

1a. edición, Febrero 1996

• SECRETARIA DE GOBERNACION

• CENTRO NACIONAL DE PREVENCION DE DESASTRES
AV. DELFIN MADRIGAL No. 665, COL. PEDREGAL SANTO
DOMINGO, DELEGACION COYOACAN, C.P. 04360, MEXICO, D.F.
TELEFONOS: 606 98 37, 606 97 39, 606 99 82, FAX: 606 16 08

• Autores: María Eugenia Navarrete Rodríguez y Josefina
Becerril Albarrán.

Edición a cargo de: M. I. María Esther Arcos Serrano.

Impresión a cargo de: Lic. Ricardo Cícero Betancourt y Violeta
Ramos Radilla

Derechos reservados conforme a la ley

IMPRESO EN MEXICO. *PRINTED IN MEXICO*

Distribución Nacional e Internacional: Centro Nacional de
Prevención de Desastres

EL CONTENIDO DE ESTE DOCUMENTO ES
EXCLUSIVA RESPONSABILIDAD DE LOS AUTORES

SECRETARIA DE GOBERNACION

Lic. Emilio Chuayffet Chemor

Secretario de Gobernación

Lic. Juan Ramiro Robledo Ruiz

Subsecretario de Protección Civil y de Prevención
y Readaptación Social

CENTRO NACIONAL DE PREVENCION DE DESASTRES

Dr. Roberto Meli

Director General

Ing. Shigeharu Morishita

Director del Equipo Asesor Japonés

Dr. Mario Ordaz

Coordinador de Investigación

M. en I. Roberto Quzas

Coordinador de Instrumentación

Lic. Ricardo Cícero Betancourt

Coordinador de Difusión

SISTEMA NACIONAL DE PROTECCION CIVIL
CENTRO NACIONAL DE PREVENCION DE DESASTRES

MUESTREO Y CARACTERIZACION DE RESIDUOS PELIGROSOS

María Eugenia Navarrete Rodríguez
Josefina Becerril Albarrán

COORDINACION DE INVESTIGACION
AREA DE RIESGOS QUIMICOS

CUADERNOS DE INVESTIGACION

P R E S E N T A C I O N

La Coordinación de Investigación del Centro Nacional de Prevención de Desastres realiza estudios sobre las características de los fenómenos naturales y de las actividades humanas que son fuentes potenciales de desastres, así como sobre las técnicas y medidas que conducen a la reducción de las consecuencias de dichos fenómenos.

Las actividades enfocan la problemática de los Riesgos Geológicos (Sismos y Volcanes), de los Riesgos Hidrometeorológicos (Inundaciones, Huracanes, Sequías, Erosión) y de los Riesgos Químicos (Incendios, Explosiones, Contaminación por Desechos Industriales).

Los resultados de los estudios se publican en Informes Técnicos que se distribuyen a las instituciones y los especialistas relacionados con cada tema específico.

En adición a dichos informes técnicos de carácter muy especializado, el CENAPRED ha emprendido la publicación de esta serie, llamada CUADERNOS DE INVESTIGACION, con el fin de dar a conocer a un público más amplio aquellos estudios que se consideran de interés más general o que contienen información que conviene quede publicada en una edición más formal que la de los Informes Técnicos.

Los Catálogos de Informes Técnicos y de Cuadernos de Investigación, así como las publicaciones específicas pueden obtenerse solicitándolos por escrito a la Coordinación de Investigación del CENAPRED, o pueden consultarse directamente en su Unidad de Información.

CONTENIDO

RESUMEN	7
ABSTRACT	9
PREFACIO	11
CAPITULO I MUESTREO	13
1.1 Introducción	13
1.2 Métodos de referencia de la USEPA	13
1.3 Técnicas de muestreo	14
1.4 Material Utilizado	15
1.4.1 Muestreador de residuos líquidos compuestos (Coliwasa)	16
1.4.2 Muestreador de cucharón o de estanque de agua	17
1.4.3 Botella de gravedad	17
1.4.4 El fiador	17
1.4.5 Bombas de succión	17
1.4.6 Bombas de desplazamiento positivo	17
1.4.7 Muestreador de grano (ladrón)	19
1.4.8 Muestreador de centro del residuo (examinador)	19
1.4.9 La barrena	19
1.4.10 Las cucharas y las palas	21
1.4.11 Recipientes de vidrio	21
1.4.12 Bolsas de plástico	21
1.5 Muestreo de residuos provenientes de los productos de combustión	22
1.6 Contenedores y métodos de preparación de la muestra	22
1.7 Control y garantía de calidad	25
1.8 Seguridad	25
1.9 Métodos analíticos	25
1.9.1 Antecedentes	26
1.9.2 Clasificación de los procedimientos de análisis	27
1.9.1.1 <i>Análisis inmediato</i>	28
1.9.1.2 <i>Análisis de reconocimiento</i>	29
1.9.1.3 <i>Análisis directos</i>	29
CAPITULO II PRUEBAS PARA DETERMINAR LA TOXICIDAD DE UN RESIDUO	31
2.1 Procedimiento de extracción (Extraction Procedure, EP)	32
2.2 Procedimiento para la caracterización de un lixiviado por su toxicidad, (toxicity characteristic leaching procedure, TCLP)	34
2.2.1 Modelo de transporte y destino de agua subterránea	36
2.2.2 Adición de 25 constituyentes orgánicos	37
2.2.3 Desarrollo de los límites reglamentarios	38
2.2.3.1 <i>Niveles de referencia de toxicidad crónica</i>	39
2.2.3.2 <i>Factores de Dilución/Atenuación (DAFs)</i>	39
2.3 Comparación entre las pruebas EP y TCLP	43
2.4 Excepciones y demoras	43

2.5 Relación con otras reglamentaciones	45
2.5.1 Restricciones para la disposición de la tierra	45
2.5.2 Excepciones	45
2.5.3 Otros Materiales Residuales	46
2.5.4 Aguas Residuales	46
CAPITULO III TECNICAS INNOVADORAS PARA LA DETERMINACION	47
3.1 Determinaciones de campo de compuestos orgánicos por medio de la cromatografía de gas (Dennis Wesolowski and Al Alwan)	47
3.2 Técnicas analíticas robotizadas (John G. Cleland)	49
3.3 La aplicación de la espectroscopia infrarroja a los residuos peligrosos (Douglas S. Kendall)	51
3.4 La aplicación de la espectrometría fluorescente de rayos X para el análisis de residuos peligrosos (Douglas S. Kendall)	53
3.5 Método de campo de fluorescencia de rayos x para la recolección de contaminantes inorgánicos en lugares de disposición de residuos peligrosos (G. A. Raab, R. W. Enwall, W. H. Cole, M. L. Faber, and L. A. Eccles)	55
BIBLIOGRAFIA	59

RESUMEN

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (USEPA) es un organismo que se encarga de gobernar todos los aspectos relacionados a la manipulación de los residuos considerados como peligrosos. Su labor es reconocida a nivel internacional, por lo que en México se está desarrollando la normatividad con base en los lineamientos establecidos por la USEPA.

Los residuos peligrosos se pueden presentar en fase sólida, líquida o gaseosa, o bien en múltiples fases, y exhiben además diversas características, lo que impide establecer una metodología estándar de manipulación de dichos residuos. Un residuo se clasifica como peligroso de acuerdo a las siguientes características: corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad, o si se encuentra incluido en alguna de las listas que elaboró la USEPA, para identificar más fácilmente a ese tipo de residuos.

Si es posible, se debe realizar el muestreo y análisis del residuo. Cabe aclarar que es conveniente realizar una planeación cuidadosa de estas etapas, tomado en cuenta la parte estadística. Aún se están desarrollando nuevas técnicas de muestreo y análisis de residuos peligrosos. El personal encargado de efectuar esta actividad debe tener un basto conocimiento de este campo, debido a que los resultados que se obtengan, serán la base para la toma de decisiones en relación al tipo de manipulación, tratamiento y disposición final que recibirá el residuo. Los laboratorios autorizados debe llevar a cabo los análisis necesarios, utilizando métodos validados que respondan a todo requerimiento legal.

La finalidad que se persigue con este trabajo es proporcionar un panorama general sobre las diferentes formas de identificación de sustancias peligrosas en situaciones de emergencia, o bien, en sitios abandonados de disposición final de estos residuos.

A B S T R A C T

The U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) is an organism that governs all the aspects involved in the manipulations of Hazardous Waste. It has an international recognition, therefore Mexico's regulation is being developed according to the status that USEPA established.

The hazardous waste can present a solid, liquid or gaseous face, or maybe two or more faces at the same time. There isn't a standard methodology for the manage of this waste because they show different characteristics. A waste is considered as hazardous, if it presents the following characteristics: corrosively, reactivity, explosive, toxicity, flammability, or when it is included in the USEPA's list, which identified the principles hazardous waste.

The sample and analysis steps of the waste must be planned carefully, considering statistical aspect. It's worth to say that actually there is being developed new hazardous waste sample and analysis techniques, and this activities must be done by expert personal, who has a full knowledge of this field, because the results are going to be use as a reference for take important decision about the better manage, treatment and final disposal of the waste. For legal requirements the analysis must be done by laboratories which use validated methods.

The goal of this publication is to give a general point of view about the different methods of identification of hazardous waste in case of emergency situations or in abandoned sites of hazardous waste final disposal.

P R E F A C I O

Durante las últimas décadas, ha surgido una gran preocupación por lograr un manejo adecuado de los residuos industriales, especialmente los peligrosos. La disposición inadecuada de éstos, desde el inicio de la industrialización, dio como resultado la contaminación del ambiente y de los mantos acuíferos, afectando así la salud humana. Los graves problemas que han surgido como consecuencia de ello, indican que es necesario tomar acciones preventivas, a través del manejo y control adecuado de los residuos.

Por otro lado, la experiencia ha demostrado que es muy complejo lograr un manejo apropiado de los residuos peligrosos, inclusive en los países industrializados, donde ya existe una infraestructura legal de protección del ambiente que facilita las acciones. En el caso de los países en vías de desarrollo como México, este proyecto apenas se está realizando. Sin embargo, se puede afirmar que ya está presente en la conciencia de muchos países, que el ambiente no sólo está amenazado por la contaminación llamada tradicional (biológica) sino también por la de origen químico.

Han surgido esfuerzos a nivel internacional especialmente en los países industrializados, para lograr un manejo homogéneo de los residuos peligrosos. Uno de los organismos que son reconocidos a nivel internacional y que se creó para este fin, es la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (USEPA). Este organismo es el encargado de expedir las leyes que gobiernan el manejo de los residuos peligrosos desde la generación hasta la disposición final de los mismos. También dirige programas, realiza foros e investigaciones sobre las tecnologías de innovación que representen una probable solución para la restauración de antiguos sitios de disposición contaminados con una gran variedad de residuos peligrosos. Por esta razón, en México las leyes y las tecnologías de tratamiento para este tipo de residuos se fundamenta en los lineamientos establecidos por la USEPA.

La legislación internacional es especialmente importante cuando se trata del transporte transfronterizo de residuos peligrosos, sea éste de forma directa, es decir, el transporte del propio residuo con el objetivo de reciclarlo, tratarlo o disponerlo fuera del país generador o de forma indirecta como es a través de la contaminación de cursos de aguas y/o otros recursos ambientales. En este trabajo aparece un esquema general de la legislación de residuos peligrosos en México y en Estados Unidos de Norteamérica, y además se exponen brevemente los principales requerimientos de la reglamentación para el transporte de este tipo de residuos, como es el hecho de que los contenedores exhiban rótulos, membretes o etiquetas, que identifiquen completamente el tipo de material que contienen; que el vehículo presente placas de identificación del residuo; que se elabore la documentación pertinente que proporcione el conocimiento del embarque, etc.

También se hace mención de las organizaciones que proporcionan auxilio en casos de emergencia, relacionadas al transporte de materiales y residuos peligrosos, entre las que se encuentran: el Registro Internacional de Productos Químicos Potencialmente Tóxicos (RIPOPT), el Centro Canadiense para Emergencias en el Transporte (CANUTEC) y el Sistema de Emergencias en el Transporte para la Industria Química (SETIQ).

Por otra parte, resulta evidente que conforme avanza y se moderniza la industria química en México, ésta produce cada vez un mayor número de contaminantes y resulta imprescindible -además de ser responsabilidad de los profesionistas de la química- el poder identificarlos en el ecosistema con la precisión y exactitud requeridos para manejarlos y disponerlos adecuadamente. Lo cual implica el contar con una instrumentación analítica cada vez más precisa y que permita la determinación de compuestos a concentraciones cada vez más bajas.

En este trabajo también se muestra un panorama general sobre el muestreo y análisis de los residuos peligrosos. Además se presenta la prueba para determinar la toxicidad en un residuo (Prueba para la Caracterización de un Lixiviado por su Toxicidad, TCLP).

Posteriormente, se discuten someramente las metodologías disponibles para el tratamiento de residuos peligrosos, haciendo énfasis en las tecnologías de Estabilización y Solidificación (E/S), las cuales se explican con más detalle. Se incluyen algunas definiciones importantes, una clasificación de las técnicas de E/S y la descripción de cada una de ellas.

La estabilización de un residuo involucra la adición de materiales que limitan la solubilidad o la movilidad de los constituyentes del residuo, aún cuando las características físicas de manejo del residuo no mejoren. Mientras que el proceso de solidificación asegura mecánicamente a los contaminantes dentro de una matriz sólida (forma un bloque monolítico de residuo, que presenta alta integridad estructural).

En un principio, el desarrollo y la aplicación de las tecnologías de estabilización y solidificación se enfocaron, en la disposición de residuos radioactivos, posteriormente se adaptaron estas técnicas al tratamiento de residuos peligrosos. En el presente trabajo, se incluye una cronología desde las primeras aplicaciones algunas de las que se están estudiando actualmente.

Al final, se introduce una evaluación técnica de la tecnologías de E/S; se indican los factores que afectan la selección y el funcionamiento de dichas tecnologías, así como las ventajas y desventajas de cada una de ellas.

CAPITULO I

MUESTREO

1.1 Introducción

Para prevenir los posibles efectos que pudieran ocasionar la gran variedad de sustancias químicas provenientes de los residuos industriales, se comenzaron a realizar estudios de investigación, con el propósito de caracterizar el elevado número de contaminantes provenientes de diversas fuentes. Por esta razón se necesitaron desarrollar métodos de muestreo y análisis de mayor alcance, con la capacidad de producir información a un costo razonable. Uno de los primeros programas de reglamentación para tratar con el incrementado número de contaminantes fue el Programa de Control del Efluente de la Agencia de Protección Ambiental (the USEPA's Effluent Guideline Program) [Freeman, 1989].

Los programas más extensos para el desarrollo y validación de métodos de muestreo y análisis aún se están elaborando. Sin embargo, la experiencia señala que el resultado que se pueda obtener de estos métodos, depende de la cuidadosa planeación y ejecución que se haga de ellos, así como del conocimiento que sobre este campo tenga el personal encargado de realizar esta actividad.

La planeación de las estrategias y tácticas de muestreo, así mismo como su realización, es mucho más compleja que el equipo con el cual se toman y analizan por lo general las muestras. Además, se debe hacer la aclaración de que para la selección del número de réplicas necesarias así como la precisión y exactitud de los resultados esperados, se utilizan métodos estadísticos complejos, los cuales no se discutirán en ésta ocasión.

La estrategia de muestreo debe ser consistente con los objetivos del proyecto total y debe incluir la selección y caracterización de las fuentes de residuos. Una vez que se ha desarrollado, es posible comenzar a planear tácticas más detalladas. Estas últimas incluyen las decisiones relacionadas al número de réplicas de muestras que se van a coleccionar; cuando combinar las muestras o cuando analizarlas por separado; la selección de los métodos de muestreo o del equipo adicional necesario; la especificación del empaque y embarque de la muestra, etc. Realmente a cada uno de estos aspectos se le debe dar una atención especial ya que pueden llegar a ser puntos críticos, cuya influencia se refleja en los resultados finales del proyecto.

Dada la gran diversidad de fuentes de residuos peligrosos, es necesario tomar una decisión acerca del grado adecuado de resolución del muestreo para cada caso que se presente. Se debe decidir si se necesita un valor promedio o específico para cada componente de interés en estos residuos. Probablemente se solicite conocer si es homogénea la distribución de los materiales peligrosos dentro de las unidades de contención.

1.2 Métodos de referencia de la USEPA

Durante la etapa de planeación del muestreo y análisis de residuos, se debe considerar la presencia de documentos guía de apoyo, que manifiesten por escrito, paso a paso cada uno de los procedimientos a seguir, de acuerdo a la estrategia seleccionada, con objeto de obtener una adecuada "muestra representativa" del residuo, ya que de ello depende la confiabilidad de los resultados que se van a obtener.

Ningún procedimiento se especifica como obligatorio, y de esta forma es responsabilidad del generador utilizar los métodos de muestreo que considere adecuados para el tipo de residuos que maneja.

La Agencia de Protección Ambiental (USEPA), en el Apéndice I, parte 261, proporciona una guía respecto de algunos métodos aceptables para obtener una "muestra representativa". Se debe aclarar que la USEPA cuenta con sus propios métodos de muestreo y análisis, los cuales se deben emplear durante los proyectos en que participe dicha agencia. En la referencia "Test Methods for Evaluating Solid Waste - Physical/Chemical Methods, manual de laboratorio. Volumen IA. 3rd. ed., USEPA, SW846, Noviembre de 1986.", se resumen las políticas que aplica la USEPA, asociadas con el muestreo y análisis ambiental. Es importante establecer que el SW846 se incorporó dentro del Título 40 del CFR, partes 260-265. En donde se encuentran los métodos de análisis para determinar a los residuos que se van a reglamentar por el RCRA [Griffin, 1988].

1.3 Técnicas de muestreo

La poca información en este campo señala que los residuos peligrosos pueden ser mezclas multifases complejas con una variedad de propiedades físicas y químicas. Además, el residuo puede estar contenido en una diversidad de recipientes, estanques o extenderse a lo largo de determinadas áreas de suelo. Debido a todas estas posibilidades, es imposible presentar un procedimiento normalizado a seguir cuando se van a muestrear residuos peligrosos. Cada proyecto requiere de una adecuada planeación y elaboración de estrategias de muestreo a fin de alcanzar los objetivos anhelados.

Algunas estrategias que se recomiendan, dependen del grado de información de que se disponga, respecto de la naturaleza de los residuos que se van a muestrear y se presentan a continuación:

1. *Muestreo al azar simple.* Se utiliza cuando los residuos son de naturaleza heterogénea y no se tiene información disponible acerca de sus propiedades químicas. Esta estrategia se caracteriza por identificar primero todos aquellos lugares de los cuales se puede coleccionar una muestra de residuo y a continuación se selecciona al azar un número de muestras entre la población.

2. *Muestreo al azar estratificado.* Se emplea cuando se conoce que el residuo no es al azar heterogéneo en sus propiedades químicas. Consiste en la estratificación de la población con objeto de aislar a las fuentes de heterogeneidad química no al azar. Los extractos así obtenidos se identifican con números y posteriormente se les aplica el muestreo al azar simple a cada uno de ellos.

3. *Muestreo al azar sistemático.* Esta técnica se aplica cuando la población de la cual se van a coleccionar las muestras, es casi en su totalidad al azar heterogénea en sus propiedades químicas. La primera muestra se escoge al azar entre la población y todas las demás se coleccionan a intervalos fijos del primero. Estos intervalos pueden ser de espacio o tiempo.

4. *Muestreo autorizado.* Se fundamenta en el completo conocimiento de la naturaleza del residuo. Las muestras son seleccionadas no al azar por un individuo, de acuerdo con la estrategia de muestreo establecida y a la distribución conocida de impurezas químicas. Este procedimiento no se recomienda cuando el propósito es utilizar las muestras para la caracterización química del residuo o para alguna situación reglamentada.

Existen otras técnicas que se utilizan después de aplicar alguna de las citadas anteriormente y se emplean con el fin de asegurar que la muestra que se obtiene sea representativa del residuo. De esta forma aparecen:

- *Técnica de muestra compuesta.* Consiste en obtener muestras al azar del residuo y combinarlas en una sola.

- *Técnica de la submuestra.* Se caracteriza por dividir a las muestras al azar o bien, separar una muestra compuesta en un sin número de submuestras, con objeto de obtener réplicas de las determinaciones durante el análisis de un residuo.

1.4 Material Utilizado

A través de la experiencia y el desarrollo de la tecnología, se han estado mejorando los métodos de muestreo, para proporcionar más información sobre el medio que se desea estudiar. En consecuencia, se requiere que el material que se utilice sea [Freeman, 1989]:

- Práctico y Representativo
- Fácil de operar
- Compatible con las consideraciones analíticas
- Versátil y seguro

Debido a que las fuentes de residuos peligrosos pueden ser tan complejas, incluyendo mezclas multifases de sólidos, lodos, sedimentos, líquidos y gases y porque manifiestan propiedades físicas y químicas diversas, los dispositivos de muestreo se deben fabricar de preferencia de acero, o bien, las superficies de muestreo deben estar recubiertas con teflón. Se pueden también fabricar de vidrio o plástico. En general requieren de cierta resistencia a la tensión y durabilidad. En la Tabla 1.3.3 se presenta un resumen de los materiales de muestreo más comunmente utilizados y el tipo específico de residuo al que se aplican.

Con el fin de poder comprender más fácilmente el funcionamiento y la aplicación de cada uno de los materiales mostrados en la Tabla 1.4, se presenta a continuación una breve descripción de cada unos de ellos [Freeman, 1989]:

Tabla 1.4 Material que se Utiliza para el Muestreo de Residuos Peligrosos

Tipo de Residuo	Material para Muestreo
○ Líquido	○ Coliwasa (muestreador de residuos líquidos compuestos). ○ El muestreador de cucharón o de estanque de agua. ○ El muestreador de botella de gravedad. ○ El fiador. ○ Bombas de succión. ○ Bombas de desplazamiento positivo.
○ Sólido	○ Muestreador de grano (ladrón). ○ Muestreador de centro del residuo (examinador). ○ La barrena. ○ La cuchara. ○ La pala.
○ Suspensiones y lodos libres de flujos	○ Se utiliza el mismo material que en el caso de residuos líquidos.
○ Lodos compactos o no libres de flujos	○ Se emplea el material recomendado para residuos sólidos.
○ Gases de rellenos Sanitarios	○ Tubos de absorción Ténax cuando las muestras se van a analizar por GC/MS* para especies no polares.
○ Aire ¹	○ Recipientes de vidrio. ○ Bolsas de plástico.

* Cromatografía de Gas/Espectrometría de Masa (GC/MS).

¹ Management of Hazardous Occupational Environments. Paul N. Cheremisinoff, 1984.

Fuente: Simmons, Milagros S. Hazardous Waste Measurements. Ed. Lewis Publishers, Inc. USA. 1991.

1.4.1 Muestreador de residuos líquidos compuestos (Coliwasa)

El Coliwasa (Figura 1.4.1) es un tubo de metal, plástico o vidrio equipado con una compuerta en su extremo final, la cual puede abrirse y cerrarse cuando el tubo está sumergido en el material que se va a muestrear. Es un dispositivo empleado para caracterizar líquidos libres de residuos sólidos contenidos en tambores, tanques de poca profundidad, hoyos y contenedores similares. Es especialmente útil para muestrear residuos que consisten en varias fases líquidas inmiscibles.

1.4.2 Muestreador de cucharón o de estanque de agua

El cucharón (Figura 1.4.2) consiste en un vaso de plástico o vidrio, sostenido por dos o tres piezas de aluminio unidas entre sí en forma de pinzas y éstas a su vez, están sujetas a una vara de fibra de vidrio que sirve como manija. El cucharón muestrea líquidos y residuos libres de flujos. Deben ser de fabricación especial ya que no se encuentran disponibles comercialmente.

1.4.3 Botella de gravedad

Este muestreador (Figura 1.4.3) está formado por una botella de plástico o vidrio, un hundidor (plomo para la cuerda de pescar), un tapón y un cordón delgado que es utilizado para descender, abrir y elevar la botella. Se emplea para el muestreo de líquidos y residuos libres de flujos, sin embargo, puede resultar difícil utilizarlo en líquidos muy viscosos. El muestreador se debe construir de acuerdo a las especificaciones de los Métodos D270 y E300 de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (American Society for Testing and Materials, ASTM).

1.4.4 El fiador

Se emplea para el muestreo de pozos de agua. Este dispositivo consiste en un contenedor atado a un cable que es sumergido dentro del pozo para tomar una muestra. Por esta razón, los fiadores pueden ser de varios diseños y materiales, son baratos, fáciles de limpiar y en ocasiones su aplicación se ve restringida por ser de poco volumen. El más simple es la botella de gravedad, la cual se llena por la parte superior a medida que se sumerge dentro del pozo. Algunos fiadores presentan una válvula de restricción, localizada en la base, la que permanece abierta mientras se sumerge el fiador y se cierra en el momento de levantarlo.

1.4.5 Bombas de succión

Como su nombre lo indica, las bombas de succión operan creando un vacío parcial en un tubo de muestreo. Este vacío provoca que la presión ejercida por la atmósfera sobre el agua del pozo, force a ésta a subir por el tubo hacia el exterior. Estas bombas se colocan en la superficie y sólo requieren que un tubo de transmisión se sumerja dentro del pozo. Desafortunadamente, su uso es limitado por seguridad en la succión a profundidades de 6m a 7m (20 a 25 ft) dependiendo de la bomba y porque puede ocasionar una desorción de gases o de compuestos orgánicos volátiles disueltos. Sin embargo, los métodos de succión proporcionan un método conveniente para la evacuación de pozos, ya que el agua remanente en el pozo se va retirando razonablemente sin agitación.

1.4.6 Bombas de desplazamiento positivo

Una variedad de bombas de desplazamiento positivo están disponibles para usarse en la remoción de agua de pozos. Estos métodos utilizan algunos mecanismos de bombeo en los que se forza al agua del fondo del pozo a moverse hacia la superficie por algunos medios de desplazamiento positivo. De esta forma se minimiza la posibilidad de aereación o desorción de compuestos orgánicos volátiles durante el muestreo.

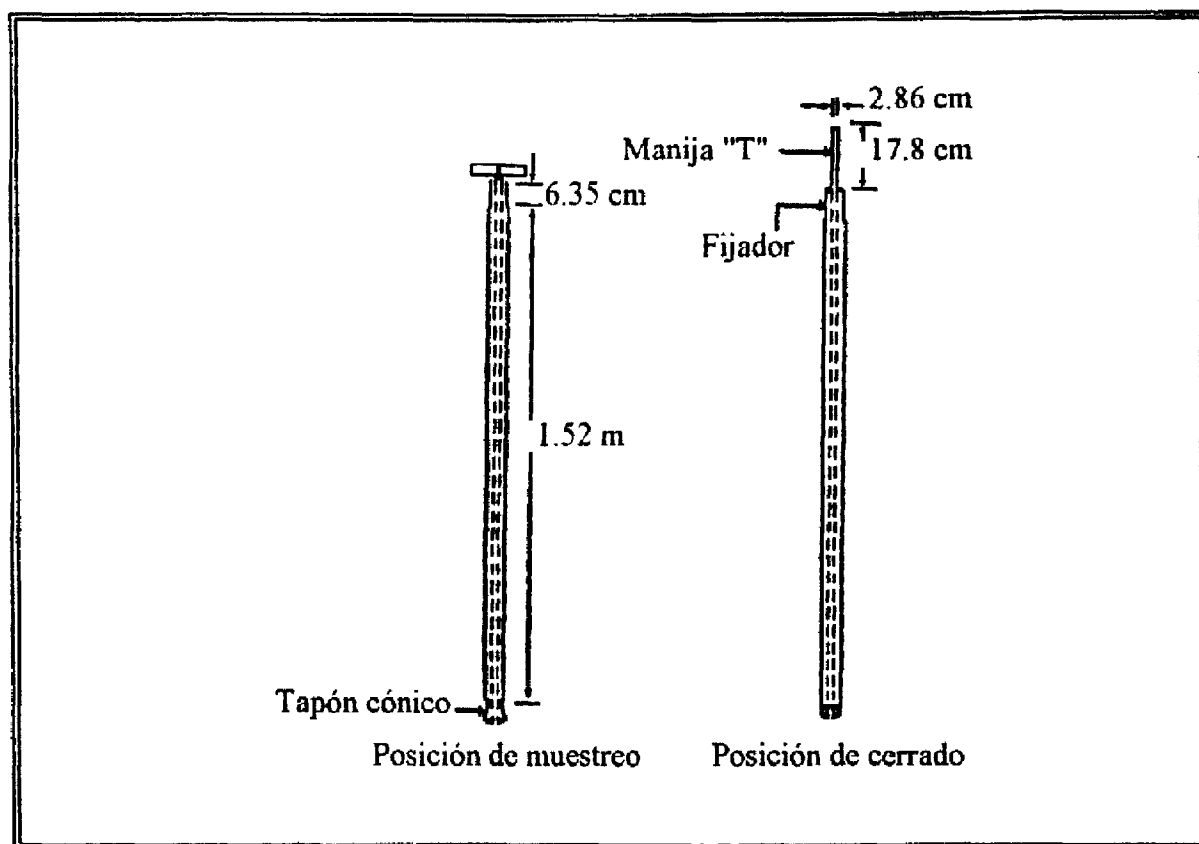


Fig 1.4.1 Muestreador de residuos líquidos compuestos (Coliwasa).

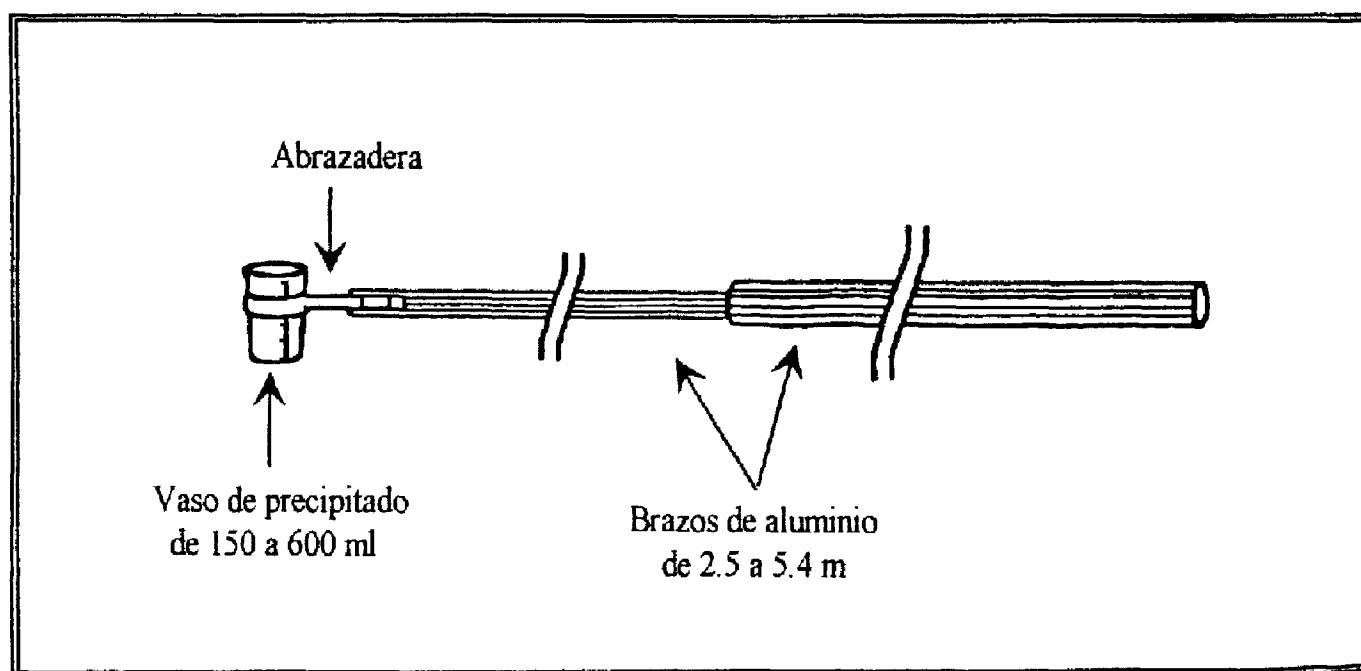


Fig 1.4.2 Muestreador de cucharón o de estanque de agua.

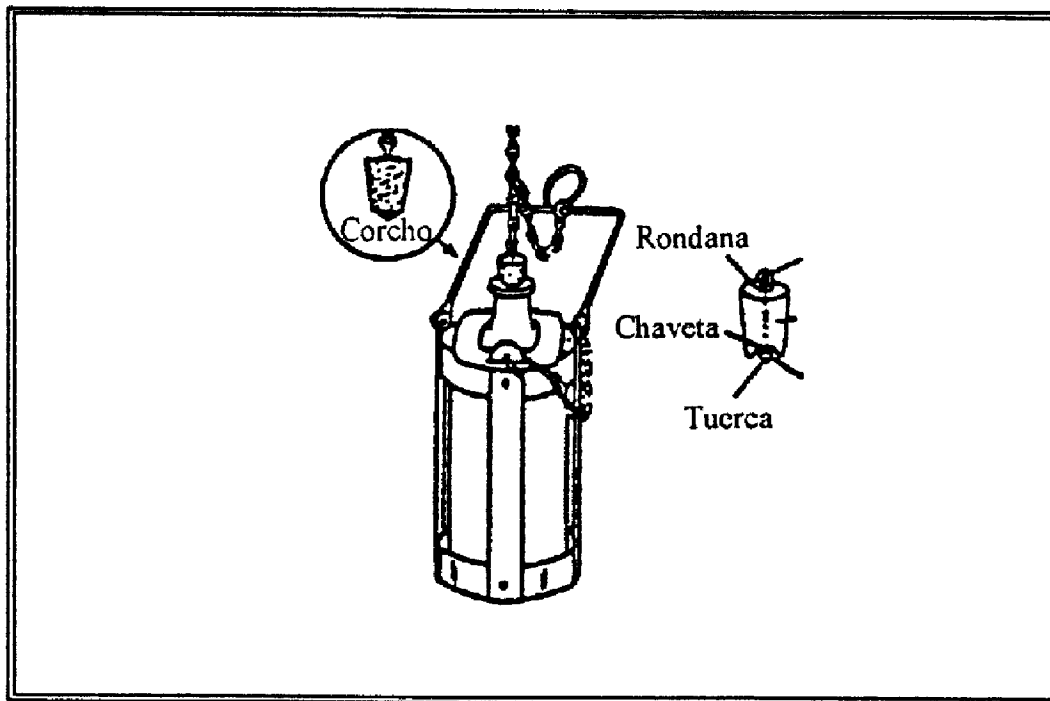


Fig 1.4.3 Botella de gravedad.

1.4.7 Muestreador de grano (ladrón)

El ladrón (Figura 1.4.7) está formado por dos tubos acanalados concéntricos que generalmente se fabrican de acero o latón (bronce). El extremo final del tubo exterior tiene una guarnición cónica puntiaguda, la cual permite al muestreador penetrar el material que va a ser examinado. El tubo interior se gira para abrir y cerrar el muestreador. Este dispositivo se utiliza para muestrear gránulos secos o residuos pulverizados cuyo diámetro de partícula es menor de un tercio del ancho del canal. Se puede adquirir en tiendas que proveen a los laboratorios de análisis.

1.4.8 Muestreador de centro del residuo (examinador)

Este muestreador (Figura 1.4.8) consiste en un tubo longitudinalmente cortado a la mitad, con una guarnición afilada que le permite cortar o separar el residuo. Se utiliza para caracterizar sólidos húmedos o viscosos cuya dimensión de partícula sea menor de una mitad del diámetro del examinador. Estos dispositivos tienen una longitud de 60 a 100 cm y un diámetro de 1.27 a 2.54 cm, se pueden fabricar en diseños más largos. Están disponibles comercialmente en tiendas que abastecen a los laboratorios de análisis.

1.4.9 La barrena

La barrena está constituida por álabes en forma de espiral, atados a una flecha central de metal duro. Se emplea para muestrear suelos o residuos sólidos empacados o duros. Este dispositivo se puede adquirir en tiendas que abastecen a los laboratorios de análisis y en aquellas especializadas en proveer equipo de laboratorio adicional.

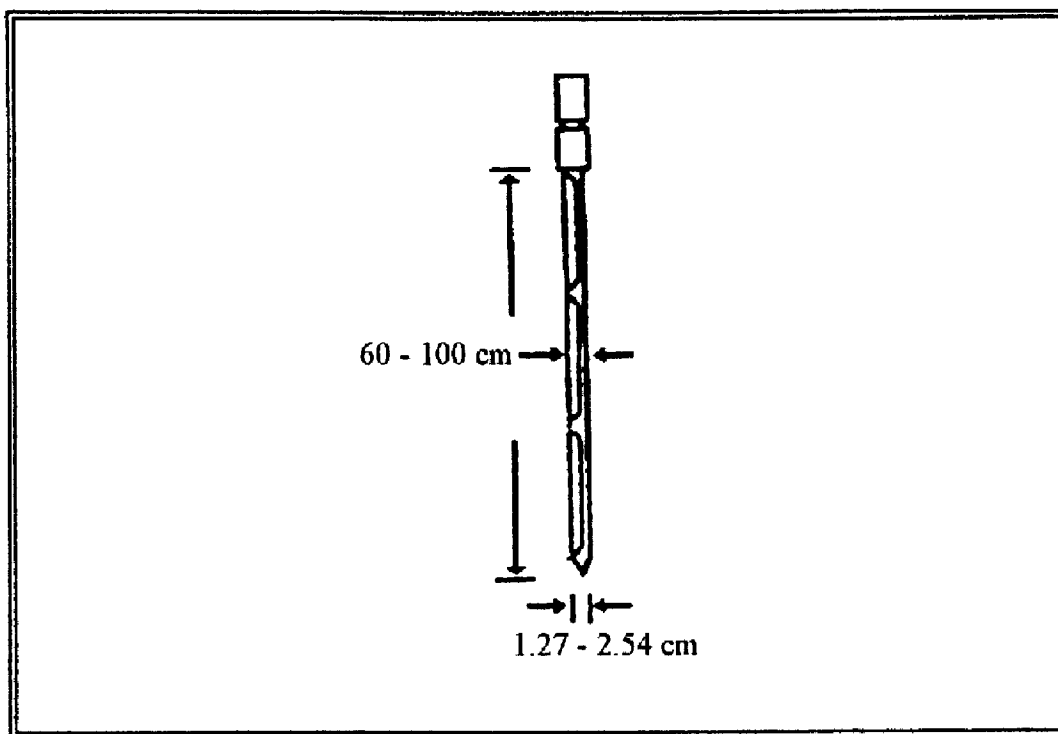


Fig 1.4.7 Muestreador de grano.

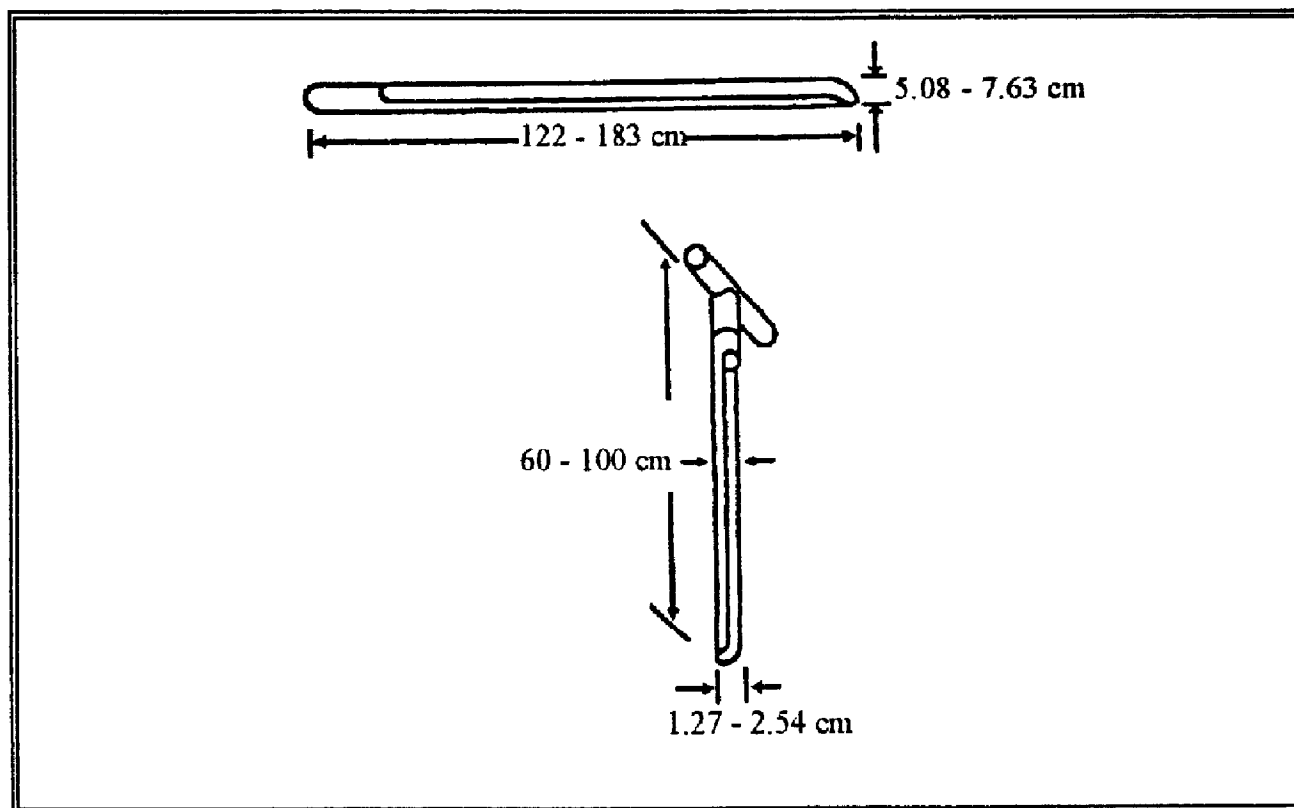


Fig 1.4.8 Muestreador de centro del residuo (examinador)

1.4.10 Las cucharas y las palas

Se utilizan para caracterizar material granulado o pulverizado, que se encuentre dentro de recipientes, contenedores poco profundos y bandas transportadoras. Las cucharas están disponibles en las casas que proveen a los laboratorios. Las palas de punta plana se localizan en tiendas que venden equipo adicional para laboratorios.

1.4.11 Recipientes de vidrio

Se pueden utilizar tubos colectores de gas de más de 2 litros o de menor volumen (Figura 1.4.11), con llaves herméticas de entrada-salida. Las muestras de aire se colectan simplemente al abrir la llave o colocando un aspirador/bomba de vacío en una corriente de aire. Se pueden analizar dentro del mismo tubo por medio de una solución reactivo o bien, se trasladan al laboratorio para ser analizadas posteriormente. Si las muestras se almacenan, corren el peligro de que se efectúen reacciones químicas dentro del gas o con las paredes del recipiente. Por ejemplo, el NO_2 y el SO_2 se pueden oxidar hasta ácidos nítrico y sulfúrico respectivamente, y el H_2S hasta compuestos de peso molecular mayor.

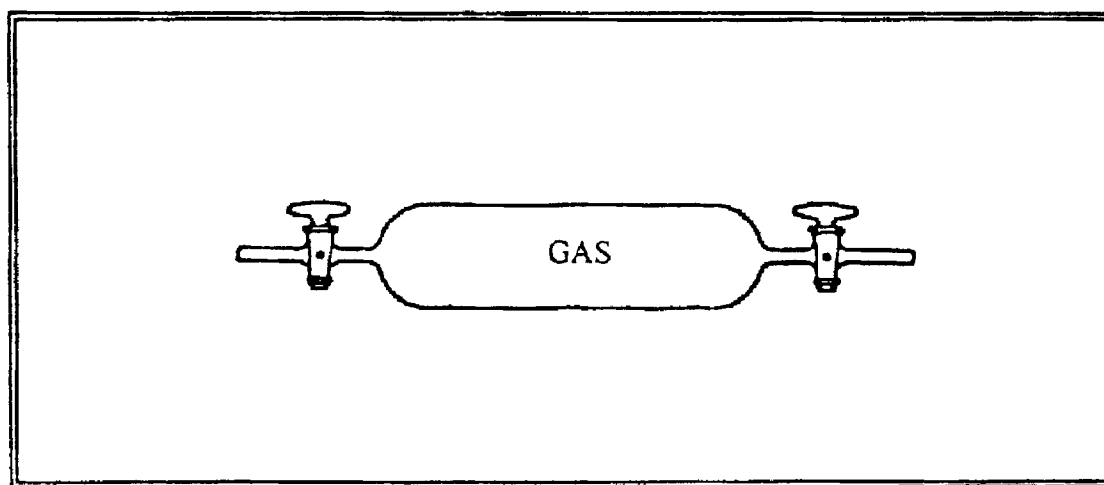


Fig 1.4.11 Tubo recolector de gas.

1.4.12 Bolsas de plástico

Por otra parte las bolsas de plástico varían en tamaño de 1-100 litros y presentan conexiones para mangueras y bridas. Tienen la ventaja de ser ligeras e irrompibles. El procedimiento para coleccionar la muestra de aire consiste simplemente en abrir la bolsa (Figura 1.4.12). Se deben construir con materiales que sean inertes a los contaminantes y se requiere que el contenido de agua y la temperatura de la muestra se encuentren abajo del punto de rocío para evitar la condensación. Se pueden utilizar plásticos que sellen con calor como son DuPont Tedlar 40S y Dow Saran tipo 18. El polietileno y el polipropileno no son adecuadamente resistentes al SO_2 y NO_2 . Una nota adicional es revisar las bolsas de plástico periódicamente para asegurar que las concentraciones son constantes.

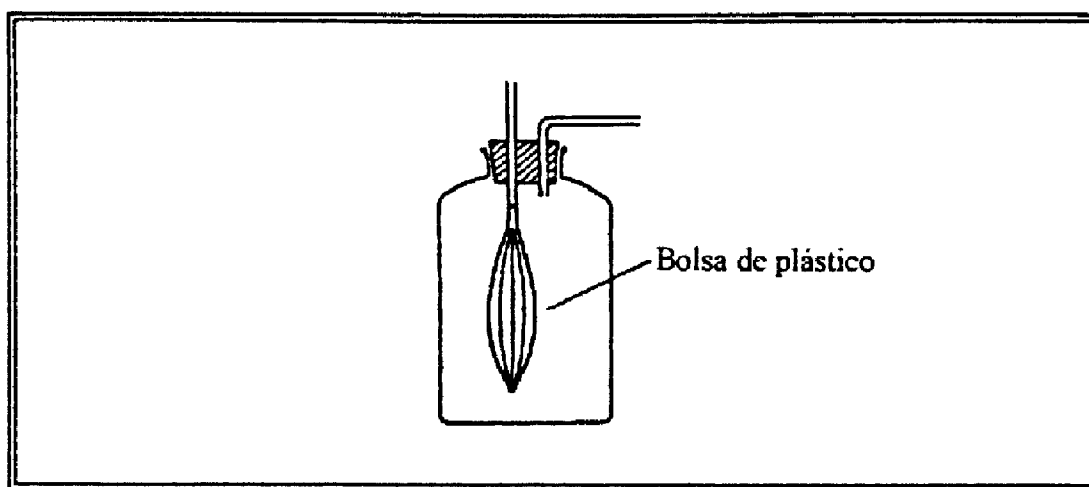


Fig 1.4.12 Muestreo con una bolsa de plástico

1.5 Muestreo de residuos provenientes de los productos de combustión

Resulta conveniente exponer por separado todo lo relacionado a los residuos generados durante la combustión, dada su creciente importancia como una técnica de disposición de residuos peligrosos y porque es más complicado el equipo utilizado para el muestreo de este tipo de residuos.

El flujo de gases es un sistema multifase y casi siempre se encuentra a una temperatura más elevada. Los contaminantes se pueden encontrar en cualquiera de las fases del sistema y para evitar posibles interferencias entre ellos mismos durante su muestreo, es necesario realizar una filtración, disminuir la temperatura o absorber trazas de solventes o substratos sólidos. Se deben medir los volúmenes de gas muestreado, lo cual resulta más difícil e incómodo que la determinación de volúmenes y pesos en muestras líquidas o sólidas [Freeman, 1989].

Por lo tanto, el equipo utilizado para el muestreo de residuos provenientes de la combustión es mucho más complicado, y consiste en trenes de muestreo y análisis, formados por ciclones para igualar partículas, filtros de fibra de cuarzo o vidrio para la colección de partículas, módulos sorbentes para la colección de compuestos orgánicos semivolátiles entre otros componentes. Algunos de estos equipos son: El Sistema de Muestreo de Fuente Fija (the Source Assessment Sampling System, SAAS), El Tren Modificado del Método Cinco (the Modified Method Five Train, MMS) y El Tren de Muestreo de Compuestos Orgánicos Volátiles (the Volatile Organic Sampling Train, VOST).

Si los residuos a manejar son sólidos o líquidos, entonces se puede aplicar el equipo que se citó en la sección 1.3.3, sin embargo, en algunas ocasiones el equipo tendrá que operar bajo condiciones especiales, lo cual puede resultar difícil.

1.6 Contenedores y métodos de preparación de la muestra

La selección del contenedor es un evento de suma importancia, generalmente se recomiendan contenedores de vidrio protegidos contra la luz y calor excesivo. Se propone este material porque es relativamente inerte y fácil de limpiar. Bajo ciertas circunstancias, es mejor utilizar contenedores de plástico.

Además, independientemente del material, los contenedores deben tener sellos de seguridad para prevenir la pérdida o la contaminación de la muestra. Se proporciona una guía para hacer una adecuada selección del contenedor de muestra en "Test Methods For Evaluating Solid Waste, Physical/ Chemical Methods, SW-846 Manual, 3d ed., Document No. 955-001-0000001, disponible en la Oficina de Documentos, Oficina de Impresiones del Gobierno de Estados Unidos de Norteamérica, Washington, D.C. 20402, Enero de 1987.

El embarque siempre se debe de hacer cumpliendo con los reglamentos del Departamento de Transportes del país involucrado. También, se deben de tomar en cuenta los retrasos antes de los análisis y mantenerlos dentro de los límites aceptables, así como la posibilidad de degradación de las muestras.

En cuanto se colectan apropiadamente las muestras ambientales, éstas se deben preparar para los análisis subsecuentes. Los procedimientos de preservación, almacenamiento y preparación de la muestra dependen del tipo de análisis que se ejecutará y de los parámetros que se van a determinar. Mientras la mayoría de los instrumentos producen datos finales cuya calidad se conoce al compararlos con los obtenidos con soluciones patrón, la experiencia ha demostrado que la integridad de estos datos depende en gran medida del manejo que se le da a la muestra desde el momento de su recolección hasta su análisis.

Después de que una muestra se ha obtenido, algunas veces el procedimiento analítico requiere uno o más tratamientos de limpieza previos a la medición última de los constituyentes. La preparación de la muestra puede involucrar operaciones físicas tales como tamizado, mezclado, molido, secado y separación de fases y/o operaciones químicas tales como disolución, extracción, digestión, fraccionamiento, ajuste de pH y la adición de preservativos, sustituyentes, patrones u otros materiales. La preparación de la muestra debe ser planeada cuidadosamente y documentada con suficientes detalles como para proporcionar un registro completo de la historia de muestreo, porque los tratamientos físico-químicos de preparación, representan posibles fuentes de contaminación, pérdidas mecánicas, sesgos y variaciones en los resultados finales.

Detalles sobre los contenedores de las muestras, su manejo, la preservación y los tiempos de conservación para residuos peligrosos están documentados en el Cap. IV del SW-846 [Test Methods For Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, SW-846 Manual, 3d ed., Document No. 955-001-0000001, disponible en la Oficina de Documentos, Oficina de Impresiones del Gobierno de Estados Unidos de Norteamérica, Washington, D.C. 20402, Enero de 1987.

Una vez que se recolectó la muestra, los cambios biológicos y químicos en ésta ocurren inevitablemente. Es prácticamente imposible una preservación completa de la muestra. Sin embargo, existen técnicas de preservación que se pueden emplear para retardar dichos cambios, originados entre otras razones por el pH, la temperatura, la acción bacteriana y la concentración.

Entre estas técnicas de preservación de la muestra se encuentran la adición química, el control de pH y la refrigeración. Se deben emplear procedimientos especiales para proteger a las muestras sensibles a la luz.

La refrigeración es el método más comunmente empleado. El control de temperatura a 4°C, retarda la acción bacteriana y suspende la volatilización de la mayoría de los gases disueltos [Kokoszka, 1989]. En la Tabla 1.6 se presentan algunas consideraciones prácticas cuando se recolectan muestras ambientales (líquidos, sólidos o semisólidos).

Tabla 1.6 CONSIDERACIONES PRACTICAS PARA EL MUESTREO

Contenedores	
Vidrio	<i>Ventajas:</i> se pueden preservar compuestos orgánicos <i>Desventajas:</i> son muy frágiles y pueden presentar una lixiviación ácida de metales
Plástico	<i>Ventajas:</i> se pueden preservar metales <i>Desventajas:</i> lixiviación de compuestos orgánicos
Nunca	○ Enjuagar los contenedores con la muestra ○ Emplear PVC, estireno (porque adiciona compuestos orgánicos a la muestra)
Preservativos	
Control de pH	Acidos: ○ Control de microorganismos ○ Prevenir la precipitación de metales ○ Disminuir la volatilidad de compuestos orgánicos Bases: ○ Preservación de cianuros (CN^-) y sulfuros (S^{2-})
Adición química	Frecuentemente específica para un constituyente determinado: ○ Acido ascórbico (CN) ○ Acetato de Zn (Sulfuro) Otros indicados por otros métodos analíticos
Refrigeración	○ casi siempre se utiliza ○ disminuye la volatilidad de compuestos orgánicos ○ retarda las reacciones químicas
Otras consideraciones	
Tiempos de duración: Muestras por duplicado: Espacio superior:	es crítico para ciertos análisis. generalmente el mínimo. ○ posible partición de la fase gaseosa ○ en su ausencia, puede haber un posible rompimiento si se congela la muestra

Fuente: Roger D. Griffin. Principles of Hazardous Materials Management.
Ed. Lewis Publishers, Inc., USA, 1988.

1.7 Control y garantía de calidad

Las actividades de control y garantía de calidad, se refieren a qué tanto se puede confiar en que la muestra se tomó y se analizó de tal manera que sea representativa y que exhiba la concentración del contaminante de interés. Esto involucra tomar un blanco y muestras reforzadas, realizar análisis por duplicado, el establecimiento de diagramas de control y la determinación del porcentaje de recuperación. Estos se emplean para el análisis estadístico de los datos para actividades legales o decisión de mercado [Griffin, 1988].

1.8 Seguridad

La consideración más importante en cualquier actividad de muestreo es la seguridad del personal involucrado. La naturaleza peligrosa del residuo puede requerir que se use ropa especial, equipo tal como respiradores con o sin línea de aire, etc. Se debe tener especial cuidado de asegurarse de no violar los procedimientos de seguridad durante el muestreo de campo, por lo que probablemente la parte esencial del programa de seguridad respecto al muestreo de residuos peligrosos sea un programa completo y efectivo de entrenamiento del personal. Esto debe incluir aparte del entrenamiento general en dichos procedimientos, acciones preventivas ante los posibles riesgos que se puedan presentar. Además, se recomienda que se realice una discusión orientada específicamente a la seguridad antes de efectuar cada paso de muestreo [Freeman, 1989].

1.9 Métodos analíticos

En Estados Unidos de Norteamérica, los métodos para medir y definir las emisiones tóxicas y peligrosas en el ambiente, se desarrollaron como resultado de la legislación del Acta de Control de Sustancias Tóxicas (the Toxic Substances Control Act, TSCA), el Acta de Conservación y Recuperación de los Recursos (the Resource Conservation and Recovery Act, RCRA) y a los esfuerzos de la Agencia de Protección Ambiental (the U.S. Environmental Protection Agency, USEPA) y la industria [Freeman, 1989]. Actualmente se están modificando dichos procedimientos, a fin de que se puedan emplear en México.

Para realizar una selección adecuada de los métodos analíticos se deben de tomar en cuenta aspectos importantes como lo son: los compuestos que se van a determinar, el tipo de residuo y su origen, la selectividad y sensibilidad del instrumento y el límite de detección deseado. La consideración del costo aunque es secundario, así como el destinar el uso de los datos, pueden ser factores igualmente importantes en la selección del proceso.

Es indispensable hacer una buena planeación de esta etapa, para asegurar que los resultados que se obtengan sean válidos, ya que las determinaciones analíticas que se efectúan sirven de base para tomar decisiones, cuando se requieren evaluar las ventajas que ofrece la tecnología, la protección de la salud pública y el mejoramiento de la calidad del ambiente. Otra aplicación importante de las técnicas de análisis, es el monitoreo de cada etapa de los diferentes procesos involucrados, desde la caracterización del residuo hasta su disposición final para asegurar que todo procedimiento que se realice sea sano desde el punto de vista ambiental.

El proceso analítico se debe describir detalladamente, incluyendo los requerimientos de garantía y control de calidad, el plan de muestreo, los métodos analíticos, los cálculos, la documentación y los requerimientos de informes. Siempre que se involucre la reglamentación, se debe utilizar un método validado.

1.9.1 Antecedentes

Debido a que los métodos analíticos ambientales producirán un resultado en términos de concentración, es importante definir este concepto: "la concentración es una relación que se expresa como el número de moléculas o de masa de material presente por unidad de volumen o masa". Algunas expresiones son: partes por millón (ppm), miligramos por litro (mg/L), microgramos por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), etc.

Los intervalos en que se pueden expresar las concentraciones de los constituyentes en los residuos son muy amplios, por lo que se prefiere emplear una notación logarítmica, organizada en grupos de 3 órdenes de magnitud. Las abreviaciones de los 5 grupos que se emplean más comunmente en el trabajo ambiental son [Griffin, 1988]:

Prefijo	Exponente
Mili	10^{-3}
Micro	10^{-6}
Nano	10^{-9}
Pico	10^{-12}
Femto	10^{-15}

Esta notación se emplea generalmente para expresar los límites de detección de los métodos analíticos existentes. La concentración más baja que se puede reportar es una concentración menor que el límite de detección para un compuesto químico específico y un método de análisis empleado. Por lo tanto, es indispensable establecer el límite de detección para un método y un compuesto particular durante las etapas de planeación del muestreo y análisis de residuos peligrosos.

Por otra parte, entre las consideraciones que se involucran durante la selección de una tecnología, se encuentra la factibilidad técnica, el costo y las reglamentaciones estatales y federales. A su vez dentro de la factibilidad técnica se toma en cuenta la caracterización del residuo, lo cual consisten en determinar la calidad y cantidad (composición física y química) del mismo.

En la Tabla 1.9.1 se presenta un resumen de los diversos parámetros que se determinan durante el análisis del residuo peligroso. Otra propiedad química que se determina con más frecuencia es el potencial de oxidación-reducción, la cual representa la habilidad de varios elementos o iones para entrar en reacción con otros elementos, iones o moléculas. Mientras que entre las propiedades físicas que generalmente se consideran en los análisis de muestras ambientales se encuentran (entre otras): la presión de vapor, el coeficiente de partición, la solubilidad en agua y la densidad [Griffin, 1988].

Tabla 1.9.1 PRINCIPALES PARAMETROS QUE SE DETERMINAN DURANTE EL ANALISIS DE UN RESIDUO PELIGROSO

Parámetro	Especificaciones
▪ <i>Estado Físico</i>	
	○ Estado físico a 70°F (21°C) ○ Número de capas ○ Líquidos libres (por ciento en volumen) ○ pH ○ Gravedad específica ○ Temperatura de inflamación ○ Viscosidad
▪ <i>Composición del residuo</i>	
	○ Metales tóxicos de acuerdo a la prueba TCLP (arsénico, bario, cadmio, cromo, plomo, mercurio, selenio, plata) ○ Plaguicidas tóxicos de acuerdo a la prueba TCLP (endrin, lindano, metoxicloro, toxafeno, 2,4-D, 2,4,5-TP) ○ Composición de hidrocarburos (deben ajustar el 100%) ○ Organoclorados ○ Azufre ○ Cianuro ○ Contenido de PCB's
▪ <i>Características peligrosas</i>	
	○ Reactividad (pirofosfórico o sensitivo a la fricción) ○ Explosividad ○ Reactivo al agua ○ Radioactivo ○ Inflamable ○ Corrosivo

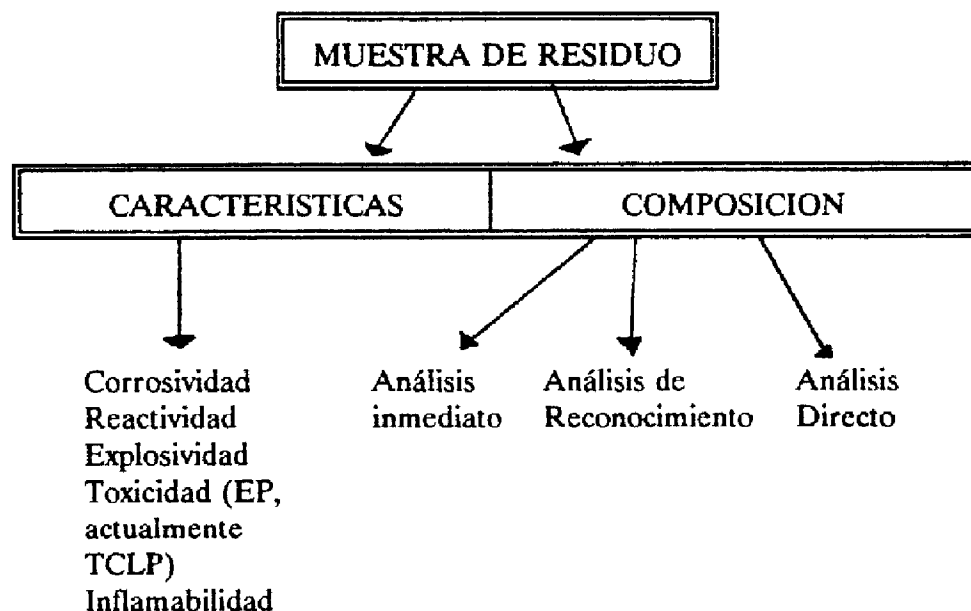
Fuente: Kokoszka, Leopold C, Flood, Jared W., Environmental Management Handbook. Toxic Chemical Materials and Wastes. Marcel Dekker Inc., U.S.A., 1989.

1.9.2 Clasificación de los procedimientos de análisis

La elección del método analítico apropiado es uno de los factores más importantes que repercuten en la confiabilidad de los datos resultantes. Las determinaciones se deben realizar con procedimientos validados y bien documentados. Además, cada laboratorio debe evaluar la metodología de análisis utilizando muestras de referencia para demostrar la efectividad del procedimiento de determinación.

La caracterización de un residuo involucra el uso de procedimientos de evaluación tanto de sus características como de su composición. En general, se puede obtener más información sobre estos procedimientos en: "Test Methods For Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods", manual SW-846, 3d ed., Documento No. 955-001-0000001, disponible en la Oficina de Documentos, Oficina de Impresiones del Gobierno de Estados Unidos de Norteamérica, Washington, D.C. 20402, Enero de 1987. También en la segunda edición de "Sampling and Analysis Methods for Hazardous Waste Combustion", J. C. Harris, D. J. Larsen, C. E. Rechsteiner, and K. E. Thrun, EPA-600/8-84-002, PB84-155845, Enero de 1984.

En el siguiente esquema se muestra el procedimiento a seguir para la caracterización de un residuo [Simmons, 1991]:



Este es un procedimiento estándar para determinar cada una de las características que hacen a un residuo peligroso. Para la prueba EP (método 1310), la que se reemplazó por la prueba TCLP, referirse a la sección No.4 de este trabajo. Los métodos para la determinación de la inflamabilidad (métodos 1010 y 1020), la corrosividad (método 1110) y reactividad, se pueden consultar en la referencia citada anteriormente.

En esta sección, se pretende dar un panorama general sobre los diferentes tipos de análisis efectuados para determinar la composición de un residuo, por lo que se considera necesario describir brevemente en qué consiste cada uno de ellos [Simmons, 1991]:

1.9.1.1 Análisis inmediato

Su objetivo es la determinación de la forma física del residuo y la realización de un balance de masa, que incluye la medición del contenido de humedad (volátil), sólidos y ceniza; la composición elemental (carbón, hidrógeno, nitrógeno, azufre, fósforo, fluor, cloro, bromo, yodo); el poder calorífico del residuo y la viscosidad.

1.9.1.2 *Análisis de reconocimiento*

Involucra métodos analíticos para obtener descripciones cualitativas del residuo en términos de los principales elementos inorgánicos y compuestos orgánicos presentes. Dichos métodos analíticos incluyen el uso de las siguientes técnicas:

- Gravimetría
- Cromatografía: - de Gas (GC) y Líquida de Alta Resolución (HPLC)
- Espectroscopía: - de Masa (MS), de Infrarrojo (IR), de Emisión
- Los combinados: - GC/MS, HPLC/MS, HPLC/IR

1.9.1.3 *Análisis directos*

Este tipo de análisis proporciona el medio por el cual se identifican compuestos tóxicos y se cuantifican sus concentraciones. Son los más útiles cuando se pretende determinar contaminantes específicos. Se emplean para:

- Compuestos orgánicos: - GC, GC/MS, HPLC
- Compuestos inorgánicos: - Espectrofotómetro de absorción atómica, ICAP

Los espectrofotómetros de absorción atómica pueden diferenciarse en términos de los métodos de introducción de la muestra, atomizadores y lámparas. Los métodos GC se caracterizan por las diversas técnicas de introducción de la muestra y los detectores se pueden emplear.