importante si el componente contaminante está en alguna de ellas. Por regla general, consiste en sedimentaciones, floculaciones e incluso destilaciones.

— Separación de componentes: Estos procesos se pueden aplicar a residuos que estén constituidos por metales pesados, aniones tóxicos, componentes inorgánicos, etc. En realidad son reacciones de neutralización, precipitación, oxidación y reducción química.

Los residuos peligrosos que se someten a tratamiento físico-químico, están constituidos en general por baños gastados, procedentes en su mayoría de la industria de transformados metálicos, y contienen sobre todo sustancias inorgánicas disueltas o en suspensión.

Los diferentes residuos que se destinan al tratamiento físico-químico pueden agruparse en las siguientes familias:

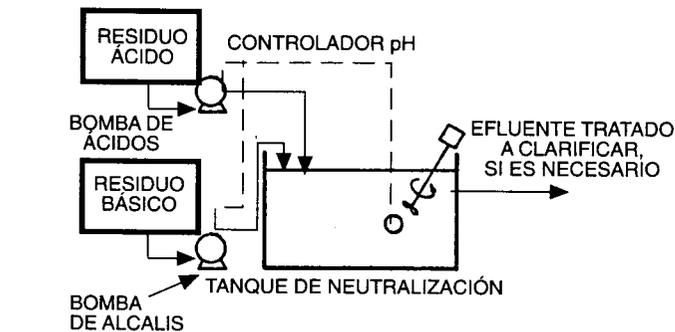
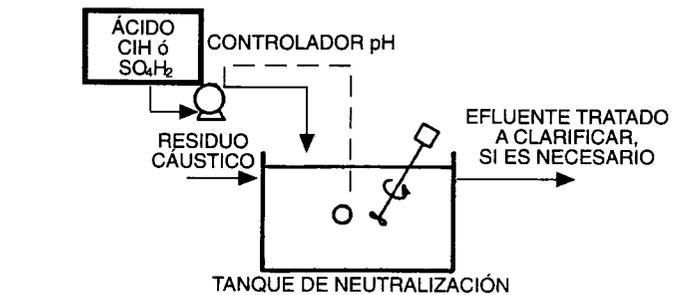
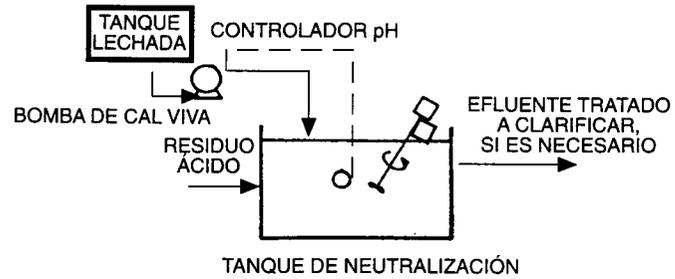
- Aceites.
- Baños alcalinos metálicos.
- Baños clorhídricos gastados.
- Baños sulfúricos gastados.
- Baños cianurados.
- Baños con cromatos.

El tratamiento físico-químico comprende un conjunto de técnicas que pueden ser utilizadas para prevenir la descarga de materiales peligrosos en el medio ambiente, o alterar su propia composición.

3.1.1. Neutralización

La neutralización significa la combinación de un ácido o una base con un efluente de carácter tóxico o peligroso, para ajustar el pH a niveles aceptables. El pH final deseado generalmente se encuentra entre 6 y 9.

Las bases comúnmente utilizadas para la neutralización son cal viva, hidróxido de calcio, sosa cáustica, cenizas de sosa e hidróxido de amonio, mientras los ácidos más frecuentes son el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico y el ácido nítrico.



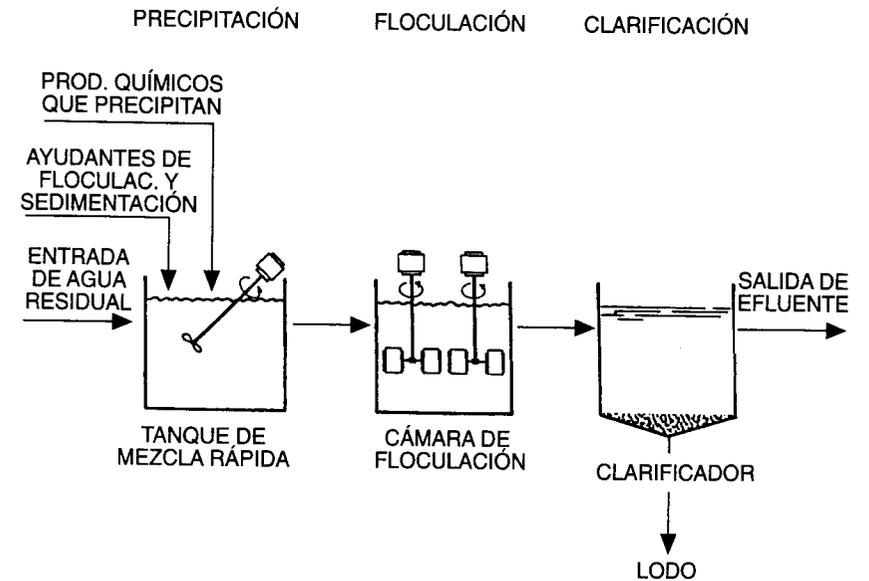
Neutralización
(Klee, 1989)

3.1.2. Precipitación química

La precipitación química es un proceso físico químico en el cual un contaminante disuelto se transforma en un sólido insoluble, facilitando su eliminación posterior de la fase líquida por sedimentación o filtración.

El proceso normalmente requiere un ajuste de pH para cambiar el equilibrio químico a un punto donde no se favorezca más la solubilidad, así como la adición de un precipitante químico para provocar, es decir, estimular una floculación para que las partículas de precipitado se aglomeren en partículas más grandes.

La aplicación más común de este proceso para el tratamiento de residuos tóxicos y peligrosos es la eliminación de metales pesados procedentes de residuos acuosos. Esto incluye la eliminación de arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel, zinc, etc.



Precipitación química y procesos asociados
(Klee, 1989)

3.1.3. Oxidación química

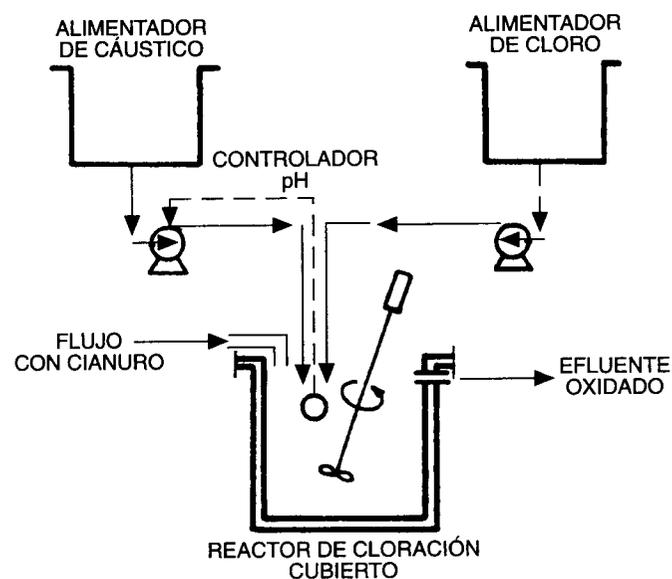
La oxidación química se basa en oxidar iones o compuestos para hacerlos no peligrosos o más susceptibles de sufrir un proceso de eliminación o destrucción.

Se ha utilizado para tratar contaminantes peligrosos orgánicos e inorgánicos en solución acuosa. Una de las aplicaciones es la eliminación de cianuros de residuos de galvanoplastia.

En este proceso se utilizan normalmente cloro gas, dióxido de cloro o hipoclorito (sódico o cálcico) para destruir cianuros (CN^-) que se convierten en nitrógeno gas (N_2) y dióxido de carbono (CO_2). Otros oxidantes menos comunes son permanganato potásico ($\text{Mn}_4\text{O}_4\text{K}$), peróxido y ozono.

3.1.4. Reducción química

La reducción química consiste en la transferencia de electrones reactivos de un compuesto a otro. Se utiliza para eliminar la toxicidad de los



Oxidación química (cloración alcalina de cianuros)
(Klee, 1989)

compuestos o hacerlos susceptibles de sufrir una destrucción química o una eliminación física.

Los metales, en particular el cromo hexavalente, se tratan por medio de la adición de un agente reductor compatible, como los compuestos reducidos del azufre.

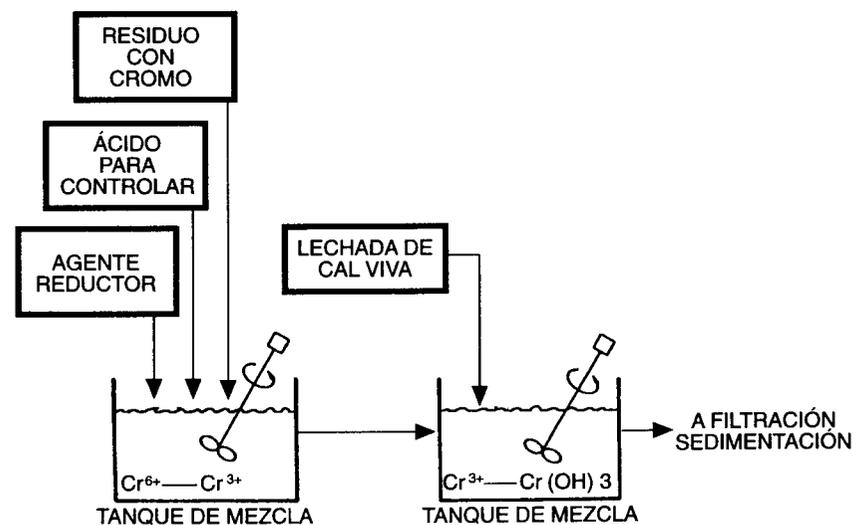
El pH de la solución específica y la agitación deben ajustarse para asegurar el éxito de la reacción química.

3.2. Tratamientos térmicos.

La incineración es un proceso de ingeniería basado en la descomposición térmica a altas temperaturas, normalmente por encima de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Los residuos se utilizan como combustible, aunque se necesite en la mayoría de las ocasiones un combustible suplementario.

El calor producido en la combustión puede aprovecharse como una fuente de energía.

Puede aplicarse a desechos sólidos y líquidos.



Reacción química de cromo hexavalente (Cr^{6+})
(Klee, 1989)

Idealmente, los principales productos generados en la combustión de residuos orgánicos son el dióxido de carbono (CO_2), el vapor de agua y las cenizas inertes.

Sin embargo, en la mayor parte de los casos se pueden encontrar multitud de productos distintos de éstos dependiendo de la composición química del residuo incinerado y de las condiciones de la combustión.

Así, por ejemplo, de la incineración de hidrocarburos clorados se emite ácido clorhídrico (ClH), pequeñas cantidades de cloro (Cl_2), compuestos orgánicos (entre los que pueden estar las dioxinas y los furanos), etc.

El pentóxido de fósforo (P_2O_5), altamente corrosivo, se forma con la incineración de compuestos organofosfóricos. También se producen emisiones de partículas suspendidas de óxidos y sales minerales contenidas en el residuo, así como fragmentos de materia combustible no totalmente quemados.

Como consecuencia de estas emisiones, los sistemas de incineración de residuos peligrosos se diseñan incluyendo diversos dispositivos de control de las emisiones a la atmósfera. En la mayoría de los casos se utilizan cámaras de postcombustión.

Estas se utilizan para controlar la emisión de contaminantes no quemados, proporcionando un volumen adicional de combustión y un mayor tiempo de residencia a temperatura elevada.

Los distintos tipos de tratamiento de los gases de combustión ya se han estudiado en el apartado de atmósfera.

A continuación, se incluye un listado con los residuos de origen industrial que son susceptibles de ser incinerados:

- Cianuros sólidos.
- Sólidos orgánicos no halogenados.
- Lodos orgánicos no halogenados.
- Líquidos orgánicos no halogenados.
- Sólidos orgánicos halogenados.
- Líquidos orgánicos halogenados.
- Otros residuos de tenerías.

La elección del tipo de horno depende sobre todo del estado físico en que se presentan los distintos residuos incinerables.

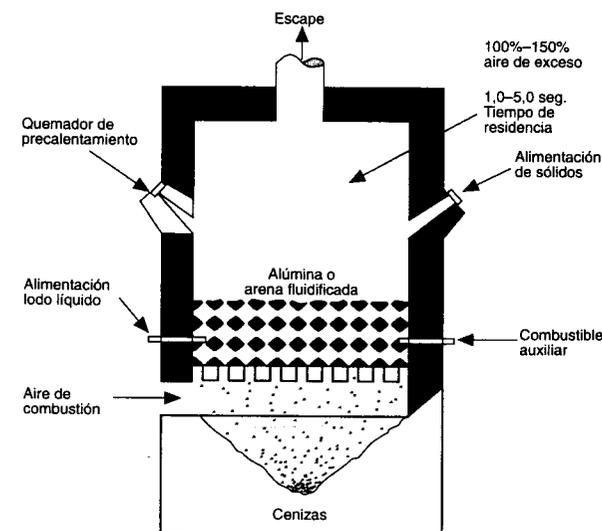
— Pisos múltiples: Sólidos o lodos viscosos (fangos de depuradoras de aguas residuales urbanas).

— Lecho fluidizado: Líquidos, sólidos deshidratados, residuos pastosos procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, disolventes agotados, carbones activos, resinas cambiadoras (exigen una granulometría determinada para mantener unas buenas condiciones de operación).

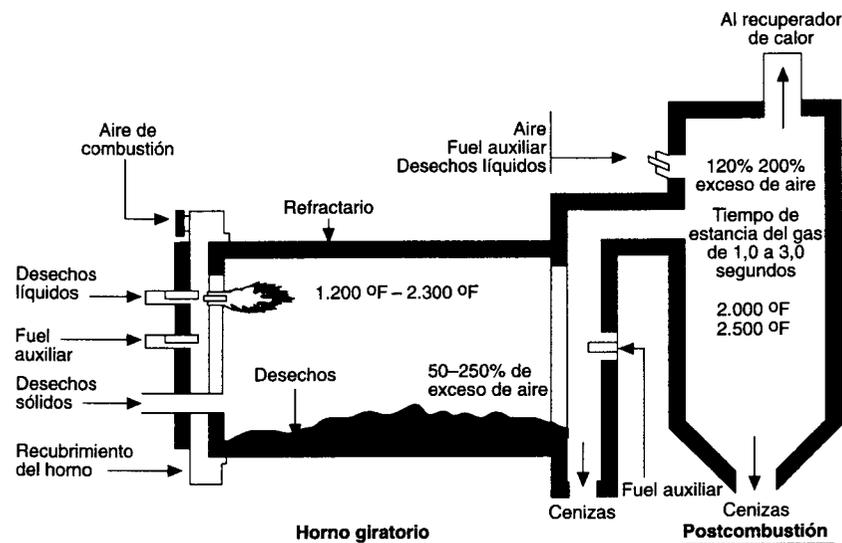
— Horno rotativo: El movimiento rotatorio facilita una buena combustión. Este tipo de horno permite tratar residuos de todo tipo con características muy diversas (sólidos, líquidos, lodos, etc.), facilitando la evacuación continua de escoria.

— Inyección: Residuos orgánicos líquidos y pastosos capaces de ser atomizados por aire (residuos orgánicos líquidos y pastosos).

— Lecho fijo: Bajo coste. No son muy adecuados, su principal limitación es que sólo existe combustión superficial, ya que no existe movimiento.



Cámara de combustión de lecho fluido (típica)



Horno giratorio típico con cámara de postcombustión

RANGOS DE TEMPERATURA Y TIEMPOS DE RESIDENCIA EN FUNCIÓN DEL TIPO DE HORNO

| Horno | Temperatura (°C) | Tiempo de residencia |
|-------------------|------------------|------------------------|
| Rotativo | 820-1.600 | Segundos (líquidos) |
| Pisos múltiples | 760-980 | Horas (sólidos) |
| Inyección líquido | 650-1.600 | 0,1-2 segundos |
| Lecho fluidizado | 450-980 | Sg. (líquidos y gases) |

3.3. Depósito de seguridad

En la mayoría de los casos, aunque se haya logrado reducir la cantidad de residuos (por una técnica de minimización, un tratamiento químico, físico o térmico), quedará todavía un remanente de residuos que es necesario gestionar. Para ello se recurre a los llamados depósitos de seguridad.

Este procedimiento cumple la función de aislar los residuos durante largos períodos de tiempo. Este tipo de tratamiento es necesario para la adecuada gestión de los residuos tóxicos y peligrosos, ya que el estado actual de la técnica no permite su eliminación completa, necesiéndose un lugar para almacenar los residuos peligrosos.

Para ello se recurre a este tipo de disposiciones. Son vertederos emplazados sobre terrenos geológicos seguros y deben estar sanitariamente controlados, de forma que garanticen que no se dañe a la salud humana o el medio durante largos períodos de tiempo.

Estos emplazamientos deben reunir una serie de características, que pueden resumirse en:

a) Características geológicas y geotécnicas.

Las más significativas se refieren a la estabilidad y estanqueidad del vaso donde quedarán depositados los residuos tóxicos y peligrosos.

En este sentido son recomendables los emplazamientos con un espesor mínimo de 10 metros de materiales con una alta impermeabilidad lateral y vertical, condición que es difícil de encontrar en toda la superficie ocupada por el vaso.

En consecuencia, la celda tipo suele disponer de una envoltura sintética impermeabilizante.

La estabilidad del vaso viene dada por la ausencia de estructuras de fallamiento activo.

b) Características hidrológicas.

Los requisitos hidrológicos del emplazamiento exigen que éste no sea receptor de escorrentías superficiales que circulen formando corrientes de agua importantes.

c) Características topográficas.

La superficie final del depósito debe adaptarse a la de los terrenos circundantes, lo que, unido al emplazamiento lejos de áreas potencialmente erosionables o con cauces de agua significativas, hace que la ubicación típica de las celdas se refiera a terrenos llanos o con pendientes suaves.

d) Características climatológicas.

Son varias las características climatológicas que afectan al diseño y emplazamiento de un depósito de seguridad: la pluviometría, temperaturas, vientos y potencial de evapotranspiración.

Respecto a la pluviometría, es aconsejable que las precipitaciones anuales no superen los 650 mm/año.

Los residuos son colocados en función de sus características físico-químicas en celdas más o menos profundas.

Por último, los vasos deben ir provistos de balsas de lixiviados y una red para recoger las aguas pluviales.

El vaso se compartimenta en celdas para dar cabida a residuos incompatibles entre sí. En general, pueden distinguirse los siguientes tipos de residuos en un esquema genérico de segregación:

- Fangos y sólidos orgánicos.
- Fangos y sólidos inorgánicos de carácter básico.
- Fangos y sólidos inorgánicos de carácter ácido.
- Fangos y sólidos con metales reactivos o lixiviables.
- Fangos y sólidos inorgánicos poco reactivos con trazas de contaminantes.

El desarrollo en paralelo de dos o tres celdas, independizadas por barreras verticales de arcilla y materiales poco reactivos ofrece un sistema de operación bastante sencillo.

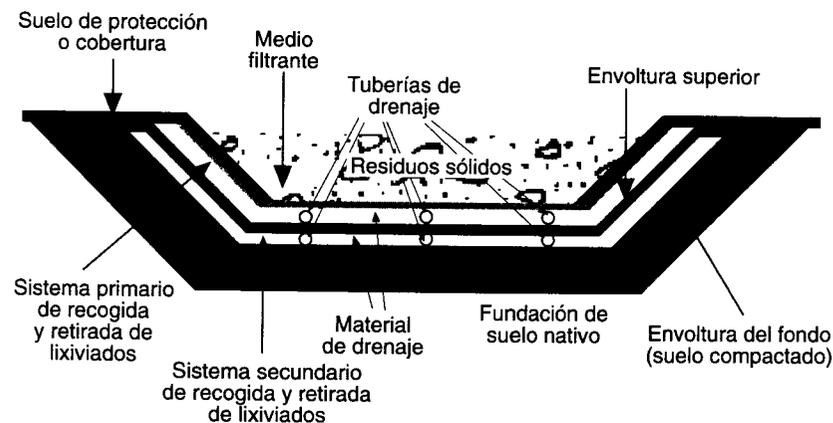
Los siguientes criterios habrán de tenerse en consideración:

- Los residuos orgánicos deben colocarse en una celda baja, debido al alto potencial de sus lixiviados para incorporar metales.
- Los residuos con metales reactivos deben colocarse en la celda más alta, para evitar su contacto con lixiviados que escapen de otras celdas.
- Los residuos básicos deben colocarse adyacentes y aguas abajo a la celda de residuos con metales reactivos para inmovilizar, por precipitación, los metales incorporados en lixiviados que escapan de la celda que les corresponde.
- Los residuos ácidos deben colocarse en la celda más baja, de manera que los residuos orgánicos los separen de los residuos básicos para evitar reacciones violentas entre sus lixiviados.

Un ejemplo de la sección de un depósito de seguridad se representa a continuación.

Residuos radiactivos

El objetivo final de la gestión de residuos radiactivos consiste en la eliminación o confinamiento y aislamiento del entorno humano por tiempo indefinido, en unas condiciones de seguridad que cualquier liberación de



(Schomaker, 1989)

alguno de estos radionucleidos no suponga un riesgo radiológico para las personas y el medio ambiente.

1. Incineración

En primer lugar se tiene que tener en cuenta que los hornos utilizados para la eliminación de este tipo de residuos deben ser diseñados para materiales residuales de muy baja actividad, ya que los residuos a incinerar están compuestos de papeles, trapos, plásticos, maderas, etc., que contengan cantidades mínimas de radiactividad.

Por otra parte, la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos (ENRESA) es la encargada de llevar a cabo la gestión integral de los residuos radiactivos producidos en España. En este sentido, en la actualidad se está procediendo a la instalación de una planta integral para este tipo de residuos en El Cabril (Córdoba); en esta planta está prevista la ubicación de un horno incinerador para residuos de baja actividad.

También se debe mencionar el proyecto de instalación de una planta piloto de incineración de residuos radiactivos en la central nuclear para obtención de energía eléctrica en Santa María de Garoña, cuyo proyecto está paralizado por un contencioso con las autoridades municipales.

Para tener una visión general de los incineradores de residuos radiactivos instalados en las centrales nucleares en el mundo, se transcribe a continuación un censo publicado por la International Atomic Energy Agency.

| Ubicación | Clase de residuo | Tipo de horno | Capacidad |
|--|--|---|--|
| AUSTRIA * Centro de investigación Seibersdorf | Mezcla de sólidos y líquidos. | Corriente vertical. | 60 kg/h |
| BÉLGICA * Centro de investigación * Mol | Mezcla de actínidos por contaminación de sólidos. Mezcla de sólidos. | Alta t. ^a con cámara de escoria. Cámaras gemelas. | 70 kg/h 230 kg/h |
| CANADÁ * Bruce * Chalk River | Residuos de bajo nivel. Residuos de bajo nivel. | Pirólítico. Pirólítico. | 60-70 kg/h 50-60 kg/h |
| FRANCIA * Planta reproceso Marcoule * Fontenay-aux * Roses * Pierrelatte * Cadarachs | Mezcla de sólidos. La mayoría cadáveres de animales. Aceites y disolventes. Disolventes agotados. Contaminados de plutonio. | Con postcombustión. Con postcombustión. Con postcombustión. Horizontal. Aire controlado. | 80 kg/h 50 kg/h 70 kg/h 30 L/h 30 kg/h |
| ALEMANIA * Centro de investigación Karlsruhe * Jülich | 1. ^o Mezcla de sólidos. 2. ^o Líquidos. 1. ^o Mezcla de sólidos. 2. ^o Residuos de bajo nivel. | Aire controlado vertical. Aire controlado vertical. 2. ^o fase exceso aire. Aire controlado. | 55 kg/h 50 kg/h 100 kg/h 50 kg/h |
| JAPÓN * Tepco-Fukushima * Chubu, Chugoku, Japco, Kansai, Kyushu, Shikoku, Tepco, Tohoku PNC-Tokal | Plutonio contaminado. Mezcla de sólidos. 1. ^o Mezcla actínidos contaminados y combustibles sólidos. | Diseño Mol Alta t. ^a . Dardo vertical. Tipo caja, con hogar fuego y aire controlado. | 100 kg/h 45 kg/h; 150 kg/h (15U) 50 kg/h |

(Continuación)

| Ubicación | Clase de residuo | Tipo de horno | Capacidad |
|---|---|---|---|
| PNC-Fugen | 2. ^o Mezcla actínidos contaminados y sólidos orgánicos clorados. Mezcla de sólidos. | Tipo ciclón con exceso de aire. Pirólítico. | 5 kg/h 50 kg/h |
| SUECIA * Centro de investigación Studavik | Mezcla de sólidos. | Dardo vertical, con quemador posterior. | 20 kg/h |
| SUIZA * Würenlingen | Mezcla de sólidos. | Dardo vertical con control de aire. | 20 kg/h |
| REINO UNIDO * Hinkley Point y Wylfa * Harwell * Dounreay | Mezcla de líquidos sólidos y aceites contaminados. Residuos de bajo nivel, principalmente sólidos. | Exceso de aire, quemador posterior. Exceso de aire. Exceso de aire. | 75 kg/h 20-30 L/h 136 kg/h 3.000 m ³ |
| EEUU * Savannah River (no es operativo) * Rocky Flats * Laboratorio de investigación Los Álamos * Nine Milles Point * Duke y Georgia * INEL * Andco Torrax | Material contaminado plutonio. 1. ^o Material contami. plutonio. 2. ^o Material contami. plutonio. 3. ^o Residuos de bajo nivel. Material contam. plutonio, polietileno, PVC. 1. ^o Resinas LS. 2. ^o Polietilenos, PVC. — Mezcla líquidos, sólidos. — | Cámara de cinturón Shirco. Hogar estacionario. Aire caliente controlado, agitación. Lecho fluidizado. Aire controlado. Lecho fluido. Calcinador/inc. Lecho seco, chorro fluido. Dos cámaras, aire controlado, mechero Vortex. Pirólisis de escorias. | — — 70 kg/h 82 kg/h 45 kg/h 45 kg/h 92 kg/h — 92 kg/h 3.500 kg/h |

2. Aislamiento

Estos sistemas están basados en la interposición de una serie de barreras naturales y/o artificiales entre los residuos y el hombre con el fin de evitar que los radionucleidos lleguen al medio ambiente o el hombre hasta que hayan perdido su actividad perniciosa para éstos.

2.1. Acondicionamiento

Ésta es la primera barrera que se les coloca a los residuos. Se basa en la inmovilización del residuo mediante una matriz sólida, estable y duradera.

Las matrices que con más regularidad se utilizan en gran parte de los países que generan residuos de media y baja actividad son: cemento, asfalto y polímeros. Para los residuos de alta actividad se está utilizando hasta el momento el vidrio.

Una vez inmovilizados los residuos de esta forma, se confinan en contenedores especiales —bidones metálicos normalizados— para los residuos de baja actividad, y —recipientes metálicos de gran resistencia a la corrosión, cerrándose éstos por soldadura—, para residuos de alta actividad. El fin primordial de éste acondicionamiento es el de evitar su contacto con agentes exteriores y su posible dispersión.

2.2. Instalaciones de localización temporal

Éstas son obras de ingeniería donde se ubican los residuos en los recipientes o contenedores ya comentados. El diseño de estas instalaciones esta compuesto de estructuras, blindajes y otros sistemas concebidos para mejorar el primer aislamiento.

2.3. Barrera geológica

Se denominará así al medio de la corteza terrestre donde se depositarán los residuos por tiempo indefinido, con el fin de detener o retardar el acceso de los radionucleidos al hombre en caso de que se franqueasen las barreras anteriores.

Residuos biosanitarios

Para poder analizar en profundidad este apartado, se parte de la base de considerar la teoría de gestión avanzada de residuos producidos en hospitales, consistiendo ésta en la separación selectiva de los mismos.

La gran variedad de residuos sanitarios a tratar, comentada en apartados anteriores, implica que las formas elegidas para su tratamiento y eliminación sean, por ello, muy diversas. A continuación se citarán brevemente las principales.

1. Vertedero controlado

Son susceptibles de éste tratamiento los residuos sanitarios generales, los biosanitarios asimilables a urbanos y los residuos especiales o biocontaminados tras un proceso de transformación en residuos asimilables a urbanos.

Por lo dicho anteriormente, este sistema de eliminación es el mismo que el correspondiente al apartado de residuos sólidos urbanos.

2. Tratamientos térmicos

En general, los residuos sanitarios tienen un alto poder calorífico, pudiendo darse la presencia de componentes potencialmente patógenos, o tóxicos y peligrosos en alguno de ellos. Con estas características, se les puede considerar idóneos para proceder a un tratamiento térmico.

A continuación se muestran los resultados de una cuantificación estadística de los residuos sanitarios, en función de la composición de los mismos.

| Componente | Porcentaje (%) |
|------------------|----------------|
| Celulosa seca | 45,1 |
| Celulosa húmeda | 18,0 |
| Plásticos | 4,2 |
| Gomas | 0,7 |
| No combustibles | 20,4 |
| Patológicos | 1,6 |
| Poder calorífico | 3.400 kcal/g |

Este tipo de tratamiento puede ser llevado a cabo mediante:

- La incineración, aplicando cualquiera de las técnicas estudiadas en otros apartados.
- La esterilización por vía húmeda en autoclave, que actualmente está más en vanguardia.

2.1. Incineración

Es el tratamiento de residuos sanitarios más utilizado en nuestro país. Como ya se ha dicho, consiste en la combustión de los residuos a elevadas temperaturas (en torno a los 1.000 °C) en hornos destinados a tal fin. Se produce una fracción residual (escorias y cenizas) en torno al 30 % del volumen del residuo inicial, susceptible de depositarse en un vertedero controlado.

2.2. Autoclavado

Consiste en la desinfección y/o esterilización mediante vapor de los residuos sanitarios infecciosos, a excepción de los restos humanos de entidad. Este método elimina virus y bacterias, asimilando dichos residuos a los urbanos. Intervienen como únicas variables la temperatura y la presión.

Los sistemas de tratamiento por vapor que alcanzan temperaturas cercanas a los 150 °C esterilizan los residuos, mientras que temperaturas entre los 100-110 °C producen la desinfección de los mismos.

Una vez se han esterilizado los residuos, pueden ser asimilables a los urbanos, pudiendo depositar los mismos en un vertedero controlado, con lo que la formación de residuos peligrosos no es tan elevada.

Las principales ventajas que tiene la esterilización frente a la incineración son las siguientes:

- No arrastra los problemas medioambientales que pudieran existir con la incineración, como son la contaminación atmosférica y la formación de cenizas y escorias con elevadas concentraciones de metales pesados.
- No es necesaria una elevada inversión en instalaciones y equipos.
- Menor gastos de mantenimiento de las instalaciones y equipos.

Como inconveniente se podría citar que debe existir un control riguroso en los residuos esterilizados, ya que puede haber determinados componentes biológicos capaces de formar esporas resistentes al calor y la presión.

3. Desinfección química

Consiste en la desinfección de los residuos mediante agentes químicos líquidos como el hipoclorito sódico o el peróxido de hidrógeno. Debido a su bajo coste económico, combinado con un tratamiento físico como la trituración, puede constituir una alternativa de segundo orden tras el autoclave o la incineración.

4. Reciclado

Consiste en la recogida selectiva de residuos para su posterior utilización. Son apropiados para emplear este método los siguientes residuos sanitarios:

- Residuos generales (papel, vidrio, metales, plásticos).
- Residuos clínicos transformados en asimilables a urbanos, por autoclavado (materia orgánica y metales).

TERCERA PARTE
EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN

1

Introducción

El concepto de evaluación en medio ambiente es de gran importancia y, a la vez, lo suficientemente complejo como para dedicar un capítulo completo a su estudio. Son muy numerosos los métodos existentes para llevar a cabo el muestreo y el análisis de muestras ambientales, recurriéndose habitualmente a criterios internacionales de orígenes diversos.

Por ello se ha considerado importante sintetizarlos y contemplarlos desde el punto de vista de la información que pueden suministrar, así como aquellos aspectos que condicionan su aplicación.

La evaluación implica la utilización de numerosas herramientas con el objetivo último de conocer y valorar una situación, permitiendo el posterior planteamiento de actuaciones.

Toda evaluación requiere como mínimo una toma de muestras y datos en campo y un posterior análisis en laboratorio. Aunque puede necesitarse posteriormente el concurso de otro tipo de instrumentos dependiendo del objetivo de la evaluación, el presente capítulo se centrará en el muestreo y análisis. Posteriormente, dentro del capítulo de gestión ambiental en la empresa se definirán y comentarán los diferentes tipos de investigaciones ambientales que se pueden llevar a cabo.

2

Técnicas y métodos de muestreo

Cualquier estudio de contaminación del medio, ya sea del aire, del agua o del suelo, comienza con la obtención de los datos sobre el estado inicial del mismo, ya que son imprescindibles a la hora de adoptar posteriores medidas de tratamiento y control de la contaminación y, en definitiva, de su conservación.

El enfoque de esta parte tan fundamental en los estudios como es la toma de muestras depende del fin perseguido y se ajustará a las necesidades del trabajo, ya que son las que marcarán los períodos de tiempo transcurridos entre las muestras, el número de tomas, los volúmenes a recoger, la duración del muestreo y los compuestos a analizar en cada caso.

Al diseñar una campaña de toma de muestras hay que tener en cuenta si éstas se van a tomar directamente en el foco emisor o bien el estudio se enfoca hacia el efecto producido en el medio. En el primer caso, se buscará la cantidad y tipo de contaminante, mientras que en el segundo se intentará cuantificar la dispersión, el grado de contaminación y la influencia que éste produce.

La finalidad de la toma de muestras es conseguir que una fracción extraída del medio a estudiar sea representativa del mismo, así como de fácil manipulación, determinación y conservación. Es esencial que la manipulación de la muestra no afecte a la composición de la misma desde que se toma hasta el momento en que se realiza el análisis.

El método empleado en la recogida de muestras y el tiempo máximo que debe transcurrir entre ésta y el análisis quedarán sujetos a las determinaciones analíticas que se vayan a realizar; la toma de muestras y los equipos a utilizar también variarán sensiblemente dependiendo de la matriz, sólida, líquida o gaseosa que se esté estudiando.

A continuación, se exponen unos conceptos básicos sobre la toma de muestras en atmósfera, aguas y suelos, considerándose por separado la de los residuos.

El muestreo en suelos y residuos, aunque en general afecta al mismo medio receptor, son diferentes en la mayoría de los casos, por lo que se han tratado en diferentes capítulos.

MUESTREO EN ATMÓSFERA

El muestreo de los contaminantes atmosféricos suele presentar cierta complejidad, debido principalmente a factores como:

- La gran cantidad de formas en que se presentan los contaminantes.
- La variedad de métodos para su determinación.
- Las diferencias metodológicas existentes dependiendo de si la toma se aplica en el foco emisor (emisión) o en el medio receptor (inmisión).
- Otros factores a tener en cuenta, no sólo para poder realizar la toma de muestras sino también su análisis y la posterior interpretación de resultados son: la medida de la temperatura, la humedad, la velocidad del gas, los datos meteorológicos, los topográficos, etc.

Estos factores conducen a estrategias de actuación diferentes, incluso para obtener el mismo objetivo en el muestreo.

Los contaminantes atmosféricos, como se ha venido exponiendo, están distribuidos en tres bloques, los físicos, los químicos y los biológicos.

Al ser el grado de dilución muy grande, los métodos de muestreo actuarán como concentradores analizando durante un período largo de tiempo o muestreando un volumen de aire muy elevado, siendo recogido un sustrato de pequeñas dimensiones.

Muestreo de contaminantes físicos

Los contaminantes físicos que se muestrean en la atmósfera son fundamentalmente el ruido y las radiaciones ionizantes.

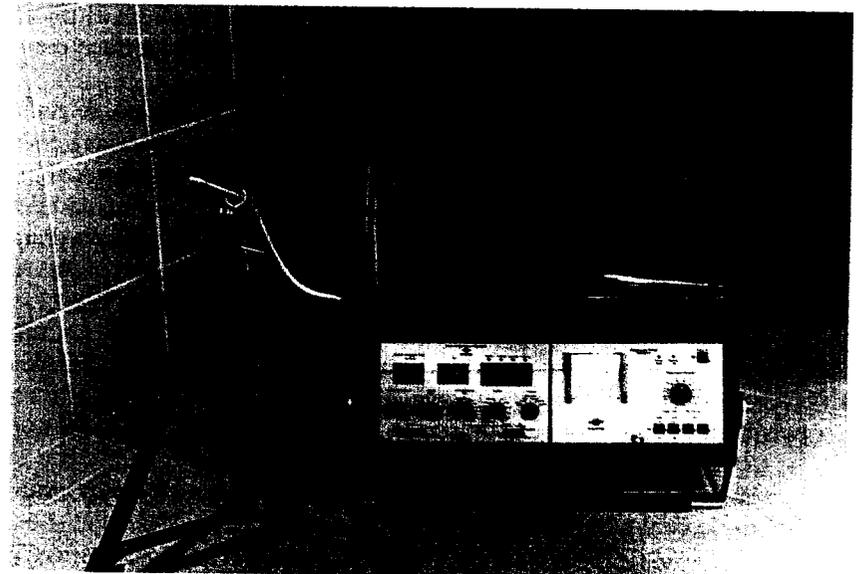
En este manual no se tratará el muestreo de las radiaciones ionizantes, por ser un tema muy específico.

Evaluación de ruido

La medida del ruido, al igual que otros contaminantes, se realiza enfocada tanto al agente emisor como al medio afectado. Los parámetros que suelen determinarse son el nivel sonoro equivalente, niveles percentiles (L1, L10, L50, L90 y L99), así como índices estadísticos representativos del grado de molestia que ocasionan, como son el nivel de contaminación sonora (L_{NP}) y el índice de ruido de tráfico (TNI).

Paralelamente a los resultados de ruido obtenidos en el estudio de campo, suelen recogerse las encuestas realizadas sobre la población afectada, así como cuadros porcentuales de la presencia de las fuentes sonoras: automóviles, motocicletas, camiones, bares, sirenas, alarmas, etc.

El método de trabajo a seguir varía sensiblemente de unos estudios a otros, dependiendo básicamente de los medios técnicos y de la disponibilidad de tiempo y personal con que se cuente para realizar el estudio.



Analizador estadístico de nivel de ruido

Los equipos de medida más empleados son los sonómetros, aunque en la actualidad existen equipos y complementos mucho más sofisticados y con muchas más prestaciones que éstos, como son:

- Registradores magnéticos.
- Micrófonos de intemperie.
- Analizadores estadísticos de nivel de ruido.
- Analizadores de frecuencia en tiempo real.
- Sistemas fijos o móviles de monitoreo de ruido.

Estos equipos, junto a los potentes softwares existentes en el mercado, nos permiten resolver cualquier estudio de ruido ambiental que se nos plantee.

Sobre la metodología a emplear hay que indicar que existen normas contenidas en las ordenanzas municipales que recogen detalladamente todos los pasos a seguir, así como los instrumentos a utilizar.

Algunas de estas indicaciones han sido recogidas de la Ordenanza Municipal de Prevención del Ruido del Ayuntamiento de Madrid, en su anexo II-3. Son:

- Contra el efecto de pantalla: el observador se situará en el plano normal del eje del micrófono y lo más separado del mismo que sea compatible con la lectura correcta del indicador de medida.
- Contra la distorsión direccional: situado en estación el aparato, se girará éste en el interior del ángulo sólido determinado por un octante y se fijará en la posición cuya lectura sea equidistante de los valores extremos así obtenidos.
- Contra el efecto del viento: cuando se estime que la velocidad del viento es superior a 1,6 m/s se empleará una pantalla contra viento. Para velocidades superiores a 3 m/s se desistirá de la medición, salvo que se realicen las correcciones pertinentes.
- Contra el efecto de cresta: se iniciarán las medidas con el sonómetro situado en respuesta rápida: cuando la aguja fluctuase en más de 4 db(A) se pasará a la respuesta lenta. En este caso, si el indicador fluctúa más de 6 dB(A) se deberá utilizar la respuesta impulso.
- Contra el efecto de campo próximo o reverberante: para evitar la influencia de ondas estacionarias o reflejadas se sitúa el sonómetro a más de 1,20 m de cualquier pared o superficie reflectante, etc.

La elección de los puntos de muestreo es muy importante, debiéndose tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Representatividad de los mismos.
- Situación de las zonas de especial interés: colegios, hospitales y zonas residenciales e industriales, etc.
- Encuesta paralela al estudio de campo de los residentes en la zona.
- Datos sobre denuncias por ruidos.
- Datos de tráfico.

- Presentación de resultados.

Al margen de las típicas tablas, existen varias formas de presentación gráfica de resultados de niveles de ruido, como son los gráficos de:

- Evolución horaria.
- Distribución frecuencial.
- Distribución de probabilidad.
- Distribución acumulativa.

La presentación más utilizada son los mapas sónicos, los cuales permiten de un solo vistazo detectar y situar las zonas más conflictivas, por el sistema de coloreado o rayado empleado. Estos mapas, constituidos por líneas o áreas, se obtienen representando los niveles de ruido medidos sobre una malla de puntos que definen la zona a estudiar. Cuanto menor sea la distancia entre puntos y mayor el número de éstos, mayor definición tendrá el mapa.

Básicamente, se emplean dos sistemas de representación de mapas sónicos ambientales, uno mediante cuadrículas coloreadas o rayadas, de forma que se asigna un color o rayado diferente a intervalos de nivel de ruido similar, y el otro mediante líneas de igual nivel sonoro obtenidas al unir puntos del mismo nivel, calculados mediante interpolación, líneas que permiten asignar un color o rayado a cada línea, o a los espacios entre ellas, e incluso su representación en tres dimensiones.

En el caso de los mapas sónicos de ciudades, existe una variación del sistema de cuadrícula que ofrece una descripción más precisa de los niveles de ruido. Se trata del mapa de ejes viarios, que se obtiene realizando medidas a lo largo de las calles, a diferencia del de cuadrícula, en el que los puntos de medida coinciden con los nudos que forman la malla.

Otra variante al sistema de cuadrículas, prácticamente idéntica, la constituyen los mapas sónicos realizados mediante rombos. El aplicar una u otra unidad de malla sólo va a depender de que se ajuste mejor, en el caso de los mapas sónicos urbanos, a la planificación urbanística desarrollada.

Como puede observarse, es muy amplio el abanico de posibilidades que podemos seguir para elaborar un estudio de ruido ambiental, de-

pendiendo básicamente del objetivo que nos hayamos planteado alcanzar con dicho estudio.

Muestreo de contaminantes químicos

Muestreo de gases

1. Métodos directos

En un muestreo de gases se utilizan distintos medios que permiten un análisis rápido, obteniendo los resultados en el lugar de la toma de muestras. Éstos son los analizadores de gases y los indicadores químicos.

1.1. Analizadores de gases

Su funcionamiento se basa en hacer pasar una parte del gas que se muestrea por unas células o electrodos, que al entrar en contacto con un gas tipo determinado producen una diferencia de potencial medible por el aparato.

Estas células suelen ser específicas para cada gas, pudiendo existir aparatos con varias células, por lo cual aportarán medidas de varios parámetros.

1.2. Indicadores químicos

Normalmente este método aprovecha el cambio de propiedades que experimentan algunas sustancias químicas al reaccionar con el gas que se quiere medir. Estas sustancias, sólidas o líquidas, modifican su volumen, color u otros aspectos, todos ellos medibles.

2. Métodos indirectos

Cuando no se puede realizar un análisis *in situ*, se recurre a una etapa previa. Ésta consiste en hacer reaccionar el gas con una sustancia o retener el contaminante en un sustrato.



Método indirecto por absorción, para determinación de dióxido de azufre en el aire

2.1. Por absorción

Consiste en hacer pasar una porción del gas a analizar por un sustrato, sólido o líquido, que reaccionará con el contaminante buscado, de forma que se pueda analizar posteriormente en el laboratorio.

Estas sustancias absorbentes actuarán selectivamente, usándose para analizar mezclas complejas por separado.

Si se utiliza un líquido como elemento de recogida, la forma general de actuación es hacer pasar el gas a través de éste, consiguiendo la mayor superficie de contacto entre ambos al formarse pequeñas gotas o burbujas gracias a un difusor.

2.2. Por adsorción

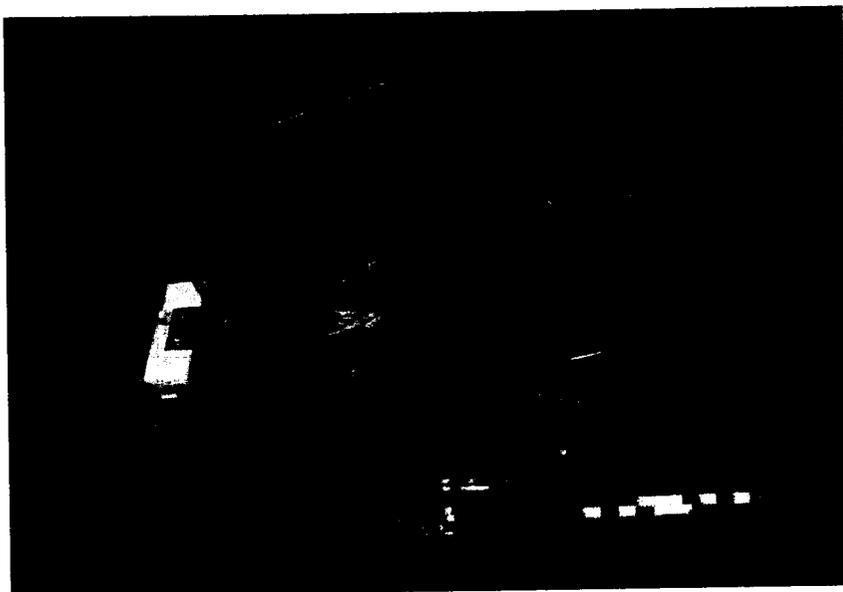
El gas pasa a través de un elemento generalmente poroso que, por afinidad, retiene la sustancia que posteriormente será desorbida por medio de disolventes o por calentamiento y analizada en el laboratorio. A dife-

rencia del sistema anterior, estos sustratos no actúan selectivamente, pudiendo plantear problemas a la hora del análisis posterior.

Los adsorbentes más comunes son:

- Carbón activo.
- Silicagel.
- Tamices moleculares.
- Polímeros porosos.

Se utilizan habitualmente en muestreos de vapores de compuestos orgánicos, óxido nitroso, aminas o amoníaco, monóxido de carbono, dióxido de carbono, ozono y pesticidas. Su presentación normal es en tubos y ampollas.



Tren de muestreo de absorción (en la parte superior)
junto con tubos adsorbentes (en la parte inferior)

Muestreo de partículas

Debido a la problemática que plantea la contaminación por partículas, es necesario reflejar en la toma de muestra:

- La concentración por tamaño.
- Grado de respirabilidad.
- Tiempo de permanencia en el aire.
- Color y opacidad.
- La concentración de sus constituyentes químicos.

La metodología y el diseño del muestreo son distintos dependiendo de que se trate de conocer la concentración de los contaminantes en el momento en el que son emitidos (emisión) o una vez que éstos se encuentran en la atmósfera (inmisión).

1. Determinación de la concentración de partículas en emisión

Debido a los efectos inerciales asociados a las partículas en movimiento por efecto de su masa y velocidad, para conseguir que la medida sea representativa debe realizarse de forma análoga a las condiciones existentes en el foco emisor.

En este tipo de medidas es necesario medir los parámetros físicos como: temperatura, porcentaje de humedad, presiones dinámicas y estáticas y peso molecular del gas portador, ya que serán necesarios tanto para obtener los resultados como para adaptar las condiciones de la toma de muestras.

Para la realización de la toma de muestras debe tenerse en cuenta lo siguiente:

1. Localizar un tramo recto del foco donde el régimen de circulación del gas en su interior sea lo más estacionario posible.
2. Dividir la sección del foco en un número de equiáreas menores, localizando en los centroides de cada una de ellas, sucesivamente, la boquilla de muestreo.
3. Extraer la muestra durante el mismo tiempo en cada uno de los puntos seleccionados a la misma velocidad que la que circula el gas en ese punto dentro del conducto.

Si la velocidad en la boquilla de muestreo es superior a la existente en la chimenea, la concentración de partículas, será inferior a la real y presentará mayor contenido en partículas pequeñas que la distribución granulométrica real.

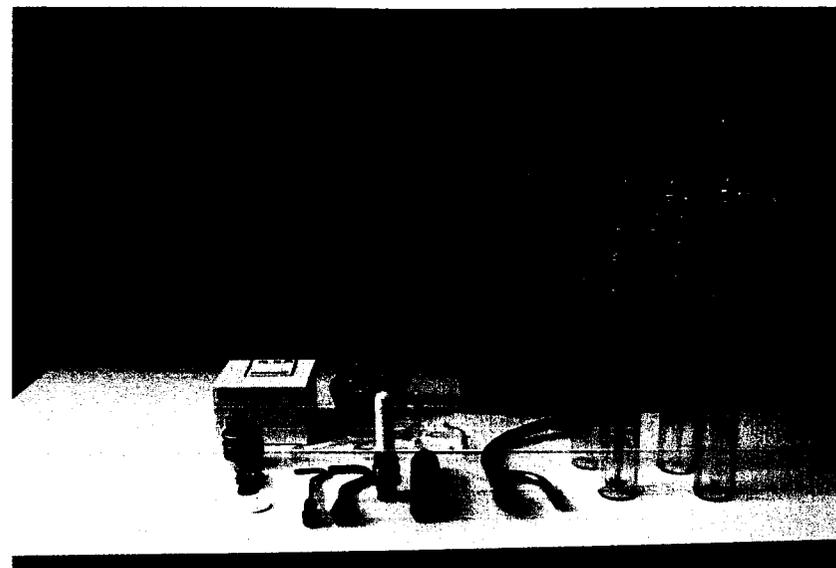
Por el contrario, si la velocidad en la boquilla de muestreo es inferior a la real, tanto la concentración de partículas como el contenido en partículas gruesas serán superiores a las reales.



Unidad de control del equipo de muestreo isocinético



Unidad de muestreo del equipo isocinético



Distintos componentes de la unidad de muestreo (filtros, portafiltros, boquillas y borboteadores en primer término; caja fría y caliente al fondo)

2. Determinación de la concentración de partículas en inmisión

El primer paso es definir la estrategia y metodología del muestreo, teniendo en cuenta lo siguiente:

- Número de puntos de toma.
- Características buscadas.
- Tamaño de las partículas.
- Constitución química.
- Permanencia en el aire.

2.1. Metodología de la toma

Al presentarse los contaminantes en inmisión en muy bajas concentraciones, es necesario muestrear grandes cantidades de gas o realizar períodos de muestreo muy prolongados.

Un factor que diferencia claramente los útiles de recogida es si se trata de partículas que sedimentan o que se mantienen en suspensión.

a) Partículas sedimentables.

Su sistema de recogida se basa en dejar que se depositen en un recipiente de superficie conocida. Para evitar su pérdida por ráfagas fuertes de viento, la superficie tiene forma de embudo, cayendo las partículas a un recipiente.

b) Partículas en suspensión.

Para su captación se utilizan bombas de alto volumen de aspiración que filtran el aire, por lo que se retienen las partículas en un filtro.

Si se busca separarlas por tamaños, se puede usar un ciclón.

En un muestreo de estas características se recomienda determinar la concentración de las partículas por sus tamaños. Para ello, separamos las partículas por medio de un ciclón o por filtrado selectivo, pesando posteriormente las muestras recogidas por separado.

3. Determinación de la velocidad y el caudal de una chimenea

3.1. Determinación de la velocidad de los gases de una chimenea

Se determinará a partir de la densidad de los gases y de la medida de la presión diferencial de un tubo de pitot.

El caudal de gas que sale por la chimenea se conocerá a partir de las medidas de velocidad anteriormente calculadas y de otras como la temperatura, la presión absoluta, la composición de gas seco, el contenido de humedad y el diámetro de la chimenea.

a) Tubo de pitot.

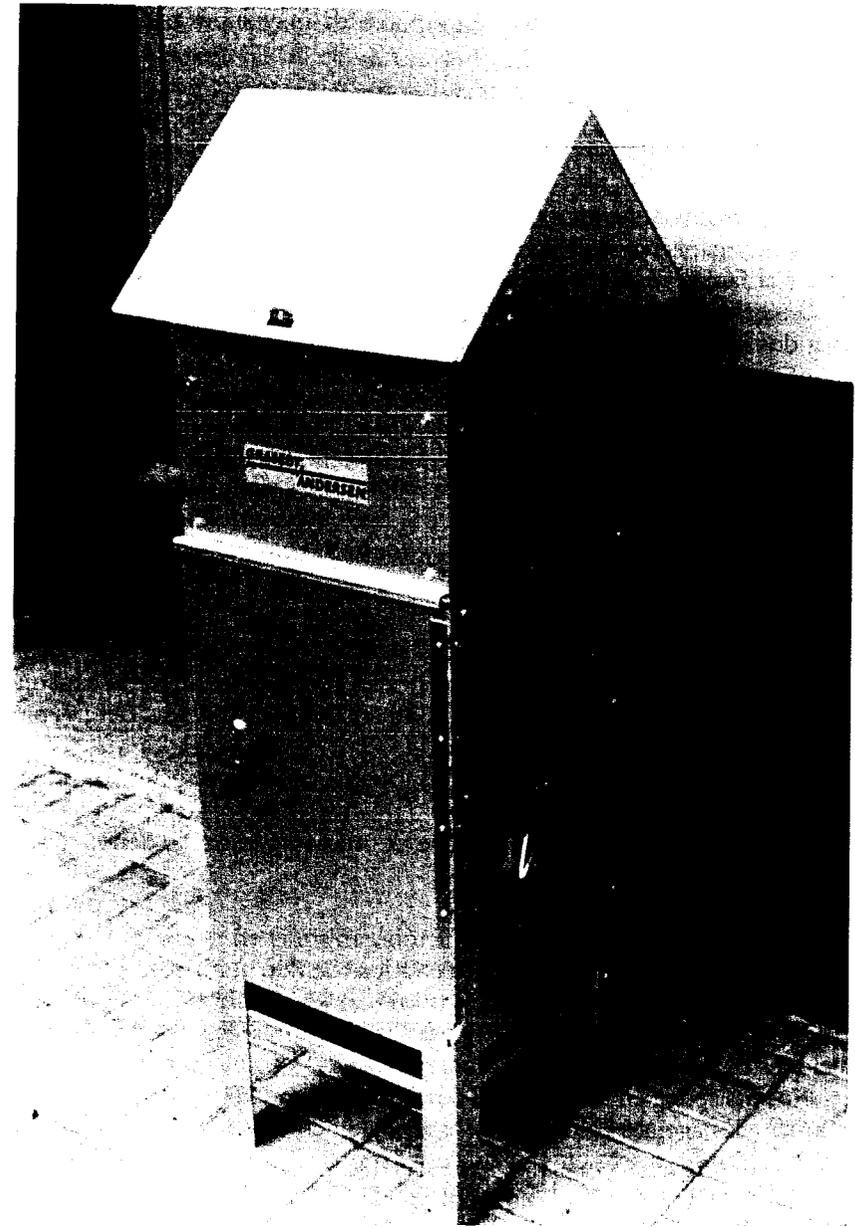
— Fundamento: al pasar el gas a una velocidad determinada por el tubo de pitot, produce un efecto mayor o menor en los valores de presión estática y dinámica que se generan; estos valores se miden con un manómetro.

— Instrumental.

- * Tubo de pitot estándar.
- * Tubo de pitot tipo S.
- * Manómetro de columna de agua o aceite.

3.2. Medida de temperatura

Normalmente este parámetro se analiza gracias al efecto que produce la temperatura en los termopares. El uso de termómetros se limita a casos



Captador de alto volumen para partículas en suspensión

muy particulares debido a que el termopar da mayor precisión y comodidad.

Muestreo de contaminantes biológicos

Los contaminantes de origen biológico presentes en la atmósfera son los microorganismos susceptibles de producir en los seres humanos, la flora y la fauna, reacciones alérgicas e infecciones de distinta índole.

Los gérmenes que se pueden encontrar presentes en el aire son debido a dos causas principalmente:

- Gérmenes vehiculizados en el aire, transmitidos al medio por personas, animales, plantas, partículas de polvo, finísimas gotas de agua presentes en el medio aéreo y también a través de diferentes materiales.
- Gérmenes ambientales presentes en los microclimas propios de la zona.

La permanencia de los microorganismos en un área concreta depende fundamentalmente de dos factores:

- Factores relacionados con los propios microorganismos, como son la capacidad de formación de esporas, la constitución de la cápsula de la membrana celular y la reserva de sustancias nutritivas del propio germen.
- Factores condicionados por el propio medio atmosférico, como pueden ser la temperatura, la humedad relativa, la intensidad de radiación y la cantidad presente en el aire libre de microorganismos, denominado «factor de aire libre».

Generalmente, la vida de los microorganismos en el aire del exterior resulta más corta que en lugares cerrados, debido fundamentalmente a que las condiciones microclimáticas son más susceptibles de cambiar y a que el oxígeno puede ser tóxico para los microorganismos en unas condiciones determinadas de humedad relativa.

No se dispone en la actualidad de ninguna metodología clara que permita aislar tales agentes patógenos del ambiente de forma rápida, reproducible y fiable. Tampoco existen grupos de microorganismos que, de forma contrastada y reconocida por las autoridades sanitarias internacionales, puedan servir como indicadores de la posible presencia de gérmenes patógenos o alérgicos, si se exceptúan los denominados «gérmenes aerobios» para los

que existen normativas en EEUU y Alemania, que ofrecen una idea del grado de asepsia o de esterilidad de un ambiente dado.

Por la razón apuntada anteriormente, la metodología que se está utilizando en la actualidad se ha ido desarrollando a partir de la experiencia en la toma de muestras de aire en el interior de edificios, propia de los estudios de higiene industrial, modificando determinadas condiciones técnicas como el tiempo de exposición, aumentándolo para que el contacto sea superior, ya que en la mayoría de las ocasiones la concentración del contaminante es más baja que en el primer caso.

De esta forma se pueden utilizar las siguientes técnicas de muestreo:

Sedimentación

Ésta es la forma más simple de captar los contaminantes biológicos para su posterior análisis cualitativo. Esta técnica consiste en la exposición de placas petri al ambiente, con el medio de cultivo específico para los contaminantes a determinar, durante un cierto tiempo.

Recogida del contaminante sobre medio de cultivo líquido, solución isotónica o soluciones estabilizadoras específicas

Consiste en hacer pasar una cantidad de aire a través de los fluidos comentados, donde quedará retenido el contaminante. A partir de alícuotas de estas soluciones se puede sembrar, incubar y cuantificar la presencia del contaminante en la atmósfera.

Filtración

En esta ocasión el aire pasa a través de un filtro de celulosa o gelatina, y posteriormente se fija o lava sobre un medio de cultivo, encubándose éste y realizándose el conteo del contaminante presente en la atmósfera.

Impactación

Éste es el método más usado en la actualidad. Se basa en hacer pasar una determinada cantidad de aire por impulsión a un dispositivo donde se encuentra alojada una placa dispuesta con el medio de cultivo específico para el contaminante a estudiar.

Las distintas empresas de fabricación o distribución de estos aparatos están comercializando determinados equipos fundamentados con esta técnica, entre los que se pueden destacar los siguientes:

- Recolectores de Andersen de 1 y 6 niveles.
- Recolector de hendidura de Casella.
- Recolector de Reuter Centrifugal System (RCS).
- Muestreador Surface Air System (SAS).

Determinación de la humedad

El método más aceptado hasta el momento es realizar la determinación por condensación. Consiste en hacer pasar una cantidad conocida de muestra a través de varios borboteadores, pesados previamente, que contienen una cantidad de agua desionizada conocida, y observar el aumento de peso de los mismos.

MÉTODOS DE REFERENCIAS PARA LA TOMA DE MUESTRAS EN ATMÓSFERA

• Emisión.

Los métodos utilizados en emisión están confeccionados por la Environmental Protection Agency (EPA), siendo los de uso más común los siguientes:

| Parámetros | Métodos de medida |
|---|-----------------------------------|
| Velocidad de un gas | 1, 1A, 2, 2A, 2B, 2C, 2D |
| Dióxido de carbono y oxígeno | 3, 3A |
| Partículas | 5, 5A, 5B, 5D, 5E, 5F, 5G, 5H, 17 |
| Dióxido de azufre | 6, 6A, 6B, 6C |
| Dióxido de nitrógeno | 7, 7C |
| Nieblas de ácido sulfúrico y emisiones de dióxido de azufre | 8 |
| Monóxido de carbono | 10, 10A |
| Compuestos orgánicos | 18 |
| Dioxinas y furanos | 23 |

• Inmisión.

Los métodos de referencia para inmisión más utilizados son el compendio realizado por la EPA y los tratados en las disposiciones legales españolas. A continuación se expone un resumen de ambos.

CUADRO GENÉRICO DE ACTUACIONES

| Tipo de contaminante | Parámetros analizados | Elementos auxiliares de recogida | Método de análisis |
|-------------------------|--------------------------|--|--|
| GASES | TIPO Y CONCENTRACIÓN | — Analizadores de gases | Método electroquímico. |
| | | Por análisis directo | |
| PARTÍCULAS | CARACTERÍSTICAS FÍSICAS | — Reacción colorimétrica | Tubos absorbentes. |
| | | — Cambio de estado | Disolución de gas en líquido (aumento de volumen). |
| | | Almacenaje en campo | Análisis químico sustrato. |
| | | — Reacción con una sustancia | Desorción y análisis. |
| | | — Adsorción en un sustrato | |
| | Tamaño y concentración | — Ciclón | Gravimetría |
| | | — Filtrado selectivo | |
| | | — Captador de partículas sedimentables | Gravimetría |
| | | — Filtrado | |
| | | — Filtrado | Test de opacidad |
| Permanencia en el aire: | — Sedimentable | Célula fotoeléctrica | Electrodo |
| | — No sedimentable | — Filtrado o ciclón | Análisis laboratorio |
| ELEMENTOS BIOLÓGICOS | COLOR Y OPACIDAD | Instrumental de recogida | Análisis de laboratorio |
| | CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS | | |
| ELEMENTOS BIOLÓGICOS | TOXICIDAD Y MORTANDAD | | |
| | | | |

**COMPENDIO DE MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN
DE COMPUESTOS ORGÁNICOS TÓXICOS, DESDE EL TO1
AL TO14 PUBLICADOS DESDE 1984 HASTA 1988**

| Parámetros | Método |
|--|---------------------|
| Compuestos orgánicos volátiles (COV) | TO1, TO2, TO3, TO14 |
| Pesticidas organoclorados y bifenilos policlorados | TO4 |
| Aldehídos y cetonas | TO5 |
| Fosgeno | TO6 |
| N-Nitrosodimetilamina | TO7 |
| Fenoles y metilfenoles (cresoles) | TO8 |
| Dioxinas policloradas | TO9 |
| Pesticidas organoclorados | TO10 |
| Formaldehídos | TO11 |
| Compuestos orgánicos excepto metano | TO12 |
| Hidrocarburos aromáticos policíclicos | TO13 |

NORMATIVA ESPAÑOLA

| Parámetros | Normas legales |
|--|-------------------------------------|
| Partículas sedimentables | |
| Partículas suspensión | |
| Óxidos de azufre | Orden del 10-8-76, BOE n.º 226 |
| Amoníaco | |
| Muestras gaseosas en general | |
| Partículas en suspensión. Método de los humos negros | Orden del 22-3-90, BOE n.º 76 |
| Óxidos de nitrógeno | Resolución del 10-6-80, BOE n.º 246 |

MUESTREO EN AGUAS

La toma de muestras variará dependiendo del tipo de agua y el uso al que esté destinada. Básicamente existen dos tipos de muestras:

- Simple.

Es aquella que se recoge de una sola vez, reflejándose de esta forma las condiciones del medio en un momento concreto. Una muestra simple se lleva a cabo cuando se desean analizar parámetros como el pH, el oxígeno disuelto, la temperatura, etc., que precisen una determinación rápida.

Otras situaciones en las que es aconsejable un muestreo simple son:

- Si el muestreo es constante en el tiempo.
- Cuando ocurre una descarga ocasional y se desea evaluar la misma.
- Si el efluente fluye sólo de forma intermitente.

- Compuesta.

Está formada por varias muestras simples recogidas a lo largo de un período de tiempo y combinadas según unas proporciones concretas, referidas a parámetros de interés como el caudal.

Este muestreo nos da las condiciones medias de flujo del efluente en un tiempo determinado.

La muestra compuesta puede ser de un volumen fijo o proporcional al flujo.

— Muestras compuestas de volumen fijo: tanto el intervalo de tiempo entre muestras como el volumen recogido en cada una permanecen constantes.

— Muestras compuestas proporcionales al flujo: el volumen de las muestras recogidas es proporcional al volumen de flujo.

Tipos de muestreo de aguas

Los diferentes muestreos que pueden realizarse dependen de los siguientes tipos de aguas:

- Agua de mar.
- Aguas continentales.
 - Aguas superficiales.
 - * Ríos.
 - * Lagos y embalses.
 - * Canalizaciones.
 - Aguas subterráneas.

Agua de mar

Los estudios sobre el agua de mar son bastante complejos, dado el medio en el que se efectúan, la gran cantidad de parámetros auxiliares y el equipo utilizado.

En general, en una toma de muestras en el mar hay que considerar:

— La estructura vertical de las masas de agua donde se determinarán los parámetros físico-químicos y el plancton.

— El medio bentónico de fango blando o duro en el que se buscarán los datos físico-químicos, los de la comunidad bentónica, del sustrato y de la caracterización bacteriológica.

Se tomarán muestras en la columna de agua correspondiente a los puntos fijados por medio de transectos previamente determinados.

Habitualmente se tomarán a tres profundidades, en superficie, aproximadamente en la zona media y en el fondo. Se desdoblará el punto intermedio en dos, «por debajo» y «por encima», en el caso de que exista termoclina.

Los parámetros directos se tomarán en intervalos previamente fijados, así como la temperatura y la salinidad.

Para muestrear fitoplancton se utilizan botellas oceánicas, recogiendo mediante pescas verticales desde el fondo a la superficie. La toma de sedimentos se realizará mediante dragas tipo Van Veen y Cores.

Aguas continentales

1. Aguas superficiales

1.1. Toma de muestras en ríos

Se puede obtener una muestra compuesta, formada por varias tomadas en múltiples puntos a lo largo de un río, si éste tiene siempre el mismo caudal, o bien se elige una zona de mezcla completa.

Las muestras no deben tomarse demasiado cerca de la orilla, sino lo más cerca de la corriente principal, para evitar que las condiciones especiales de temperatura y de concentración de oxígeno disuelto, en el que influyen tanto la vegetación de la orilla como las algas, afecten a la muestra.

Cuando se realiza una campaña de inspección de vertidos y se quiere conocer la influencia de éstos en el río, se deben tomar muestras aguas arriba del vertido, en el foco y aguas abajo del mismo, donde la mezcla sea homogénea.

En general, cuando se analizan muestras recogidas en un río los resultados pueden variar por efecto de la profundidad y la velocidad de la corriente en el punto de toma. Ésta se efectuará en el centro de la corriente y a una profundidad media.

1.2. Toma de muestras en lagos y embalses

Presenta notables variaciones motivadas por factores como la cantidad de lluvia, el viento, el volumen de agua embalsada y la estratificación.

Las condiciones del punto de muestreo son las que determinarán la cantidad de muestra a recoger, así como la profundidad de la toma, etc.

Se tenderá a evitar las áreas de turbulencia por la posible pérdida de los componentes volátiles que puedan encontrarse en el agua.

En general, se muestreará desde la superficie, descendiendo progresivamente en profundidad. A fin de evitar la mezcla de las capas de agua, se tendrá la precaución de no remover el fondo para evitar recoger las partículas sedimentadas.

1.3. Toma en canalizaciones

En las canalizaciones hay que diferenciar entre las que llevan aguas destinadas a consumo, aguas para refrigeración y aguas de vertido urbano e industrial.

Hay dos tipos de canalizaciones:

- Con paso interrumpido.
- Con paso en continuo.

En ambos casos es necesario tener en cuenta el diámetro y la longitud de la conducción y la velocidad del flujo. Concretamente en las canalizaciones con el paso interrumpido, la forma más adecuada de tomar la muestra será dejar pasar bastante agua para que la muestra sea representativa del suministro.

2. Aguas subterráneas

Para que un muestreo en aguas subterráneas sea representativo, es necesario conocer las condiciones hidrogeológicas e hidroquímicas del acuífero, a las que acompaña una toma no representativa como dato auxiliar. Una vez conocidas estas condiciones, se procede al muestreo, en el que hay que conseguir la mínima perturbación del régimen natural del acuífero, tomando muestras por tramos aislados y bombeando un caudal pequeño en cada toma.

Conservación de las muestras

La completa conservación de una muestra, sean estas aguas naturales, residuales industriales o urbanas, es prácticamente imposible de lograr. En el mejor de los casos se consigue retrasar los cambios químicos y biológicos.

Se emplean, pues, técnicas de conservación que minimicen los posibles cambios al máximo, incidiendo en la temperatura de conservación, la rapidez de transporte y el tiempo transcurrido hasta el análisis de los compuestos, la utilización de productos químicos para su conservación y en los envases escogidos más adecuados para el almacenamiento de los mismos.

En lo que respecta a los envases, encontramos una gran variedad dependiendo de la muestra a recoger. Según los casos se utiliza el vidrio o el plástico. Hay que tener algunas consideraciones, como, por ejemplo, que la sílice y el sodio se pueden lixiviar en vidrio, y que los metales pueden quedar absorbidos en este tipo de envases. En el caso de los orgánicos volátiles el efecto es igual, pero con los envases de plástico, etc. Así, queda claro que será el parámetro a determinar el que definirá un tipo u otro de envase.

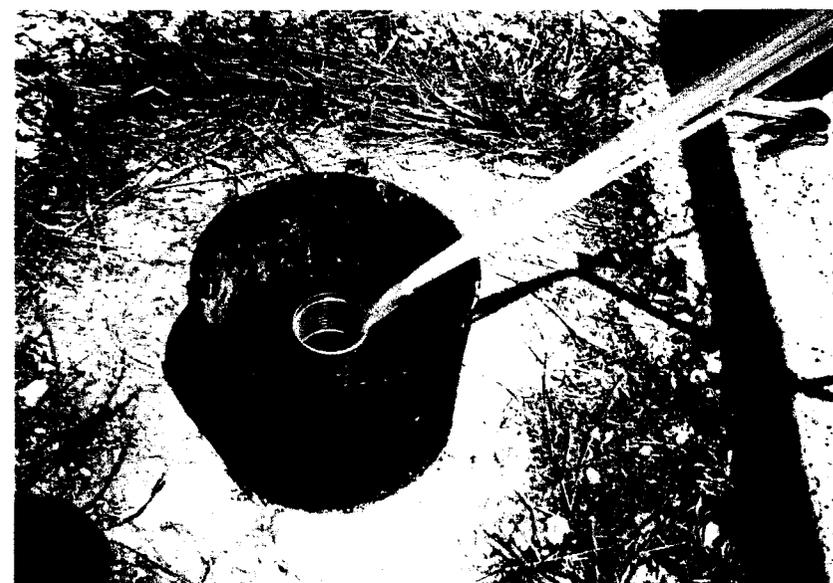
Equipos de muestreo en aguas

Han de distinguirse dos tipos de equipos de muestreo en aguas:

- Muestreadores automáticos.
- Equipos auxiliares medidores de parámetros *in situ*.



Aspecto parcial de la toma de muestras de aguas subterráneas.
Purga previa



Detalle de la cabeza del piezómetro y operación de purga

MÉTODOS NORMALIZADOS DE LOS REQUERIMIENTOS ESPECÍFICOS PARA LA TOMA DE MUESTRAS DE AGUAS Y SU MANIPULACIÓN

| Determinación | Envase | Mínimo de la muestra (ml) | Conservación | De conservación recomendado/obligado* |
|--------------------------|--------------------------------------|---------------------------|---|--|
| Aceites y grasas | V, calibrado, de boca ancha | 1.000 | Añadir H ₂ SO ₄ hasta pH < 2, refrigerar | 28 d/28 d |
| Acidez | P, V(B) | 100 | Refrigerar | 24 h/14 d |
| Alcalinidad | P, V | 200 | Refrigerar | 24 h/14 d |
| BOD | P, V | 1.000 | Refrigerar | 6 h/48 h |
| Boro | P | 100 | Ninguno | 28 d/6 meses |
| Bromuro | P, V | — | Ninguno | 28 d/28 d |
| Carbono, orgánico, total | V | 100 | Analizar inmediatamente, o refrigerar y añadir HCl hasta pH < 2 | 7 d/28 d |
| Cianuro: Total | P, V | 500 | Añadir NaOH hasta pH > 12, refrigerar en oscuridad | 24 h/14 d; 24 h si hay sulfuro |
| Susceptible de cloración | P, V | 500 | Añadir 100 g Na ₂ S ₂ O ₃ /l | Inmediato/14 d; 24 h si hay sulfuro |
| Cloro, dióxido | P, V | 500 | Analizar inmediatamente | 0,5 h/N. C. |
| Cloro, residual | P, V | 500 | Analizar inmediatamente | 0,5 h/inmediato |
| Clorofila | P, V | 100 | 30 días en oscuridad | 30 d/N. C. |
| COD | P, V | 100 | Analizar lo antes posible, o añadir H ₂ SO ₄ hasta pH < 2; refrigerar | 7 d/28 d |
| Color | P, V | 500 | Refrigerar | 48 h/48 h |
| Compuestos orgánicos: | | | | |
| Pesticidas | V(D), revestimiento de TFE, tapadera | — | Refrigerar, añadir ácido ascórbico, 1.000 mg/l, si existe cloro residual | 7 d/7 d hasta extracción, 40 d tras extracción |
| Fenoles | P, V | 500 | Refrigerar, añadir H ₂ SO ₄ hasta pH < 2 | */28 d |
| Ozono | V | 1.000 | Analizar inmediatamente | 0,5 h/N. C. |
| pH | P, V | — | Analizar inmediatamente | 2 h/inmediato |
| Sabor | V | 500 | Analizar lo antes posible; refrigerar | 24 h/N. C. |
| Salinidad | V, sello de lacre | 240 | Analizar inmediatamente o emplear sello de lacre | 6 meses/N. C. |
| Silice | P | — | Refrigerar, no congelar | 28 d/28 d |
| Sólidos | P, V | — | Refrigerar | 7 d/2-7 d; ver referencia citada |
| Sulfato | P, V | — | Refrigerar | 28 d/28 d |
| Sulfuro | P, V | 100 | Refrigerar, añadir 4 gotas de acetato de zinc 2N/100 ml; añadir NaOH hasta pH > 9 | 28 d/7 d |
| Temperatura | P, V | — | Analizar inmediatamente | Inmediato/inmediato |
| Turbidez | P, V | — | Analizar el mismo día; guardar en oscuridad hasta 24 horas, refrigerar | 24 h/48 h |

MÉTODOS NORMALIZADOS DE LOS REQUERIMIENTOS ESPECÍFICOS PARA LA TOMA DE MUESTRAS DE AGUAS Y SU MANIPULACIÓN (continuación)

| Determinación | Envase | Mínimo de la muestra (ml) | Conservación | De conservación recomendado/obligado* |
|--------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|---|---|
| Yodo | P, V | 500 | Analizar inmediatamente | 0,5 h/N. C. |
| Purgables por purga y atrapamiento | V, revestimiento de TFE, tapadera | 50 | Refrigerar, añadir HCl hasta pH < 2; 1.000 mg/l de ácido ascórbico si existe cloro residual | 7 d/14 d |
| Conductividad | P, V | 500 | Refrigerar | 28 d/28 d |
| Dióxido de carbono | P, V | 100 | Analizar inmediatamente | Inmediato/N. C. |
| Dureza | P, V | 100 | Añadir HNO ₃ hasta pH < 2 | 6 meses/6 meses |
| Fluoruro | P | 300 | Ninguno | 28 d/28 d |
| Fosfato | V(A) | 100 | Para fosfato disuelto, filtrar inmediatamente; refrigerar | 48 h/N. C. |
| Gas digestor de Iodo | V, botella de gas | — | — | N. C. |
| Metales, en general | P(A), V(A) | — | Metales disueltos, filtrar inmediatamente, añadir HNO ₃ hasta pH < 2 | 6 meses/6 meses |
| Cromo VI | P(A), V(A) | 300 | Refrigerar | 24 h/24 h |
| Cobre por colorimetría* | | | | |
| Mercurio | P(A), V(A) | 500 | Añadir HNO ₃ hasta pH < 2, refrigerar a 4 °C | 28 d/28 d |
| Nitrato | P, V | 100 | Analizar lo antes posible, o refrigerar | 48 h/48 h (28 d para muestras cloradas) |
| Nitrato + nitrito | P, V | 200 | Añadir H ₂ SO ₄ hasta pH < 2, refrigerar | Ninguno/28 d |
| Nitrito | P, V | 100 | Analizar lo antes posible, o refrigerar | Ninguno/28 d |
| Nitrógeno: Amoniacal | P, V | 500 | Analizar lo antes posible o añadir H ₂ SO ₄ hasta pH < 2, refrigerar | 7 d/28 d |
| Olor | V | 500 | Analizar lo antes posible, refrigerar | 6 h/N. C. |
| Orgánico, Kjeldahl | P, V | 500 | Refrigerar; añadir H ₂ SO ₄ hasta pH < 2 | 7 d/28 d |
| Oxígeno, disuelto: Electrodo Winkler | V, botella BOD | 300 | Analizar inmediatamente. Puede retrasarse la titulación tras la acidificación | 0,5 h/inmediato 8 h/8 h |

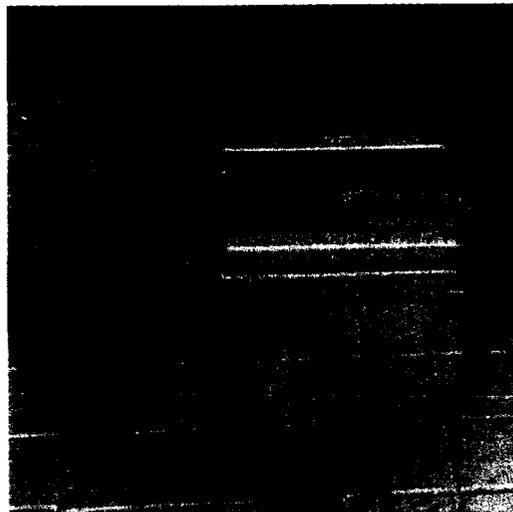
* Véase la fuente para más detalles. Para las determinaciones no reseñadas, emplear envases de vidrio o plástico; refrigerar preferentemente durante su conservación y analizar lo antes posible. Refrigerar = conservar a 4 °C, en la oscuridad. P = plástico (polietileno o equivalente). V = vidrio. V(A) o P(A) = lavado con 1 + 1 HNO₃, V(B) = vidrio, borosilicato. V(D) = vidrio, lavado con disolventes orgánicos. N. C. = no consta en la referencia citada. Inmediato = analizar inmediatamente, conservación no permitida.

Fuente: APHA, 1992.

EQUIPOS DE MUESTREO EN AGUA



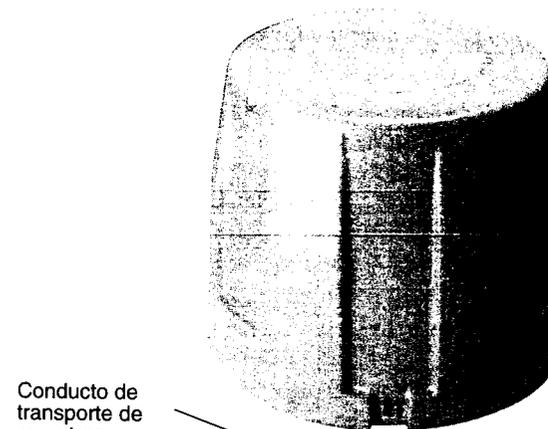
Caudalímetro



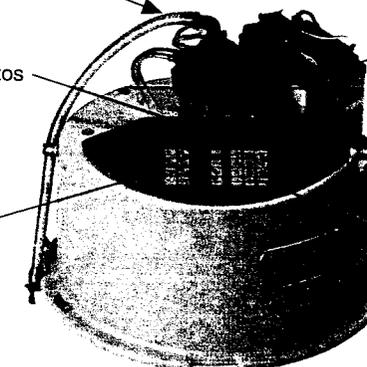
Sonda multiparamétrica



Tomamuestras automático



Conducto de transporte de muestras de alta velocidad



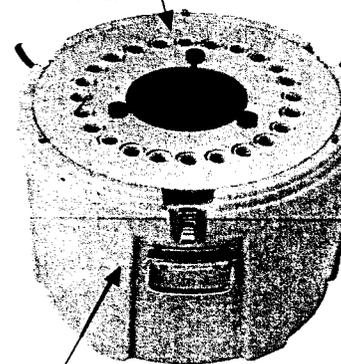
Visor de 4 dígitos

Cámara de recepción de muestras

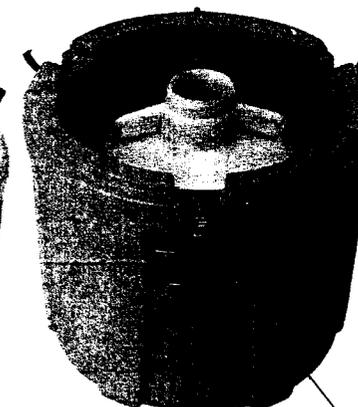
Microprocesador y control digital

Panel de control y programación

Pieza adaptador para botellas de 500 ml.



Contenedor de botellas



Contenedor para muestras integradas

Elementos de un tomamuestras automático

Las principales consideraciones a tener en cuenta para diseñar un plan de muestreo sobre suelos contaminados son:

- Al tomar una muestra de suelo y para evitar contaminarla, debe extraerse del muestreador con una herramienta que no modifique su composición, utilizando también guantes de protección desechables después de cada uso.
- Para las muestras en las que se analicen compuestos volátiles, se deben utilizar tubos de acero inoxidable. Estos tubos deben ir perfectamente cerrados para evitar fugas o cualquier transformación de la muestra durante su transporte al laboratorio.
- Hay que tener especial cuidado con la contaminación cruzada entre las capas del suelo, pues al recoger la muestra, si ésta se presenta en estado líquido o pastoso, puede caer en la perforación que se está haciendo y contaminar capas más profundas.

MUESTREO DE RESIDUOS

El muestreo de residuos que suele ser más usual en los estudios medioambientales es aquel referido a los residuos sólidos urbanos y a los tóxicos y peligrosos. Dependiendo de las características específicas de cada uno, la toma de muestras se efectuará de la forma que a continuación se detalla.

Muestreo de residuos sólidos urbanos

Teniendo en cuenta las fluctuaciones en la composición de estos residuos a lo largo del año, es aconsejable realizar tantos muestreos como sea posible, bien distribuidos durante todo este período.

En el caso de los residuos sólidos urbanos, son aconsejables 12 muestras al año para grandes ciudades y 8 muestras para comunidades medianas o pequeñas, razonablemente distribuidas. En cada caso deben efectuarse campañas de muestreo de 5 días de duración.

El área total ocupada por el núcleo de población objeto de estudio debe dividirse en distritos, prefijando el número de contenedores a recoger en cada uno en función de la población del mismo. La recogida debe efectuarse mediante un vehículo sin compresión.

Para que sea un muestreo representativo, el peso total de residuos recogidos no debe ser inferior a los 1.000 kg.

Una vez mezcladas todas las muestras recogidas, se procede a un nuevo muestreo para conseguir unos 100 kg de muestra compuesta.

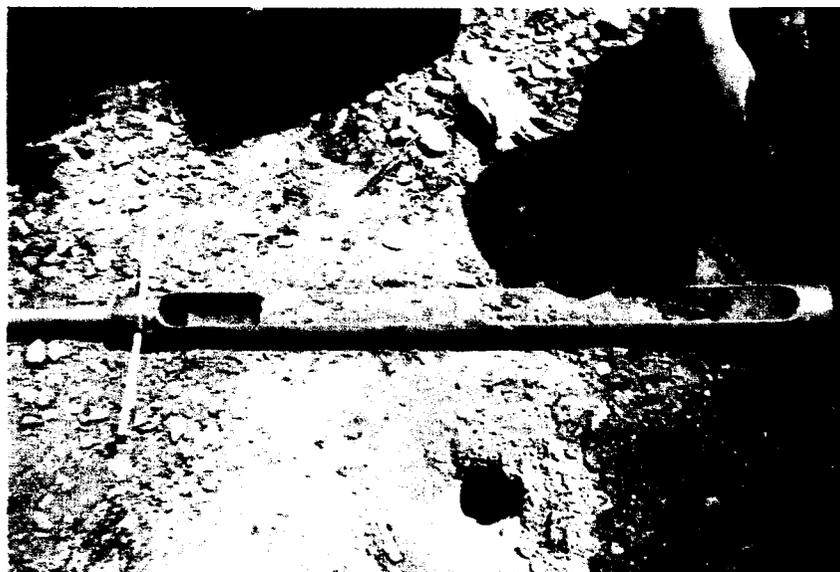
TOMA DE MUESTRAS EN SUELO



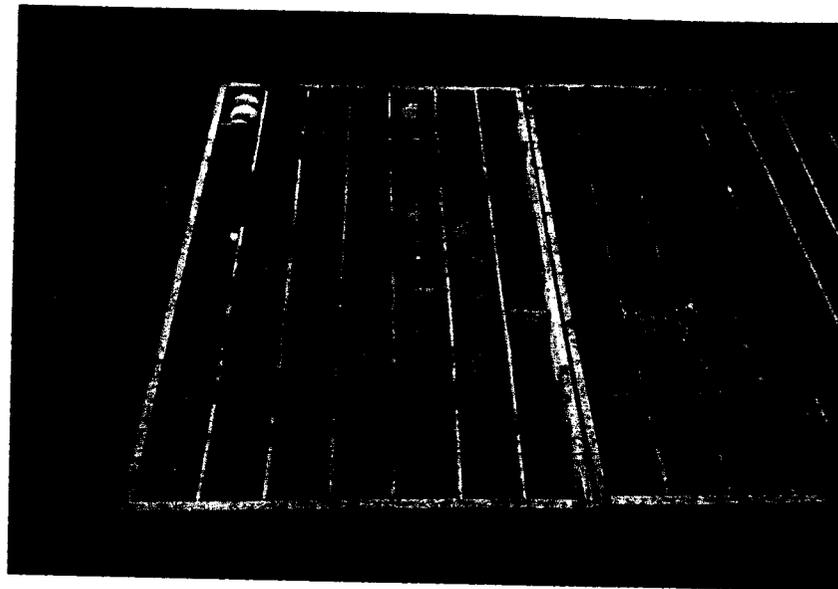
a) Perforación del suelo con motor percutor



b) Extracción de la barrena mediante palancas



c) Detalle de la muestra extraída con la barrena



Testigo de un punto de muestreo, en el que se aprecia la diversa composición del suelo en profundidad

Esta muestra se separa y se tritura evitando cualquier pérdida de agua. La sustancia resultante se conoce con el nombre de muestra bruta.

Muestreos de residuos tóxicos y peligrosos

Antes de proceder a cualquier toma de muestras, se debe realizar una investigación previa con el objetivo de estimar las características físico-químicas y toxicológicas presumibles del residuo a muestrear, así como la concentración y distribución de los contaminantes, sin olvidar la previsión de los aspectos que puedan afectar a la seguridad e higiene de la persona que realiza la toma de muestras.

Número de muestras a realizar

1. Residuos no entregados en pequeños contenedores

Son residuos en grandes cantidades que pueden estar recogidos en contenedores de volúmenes superiores a 201 litros.

1.1. Residuo homogéneo

Se considera como homogéneo aquel residuo que, estimándose a simple vista, mantiene las mismas características en toda la masa. Se recogen muestras de 1.000 g o 1.000 ml, como mínimo, por entrega. El número máximo de muestras, a estimar en función del volumen total es de 10.

1.2. Residuo heterogéneo

La heterogeneidad viene establecida en función de dos variables:

- Los datos obtenidos en la investigación preliminar.
- Las características observables de manera visual durante el desarrollo del muestreo.

Esta heterogeneidad, tiene un valor oscilable en tres categorías, baja, media y alta. Las muestras serán de 1.000 g o 1.000 ml, como mínimo, por cada 5 toneladas de residuo o fracción. El máximo número de muestras por entrega será de 10. Estas muestras, a su vez, están compuestas por un número de submuestras que viene definido por la siguiente expresión:

$$N = P \times H$$

donde:

- N = número de submuestras.
- P = número de toneladas o fracción.
- H = estimación de la heterogeneidad.

2. Residuos entregados en pequeños contenedores

Los pequeños contenedores son aquellos con una capacidad menor de 201 litros. Se realizará una muestra integrada de al menos 1.000 g o 1.000 ml, constituida a su vez con un número de submuestras obtenido a partir de la siguiente expresión.

$$N = \sqrt{n + 1}$$

donde:

- N = número de submuestras.
- n = número de contenedores con residuos de composición semejante.

Tipos de muestreo

Dependiendo de cómo se encuentre depositado el residuo, el método de muestreo varía considerablemente. Se recogen aquí algunas experiencias:

1. Pilas

Independientemente de la homogeneidad o heterogeneidad de los residuos, lo cual va a determinar la forma de la pila a muestrear, la toma deberá realizarse con una estrategia de muestreo al azar en 3 dimensiones. De forma simplificada, ésta consiste en realizar la toma en al menos 4 puntos, determinados por el cruce de los diámetros perpendiculares, y de acuerdo con el criterio de 10 N ($N = n.^{\circ}$ de submuestras), siempre a diferentes profundidades y de forma oblicua, dirigiendo el muestreador hacia el centro de la pila y descartando la capa superficial.

La muestra así obtenida se homogeneizará.

2. Balsa o montones

El muestreo se realizará mediante una estrategia al azar en tres dimensiones, considerando una división imaginaria en cuadrículas de la balsa o montón, de forma que se obtengan tantas cuadrículas como el número de submuestras correspondiente al criterio comentado en apartados anteriores, recogiendo las muestras indicadas en puntos aleatorios de cada cuadrícula, variando la altura de la toma.

La muestra así obtenida se homogeneizará.

3. Bidones o contenedores

Si se trata de residuos sólidos que permiten su tratamiento directo, sin trituración ni esterilización, se procederá a verter el contenido de los bidones en un contenedor apropiado, procediéndose a la homogeneización de la muestra.

En el caso de tratarse de residuos a triturar y esterilizar, se emplearía el equipo adecuado para ello. Una vez preparado el residuo, se procede a homogeneizarlo.

4. Gases

La toma de muestras para gases de residuos potencialmente peligrosos se realizará en función del tipo de generación estática o en efluente.

En una fuente estática se recurrirá a los métodos de bolsa o ampolla de gas en las condiciones estandarizadas de muestreo, mientras que en gases circulantes se puede optar, según el resumen ya mostrado, por los distintos métodos de muestreo especificados en la EPA o instituciones similares para garantizar la obtención de muestras representativas.

5. Tolvas

Hay que limitar la toma a una muestra puntual por tolva, obteniéndose de la válvula de apertura manual de éstas.

Homogeneización

Todas las muestras, principalmente las que se obtienen como mezcla de otras tomadas en varios puntos, deben homogeneizarse antes de conseguir la muestra final.

La homogeneización correcta pasa por la desecación del residuo húmedo y la molienda de las de grano grueso, labor que dificultaría muchísimo el trabajo de campo, por lo que se deja para realizar sobre la muestra final en el laboratorio.

Obtención de la muestra final

Una vez se tiene homogeneizada la cantidad de residuo tomado en los distintos puntos, se deberá obtener la muestra final. Esto puede hacerse siguiendo dos metodologías:

- Se supone que la mezcla es perfectamente homogénea, y tomamos una parte cualquiera, método poco riguroso.
- Sobre una lona grande en el suelo, se vierte todo el residuo y formamos una gran tarta. Se realiza entonces un proceso de cuarteo, consistente en dividir la tarta en cuatro partes y eliminar dos cuartos opuestos. A continuación se vuelve a formar otra tarta, repitiéndose la misma operación anterior, hasta que la cantidad que quede sea la deseada.

3

Técnicas y métodos analíticos

CLASIFICACIÓN DE TÉCNICAS ANALÍTICAS USADAS MÁS FRECUENTEMENTE EN EL MEDIO AMBIENTE

Las técnicas que normalmente se emplean en el análisis ambiental no se diferencian, a grandes rasgos, de las utilizadas para el análisis de cualquier otro tipo, estando su elección muy ligada al tipo de matriz que posea la muestra y al objetivo que persiga la investigación. En el campo del medio ambiente, los tipos más frecuentes de matrices con los que se debe enfrentar el analista son: el agua, los residuos, los suelos y la atmósfera. En los dos primeros casos, la muestra llega al laboratorio en el mismo estado físico con el que se encuentra en el campo, mientras que en el caso de las muestras atmosféricas, éstas suelen llegar retenidas en algún soporte físico, ya sean soluciones de recogida, bien se trate de filtros o de tubos de carbón activo.

La correcta elección del método analítico está también sujeta a la información que se pueda obtener sobre la muestra antes o en el momento de su entrada al laboratorio, como puede ser el proceso industrial del que procede, las circunstancias de muestreo, el valor de los parámetros directos medidos en el momento de la recogida, la hora y fecha de la toma, etc. De ese modo, se pueden prever y evitar posibles interferencias y ahorrar tiempo al conocer los órdenes de magnitud en que nos vamos

a mover, lo que redundará en una más rápida y precisa evaluación del posible contaminante.

En las páginas siguientes se hace una breve exposición sobre las técnicas más usadas en el análisis medioambiental. A continuación le sigue una relación, lo más sucinta posible, en torno a los métodos concretos que se emplean en la determinación de los parámetros más significativos en cada uno de los medios que componen el entorno. Al finalizar ésta, se incorporan una serie de tablas-resumen de las técnicas analíticas descritas para los parámetros citados.

Métodos físico-químicos

Técnicas químicas clásicas

1. Técnica gravimétrica

Los métodos gravimétricos son aquellos en los que la valoración final de un contaminante se efectúa mediante una pesada. En el caso de polvo en suspensión en el aire, este método se reduce al cálculo de la cantidad de muestra recogida sobre un filtro de membrana.

La precisión del método dependerá de la sensibilidad de la balanza, la cantidad de muestra recogida y el tipo de soporte utilizado.

2. Técnica volumétrica

El análisis volumétrico consiste en determinar el volumen de una solución de concentración conocida que se necesita para reaccionar (neutralizar, precipitar, oxidar, etc.) con un determinado volumen de la solución objeto del análisis cuya concentración se desea conocer. El proceso de medida de dicho volumen se denomina, generalmente, valoración.

Según el tipo de reacción que tiene lugar, los tipos de valoraciones se pueden clasificar en:

- Valoración de neutralización: las soluciones reaccionantes originan un cambio de pH.
- Valoración de precipitación: el final de la valoración es la formación de un precipitado.
- Complexometrías: por formación de complejos.
- Red-Ox: por reacciones de oxidación-reducción.

Técnicas instrumentales

1. Métodos electroquímicos

1.1. Análisis potenciométrico

Dentro de la técnica instrumental que se denomina potenciometría, es de especial interés la utilización de los electrodos selectivos para iones.

Se han desarrollado una serie de electrodos sensibles para varios iones. Esta técnica analítica es muy utilizada actualmente, dado que no precisa de un instrumental muy complicado, es rápida y puede utilizarse directamente en nuestras coloreadas o turbias sin, generalmente, un tratamiento previo.

El electrodo está conectado a un potenciómetro capaz de leer la diferencia de potencial creada en la disolución al introducirlo. El potencial de electrodo medido es proporcional a la concentración.

Los electrodos selectivos suelen clasificarse de acuerdo con el material con que está fabricado y, fundamentalmente, el tipo de membrana. Puede establecerse la siguiente clasificación:

— Electrodo de membrana sólida.

El material activo está prensado en forma de disco.

— Electrodos de membrana líquida.

En este caso, el material activo de la membrana, un líquido, se coloca sobre un soporte inerte (PVC, silicona, etc.), con lo que se obtiene una respuesta más rápida.

— Electrodos sensibles a gases.

Éstos son los últimos electrodos que se han desarrollado, pueden clasificarse en electrodos con o sin membrana. Dentro de los primeros, los más desarrollados son los electrodos sensibles a amoníaco, mientras que en los segundos se sustituye la membrana por una cámara de aire donde se difunde el gas.

1.2. Análisis coulombimétrico

En este tipo de determinaciones el parámetro de medida es la variación de la intensidad de corriente eléctrica con el tiempo, es decir, la car-

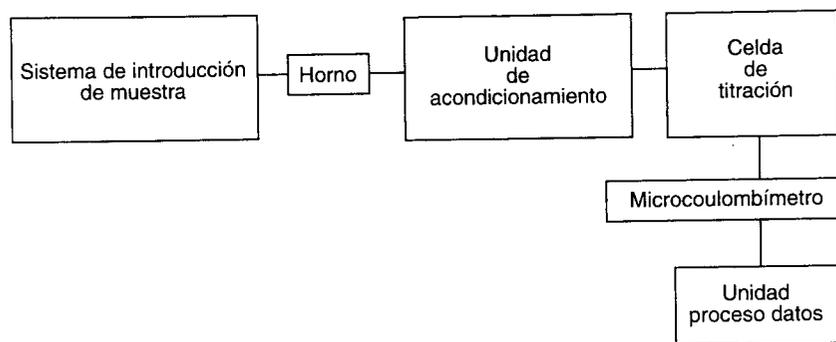
ga que atraviesa una solución de un electrolito cuando en él se introduce un determinado compuesto.

La técnica se utiliza en medio ambiente para la determinación de compuestos orgánicos halogenados en aguas, suelos y residuos.

Dependiendo del tratamiento preliminar de la muestra, los compuestos halogenados a determinar serán de uno de estos grupos:

- EOX: compuestos halogenados orgánicos extraíbles por un disolvente orgánico.
- AOX: compuestos halogenados orgánicos adsorbibles sobre carbón activo.
- POX: compuestos halogenados orgánicos purgables.

El esquema de un equipo de determinación de EOX/AOX coulombimétricamente es el siguiente:



El procedimiento es el siguiente: la muestra, una vez extraída en un disolvente orgánico o adsorbida en carbón activo se introduce, mediante el sistema adecuado, en un horno donde se quema a temperaturas comprendidas entre 850 y 1.000° C. De esta forma, los compuestos halogenados se transforman en el haluro correspondiente y se determina microcoulombimétricamente utilizando electrodos de plata.



Análisis coulombimétrico

2. Métodos ópticos. Espectroscopía

La palabra espectro puede definirse como una representación gráfica de la distribución de intensidad de la radiación electromagnética absorbida o emitida por una muestra en función de la longitud de onda. Se distinguen, así, dos tipos de espectros, de emisión y de absorción.

Los espectros de emisión se obtienen excitando adecuadamente una muestra para que emita una radiación electromagnética.

Los espectros de absorción se obtienen al iluminar una muestra con una radiación continua, analizando con un espectroscopio la proporción de radiación absorbida en función de la longitud de onda.

Otra posible clasificación es la siguiente:

- Espectros atómicos: generalmente son líneas de absorción o emisión muy estrechas.
- Espectros moleculares: debido a la interacción entre los átomos de una molécula, presentan zonas de emisión o absorción en intervalos de longitudes de onda (a estas zonas se denominan generalmente bandas).

La espectroscopía suele dividirse en atómica y molecular. A su vez, cada una de ellas se subdivide según las técnicas instrumentales utilizadas y las regiones de longitudes de onda.

- Espectroscopía atómica
 - Espectroscopía de emisión atómica.
 - Espectroscopía de absorción atómica.
 - Espectroscopía de rayos gamma.
 - Espectroscopía de rayos X.
 - Espectroscopía electrónica.
- Espectroscopía molecular
 - Espectroscopía visible ultravioleta (VIS-UV).
 - Espectroscopía infrarroja (IR).
 - Espectroscopía de microondas.
 - Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).
 - Espectroscopía de resonancia magnética electrónica (RME).

En cuanto a la instrumentación, se denomina *espectroscopio* a cualquier instrumento utilizable para producir o estudiar directamente un espectro. Si da medida de la intensidad de radiación, se le suele llamar *espectrofotómetro*. Un espectrofotómetro consta de:

- Fuente de radiación.
- Monocromador: transforma la radiación en un haz monocromático.
- Compartimiento de la muestra.
- Fotomultiplicador: amplifica la señal.
- Detector: recoge la señal.

En espectroscopía, si se hace incidir una radiación de una determinada intensidad sobre una muestra, parte de ésta quedará absorbida en ella y parte se transmitirá con una intensidad diferente a la inicial. Se define como absorción a la diferencia entre las intensidades incidente y transmitida.

La absorbancia es el logaritmo de la relación de dichas intensidades. Es una función directamente proporcional a la concentración de un determinado compuesto en disolución, por lo que puede utilizarse para un análisis cuantitativo.

2.1. Espectroscopía de ultravioleta visible (UV-VIS)

Por medio de esta técnica se investigarán aquellos compuestos que, bien directamente o por medio de una reacción química, absorban o emitan una radiación de longitud de onda comprendida en las zonas visible-ultravioleta del espectro.

En cuanto al instrumental, la fuente de radiación emite luz de una determinada gama de frecuencias; esta luz llega al monocromador, donde se selecciona una estrecha banda de luz monocromática; ésta pasa a través de la muestra, que absorbe parte, llegando al detector la parte no absorbida. La fuente de radiación suele utilizar dos tipos de lámparas: wolframio, y deuterio o hidrógeno.

La mayoría de los compuestos orgánicos y algunos inorgánicos podrían determinarse directamente, pero una gran parte de los análisis se hacen por medio de reacciones químicas con las que se obtiene un producto de reacción que presenta máximos de absorción a una determinada longitud de onda, y así aumentar la sensibilidad y evitar interferencias.

El procedimiento es el siguiente: se preparan una serie de disoluciones patrón del compuesto de interés a los que se somete a las mismas operaciones que a las muestras, se mide la absorbancia de los citados patrones, se mide la muestra y se compara.

La técnica es útil para la determinación de muchos parámetros en aguas, suelos, residuos y atmósfera, y entre ellos citaremos: nitratos, nitritos, amonio, sulfatos, sulfuros, fosfatos, fósforo total, cianuros, cloro, detergentes, fenoles, etc.

2.2. Espectroscopía infrarroja (IR)

El espectro de infrarrojo de una sustancia es característico, lo que hace que sea una técnica muy específica y, por tanto, eminentemente cualitativa, si bien puede utilizarse también cuantitativamente.

Los espectrofotómetros constan de tres partes fundamentales: fuente de radiación, monocromador y detector.

Dependiendo del estado físico de las muestras, se preparan de la siguiente manera:

- Sustancias gaseosas

Las muestras gaseosas suelen presentar espectros con máximos agudos y no presentan absorción entre ellos. Se utilizan compartimientos especiales para este tipo de muestras.

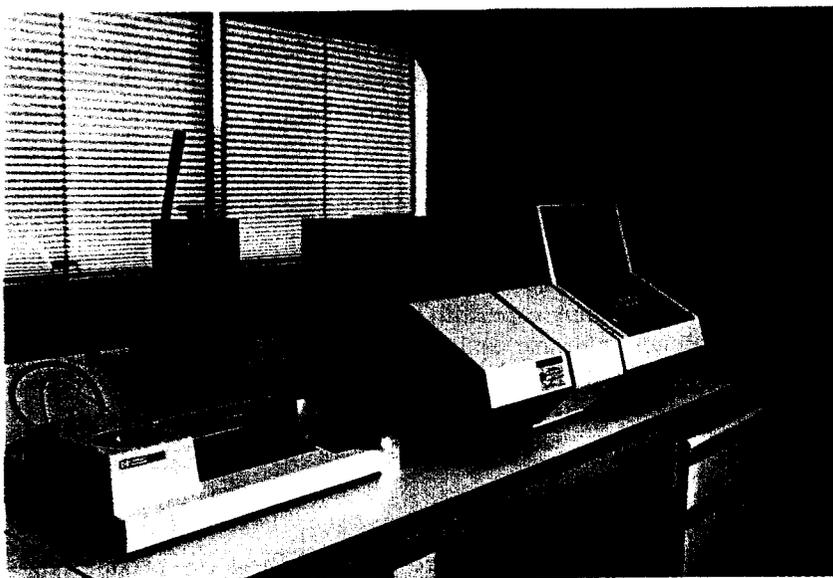
— Líquidos

Dadas las elevadas absorciones de las muestras líquidas, deberán utilizarse caminos ópticos mucho menores. En el caso de tener que diluir la muestra, se utilizará un disolvente que absorba lo menos posible en la región IR, tal es el caso del cloroformo, tetracloruro de carbono, sulfuro de carbono, etc.

— Sólidos

Lo más simple es preparar una solución. Sin embargo, esto no siempre es posible. Puede utilizarse la técnica de preparación de pastillas.

Esta técnica es de gran utilidad para la identificación de grupos funcionales en compuestos orgánicos, por lo que complementaría a otras técnicas, como la cromatografía de gases. Algunas aplicaciones son: para determinar el contenido en sílice de las muestras de polvo recogidas sobre filtros y para la determinación de aceites y grasas en aguas.



Espectroscopía infrarroja (IR)

2.3. Espectroscopía de absorción atómica

La base de la absorción atómica es la absorción de energía, a longitudes de onda características, por parte de átomos que se encuentran en su estado fundamental. La diferencia entre la intensidad de la radiación emitida por la fuente y la absorbida por los átomos depende del número de éstos, siendo ésta la base del análisis cuantitativo.

Los elementos que contiene una muestra pueden pasar a estado atómico fundamental comunicando la energía suficiente. El proceso se denomina atomización. Existen diferentes sistemas de atomización: en llama y en cámara de grafito. En este segundo caso, se introduce un pequeño volumen de muestra dentro de un tubo de grafito y se hace circular una corriente de forma que se alcance la temperatura necesaria para llevar los átomos a estado fundamental.

En cuanto a la instrumentación, los componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica son:

— Fuentes de radiación.

Pueden ser lámparas de cátodo hueco o lámparas de descarga sin electrodos.

— Fuente de producción de átomos en estado fundamental (cámara de la muestra).

— Monocromador.

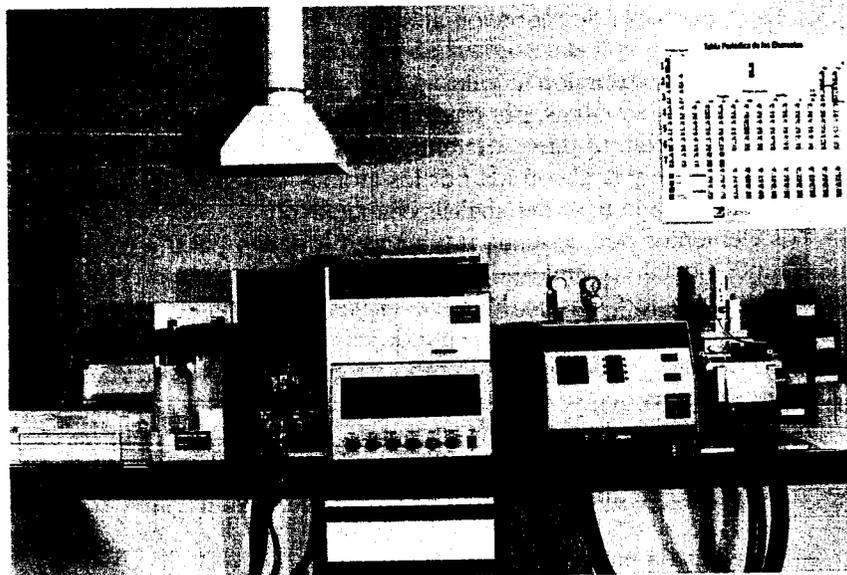
En un espectrofotómetro de absorción atómica, el monocromador es precisamente la propia lámpara, ya que emite energía en las longitudes de onda características de su propio elemento. En el sistema óptico del espectrofotómetro se suele utilizar una red de difracción como monocromador.

— Detector.

El más conveniente es el de los tubos fotomultiplicadores.

En cuanto a la metodología, la forma de introducción de las muestras al espectrofotómetro suele ser en estado líquido; por lo tanto, el primer paso que habrá que dar es llevar las muestras a disolución. Para ello se utilizan las digestiones ácidas por medio del ácido nítrico y el clorhídrico.

El calibrado se realiza comparando las lecturas de absorción de las muestras con las de una serie de patrones de concentración conocida.

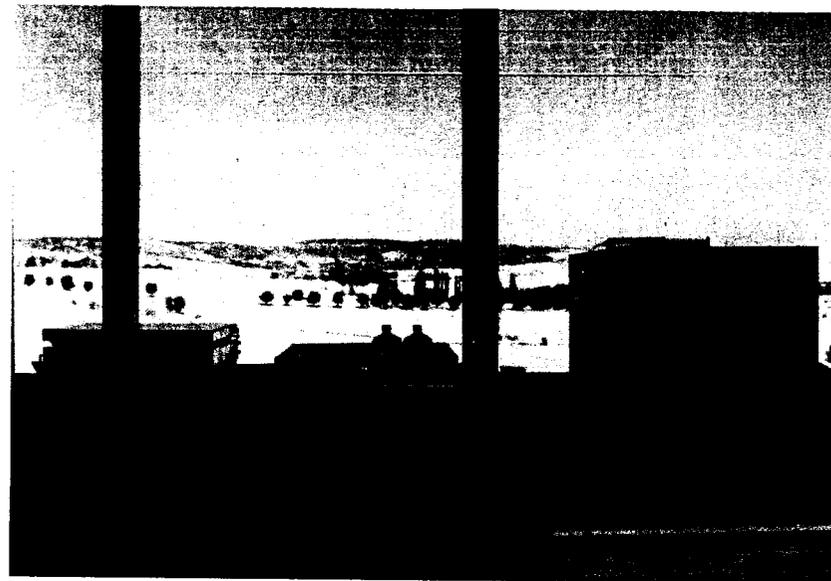


Espectroscopía de absorción atómica, cámara de grafito y generador de hidruros



Espectroscopía de absorción atómica, cámara de grafito y generador de hidruros, inyector FIAS y corrección efecto Zeeman

Las aplicaciones de esta técnica suelen ser análisis de metales en aguas, residuos, suelos y atmósfera.



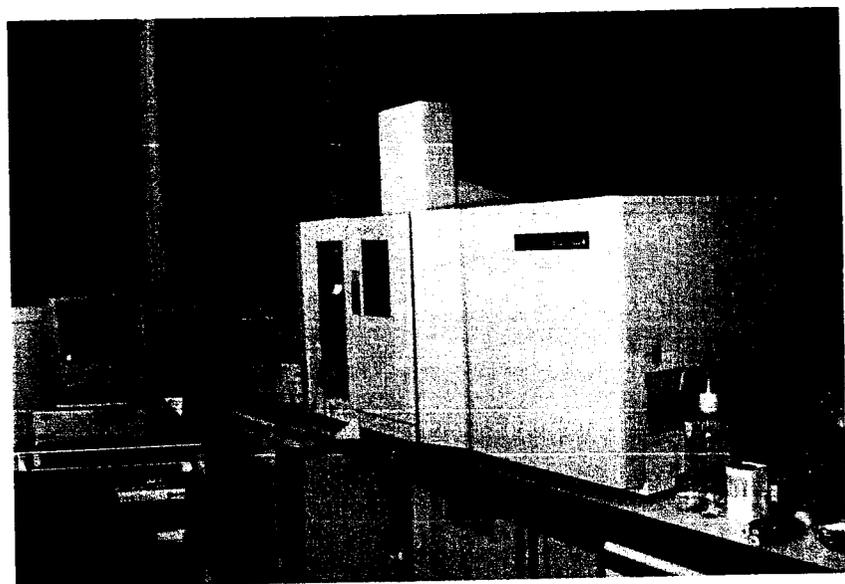
Digestor de microondas

2.4. Espectrofotometría de emisión atómica

Es un proceso por el cual se mide la luz emitida por átomos o iones excitados. Esta emisión sucede cuando se dispone de energía eléctrica o térmica para excitar a un átomo libre o ión a un estado de energía inestable. Las longitudes de onda de la radiación emitida son específicas de los elementos presentes en la muestra. El instrumento que se utiliza para la emisión atómica básicamente es igual al de absorción atómica, con la diferencia de que no existe una fuente de luz primaria.

Una de las diferencias de los espectrofotómetros de emisión es el sistema de atomización. Las primeras fuentes de excitación fueron simplemente llamas, pero éstas no ofrecerían suficiente energía térmica para lograrlo. Más tarde se emplearon fuentes electrotérmicas, como arcos.

El desarrollo de la inducción por plasma acoplado (ICP) como fuente de emisión atómica ha hecho que se eliminen la mayoría de los problemas asociados a la antigua emisión atómica, incrementándose el uso de la espectrofotometría de emisión.



Espectrómetro de emisión por plasma acoplado

- Espectrometría de emisión por plasma acoplado

El ICP es un plasma de argón mantenido por la interacción de un campo de radiofrecuencia y una fase gaseosa de argón ionizada. Éste alcanza temperaturas superiores a 10.000 K. Estas temperaturas consiguen una completa atomización de los elementos.

Las ventajas del ICP frente a la absorción atómica son que combina los análisis multielementos con unos límites de detección aceptables. Estos límites de detección sólo son superados por la absorción atómica con cámara de grafito.

3. Técnicas cromatográficas

Cromatografía es todo proceso fisicoquímico de separación en el que los diferentes componentes de la muestra objeto del análisis se distribuyen entre dos fases. Una de ellas, denominada «fase estacionaria», está formada por un lecho de elevada área superficial, y la otra fase, denominada «fase móvil», por un fluido móvil que atraviesa la citada fase estacionaria.

En función de las características de dichas fases se establecen las diferentes clasificaciones del análisis cromatográfico:

- Cromatografía de gases:
 - * Fase móvil: gas.
 - * Fase estacionaria: líquido o sólido.
- Cromatografía de líquidos:
 - * Fase móvil: líquido.
 - * Fase estacionaria: líquido o sólido.

3.1. Cromatografía de gases

En la denominación de cromatografía de gases se incluyen todos aquellos tipos de separaciones cromatográficas en las que la fase móvil es un gas, llamado gas portador. La fase estacionaria puede ser tanto líquida como sólida. Los compuestos que se determinan en esta técnica suelen ser compuestos orgánicos.

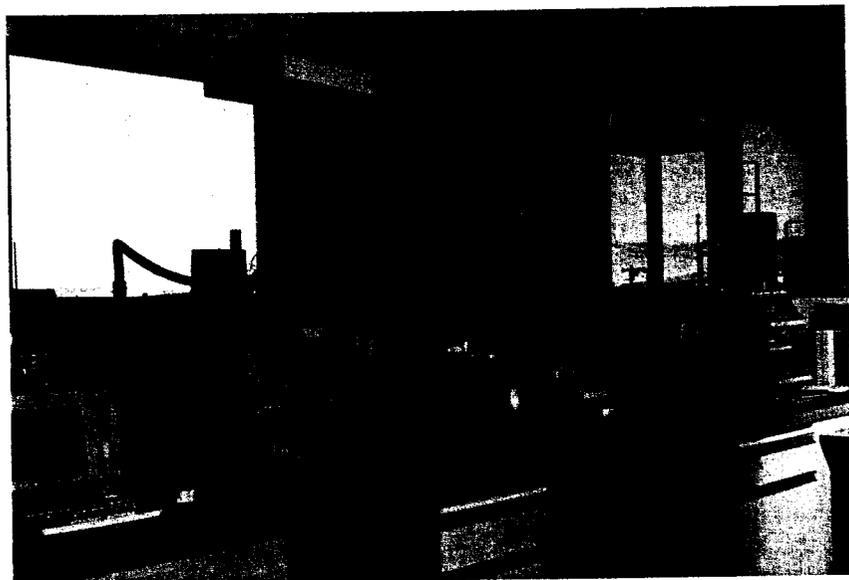
El equipo en que se realiza la cromatografía se denomina cromatógrafo de gases.

Este equipo consta de:

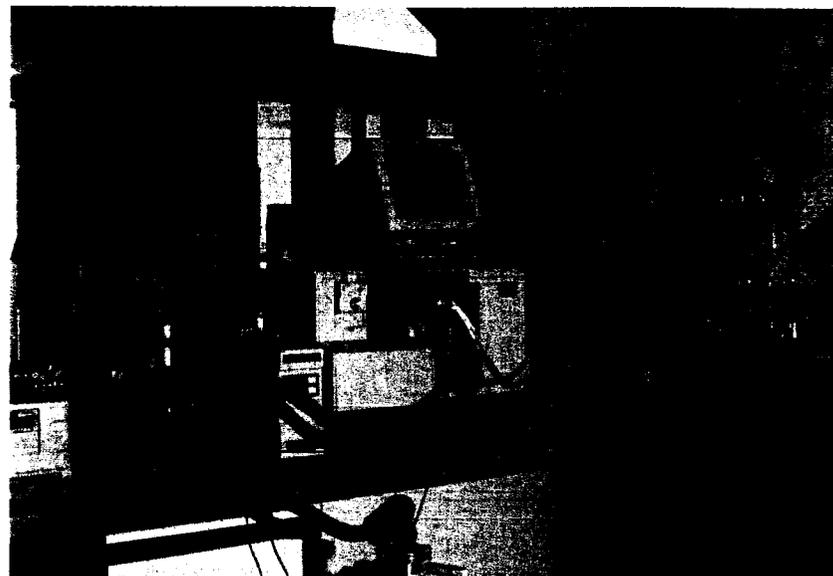
- Inyector: donde se introducen las muestras: Split, Splitless, Purga y Trampa, y Head Space.
- Columna cromatográfica: en síntesis, una columna cromatográfica es un tubo de materiales diversos (acero, vidrio, etc.) cuya misión es contener la fase estacionaria. El gas portador que atraviesa dicha columna recoge la muestra vaporizada y la hace pasar a su través. Existen dos tipos de columnas: columnas con relleno y columnas sin relleno. Las primeras constan fundamentalmente de un tubo de acero inoxidable o vidrio de un diámetro determinado. Se introduce en su interior la fase estacionaria. Para aumentar la eficacia de una columna hay que disminuir su diámetro interior, si a la vez eliminamos el relleno, esta columna será más eficaz. La fase es una fina película adosada a la pared interna. Las columnas sin relleno se conocen también como columnas capilares.
- Detector cromatográfico: los diferentes componentes de la muestra se separan en la columna y son eluidos por el gas portador separadamente al detector, que los transforma en una señal que puede cuantificarse.



Sala cromatográfica



Cromatógrafo de gases



Cromatógrafo con inyección por purga y trampa y crioenfoque



Cromatógrafo con inyector Head Spacer

Algunos de los detectores utilizados más comúnmente son:

— Detector de conductividad térmica.

Se hace circular una corriente de intensidad constante a través de un componente sensible a la temperatura (termopar, filamento, etc.) en el flujo gaseoso a la salida de la columna.

— Detector de ionización de llama.

Una llama de hidrógeno y aire producen un flujo de iones que aumenta considerablemente al eluirse en ella un compuesto hidrocarbonado. Estos iones se recogen entre dos electrodos, produciéndose una corriente eléctrica proporcional a la cantidad de iones presentes.

— Detector de captura electrónica.

Es un detector específico para compuestos que poseen grupos de elevada afinidad electrónica, especialmente para aquellos que contengan oxígeno y halógenos.

— Detector fotométrico de llama.

Es también un detector específico de compuestos que contengan azufre o fósforo.

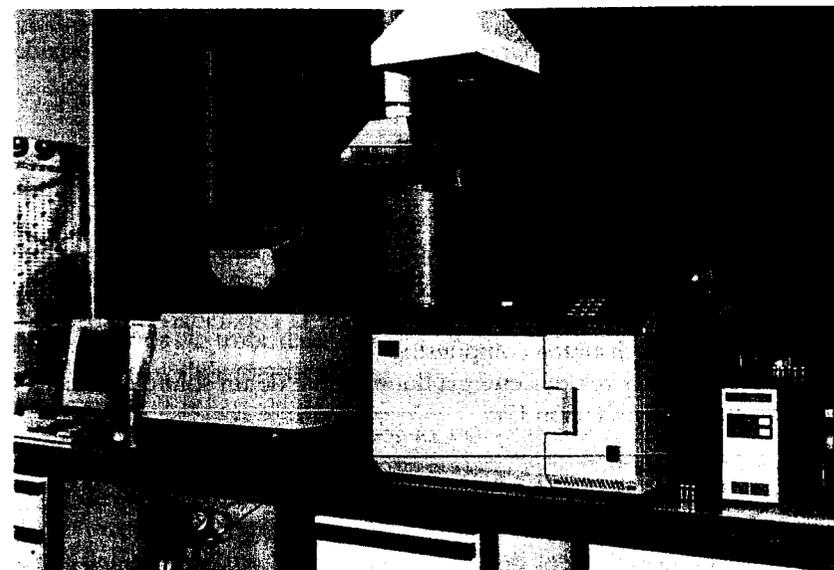
— Detector espectrómetro de masas.

Conectando la salida de un cromatógrafo de gases a la cámara de ionización de un espectrómetro de masas, se puede obtener información estructural (espectro de masas) para cada uno de los componentes de la mezcla original, previamente inyectada en el cromatógrafo, a medida que éstos son eluidos en serie de la columna cromatográfica.

La espectrometría de masas es básicamente una técnica en la que los iones obtenidos de una sustancia, en general orgánica, se separan según su relación de masa de carga iónica dando lugar, una vez registrados en forma adecuada, al espectro de masas característico de la citada sustancia.

La representación gráfica de la respuesta del detector ante cada uno de los componentes de una muestra eluida de una columna en forma de «pico», es lo que se entiende por cromatograma. Cada pico viene fijado por dos magnitudes, que se denominan *tiempo de retención T* y *área de dicho pico*.

En cuanto a la aplicación de esta técnica al análisis químico, el tiempo de retención de cada componente eluido proporciona la información cualitativa. Se comparan los tiempos de retención del componente de interés en la muestra y en un patrón. Las determinaciones cuantitativas se efectúan con relación a la relación existente entre el área de los picos del cromatograma y la concentración del compuesto eluido.



Cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas

Si se representa el área del pico frente al peso de la muestra mediante una serie de patrones, interpolándose en la curva el peso del compuesto de interés, se está procediendo a una calibración absoluta.

Si se introduce en la muestra una cantidad medida exactamente de una sustancia patrón, se está utilizando la técnica del patrón interno.

3.2. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

En este tipo de cromatografía la fase móvil es un líquido que circula a lo largo de la columna a alta presión.

Un equipo de cromatografía líquida de alta resolución consta de:

- Sistema de bombeo
Deberá mantener constante el flujo móvil.

- Inyectores

El sistema más utilizado para la introducción de las muestras es la de válvulas de inyección.

- Columnas

En este tipo de cromatografía se utilizan columnas de acero inoxidable de 2 a 5 mm de diámetro y de 10 a 30 cms de longitud.

- Detectores

Los más importantes son:

— Refractómetro: mide la diferencia entre los índices de refracción entre la fase móvil y el efluente de la columna.

— Absorción UV: su medida depende de la capacidad de absorción ultravioleta de los distintos compuestos.

— Fluométrico: mide la energía fluorescente de un soluto que ha sido excitado por una radiación UV.

Métodos biológicos

Por métodos biológicos de análisis medioambiental podríamos entender todos aquellos métodos que emplean organismos vivos o elementos de éstos con el fin de evaluar la contaminación de un entorno concreto.

Se pueden establecer tres grandes grupos de ensayos biológicos:

- Ensayos toxicológicos.
- Exámenes microbiológicos.
- Análisis biológico en sentido estricto.

Los ensayos toxicológicos tienen por objeto establecer los efectos desfavorables que produce la dosis de un determinado residuo sobre un organismo concreto durante un tiempo establecido.

Los exámenes microbiológicos pretenden determinar la presencia en un medio concreto de agentes peligrosos o potencialmente peligrosos para la salud humana.

El análisis biológico de un entorno tiene por objeto establecer el tipo y estado en que se encuentran las comunidades biológicas que lo habitan, y de este modo poder evaluar la calidad ambiental de dicho medio.

Como puede suponerse, cada uno de estos grupos de métodos resulta enormemente amplio, y abordarlos por entero con el suficiente rigor y detalle excedería el objetivo del presente manual. Por ello, nos ceñiremos a exponer brevemente aquellos métodos que contempla la legislación vigente en materia de medio ambiente.

Ensayos toxicológicos

Suelen aplicarse a:

- Caracterización de sustancias peligrosas.
- Caracterización de residuos.
- Caracterización de vertidos.

A grandes rasgos podemos distinguir dos grupos de ensayos:

- Ensayos de toxicidad.
- Ensayos de ecotoxicidad.

Los primeros tienen por objeto estudiar los efectos adversos de una muestra sobre una especie determinada, generalmente ratas o conejos de laboratorio, mientras que los segundos pretenden inferir el efecto que la sustancia de estudio podría tener sobre un ecosistema a partir del efecto que produzca sobre una población de organismos que forme parte fundamental de la cadena trófica (bacterias, algas, invertebrados, peces).

Las pruebas de toxicidad comprenden también las llamadas pruebas de *mutagenicidad*. Por mutagenicidad de una sustancia se entiende la capacidad de la misma para modificar el material genético de los seres vivos. Dicha capacidad se evalúa a partir de dos efectos finales: la mutación génica y las aberraciones cromosómicas.

1. Principales ensayos de toxicidad

Según la CEE, los principales ensayos de toxicidad aplicables a la caracterización de residuos y sustancias peligrosas son:

1.1. Toxicidad aguda

Puede estudiarse por tres vías de administración: oral, inhalación y cutánea. Salvo en el último caso, el animal de ensayo preferido es la rata, pudiéndose cambiar al conejo en el caso de la vía cutánea. El tiempo de observación de los animales es de 14 días. En el caso de la toxicidad aguda co-irritación ocular y de la piel, el animal de ensayo

preferido es el conejo albino, y el período de observación después de administrar el producto no suele superar los 21 y los 14 días, respectivamente.

1.2. Sensibilización cutánea

El animal de ensayo comúnmente utilizado es la cobaya albina. En este método se somete a los animales a una exposición inicial a la sustancia de ensayo (período de inducción), y dos semanas después de la última exposición de inducción a una exposición de provocación con el fin de establecer si se ha inducido un estado de hipersensibilidad.

1.3. Toxicidad por administración continuada

Puede establecerse por vía oral, inhalatoria o cutánea. En este método se suministra el producto al animal de ensayo durante 28 días. En cuanto al organismo de ensayo, éste suele ser la rata o el conejo.

1.4. Mutagenicidad

Los efectos finales de la mutagenicidad se evalúan por medio de los siguientes ensayos:

- Ensayos basados en la aparición de mutaciones génicas:
 - Ensayo de mutación revertida en *Salmonella typhimurium* (test de Ames).
 - Ensayo de mutación revertida en *Escherichia coli*.
- Ensayos basados en la producción de aberraciones cromosómicas en células de mamíferos:
 - Ensayo citogenético *in vitro* en mamíferos.
 - Ensayo citogenético *in vivo* en médula ósea de mamíferos.
 - Ensayo de micronúcleos.

Hay que señalar que los resultados obtenidos mediante estas pruebas toxicológicas no suministran información sobre los efectos de las sustan-

cias de estudio sobre la salud humana (objeto último de la prevención y control de la contaminación ambiental), por lo que cualquier extrapolación debe hacerse con las debidas precauciones.

Se puede apuntar, finalmente, que existe una tendencia en sustituir todos estos métodos, la mayoría de aplicación cruenta sobre los animales de experimentación, por otros que empleen microorganismos y cultivos de células, con lo que además de evitar polémicas sobre la crueldad con los animales, disminuirían los costes de manipulación y los tiempos de realización de los ensayos.

2. Principales ensayos de ecotoxicidad

Tomando como base la legislación de la CEE en materia de caracterización de sustancias peligrosas y la actual normativa de caracterización de residuos tóxicos y peligrosos, podemos señalar los siguientes ensayos de ecotoxicidad:

2.1. Toxicidad aguda en peces

Destinado a caracterización de sustancias peligrosas. Como animales de ensayo se emplea preferentemente el pez cebra y la trucha. Los lotes de peces se someten a la sustancia de ensayo durante 96 horas, registrándose la mortalidad cada 24 horas.

2.2. Toxicidad aguda en *Daphnia*

Destinado a la caracterización de sustancias peligrosas y residuos tóxicos y peligrosos. La especie de ensayo es el crustáceo. *Daphnia magna* o pulga de agua dulce. Generalmente se trata de establecer la concentración de muestra capaz de inmovilizar al 50 % de los organismos de ensayo a las 48 horas de entrar en contacto con la sustancia de estudio (concentración denominada EC_{50}).

2.3. Ensayo de inhibición de algas

Destinado a la caracterización de sustancias peligrosas. Tiene por objeto determinar los efectos del producto de ensayo sobre un alga verde unicelular (generalmente *Selenastrum capricornatum* o *Scenedesmus subspitacus*) a las 72 horas de exposición.

2.4. Ensayo de bioluminiscencia con *Photobacterium phosphoreum*

Destinado a la caracterización de residuos tóxicos y peligrosos, y a la caracterización de vertidos industriales. La prueba emplea como organismo de ensayo a la bacteria bioluminiscente *Photobacterium phosphoreum*, estableciendo el efecto de la muestra de ensayo en función de la disminución de la bioluminiscencia. El tiempo de ensayo suele ser de 15 minutos.

2.5. Ensayos de biodegradación

De aplicación a la caracterización de sustancias peligrosas. Tiene por objeto estudiar la facilidad con que una sustancia es degradada por microorganismos aerobios en medio acuoso durante un tiempo de 28 días. La evaluación de la biodegradabilidad se establece midiendo la pérdida de carbono orgánico de la sustancia de ensayo, el consumo de oxígeno o el desprendimiento de CO₂.

2.6. Ensayos de degradación

De aplicación a la caracterización de sustancias peligrosas; con esta denominación la legislación comunitaria en esa materia comprende la demanda bioquímica y química del oxígeno (tratadas en otro apartado de este manual) y la hidrólisis abiótica en función del pH. Esta última prueba consiste en disolver la sustancia de ensayo o baja concentración en agua, controlándose pH y temperatura. A lo largo del tiempo se mide la disminución de la concentración de la sustancia mediante cualquier procedimiento analítico apropiado.

Poco a poco, los ensayos de ecotoxicidad van ganando en aceptación, especialmente aquellos que suponen un menor coste en tiempo, y en complicaciones metodológicas. Además, se trata de pruebas que tienen por objeto conocer los efectos globales de grupos de sustancias a menudo complejas y de acciones sinérgicas sobre el ecosistema, dando una visión más completa del impacto, tanto potencial como real, de vertidos y residuos sobre el medio ambiente.

Exámenes microbiológicos

En función de la actual legislación medioambiental, estos exámenes se circunscriben a:

- Caracterización de aguas.
- Higiene ambiental de áreas de trabajo.

El segundo aspecto entra en realidad dentro del marco de la higiene industrial, por lo que no se tratará aquí, al caer fuera de los objetivos del presente manual.

En cuanto al examen microbiológico de las aguas, la normativa vigente establece estudios microbiológicos sólo para tres tipos de agua (insistimos: dentro del marco medioambiental): las destinadas a la producción de agua potable, las destinadas al consumo humano y las destinadas al baño. En la siguiente tabla se muestran los tipos de parámetros microbiológicos a determinar en cada caso:

| Parámetro microbiológico | Producción de agua potable | Consumo humano | Baño |
|--------------------------------|----------------------------|----------------|------|
| Coliformes totales | X | X | X |
| Coliformes fecales | X | X | X |
| Estreptococos fecales | X | X | X |
| Salmonellas | X | X | X |
| Bacteriófagos fecales | — | X | — |
| Enterovirus | — | X | X |
| Clostridium Sulfito reductores | — | X | — |
| Gérmenes totales a 37° C | — | X | — |
| Gérmenes totales a 22° C | — | X | — |
| Estafilococos patógenos | — | X | — |
| Parásitos | — | X | — |

A efectos de una mejor comprensión del sentido de estos parámetros conviene agruparlos en tres categorías:

1. Examen viral

Comprenden tanto a los bacteriófagos fecales como a los enterovirus. Los enterovirus figuran como parámetro obligado a determinar en la caracterización de aguas de baño, y junto a los bacteriófagos fecales, es un parámetro «conveniente de buscar» a fin de completar el examen microbiológico de las aguas destinadas para consumo humano.

El análisis de virus no suele formar parte de la rutina analítica de casi ningún laboratorio. Requiere grandes volúmenes de muestra, abundante material de trabajo, instalaciones adecuadas y personal muy cualificado, todo lo cual encarece enormemente la analítica, razón por la que es una determinación poco frecuente de practicar y de la que tienden a huir la mayor parte de los laboratorios.

2. Examen bacteriano

En el examen bacteriológico de las aguas conviene destacar las diferencias entre *bacterias indicadoras* y *bacterias patógenas*.

2.1. Bacterias indicadoras

Nos permiten conocer si un agua ha estado en contacto con materias fecales, y por tanto puede portar gérmenes patógenos, y si el tratamiento de desinfección al que ha sido sometida ha sido el adecuado. Entre las bacterias indicadoras de contaminación fecal están los coliformes totales, los coliformes fecales, y los estreptococos fecales. Los tres tienen en común el poder determinarse en un plazo máximo de 48 horas y mediante un método tan sencillo como el de las membranas filtrantes. En síntesis, este método consiste en filtrar un volumen de agua determinado por una membrana de celulosa estéril de 45 μ de diámetro de poro, para a continuación colocarlo sobre una placa petri que contenga un medio sólido apropiado, incubándolo a la temperatura conveniente.

En casos de litigio, el método del filtro de membrana deberá reemplazarse por el de tubos múltiples, también llamado del «número más probable». Este segundo método implica un mayor despliegue de material y, normalmente, personal más cualificado.

Entre los microorganismos que habitualmente se emplean en la evaluación del tratamiento de aguas destinadas al consumo están los «gérmenes totales a 22 y a 37° C», cuya determinación resulta fácil (puede hacerse por métodos de filtración de membrana) y relativamente breve (no mayor de 72 horas).

Para terminar el apartado sobre indicadores de contaminación, mencionar los clostridium sulfito-reductores. Este parámetro suele exigirse sólo en análisis completos de aguas de consumo. No suele analizarse mediante filtro de membrana, pero su determinación, aunque más engorrosa que las de otros indicadores, resulta sencilla, y no exige ni grandes cantidades de material ni personal muy especializado.

2.2. Bacterias patógenas

Son aquellas susceptibles de provocar enfermedades en el hombre; normalmente no suelen buscarse en las aguas debido a dos razones:

- Su concentración en el medio acuático suele ser mucho menor que en otros medios de investigación (sangre, heces, orina).
- Las técnicas de determinación resultan más prolongadas y costosas que para los organismos indicadores, y a menudo requieren personal altamente cualificado.

Con todo, en la normativa vigente encontramos dos microorganismos patógenos como parámetros a determinar: las salmonellas y los estafilococos patógenos.

Las salmonellas han de determinarse en las aguas de baño, en las destinadas a la producción de agua potable y en las destinadas al consumo humano. Como su presencia en el agua suele ser muy minoritaria en relación con otros microorganismos, su análisis exige al menos tres etapas: preenriquecimiento, enriquecimiento y aislamiento. Si el aislamiento resulta positivo se deberá acudir entonces a las pruebas de identificación bioquímica, y si éstas también resultaran positivas, a las de identificación serológicas. Esta determinación requiere volúmenes elevados de muestra, material, instalaciones adecuadas, personal cualificado y un tiempo que oscila entre los 5 y los 7 días de análisis.

El caso de los estafilococos patógenos es, a grandes rasgos, similar al de las salmonellas, con la diferencia de que sólo se entiende como «parámetro conveniente para buscar» en los análisis de aguas destinadas al consumo humano. Pocas veces se recurre a la determinación de este parámetro, que no suele formar parte de la rutina de trabajo de los laboratorios dedicados a medio ambiente.

3. Examen parasitológico

Con la denominación de parásito, se suele hacer referencia a dos grupos de organismos:

- Protozoos patógenos.
- Nemátodos.

Sólo la legislación referente a aguas de consumo establece que sea «conveniente buscar» estos microorganismos cuando se desee completar el examen microbiológico de un agua de este tipo.

3.1. Protozoos patógenos

Los de mayor interés para el hombre son: *Giardia lamblia*, *Entamoeba histolítica* y *Cryptosporidium*. Su mayor incidencia la presentan en países cálidos o sobre personas inmunodeprimidas. Estos protozoos pueden escapar de las técnicas habituales de tratamiento de agua, alcanzando las redes de distribución. Todos ellos producen diarrea o gastroenteritis de gravedad variable.

Los métodos de identificación de protozoos no están todavía bien normalizados. Todos los procedimientos requieren volúmenes elevados de muestra (desde 4 litros para *Entamoeba*, hasta cientos de litros para *Giardia*), técnicas de concentración por centrifugación o filtrado y examen microscópico. Como es obvio, se requiere instrumental específico y técnicos muy adiestrados en la observación al microscopio de tales microorganismos.

La identificación de protozoos no es un parámetro que suela determinarse en la mayoría de los laboratorios de medio ambiente.

3.2. Nemátodos

No son sensibles al tratamiento convencional del suministro de agua, y pueden penetrar en número apreciable en el interior del sistema de distribución.

Los nemátodos originados en las plantas de tratamiento de aguas residuales pueden portar patógenos intestinales humanos que hayan ingerido. Sin embargo, aunque la información sobre los nemátodos libres puede servir como complemento a los datos bacteriológicos, estos organismos tienen una relación muy remota con el potencial de transmisión de infecciones.

La determinación de nemátodos implica el empleo de volúmenes altos de agua (4 litros como mínimo) que deberán concentrarse por filtración, para después ser sometidos a observación microscópica acompañada de recuento y/o identificación. Como en el caso de los protozoos, se necesitan medios técnicos especializados y personal especialmente entrenado en la identificación de estos organismos.

El análisis de nemátodos no suele practicarse rutinariamente en ningún laboratorio de medio ambiente.

Como puede apreciarse en la breve exposición sobre el examen microbiológico de las aguas, la principal dificultad con que se encuentran los distintos métodos es, en general, los elevados volúmenes de muestra y el largo período de determinación que requieren este tipo de técnicas. Este panorama podría cambiar radicalmente en los próximos años gracias a la aplicación de las técnicas de biología molecular al campo de control

de la calidad de las aguas. Concretamente nos referimos a la «Reacción en cadena de la polimerasa» (PCR).

La PCR está basada en la amplificación enzimática *in vitro* de un segmento específico de ADN o ARN mediante la acción de una ADN polimerasa termorresistente. Mediante esta técnica se puede aumentar el número de copias de una secuencia específica de ADN en millones de veces, permitiendo así la detección de pequeñas cantidades de ADN.

Se confía en poder aplicar esta técnica, en un futuro próximo, en el control microbiológico del agua para una detección rápida y específica tanto de microorganismos indicadores como de agentes patógenos (especialmente virus, ciertas especies de bacterias, y protozoos).

Análisis biológicos en sentido estricto

La actual normativa en materia de contaminación ambiental no contempla la práctica de este tipo de análisis; si bien son aplicables tanto a contaminación atmosférica como a contaminación de aguas y de suelos. Como ejemplo clásico de aplicación de análisis biológicos en la contaminación del aire están los estudios sobre distribución y abundancia de especies liquénicas en las proximidades de los focos de emisión (ciudades y centrales térmicas). Más clásico aún resulta el estudio de la calidad de las aguas de un río a través de la investigación de todas o parte de sus comunidades biológicas y la subsiguiente elaboración de «índices bióticos». El principal inconveniente de este tipo de análisis es que requieren personal altamente cualificado, generalmente organizado en equipos numerosos y que desarrollan un trabajo sobre períodos de tiempo relativamente prolongados. Su principal ventaja es la cantidad de información que pueden suministrar sobre el comportamiento del ecosistema en el presente y en el futuro, con la utilidad que ello representa desde el punto de vista de la gestión ambiental.

MÉTODOS ANALÍTICOS ESPECÍFICOS

Métodos analíticos para la caracterización de residuos y suelos contaminados

Introducción

Los residuos industriales y los suelos contaminados son, hoy en día, dos temas que suscitan el interés de la opinión pública, empresarios y Administración, motivo por lo cual es necesario ahondar en el conocimiento de

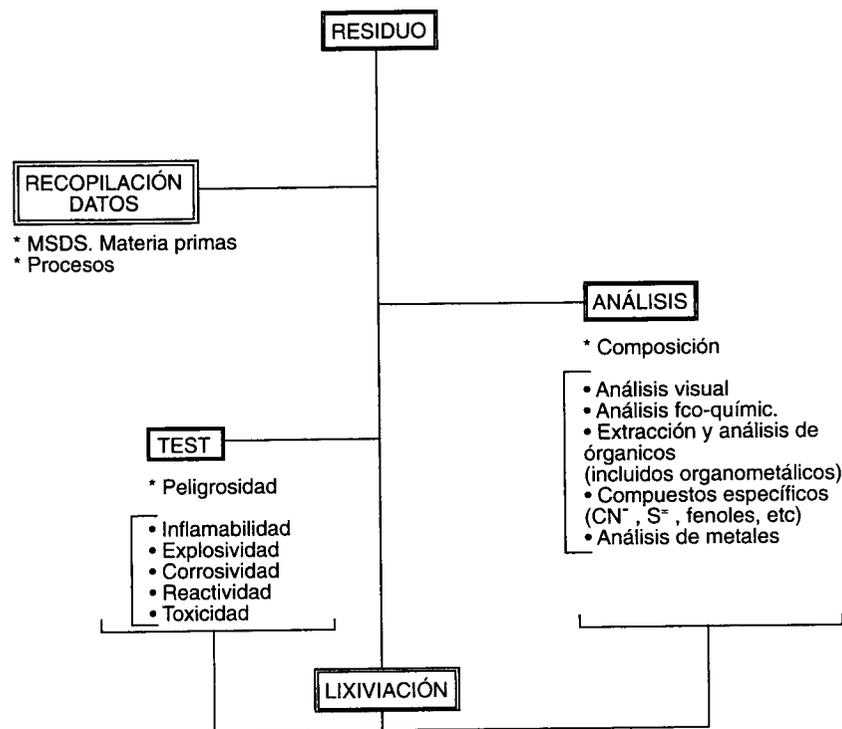
la caracterización de ambos para evaluar el alcance de la contaminación de los mismos y, de este modo, proponer medidas correctoras adecuadas.

Los residuos que son considerados principalmente en los análisis ambientales son los denominados tóxicos y peligrosos.

Aunque las definiciones de residuo peligroso varían en detalles relacionados con la coincidencia o no sobre el mismo residuo, de las características y de los compuestos peligrosos, sin embargo hay bastante acuerdo en los grupos de parámetros integrantes de ambos conceptos.

El término caracterización hay que entenderlo como un concepto que engloba el análisis, pero que presenta algunos factores más.

La caracterización, normalmente, es de tipo clasificativo, y está apoyada por diferentes normativas que definen, y en principio clasifican, cualquier tipo de residuo. Abarca una primera fase de identificación del residuo, que se realiza en base a unos códigos identificativos presentes en las diferentes normativas sobre residuos. Se continúa con una fase analítica,



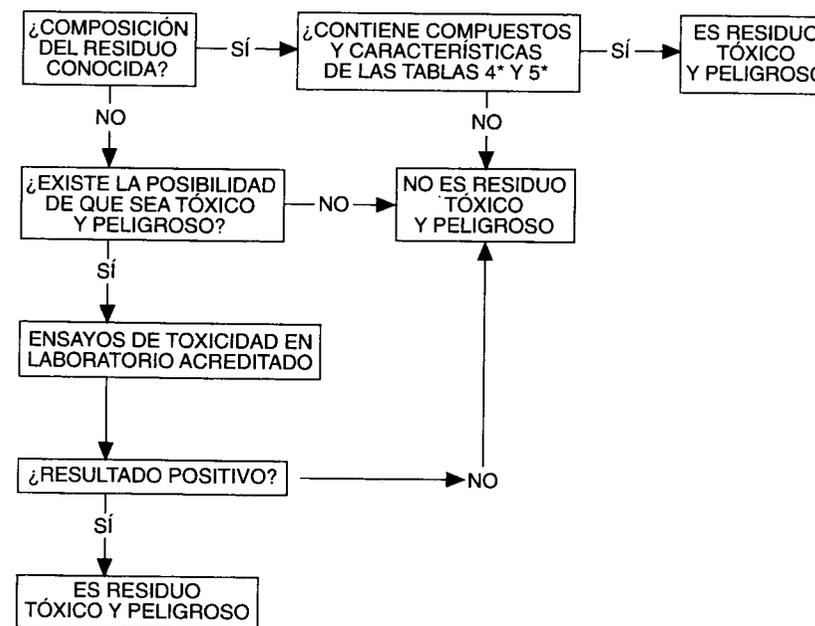
Apartados en la caracterización de los residuos

de la cual se expone un diagrama de funcionamiento incluyendo la variante del ensayo de lixiviación, como vía rápida para homogeneizar el tratamiento analítico de los residuos.

Al lixiviado se le atribuyen las propiedades y peligrosidades de aquéllos, pero en una matriz menos compleja y, por tanto, más fácilmente analizable.

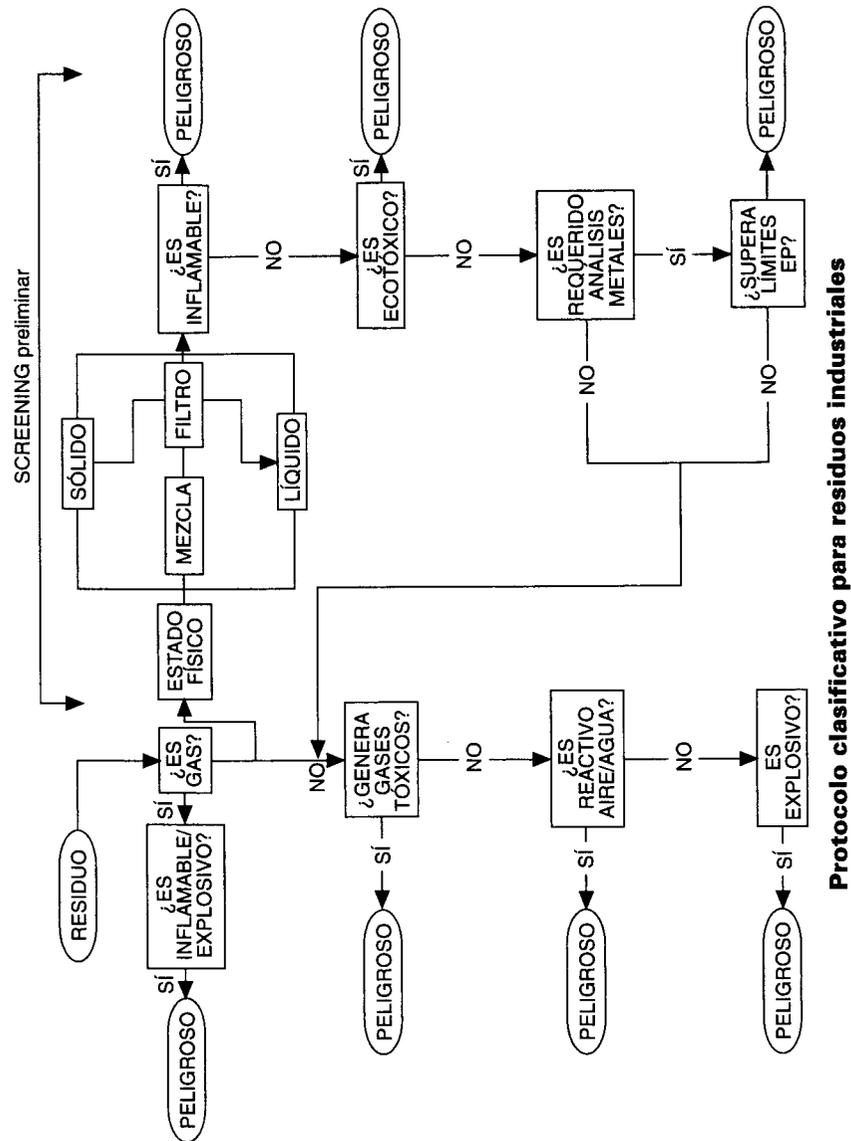
Existen otras pautas a seguir para obtener una caracterización analítica completa, basadas en los criterios ya mencionados, en la definición de residuo tóxico y peligroso, como son las características y los compuestos que pueden conferir peligrosidad a dichos residuos.

En estos protocolos se aborda de forma secuencial los distintos capítulos que definen la catalogación de los residuos, teniendo como finalidad primordial la caracterización rápida del residuo como peligro o no, orientando la analítica hacia la figura del *screening* previo:



- * Real Decreto 833/1988, BOE nº 182, 30 de julio de 1988:
- Tabla 4: Constituyentes que dan a los residuos su carácter peligroso (Código C).
- Tabla 5: Características de los residuos peligrosos (Código H)

**Pautas para clasificar los residuos
(Cámara de Comercio de Madrid)**



Nuevas tendencias en la caracterización de los residuos

La Directiva 91/689/CEE; que debía haber entrado en vigor el pasado 12 de diciembre, ha sido modificada por nuevas propuestas y dictámenes de forma que la nueva fecha de entrada en vigor de la misma se ha postergado a diciembre de 1994.

Las modificaciones están recogidas en los siguientes documentos comunitarios.

- Directiva 91/689/CEE relativa a los residuos peligrosos
- Propuesta de Directiva 93/C 271/06 (modifica a la anterior)
- Dictamen sobre la Propuesta de Directiva 94/C 34/03
- Propuesta modificada de Directiva 94/C 51/04

— Nuevos criterios de clasificación de residuos peligrosos

Directiva (91/689/CEE) (aplicable a partir de 12.12.93)
Un residuo es peligroso si:

1. Figurando en las listas de los Anexos I (tipos genéricos de residuos) y II (componentes), tienen una o más propiedades de las enumeradas en la lista del Anexo III (peligrosidades).
2. Presenta, a juicio de un Estado miembro, cualquiera de las propiedades enumeradas en el Anexo III (peligrosidades).

Aunque el contenido de los Anexos II y III de esta directiva ya ha sido desglosado en la parte descriptiva del manual, cuando fueron tratados los residuos como agentes contaminantes de los suelos, vuelven a mencionarse aquí de forma resumida, para entender mejor la situación actual del concepto y la caracterización de los residuos.

Anexo I

CATEGORÍAS O TIPOS GENÉRICOS DE RESIDUOS PELIGROSOS CLASIFICADOS SEGÚN SU NATURALEZA O LA ACTIVIDAD QUE LOS GENERA * (LOS RESIDUOS PUEDEN PRESENTARSE EN FORMA LÍQUIDA, SÓLIDA O DE LODOS)

Anexo I.A.

Residuos que presenten alguna de las propiedades enumeradas en el Anexo III y estén formados por:

1. Sustancias anatómicas: residuos hospitalarios u otros residuos clínicos.
2. Productos farmacéuticos, medicamentosos, productos veterinarios.
3. Conservantes de la madera.
4. Biocidas y productos utilizados como disolventes.
5. Residuos de productos utilizados como disolventes.
6. Sustancias orgánicas halogenadas no utilizadas como disolventes, excluidas las materias polimerizadas inertes.
7. Sales de temple cianuradas.
8. Aceites y sustancias oleosas minerales (lodos de corte, etc.).
9. Mezclas aceite/agua o hidrocarburo/agua, emulsiones.
10. Sustancias que contengan PCB y/o PCT (dieléctricas, etc.)
11. Materias alquitranadas procedentes de operaciones de refinado, destilación o pirólisis (sedimentos de destilación, etc.).
12. Tintas, colorantes, pigmentos, pinturas, lacas, barnices.
13. Resinas, látex, plastificantes, colas.
14. Sustancias químicas no identificadas y/o nuevas y de efectos desconocidos en el hombre y/o el medio ambiente que procedan de actividades de investigación y desarrollo o de actividades de enseñanza (residuos de laboratorio, etc.).
15. Productos pirotécnicos y otros materiales explosivos.
16. Sustancias químicas y productos de tratamiento utilizados en fotografía.
17. Todos los materiales contaminados por un producto de la familia de los dibenzofuranos policlorados.
18. Todos los materiales contaminados por un producto de la familia de las dibenzo-para-dioxinas policloradas.

* Algunas repeticiones de elementos del Anexo II son intencionadas.

Anexo I.B.

Residuos que contengan cualquiera de los componentes que figuran en la lista del Anexo II y que presenten cualquiera de las propiedades mencionadas en el Anexo II y que estén formados por:

19. Jabones, materias grasas, ceras de origen animal o vegetal.
20. Sustancias orgánicas no halogenadas no empleadas como disolventes.
21. Sustancias inorgánicas que no contengan metales o compuestos de metales.
22. Escorias y/o cenizas.
23. Tierra, arcillas o arenas, incluyendo lodos de dragado.
24. Sales de temples no cianuradas.
25. Partículas o polvos metálicos.
26. Catalizadores usados.
27. Líquidos o lodos que contengan metales o compuestos metálicos.
28. Residuos de tratamiento de descontaminación (polvos de cámaras de filtros de bolsas, etc.), excepto los mencionados en los puntos 29, 30 y 33.
29. Lodos de lavado de gases.
30. Lodos de instalaciones de purificación de agua.
31. Residuos de descarbonatación.
32. Residuos de columnas intercambiadoras de iones.
33. Lodos de depuración no tratados o no utilizables en la agricultura.
34. Residuos de la limpieza de cisternas y/o equipos.
35. Equipos contaminados.
36. Recipientes contaminados (envases, bombonas de gas, etc.), que hayan contenido uno o varios de los constituyentes mencionados en el Anexo II.
37. Baterías y pilas eléctricas.
38. Aceites vegetales.
39. Objetos procedentes de recogidas selectivas de basuras domésticas y que presenten cualquiera de las características mencionadas en el Anexo III.
40. Cualquier otro residuo que contenga uno cualquiera de los constituyentes enumerados en el Anexo II y presente cualquiera de las características que se enuncian en el Anexo III.

Anexo II

**CONSTITUYENTES DE LOS RESIDUOS DEL ANEXO I.B. QUE
PERMITEN CALIFICARLOS DE PELIGROSOS CUANDO
PRESENTAN LAS CARACTERÍSTICAS ENUNCIADAS EN EL
ANEXO III ***

Residuos que tengan como constituyentes:

- C1. Berilio; compuestos del berilio.
- C2. Compuestos de vanadio.
- C3. Compuestos de cromo hexavalente.
- C4. Compuestos de níquel.
- C5. Compuestos de níquel.
- C6. Compuestos de cobre.
- C7. Compuestos de zinc.
- C8. Arsénico; compuestos de arsénico.
- C9. Selenio; compuestos de selenio.
- C10. Compuestos de plata.
- C11. Cadmio; compuestos de cadmio.
- C12. Compuestos de estaño.
- C13. Antimonio; compuestos de antimonio.
- C14. Telurio; compuestos de telurio.
- C15. Compuestos de bario, excluido el sulfato bórico.
- C16. Mercurio; compuestos de mercurio.
- C17. Talio, compuestos de talio.
- C18. Plomo; compuestos de plomo.
- C19. Sulfuros inorgánicos.
- C20. Compuestos inorgánicos de flúor, excluido el fluoruro cálcico.
- C21. Cianuros inorgánicos.
- C22. Los siguientes metales alcalinos o alcalinotérreos: litio, sodio, potasio, calcio, magnesio en forma o no combinada.
- C23. Soluciones ácidas o ácidos en forma sólida.
- C24. Soluciones básicas o bases en forma sólida.
- C25. Amianto (polvos y fibras).
- C26. Fósforo; compuestos de fósforo, excluidos los fosfatos minerales.
- C27. Carbonilos metálicos.
- C28. Peróxidos.
- C29. Cloratos.
- C30. Percloratos.
- C31. Nitratos.

* Determinadas repeticiones de tipos genéricos de residuos peligrosos recogidos en la lista del Anexo I son intencionadas.

- C32. PCB y/o PCT.
- C33. Compuestos farmacéuticos o veterinarios.
- C34. Biocidas y sustancias fitofarmacéuticas (plaguicidas, etc.).
- C35. Sustancias infecciosas.
- C36. Creosotas.
- C37. Isoaianatos, tiocianatos.
- C38. Cianuros orgánicos (nitrilos, etc.).
- C39. Fenoles; compuestos de fenol.
- C40. Disolventes halogenados.
- C41. Disolventes orgánicos, excluidos los disolventes halogenados.
- C42. Compuestos organohalogenados, excluidas las materias polimerizadas inertes y las demás sustancias mencionadas en el presente Anexo.
- C43. Compuestos aromáticos; compuestos orgánicos policíclicos y heterocíclicos.
- C44. Aminas alifáticas.
- C45. Aminas aromáticas.
- C46. Éteres.
- C47. Sustancias de carácter explosivo, excluidas las ya mencionadas en el presente anexo.
- C48. Compuestos orgánicos de azufre.
- C49. Todo producto de la familia de los dibenzofuranos policlorados.
- C50. Todo producto de la familia de las dibenzo-para-dioxinas.
- C51. Hidrocarburos y sus compuestos oxigenados, nitrogenados y/o sulfurados no incluidos en el presente Anexo.

Anexo III

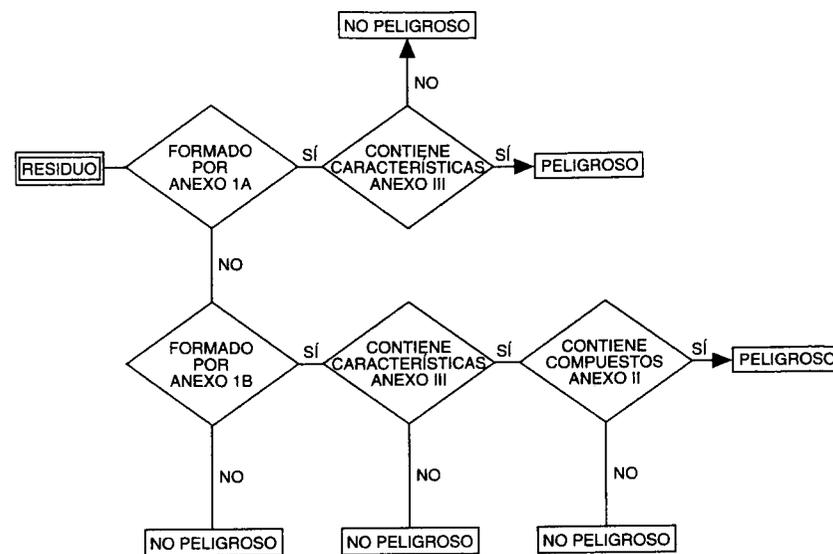
CARACTERÍSTICAS DE LOS RESIDUOS QUE PERMITEN CALIFICARLOS DE PELIGROSOS¹

| | |
|-----|--|
| H1 | Explosivos. |
| H2 | Comburente. |
| H3A | Fácilmente inflamables. |
| H3B | Inflamables. |
| H4 | Irritantes. |
| H5 | Nocivos. |
| H6 | Tóxico. |
| H7 | Cancerígenos. |
| H8 | Corrosivo. |
| H9 | Infecioso. |
| H10 | Teratogénicos. |
| H11 | Mutagénicos. |
| H12 | Sustancias o preparados: Que, en contacto con el agua, el aire o un ácido desprendan un gas tóxico, o muy tóxico. |
| H13 | Materias susceptibles: Después de su eliminación, de dar lugar a otra sustancias, por un medio cualquiera, por ejemplo, un producto de lixiviación, que posee alguna de las características enumeradas anteriormente. |
| H14 | Ecotóxico. |

¹ Las características de peligrosidad «tóxico» (y «muy tóxico»), «nocivo», «corrosivo» e «irritante» se asignan con arreglo a los criterios establecidos en las partes I.A. y II.B. del Anexo VI de la Directiva 67/548/CEE del Consejo, de 27 de junio de 1967, DO n.º L 196, de 16.8.1967, modificada en la Directiva 79/831/CEE, DO n.º 259, de 15.10.1979.

Sintetizando el contenido de las anteriores propuestas, las modificaciones realizadas afectan a la definición de residuo peligroso como se ve en el diagrama de la página siguiente, y repercutiendo, asimismo, en el retraso de la implantación de un listado definitivo y exhaustivo de residuos peligrosos. Este segundo punto era de primordial importancia en la directiva original, puesto que una clasificación de un residuo como peligroso pasaba por estar incluido previamente en la citada lista.

A la vista de estos cambios en las directivas comunitarias de residuos, cabe plantearse las nuevas tendencias en la caracterización de residuos conforme al siguiente desarrollo:

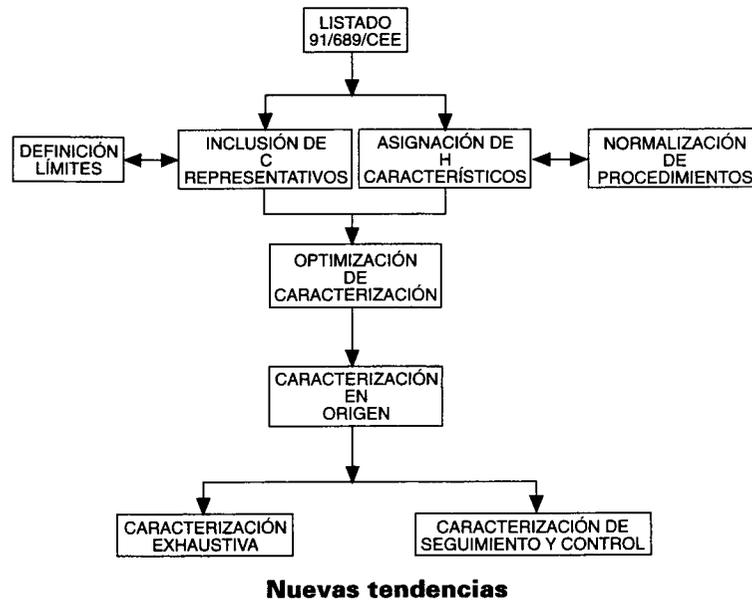

Situación actual de la Directiva 91/689/CEE

Se parte de la existencia del catálogo de residuos mencionado en la Directiva 91/689, que habrá de servir para orientar y simplificar *a priori* la caracterización de residuos, al tener en cuenta el origen, la composición y los valores límites de concentración de los contaminantes.

Una vez conformada la lista de residuos, los aspectos sobre los que se debe dar información son los relacionados con los compuestos peligrosos asociados a cada origen con su correspondiente valor de concentración. Este punto es fundamental para establecer la cantidad de compuestos que puede rendir un residuo peligroso.

Hay que tener en cuenta que los residuos suelen estar compuestos de diferentes sustancias, algunas de las cuales pueden ser peligrosas y minoritarias frente al resto de constituyentes de ese residuo. Se hace imprescindible, pues, la proposición de unos límites cuantitativos que completen la primera herramienta de caracterización analítica y sirvan de marco para el control rutinario de los residuos.

La siguiente fase para acometer la caracterización es la referente a la asignación de características de peligrosidad. Es sumamente práctico disponer en el listado de residuos de una o más características de peligrosidad basadas en datos generales que predeterminen los ensayos a realizar en primer lugar y que, de este modo, eliminen la responsabilidad del ges-



tor o analista a la hora de decidir los ensayos más representativos para ese residuo concreto.

El camino de racionalización abierto con este esquema de asignación de características y compuestos peligrosos debe alcanzar también a la normalización de procedimientos de evaluación e identificación de las características de peligrosidad.

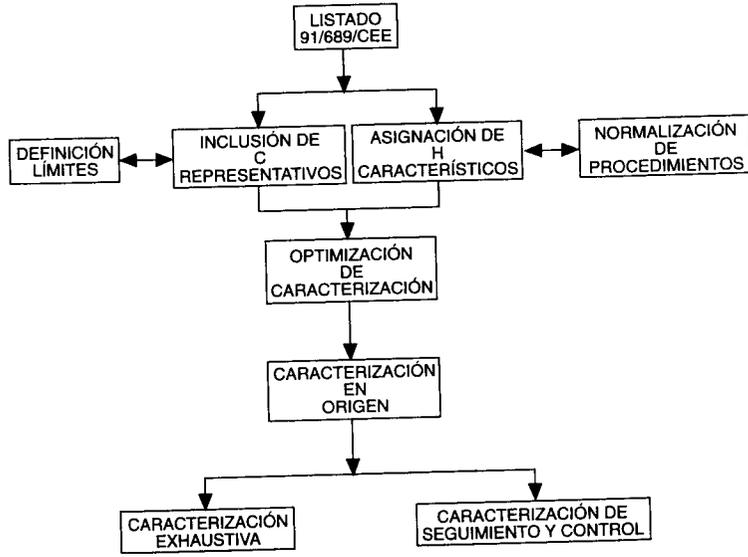
Los métodos propuestos en la directiva original son los basados en los trabajos de organismos internacionales como la OCDE en el área de sustancias y preparados peligrosos.

A continuación se plantea una optimización de los ensayos sobre residuos, de manera que no sea necesaria la realización de todos los tests de peligrosidad siempre que se plantee la caracterización de un cierto residuo.

En primer paso será tener caracterizado el residuo en origen para que, si el proceso que lo genera permanece inalterado o con pequeñas variaciones a lo largo del tiempo, sepan el productor y la Administración, en el momento que lo requieran, con qué problemática se van a encontrar.

La *caracterización exhaustiva* será el medio a recurrir cuando el residuo sea mezcla de diferentes subcomponentes que hagan muy dificultosa, *a priori* la adjudicación de características y componentes de peligrosidad.

| PARÁMETROS | CARACTERIZACIÓN EXHAUSTIVA | SEGUIMIENTO Y CONTROL |
|--|--|--|
| CARACTERÍSTICAS Inflamabilidad Irritación/Corrosión Nocividad/Toxicidad aguda o crónica Genotoxicidad/Teratogénesis Reactividad (sulfuros y cianuros) Reactividad (desprendimiento de gas) Punto de inflamación (sólidos/líquidos) Ecotoxicidad Biodegradación | Método normalizado. CEE Prueba del pH/irritación mamíferos Por vía oral o cutánea o inhalación Test de Ames/Ensayo huevos de pez/PP (MO) Espectrofotometría UV-Vis Método normalizado. CEE Método normalizado. CEE Peces, algas, lombriz, <i>Dafnia</i> , PP, rotíferos, Citotoxicidad COD, Respirometría | IDEM Prueba del pH IDEM (a elección) IDEM (a elección) Tubos colorimétricos IDEM IDEM IDEM (a elección) COD |
| COMPUESTOS Metales C. orgánicos halogenados Disolventes Sustancias lipófilas PCB's Pesticidas Fenoles PAH's. | ICP/AA CG (P&T) (AOX/EOX), CG/P&T Espectrofotometría I.R. Cromatografía gases (ECD) Cromatografía gases (ECD/NPD) Cromatografía gases FID/Espectrofotometría UV-Vis Cromatografía gases FID/HPLC | ICP IDEM IDEM (a elección) IDEM, Test de mancha/Gravimetría Kits de campo Kits de campo Espectrofotometría UV-Vis IDEM (a elección) |
| COD: Carbono orgánico disuelto PP: <i>Photobacterium Phosphoreum</i> PP (MO): <i>Photobacterium Phosphoreum</i> . Mutante oscuro | AOX/EOX: Halogenados orgánicos adsorbibles/extrahíles. ICP/AA: Emisión por plasma/Absorción atómica. CG/P&T: Cromatografía de gases/Purga y Trampa. | |



Nuevas tendencias

tor o analista a la hora de decidir los ensayos más representativos para ese residuo concreto.

El camino de racionalización abierto con este esquema de asignación de características y compuestos peligrosos debe alcanzar también a la normalización de procedimientos de evaluación e identificación de las características de peligrosidad.

Los métodos propuestos en la directiva original son los basados en los trabajos de organismos internacionales como la OCDE en el área de sustancias y preparados peligrosos.

A continuación se plantea una optimización de los ensayos sobre residuos, de manera que no sea necesaria la realización de todos los tests de peligrosidad siempre que se plantee la caracterización de un cierto residuo.

En primer paso será tener caracterizado el residuo en origen para que, si el proceso que lo genera permanece inalterado o con pequeñas variaciones a lo largo del tiempo, sepan el productor y la Administración, en el momento que lo requieran, con qué problemática se van a encontrar.

La *caracterización exhaustiva* será el medio a recurrir cuando el residuo sea mezcla de diferentes subcomponentes que hagan muy dificultosa, *a priori* la adjudicación de características y componentes de peligrosidad.

| PARÁMETROS | CARACTERIZACIÓN EXHAUSTIVA | SEGUIMIENTO Y CONTROL |
|--|--|--|
| CARACTERÍSTICAS Inflamabilidad Irritación/Corrosión Nocividad/Toxicidad aguda o crónica Genotoxicidad/Teratogénesis Reactividad (sulfuros y cianuros) Reactividad (desprendimiento de gas) Punto de inflamación (sólidos/líquidos) Ecotoxicidad Biodegradación | Método normalizado. CEE Prueba del pH/irritación mamíferos Por vía oral o cutánea o inhalación Test de Ames/Ensayo huevos de pez/PP (MO) Espectrofotometría UV-Vis Método normalizado. CEE Método normalizado. CEE Peces, algas, lombriz, <i>Dafnia</i> , PP, rotíferos, Citotoxicidad COD, Respirometría | IDEM Prueba del pH IDEM (a elección) IDEM (a elección) Tubos colorimétricos IDEM IDEM IDEM (a elección) COD |
| COMPUESTOS Metales C. orgánicos halogenados Disolventes Sustancias lipófilas PCB's Pesticidas Fenoles PAH's. | ICP/AA CG (P&T) (AOX/EOX), CG/P&T Espectrofotometría I.R. Cromatografía gases (ECD) Cromatografía gases (ECD/NPD) Cromatografía gases FID/Espectrofotometría UV-Vis Cromatografía gases FID/HPLC | ICP IDEM IDEM (a elección) IDEM, Test de mancha/Gravimetría Kits de campo Kits de campo Espectrofotometría UV-Vis IDEM (a elección) |

COD: Carbono orgánico disuelto
PP: *Photobacterium Phosphoreum*
PP (MO): *Photobacterium Phosphoreum*. Mutante oscuro
AOX/EOX: Halogenados orgánicos adsorbibles/extrahibles.
ICP/AA: Emisión por plasma/Absorción atómica.
CG/P&T: Cromatografía de gases/Purga y Trampa.

Ello implica la necesidad de segregar en origen los diferentes desechos para tener definido claramente aquello que se destina al abandono, lo cual repercute en una mayor sencillez en la caracterización y, por tanto, un mayor ahorro.

El último aspecto sería el referente a lo que podríamos llamar «caracterización de seguimiento», basada en la realización de tests rápidos y criterios sencillos para realizar a lo largo del tiempo una reafirmación de los datos ya aportados por un análisis inicial exhaustivo.

Técnicas básicas del proceso analítico de suelos y residuos. Pueden verse en las tablas de las páginas 422, 423, 424, 425; siendo comunes las siguientes:

- Barrido de metales por plasma inductivamente acoplado (ICP).
- Barrido cromatográfico.
- Barrido de halógenos.

En el caso de suelos, los valores obtenidos mediante las técnicas antes citadas pueden ser comparados con los estándares holandeses de calidad, como ya se ha comentado al hablar de los suelos contaminados, y que suponen, por el momento, la lista más completa de límites cuantitativos de suelos y de aguas subterráneas.

A continuación vuelve a mencionarse el significado de las escalas de dichos estándares para una mejor comprensión de los mismos.

Indican valores de referencia crecientes de contaminación, A, B y C, de acuerdo con las implicaciones funcionales y la exigencia de determinadas actuaciones:

- El nivel A es un valor de referencia. Nivel indicativo, por encima del cual hay una contaminación demostrable y por debajo no es demostrable.

- El nivel B es un valor de evaluación. Los contaminantes que estén por encima deben ser investigados cuidadosamente para determinar las posibilidades de utilización del suelo.

- El nivel C contempla valores por encima de los cuales el suelo debe ser saneado.

Estos valores no pueden ser tomados como norma, sino como guía o datos de referencia, matizando en cada caso los niveles de contaminación en función de parámetros como tipología del suelo, concentración natural de un compuesto en el suelo, etc.

Estándares holandeses de concentración de contaminantes

| | Suelo (mg/Kg mat. seca) | | | Agua subterránea (ug/l) | | |
|-----------------------------------|-------------------------|-----|-------|-------------------------|-------|-------|
| | A | B | C | A | B | C |
| METALES | | | | | | |
| Cromo | 100 | 250 | 800 | 1 | 50 | 200 |
| Cobalto | 20 | 50 | 300 | 20 | 50 | 200 |
| Níquel | 50 | 100 | 500 | 15 | 50 | 200 |
| Cobre | 50 | 100 | 500 | 15 | 50 | 200 |
| Zinc | 200 | 500 | 3.000 | 150 | 200 | 800 |
| Arsénico | 20 | 30 | 50 | 10 | 30 | 100 |
| Molibdeno | 10 | 40 | 200 | 5 | 20 | 100 |
| Cadmio | 1 | 5 | 20 | 1,5 | 2,5 | 10 |
| Estaño | 20 | 50 | 300 | 10 | 30 | 150 |
| Bario | 200 | 400 | 2.000 | 50 | 100 | 500 |
| Mercurio | 0,5 | 2 | 10 | 0,05 | 0,5 | 2 |
| Plomo | 50 | 150 | 600 | 15 | 50 | 200 |
| COMPUESTOS INORGÁNICOS | | | | | | |
| Amonio | — | — | — | 200 | 1.000 | 3.000 |
| Fluoruros | 200 | 400 | 2.000 | 300 | 1.200 | 4.000 |
| Cianuros (libre) | 1 | 10 | 100 | 5 | 30 | 100 |
| Cianuros (total) | 5 | 50 | 500 | 10 | 50 | 200 |
| Sulfuro (total) | 2 | 20 | 200 | 10 | 100 | 300 |
| Bromuro (total) | 20 | 50 | 300 | 100 | 500 | 2.000 |
| Fosfatos | — | — | — | 50 | 200 | 700 |
| COMPUESTOS AROMÁTICOS | | | | | | |
| Benceno | 0,05 | 0,5 | 5 | 0,2 | 1 | 5 |
| Etilbenceno | 0,05 | 5 | 50 | 0,2 | 20 | 60 |
| Tolueno | 0,05 | 3 | 30 | 0,2 | 15 | 50 |
| Xilenos | 0,05 | 5 | 50 | 0,2 | 20 | 60 |
| Aromáticos (total) | 0,1 | 7 | 70 | 1 | 30 | 100 |
| Fenoles | 0,05 | 1 | 10 | 0,2 | 15 | 50 |
| HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS | | | | | | |
| Naftaleno | 0,1 | 5 | 50 | 0,2 | 7 | 30 |
| Antraceno | 0,1 | 10 | 100 | 0,005 | 2 | 10 |

Estándares holandeses de concentración de contaminantes (cont.)

| | Suelo (mg/Kg mat. seca) | | | Agua subterránea (ug/l) | | |
|---|-------------------------|-------|-------|-------------------------|-----|-----|
| | A | B | C | A | B | C |
| HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS (cont.) | | | | | | |
| Fenantreno | 0,1 | 10 | 100 | 0,005 | 2 | 10 |
| Fluoroanteno | 0,1 | 10 | 100 | 0,005 | 1 | 5 |
| Creseno | — | 5 | 50 | 0,005 | 0,5 | 2 |
| Benzo(a)antraceno | — | 5 | 50 | 0,005 | 0,5 | 2 |
| Benzo(a)pireno | 0,05 | 1 | 10 | 0,005 | 0,2 | 1 |
| Benzo(k)fluoranteno | — | 5 | 50 | 0,005 | 0,5 | 2 |
| Indeno(123cd)pireno | — | 5 | 50 | 0,005 | 0,5 | 2 |
| Benzo(ghi)perileno | — | 10 | 100 | 0,005 | 1 | 5 |
| PAH (total) | 1 | 20 | 200 | 0,2 | 10 | 40 |
| HIDROCARBUROS CLORADOS | | | | | | |
| Alifáticos (indiv.) | 0,1 | 5 | 50 | 0,01 | 10 | 50 |
| Alifáticos (total) | 0,1 | 7 | 70 | 1 | 15 | 70 |
| Clorobenzenos (indiv.) | 0,05 | 1 | 10 | 0,01 | 0,5 | 2 |
| Clorobenzenos (total) | 0,05 | 2 | 20 | 0,02 | 1 | 5 |
| Clorofenoles (indiv.) | 0,01 | 0,5 | 5 | 0,01 | 0,2 | 1 |
| Clorofenoles (total) | 0,01 | 1 | 10 | 0,01 | 0,5 | 2 |
| PAH. clorados (total) | 0,05 | 1 | 10 | 0,01 | 0,2 | 1 |
| PCB's | 0,05 | 1 | 10 | 0,01 | 0,2 | 1 |
| EOX | 0,1 | 8 | 80 | 1 | 15 | 70 |
| PESTICIDAS | | | | | | |
| Comp. org. clorados (ind.) | 0,1 | 0,5 | 5 | 0,01 | 0,2 | 1 |
| Comp. org. clorados (tot.) | 0,1 | 1 | 10 | 0,1 | 0,5 | 2 |
| Pest. no clorados (ind.) | — | 1 | 10 | 0,01 | 0,5 | 2 |
| Pest. no clorados (total) | 0,1 | 2 | 20 | 0,1 | 1 | 5 |
| OTROS COMPUESTOS | | | | | | |
| Tetrahidrofurano | 0,1 | 4 | 40 | 0,5 | 20 | 60 |
| Piridina | 0,1 | 2 | 20 | 0,5 | 10 | 30 |
| Tetrahidrotiofeno | 0,1 | 5 | 50 | 0,5 | 20 | 60 |
| Ciclohexanona | 0,1 | 6 | 60 | 0,5 | 15 | 50 |
| Estireno | 0,1 | 5 | 50 | 0,5 | 15 | 50 |
| Ftalato | 0,1 | 50 | 500 | 0,5 | 10 | 50 |
| Oxid. PAH | 1 | 200 | 2.000 | 0,2 | 100 | 400 |
| Aceite mineral | 100 | 1.000 | 5.000 | 50 | 200 | 500 |

Métodos analíticos de contaminantes atmosféricos

En esta sección se va a realizar una exposición de los fundamentos de algunos métodos analíticos más utilizados en la determinación de contaminantes atmosféricos. Estos métodos se van a ir enumerando para cada contaminante o grupo de contaminantes.

Métodos analíticos para los compuestos de azufre

1. Dióxido de azufre

Los métodos analíticos más comunes para la medida de SO₂ son volumétricos y espectrofotométricos. También existen métodos electroquímicos (potenciométricos, coulombimétricos, conductimétricos), aunque su aplicación es más frecuente en analizadores en continuo.

1.1. Método colorimétrico de la pararrosanilina

Es el método más importante utilizable en la determinación de SO₂, ya que es muy sensible y selectivo. El aire se hace borbotear sobre solución de tetramercuriato sódico que absorbe el SO₂ formando un complejo; este complejo reacciona con pararrosanilina dando un colorante rojo violeta medible por espectrofotometría a 548 nm.

Una modificación de este método puede utilizarse en medidas en continuo. El método se ha tomado como método estándar por la EPA.

1.2. Método de oxidación con peróxido de hidrógeno y precipitación con bario

El método consiste en la absorción de SO₂ en H₂O₂, con lo que se oxida a H₂SO₄, que puede determinarse con bario por precipitación del BaSO₄.

Cuando se trata de muestras de emisión con contenidos en SO₂ significativos, el método de determinación puede ser volumétrico, utilizando como indicador Thorina en medio isopropanol.

El mismo método está adaptado a la determinación de SO_2 en concentraciones muy bajas (útil en inmisión) utilizando como técnica de detección la espectrofotometría UV-VIS. El medio en que se desarrolla es en dioxano.

1.3. Método yodométrico

Se trata de una volumetría. Consiste en pasar gas sobre disolución de yodo en exceso. El yodo restante después de reacción se valora con solución de tiosulfato sódico de concentración exactamente conocida.

Este método no es en absoluto selectivo de SO_2 , puesto que cualquier otro reductor que se oxide por yodo da reacción, el más frecuente SH_2 .

2. Nieblas de ácido sulfúrico

El SO_2 puede convertirse por oxidación en SO_3 , que con la humedad se transforma en H_2SO_4 . Los métodos que se utilizan para su determinación son:

2.1. Determinación como sulfato

Es el método ya comentado de la precipitación con bario y utilizando como indicador Thorina. En este caso, la muestra no se recoge sobre peróxido de hidrógeno, sino sobre solución hidroalcohólica y filtro de fibra de vidrio, con el fin de determinar la parte de niebla ácida que acompaña a la materia particulada.

2.2. Determinación del contenido total de ácido

En focos de emisión, cuando se tenga la certeza de que el único aporte a la acidez es lo que corresponde a ácido sulfúrico se puede realizar una determinación del contenido total de ácido por absorción sobre solución de hidróxido sódico y posterior valoración de la cantidad de álcali restante. El resultado se equipara a H_2SO_4 .

3. Sulfuro de hidrógeno

Para la determinación de H_2S se utilizan principalmente dos métodos analíticos:

3.1. Método del sulfuro de cadmio

Éste es un método volumétrico, más adecuado para concentraciones algo elevadas de H_2S y, por tanto, idóneo para la determinación en gases de fuentes de emisión. El método consiste en hacer borbotear el gas sobre una solución de hidróxido de cadmio, con lo que precipita el sulfuro de cadmio, que se determina añadiendo yodo en exceso y valorando por retroceso con solución de tiosulfato sódico.

3.2. Método del azul de metileno

Se trata de un método colorimétrico, idóneo para determinar H_2S en niveles bajos de concentración, lo que le hace muy aceptable para ser utilizado en determinaciones de inmisión. El muestreo es idéntico al anterior, es decir, hacer reaccionar el H_2S con solución de hidróxido de cadmio para recogerlo como sulfuro de cadmio. Una vez recogido, el ión sulfuro se hace reaccionar con p-aminodimetilanilina y una sal de hierro (III) para obtener un colorante susceptible de determinación espectrofotométrica, azul de metileno.

Métodos analíticos para los óxidos de nitrógeno

De entre los óxidos de nitrógeno, tres son los que suelen aparecer en la atmósfera: óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2), si bien la contaminación por óxidos de nitrógeno se considera sólo debida a NO y NO_2 , que se engloban dentro de la nomenclatura NO_x .

1. Método del ácido fenol disulfónico

Para la determinación conjunta de los NO_x se puede usar un método espectrofotométrico que consiste en la reacción con ácido fenoldisulfónico.

co para formar un colorante azoico amarillo. Los NO_x se recogen en un balón de vidrio cerrado, en el que se realiza un vacío previo, y que contiene una solución de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. Los gases recogidos se dejan en contacto con esta solución durante varias horas antes de realizar la determinación con ácido fenoldisulfónico.

2. Método de Griess-Saltzman

Este método es para analizar NO_2 . Consiste en la reacción con ácido sulfanílico para dar un compuesto que reacciona a su vez con N-1-naftiletildiamina dando un colorante azoico; éste se puede medir por espectrofotometría. Todos los reactivos se incluyen en la solución de recogida de la muestra en borboteador.

3. Método del arsenito sódico

Este método es también para NO y en realidad consiste en una modificación del anterior. El NO_2 se recoge haciendo pasar aire por una solución de arsenito sódico en medio básico, con lo que se forma nitrito. Éste reacciona con sulfamida y N-1-naftiletildiamina para formar un colorante azoico que se puede cuantificar espectrofotométricamente.

Métodos analíticos para los óxidos de carbono

1. Monóxido de carbono

1.1. Método de absorción

El método consiste en la medida del cambio de volumen de una solución de reactivo al poner en contacto la solución con el gas. El absorbente más utilizado es cloruro cuproso en solución. Se trata, pues, de un método volumétrico sencillo, utilizable para concentraciones de CO relativamente altas, por lo que se usará preferentemente en emisión.

1.2. Método de la oxidación catalítica a dióxido de carbono

Se determina la cantidad de CO_2 producido por la oxidación catalizada de CO. El catalizador utilizado es una mezcla de óxidos de mangane-

so (MnO_2) y de cobre (CuO) que se conoce con el nombre de hopcalita. La determinación del CO_2 producido se realiza volumétricamente, gravimétricamente o por métodos termo-eléctricos.

1.3. Método espectrofotométrico

Consiste en hacer pasar CO por solución alcalina de p-sulfaminobenzoato de plata y a continuación determinación espectrofotométrica a 425 nm.

1.4. Método de espectroscopía infrarroja

El CO absorbe en la región infrarroja a 2.140 cm^{-1} , hecho que se utiliza para su determinación. Otros gases absorben en esta misma zona del espectro, entre ellos sulfuro de hidrógeno, óxido nitroso, acetileno, etc., por lo que deberán tenerse en cuenta como posibles interferencias.

2. Dióxido de carbono

2.1. Método volumétrico

Consiste en borbotear la muestra de aire a analizar sobre una mezcla de hidróxido de bario y cloruro de bario. El CO_2 forma carbonato de bario que precipita, y se valora el exceso de hidróxido de bario con solución de ácido oxálico.

2.2. Método gravimétrico

Consiste en pasar la muestra de aire a través de un absorbente fuertemente básico y exactamente pesado. Después se vuelve a pesar el absorbente, y la diferencia nos da el contenido en CO_2 .

Métodos analíticos para el amoníaco

Vamos a señalar dos métodos para la determinación de amoníaco en muestras atmosféricas: un método volumétrico de valoración ácido-base y, en segundo lugar, el método de Nessler (espectrofotométrico).

1. Método volumétrico

Consiste en hacer borbotear gas a través de disolución de ácido sulfúrico diluido de normalidad exactamente conocida; la cantidad de amoníaco recogida se determina valorando el sulfúrico restante por retroceso, con solución de una base.

2. Método Nessler

Se recoge la muestra borbotando sobre solución de ácido sulfúrico y permanganato potásico. La solución de recogida se destila y se determina el amoníaco con reactivo de Nessler, que forma un compuesto naranja, y se mide por espectrofotometría UV-VIS.

Métodos analíticos para los fluoruros

El flúor suele encontrarse en forma de fluoruro de hidrógeno (HF) que se recoge y se determina como fluoruro (F⁻). De entre los diferentes métodos que existen para su determinación ambiental vamos a señalar dos:

1. Método espectrofotométrico con SPADNS

El fluoruro decolora a varios colorantes orgánicos, uno de ellos es el SPADNS (4,5-dihidroxi-3-(p-sulfofenilazo)-2,7 y otro el naftaleno disulfonato sódico); esto se utiliza para su determinación espectrofotométrica. La muestra se suele recoger por borbotado de aire sobre solución de hidróxido sódico 0,1 N. También debe tenerse en cuenta que el fluoruro puede ir en forma particulada.

2. Método potenciométrico

Para la determinación de fluoruro puede utilizarse también la potenciometría con electrodo selectivo de fluoruros.

El método es sensible y da buenos límites de detección, lo que lo hace útil tanto en determinaciones en emisión como en inmisión. La muestra se recoge también haciendo borbotear aire sobre solución de hidróxido

sódico 0,1 N. La determinación potenciométrica se hace en medio ácido acético y añadiendo complejantes supresores de interferencias.

Métodos analíticos para los compuestos de cloro

1. Cloro

El cloro (Cl₂) no suele encontrarse en la atmósfera libre en cantidades importantes, pero puede ser necesario su control en emisiones. Para su determinación pueden usarse los siguientes métodos, todos ellos espectrofotométricos.

1.1. Método con yodo

Se hace pasar la muestra de gas a través de borbotadores que contienen solución de yoduro potásico en medio ácido. El yodo liberado por reacción del yoduro con cloro se mide en espectrofotómetro a 32 nm. En este método se determina también el cloro bajo otras formas, en concreto como dióxido de cloro (ClO₂). Interfieren en la determinación otros oxidantes, como ozono y óxidos de nitrógeno.

1.2. Método de la DPD (N,N-dimetil-p-fenilendiamina)

Este reactivo produce en presencia de cloro un color rosa susceptible de determinación espectrofotométrica a 515 nm.

1.3. Método de la o-toluidinia

Se introduce la muestra de aire en solución de o-toluidinia en medio ácido clorhídrico, obteniéndose un compuesto de color amarillo medible espectrofotométricamente a 440 nm.

1.4. Método del anaranjado de metilo

Consiste en muestrear gas sobre borbotador conteniendo solución de naranja de metilo. Cerca de pH 3 el color del naranja de metilo desa-

parece cuantitativamente por el paso de cloro; esto permite su determinación espectrofotométrica, que se realiza a 505 nm frente a patrones de naranja de metilo con distintas cantidades de solución estandarizada de cloro.

Como en otros métodos, es importante la interferencia de otros gases oxidantes.

2. Ácido clorhídrico y cloruros

El ácido clorhídrico puede determinarse, cuando se tenga certeza de ser el único ácido presente en una muestra de gas, mediante volumetría, haciendo borbotear sobre solución de hidróxido sódico de normalidad exactamente conocida. Así se determina el contenido total de ácido equiparable a HCl. También es posible su determinación como cloruro (Cl) previa recogida sobre solución de acetato sódico. De entre los procedimientos de determinación de cloruros señalaremos dos:

2.1. Método potenciométrico con electrodo selectivo de cloruros

Después de recoger la muestra sobre acetato sódico se procede a la determinación con electrodo selectivo. El método es sensible y selectivo, idóneo tanto para focos de emisión como medidas en inmisión.

2.2. Método de Volhard

Es una valoración volumétrica, y consiste en la precipitación de Cl con nitrato de plata y detección del punto final con tiocianato.

Aparte de lo que se ha dicho sobre cloro y algunos de sus compuestos inorgánicos, más adelante se tratarán los métodos analíticos de compuestos clorados orgánicos, o mejor, compuestos halogenados orgánicos en general.

Métodos analíticos para los metales

Las técnicas analíticas utilizadas actualmente para la determinación de metales en muestras atmosféricas de inmisión y gases de emisiones son

las espectroscopías atómicas, la espectroscopía de absorción atómica y la espectroscopía de emisión, y, dentro de ésta, la que utiliza plasma de inducción acoplado (ICP-AES).

Éstas son las técnicas utilizadas normalmente para el análisis de metales en cualquier tipo de matriz. Aquí sólo señalamos algunos aspectos concretos de la determinación analítica de metales en muestras de aire o gases.

Las muestras son recogidas sobre filtros, según lo que se indica en el apartado dedicado a muestreo. Lo más frecuente es utilizar filtros de acetato de celulosa, aunque algunos metales, como ya indicaremos, se recogen sobre otro tipo de soporte. Los filtros son tratados con ácido nítrico en caliente (o bien mezcla de HNO₃, HCl u otros ácidos fuertes), con lo que se digieren y los metales pasan a la solución, en la que seguidamente se analizan.

La elección de un tipo u otro de técnica analítica se hará en función de la disponibilidad en el laboratorio. La técnica de plasma permite analizar de una sola vez un gran número de metales en una muestra, pero no para todos ellos alcanza la sensibilidad deseada, por lo que habrá que recurrir a técnicas de alta sensibilidad en absorción atómica (como cámara de grafito o generador de hidruros) cuando se precise determinar metales en muy bajos niveles. Esto suele ser frecuente en muestras de inmisión, donde nos encontramos con bajas concentraciones. Por el contrario, en gases de emisión puede ser suficiente con una determinación por absorción atómica con llama o por emisión con plasma (ICP).

Un caso especial es el del mercurio, tanto por el método de muestreo como por la técnica analítica. En primer lugar no es adecuado recogerlo sobre filtros de acetato de celulosa. Uno de los métodos más utilizados para el muestreo es realizarlo sobre tubos con hopcalita. Recogida la muestra, la hopcalita se digiere con mezcla de ácido nítrico y clorhídrico, y se analiza la solución restante por absorción atómica utilizando generador de hidruros y la técnica del vapor frío (que es específica para el mercurio).

Aparte de las espectroscopías de emisión y de absorción atómica, existen otras técnicas de determinación de metales, pero cada vez más en desuso. Se trata, normalmente, de espectrofotometría UV-VIS y espectrofluorimetrías. Podemos citar, a modo de ejemplo, las determinaciones de antimonio con rodamina-B y medida espectrofotométrica a 565 nm, manganeso con peryodato potásico para formar permanganato medible a 525 nm, y selenio con 2,3-diaminonaftaleno para formar un compuesto fluorescente cuantificable por espectrofluorimetría.

Métodos analíticos para los compuestos orgánicos

Las técnicas analíticas más utilizadas en la determinación de contaminantes atmosféricos orgánicos son técnicas cromatográficas. Vamos a repasar las particularidades analíticas de algunas familias de estos contaminantes.

1. Hidrocarburos

Pueden determinarse por cromatografía de gases con columnas capilares, utilizando como detector FID. Se recogen con tubo de carbón activo, del que se desorben con un disolvente adecuado.

En el caso particular de hidrocarburos volátiles es necesario recurrir a técnicas de inyección especiales, como el espacio en cabeza o la desorción térmica. El grupo denominado abreviadamente BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) deberá determinarse de alguna de esas formas.

En otro apartado tratamos un grupo muy especial de hidrocarburos, los aromáticos policíclicos (PAH).

2. Compuestos halogenados volátiles

Se incluyen aquí un grupo de compuestos orgánicos halogenados, fundamentalmente clorados, pero también de flúor y bromo, que son especialmente volátiles; en algunos casos son gases a temperatura ambiente. Para la determinación de compuestos halogenados se utiliza cromatografía de gases con detector de captura de electrones (ECD). Las muestras pueden recogerse como en el caso de hidrocarburos volátiles, y las técnicas de inyección son las mismas, añadiendo además la utilización de módulos de preconcentración criogénica.

3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH)

Estos compuestos suelen ir asociados a la materia particulada; pueden determinarse por cromatografía de gases utilizando como detector FID, o por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) utilizando como detectores un espectrofotómetro ultravioleta-visible o uno de fluorescencia.

Este último detector es especialmente sensible, y con él se detectan muy bajas concentraciones de aquellos PAH que poseen esa propiedad.

4. Ftalatos

Estos compuestos, al igual que los anteriores, se analizan por cromatografía de gases con detector FID, previa extracción de la muestra con disolventes apropiados.

5. Policlorobifenilos

Este grupo está integrado normalmente por familias de congéneres en proporciones definidas formando los compuestos conocidos por arocloros o piranelos, son compuestos pesados cuya determinación analítica se realiza por cromatografía de gases con detector de captura de electrones. En esta determinación es de vital importancia reducir los compuestos que interfieren en la misma, realizándose para ello etapas previas de *clean-up* con columnas de diferentes rellenos como florisil, alúmina, etc.

Para todos los compuestos analizables por cromatografía, puede efectuarse una determinación confirmativa mediante espectrometría de masas, comparando los fragmentos iónicos de las muestras obtenidos con esta técnica con la biblioteca especializada de masas del espectrómetro.

6. Pesticidas organoclorados

Pueden determinarse por la misma técnica que se ha indicado para policlorobifenilos.

7. Fenoles

La determinación analítica puede realizarse bien por cromatografía de gases con detector FID o por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC).

8. Aldehídos

Pueden determinarse recogiendo las muestras ambientales sobre cartuchos de gel de sílice y análisis por cromatografía líquida (HPLC).

Métodos analíticos para las partículas

La técnica más frecuente de determinación de partículas es la gravimetría, tanto si se trata de partículas emitidas por focos como si son en inmisión (partículas en suspensión, sedimentables, etc.). Las diferencias radican en las técnicas de muestreo.

Métodos analíticos de contaminantes acuáticos

Métodos analíticos para los constituyentes físicos

1. Color

Cuando se habla de «color» es imprescindible distinguir entre el denominado «color aparente» y el «color real». El término «color aparente» se refiere tanto al color que presenta un agua por la presencia de sustancias en disolución como a la presencia de materiales en suspensión. Al contrario, el «color real» se aplica a aguas a las que previamente se ha eliminado la turbiedad. Tal eliminación suele efectuarse mediante filtrado o mediante centrifugación.

La determinación de este parámetro suele pedirse tanto en el análisis de aguas limpias como en el de aguas residuales, si bien la metodología a emplear suele ser distinta en ambos casos.

Los procedimientos típicos de laboratorio para establecer el color de una muestra de agua son:

1.1.. Método del platino-cobalto

En el que la coloración de un agua puesta en tubos edosimétricos se compara con la de una solución de referencia de platino-cobalto. Este método se aplica para determinar color real en aguas limpias.

1.2. Método de diluciones

En el que la muestra se diluye con agua destilada en proporciones de 1/20, 1/30, y 1/40, para visualmente apreciar en cual de estas diluciones no aparece color. Este procedimiento se suele emplear sólo para establecer el color aparente en una muestra de agua residual.

2. Turbidez

La turbidez es una expresión de la propiedad óptica que asigna que la luz se disperse y absorba en vez de transmitirse en línea recta a través de la muestra. Se trata de un parámetro que normalmente sólo se determina en aguas limpias, antes o después de un tratamiento para distintos usos. El método más aceptado de análisis de la turbiedad es el método nefelométrico.

2.1. Método nefelométrico

El procedimiento se basa en comparar la intensidad de la luz dispersada por la muestra en condiciones definidas y la dispersada por una solución de referencia en idénticas condiciones, mediante el empleo de un turbidímetro.

3. Alcalinidad

Con este nombre se conoce la capacidad de un agua de neutralizar ácidos, corresponde al contenido en ésta de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos.

Normalmente se emplea esta determinación en el control de los procesos de tratamiento de aguas limpias y residuales.

3.1. Método volumétrico

Según este procedimiento de análisis, que es el que más suele emplearse, un cierto volumen de agua es neutralizado por un ácido mineral diluido (sulfúrico o clorhídrico 0.1 N) en presencia de un indicador de color.

4. Dureza

Se entiende por dureza total a la suma de las concentraciones de calcio y de magnesio expresadas como mg/l de carbonato cálcico.