

IMPLEMENTACION DEL PLAN DE GESTION AMBIENTAL  
PARA EL TRATAMIENTO Y REDUCCION DE LOS RESIDUOS QUIMICOS  
ACUOSOS, GENERADOS EN EL LABORATORIO DE AGUAS Y SUELOS DE LA  
CORPORACION AUTONOMA REGIONAL PARA LA DEFENSA DE LA MESETA DE  
BUCARAMANGA (C.D.M.B.)

ADRIANA ISABEL ARENAS ARENAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2004

IMPLEMENTACION DEL PLAN DE GESTION AMBIENTAL PARA EL  
TRATAMIENTO Y REDUCCION DE LOS RESIDUOS QUIMICOS ACUOSOS,

GENERADOS EN EL LABORATORIO DE AGUAS Y SUELOS DE LA CORPORACION  
AUTONOMA REGIONAL PARA LA DEFENSA DE LA MESETA DE  
BUCARAMANGA (C.D.M.B.)

ADRIANA ISABEL ARENAS ARENAS

Trabajo de grado presentado como requisito  
parcial para optar al título de Químico

Director  
Jairo Puente Bruges  
Ing. Químico

Codirector  
Rosa Maria Higuera  
Química. Especialista en ing. ambiental

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2004

## DEDICATORIA

A Dios por guiarme siempre,

A mis padres Gustavo y Maria por el apoyo incondicional durante estos años,

A mi hermano, por su amor y colaboración,

A amigos y compañeros y

Con amor a Aldemar.

Adriana Isabel

## AGRADECIMIENTOS

Al profesor Jairo Puentes, director del trabajo de grado, por su gran apoyo académico.

A la Dra. Rosa María Higuera, codirectora de este trabajo, por su colaboración y asesoría constante.

Al laboratorio de aguas y suelos de la CDMB, por concederme el acceso a sus instalaciones y así mismo la ejecución de este proyecto.

A los compañeros del laboratorio de aguas y suelos de la CDMB, por su apoyo y colaboración incondicional.

A la Universidad Industrial de Santander, nuestra querida institución, por entregarme conocimiento, sabiduría y alegría, durante todo este proceso de crecimiento y aprendizaje.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. MARCO TEORICO	1
1.1 LABORATORIO DE AGUAS Y SUELOS DE LA C.D.M.B.	1
1.2 ASPECTOS GENERALES DE LOS RESIDUOS TOXICOS Y PELIGROSOS	5
1.2.1 Definición de residuo tóxico y peligroso	6
1.2.2 Clasificación de los residuos	7
1.2.3 Identificación de residuos peligrosos	12
1.3 CONTAMINACIÓN DEL AGUA	13
1.3.1 Principales contaminantes de las aguas	14
1.3.2 Efectos de la contaminación del agua	18
1.4 GESTIÓN DE RESIDUOS TOXICOS	21
1.4.1 Gestión de residuos en laboratorios	23
1.4.2 Minimización de residuos	24
1.4.3 Reducción en el origen	25
1.4.4 El reciclaje	26

1.5 Electroodos de ion selectivo	27
1.5.1 Electrodo selectivo de amonio	36
1.5.2 Electrodo selectivo de Cloruros	38
1.5.3 Ion selectivo de nitratos	41
1.6 TECNICAS PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS TOXICOS	43
1.6.1 Tratamiento térmico	44
1.6.2 Tratamiento físico y químico	44
1.6.2.1 Neutralización	45
1.7 QUÍMICA DE LAS DISOLUCIONES DE CIANURO Y DE LOS COMPLEJOS DE CIANURO CON METALES	47
1.7.1 Métodos de Análisis de cianuros:	50
1.7.2 Toxicidad del cianuro	51
1.7.3 Tratamiento de las aguas residuales de cianuración con Peróxido de Hidrógeno	52
1.8 DISPOSICIÓN FINAL DE LOS RESIDUOS PELIGROSOS	58
1.8.1 Envases	59

1.8.2 Etiquetado	61
1.8.3 Almacenamiento	66
1.8.4 Reacciones peligrosas entre residuos	66
1.8.5 Almacenamiento interno	68
1.8.6 Normas de seguridad e higiene	68
1.9 NORMATIVIDAD VIGENTE	72
1.9.1 Decreto ley 1594 de 1984	72
1.9.2 Resolución 2309 de 1996: ministerio de salud	73
1.9.3 Decreto 430 de 1998	73
2. PARTE EXPERIMENTAL	74
2.1 Revisión de la gestión de los residuos	74
2.1.1 Inventario de los residuos	74
2.2 Implementación de las técnicas de ion selectivo	75
2.2.1 Implementación de la técnica de ión selectivo de cloruros	75
2.2.2 Implementación de la técnica de ion selectivo de amonia	79

2.2.3	Implementación de la técnica de ión selectivo de nitratos	81
2.3	NEUTRALIZACIÓN DE LOS RESIDUOS ÁCIDOS Y BÁSICOS DEL LABORATORIO DE AGUAS Y SUELOS	84
2.4	DESACTIVACIÓN DE SOLUCIONES CIANURADAS CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	87
2.4.1	Procedimiento para el tratamiento de detoxificación de los residuos de Cianuro	87
2.4.2	Caracterización a los residuos de cianuro	89
2.4.3	Tratamiento preliminar de la solución: Destilación	89
3	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	96
3.1	Actualización del inventario de los residuos generados en los laboratorios de aguas y suelos de la C.D.M.B.	101
3.2	IMPLEMENTACION DE TECNICAS	101
3.2.1	Implementación de la técnica de amonía	104
3.2.2	Implementación de la técnica de cloruros	106
3.2.3	Implementación de la técnica de nitratos	109
3.3	TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS	109

3.3.1 Neutralización	109
3.3.2 Tratamiento del cianuro y de metales pesados	110
3.4 DISPOSICIÓN FINAL DE LOS RESIDUOS	121
CONCLUSIONES	122
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	123

## LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Componentes esenciales en un sistema de medición, ISE	30
Figura 2. Foto del sistema de medición EIS, usado para la determinación de cloruros	32
Figura 3. Sistema combinado de medición EIS, con un solo electrodo (Electrodo de amonio)	33
Figura 4. Equipo utilizado para realizar .las mediciones de EIS	76
Figura 5. Tanque empleado para neutralizar los residuos	85
Figura 6. Montaje empleado para el tratamiento de cianuro	87
Figura 7. Curva de calibración del electrodo selectivo de amonio	102
Figura 8. Curva de calibración de cloruros	105
Figura 9. Curva de calibración de nitratos	107
Figura 10. Curva de calibración de nitratos, para valores de alta concentración	108
Figura 11. Tratamiento de cianuro libre con peróxido de hidrógeno	112

Figura 12. Tratamiento de cianuro total con peróxido de hidrógeno	113
Figura 13. Tratamiento del hierro en solución con peróxido de hidrógeno	115
Figura 14. Curva de tratamiento de cobre con peróxido de hidrógeno	116
Figura 15. Tratamiento del níquel en la solución cianurada con peróxido de hidrógeno	117
Figura 16. Tratamiento de la plata en la solución cianurada con peróxido de hidrógeno	118
Figura 17. Tratamiento de cinc en la solución cianurada con peróxido de hidrógeno	119

## LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Gestión de residuos tóxicos peligrosos en algunos países de la Unión Europea, cantidades y método de tratamiento	22
Tabla 2. Especificación del cianuro libre en función del ph.	48
Tabla 3. Resultados del tratamiento del cianuro con peróxido de hidrógeno en la instalación de Degussa en OK Tedi (Nueva Zelanda)	54
Tabla 4. Envases más adecuados según la naturaleza y característica del residuo	60
Tabla 5. Recomendaciones referentes al uso de envases de polietileno para el almacenamiento de residuos	61
Tabla 6. Efectos sobre el medio ambiente	62
Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas de los diferentes residuos y pictogramas de identificación.	63
Tabla 8. Propiedades toxicológicas de algunos residuos, y sus pictogramas correspondientes.	64
Tabla 9. Efectos específicos sobre la salud	65
Tabla 10. Reacciones peligrosas de los ácidos	67

Tabla 11. Sustancias incompatibles de elevada afinidad	67
Tabla 12. Parámetros de vertimientos un cuerpo de agua, decreto 1594 de 1984	72
Tabla 13. Inventario de residuos líquidos generados en el laboratorio de aguas y suelos	96
Tabla 14. Datos para la construcción de la curva de calibración para el análisis de nitrógeno amoniacal por ion selectivo	102
Tabla 15. Limite de detección para amonio	103
Tabla 16. Datos para la construcción de la curva de calibración para el análisis de cloruros por ion selectivo	104
Tabla 17. Limite de detección para cloruros	105
Tabla 18. Datos para la construcción de la curva de calibración para el análisis de nitratos por ion selectivo	106
Tabla 19. Limite de detección para nitratos	107
Tabla 20. Datos para la construcción de la curva de calibración para el análisis de nitratos por ion selectivo	108
Tabla 21. Tratamiento del cianuro libre con peróxido de hidrógeno	111
Tabla 22. Tratamiento del cianuro total con peróxido de hidrógeno	113

Tabla 23. Tratamiento del hierro en la solución cianurada con peróxido de hidrógeno	115
Tabla 24. Tratamiento del cobre en la solución cianurada con peróxido de hidrógeno	116
Tabla 25. Tratamiento del níquel en la solución cianurada con peróxido de hidrógeno	117
Tabla 26. Tratamiento de la plata en la solución cianurada con peróxido de hidrógeno	118
Tabla 27. Tratamiento de cinc en la solución cianurada con peróxido de hidrógeno	119
Tabla 28. Comparación con la norma de vertimientos	120
Tabla 29. Disposición final de los residuos del laboratorio de aguas y suelos	121

## RESUMEN

### TITULO

IMPLEMENTACIÓN DEL PLAN DE GESTIÓN AMBIENTAL PARA EL TRATAMIENTO Y REDUCCIÓN DE LOS RESIDUOS QUÍMICOS ACUOSOS, GENERADOS EN EL LABORATORIO DE AGUAS Y SUELOS DE LA CORPORACIÓN AUTONOMA REGIONAL PARA LA DEFENSA DE LA MESETA DE BUCARAMANGA (C.D.M.B.)

### AUTOR

Arenas Arenas, Adriana Isabel\*\*

### PALABRAS CLAVES

Gestión, Residuos, Minimización, Tratamiento, Neutralización, Eliminación

### DESCRIPCIÓN

La gestión de residuos es la mejor forma de reducir y eliminar las sustancias peligrosas presentes en los desechos. El objetivo de este trabajo fue implementar el plan de gestión de residuos en el laboratorio de aguas y suelos de la C.D.M.B, por medio de la ejecución de alternativas de minimización, mediante el cambio en los procesos de producción de contaminantes por procesos limpios y la realización de tratamientos como neutralización, que disminuyen o eliminan la toxicidad de los residuos. Esta implementación se realizó de la siguiente manera:

- Revisión de la gestión existente, mediante la actualización del inventario de los residuos.
- Implementación de técnicas de electrodo selectivo de cloruros, amonio y nitratos.
- Tratamiento de neutralización de los residuos ácidos y básicos.
- Eliminación del cianuro, mediante su neutralización con peróxido de hidrógeno.

Algunos resultados obtenidos luego de realizar este procedimiento fueron: reducción de la concentración del cianuro libre en un 100% (1300 mg/l a 0 mg/l), del cianuro total en un 97% (2300 mg/l a 10 mg/l) y la precipitación de los metales pesados presentes en las aguas de desecho (Cu, Ni, Ag, Zn, Fe); disponiendo de los residuos con el mínimo impacto, contribuyendo con la protección de los recursos naturales.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Jairo Puente B.

## ABSTRACT

### TITLE

ESTABLISHING THE ENVIRONMENT MANAGEMENT POLITICS FOR TREATMENT AND REDUCE THE CHEMICAL WASTES AQUEOUS, GENERATED IN THE C.D.M.B. WATER-SOIL-LABORATORY\*

### AUTHOR

Arenas Arenas, Adriana Isabel.\*\*

### KEY WORDS

Management, Wastes, Minimize, Reduce, Treatment, Neutralize

### DESCRIPTION

Wastes management politics are the best way to reduce and remove the dangerous substances from the wastes. The objective of this project was to establish the environment management politics in the water-soil laboratory, adopting best practices, such change of analytical test for clean techniques and treatment neutralize. This work was implementing like this way:

- Checking the current management through the elaboration of wastes inventory
- Implement of chloride ammonia and nitrate techniques for ion selective electrode techniques
- Neutralize treatment of wastes acid and basic
- Cyanide elimination by means of neutralize treatment with peroxide

Some results from this job are: reduction completely of the free cyanide concentration, partially reduction of the complex cyanide and heavy metal in water wastes, decrease the negative impact over the environment and protection of the natural resources

---

\* Grade Work to obtain the Chemical title

\*\* Faculty of sciences, Chemical school, Jairo Puente B.

## INTRODUCCION

Cada año se producen en el mundo gran cantidad de residuos químicos los cuales debido a su actividad tóxica, explosiva, y corrosiva, son fuente eventual de peligro para la salud y el medio ambiente.

Los principales problemas de los residuos químicos son su naturaleza tóxica a largo plazo y la incapacidad del medio ambiente para asimilarlos correctamente por causa de su no degradabilidad y persistencia en el lugar de vertido, debido a su alto contenido de componentes letales.

Siendo conscientes de la problemática ambiental por la cual atraviesa el planeta, se han implementado a escala mundial estrategias que promueven la creación de tecnologías las cuales reducen, reciclan y tratan los residuos químicos producidos, exigiendo una gestión adecuada que reduzca al mínimo los problemas medioambientales ocasionados por estos residuos.

La gestión de residuos en los laboratorios, no solo es una exigencia medioambiental o de salud en el trabajo, sino que esta perfectamente reglamentada en el decreto 430 de 1998. En el cual es obligación del generador del residuo minimizar la producción de residuos, reduciendo sus características de toxicidad.

Los residuos generados en el laboratorio presentan por lo general unas características de gran variedad, alta peligrosidad y escaso volumen, que hace que su gestión presente una problemática distinta a la de los residuos de origen industrial.

Actualmente el laboratorio de aguas y suelos de la CDMB, cuenta con un plan de gestión de los residuos generados en el laboratorio. El objetivo de este trabajo es, con base en ese estudio preliminar, implementar las alternativas de minimización de residuos, sustituyendo los procesos de producción de contaminantes por procesos limpios, utilizando las técnicas de ion selectivo para nitratos, amonía y cloruros.

Además realizar un tratamiento a los desechos como la neutralización de soluciones acidas y la detoxificación de las soluciones cianuradas con peróxido de hidrógeno. Disponiendo de los residuos con el mínimo impacto, antes de ser liberados en el desagüe, teniendo en cuenta las normas legales vigentes para vertimientos (decreto 1594 de 1984). Evitando el impacto que puedan tener estos residuos sobre el medio ambiente, contribuyendo con la protección de los recursos naturales.

## **1. MARCO TEORICO**

### **1.1 LABORATORIO DE AGUAS Y SUELOS DE LA C.D.M.B.**

El laboratorio de aguas y suelos hace parte de la subdirección de normatización y calidad ambiental de la C.D.M.B, el cual se encuentra ubicado en la finca la Esperanza, vereda Helechales en el municipio de Floridablanca.

El campo de actividad del laboratorio de aguas y suelos de la CDMB, es la realización de los análisis para el control y seguimiento del monitoreo de las corrientes de agua del área de jurisdicción de la CDMB, control de la planta de tratamiento de las aguas residuales de río Frío, análisis y control de vertimientos a industrias y demás análisis que se requieran para los programas ejecutados dentro el a corporación.

### **ACTIVIDADES DEL LABORATORIO**

*Los siguientes son los análisis se realizan en el laboratorio.*

*Exámenes físicos:*

- Temperatura, pH, conductividad, sólidos totales

*Determinación de constituyentes inorgánicos no metálicos:*

- Acidez, cloruros, oxígeno disuelto, fósforo total, cianuro, sulfatos, sulfuros.
- Nitrógeno: nitrógeno total, amoniacal, nitratos, nitritos, nitrógeno orgánico.

*Determinación de constituyentes orgánicos:*

- Grasas y aceites, demanda Bioquímica de Oxígeno, demanda Química de Oxígeno.

*Determinación de metales:*

- Plomo, cadmio, níquel, oro, plata, cobre, hierro, zinc y mercurio.

*Análisis de fertilidad de suelos:*

- Fósforo, aluminio, nitrógeno, boro, calcio, zinc, magnesio, potasio, sodio. (por absorción atómica)

Durante la realización de estos análisis se generan cantidades significativas de residuos tales como: soluciones ácidas y básicas compuestas por metales alcalinos y alcalinoterreos, contaminantes orgánicos e inorgánicos, y otros residuos que por su grado de toxicidad no pueden ser vertidos al alcantarillado sin un tratamiento previo que elimine o disminuya su peligrosidad (tabla 13).

Algunos de estos residuos son soluciones ácidas que poseen altas concentraciones de metales pesados, sobrepasan las normas de vertimientos (ver tabla 13). desde hace dos años son acumulados en un sitio del laboratorio dispuesto especialmente para su almacenamiento, esperando su posible gestión y disposición final segura, ya sea tratamiento para eliminar su toxicidad o eliminación por medio del traslado de los residuos, a empresas encargadas del tratamiento de estos materiales contaminantes

## **1.2 ASPECTOS GENERALES DE LOS RESIDUOS TOXICOS Y PELIGROSOS**

La emisión de residuos contaminantes al medio ambiente como resultado de procesos industriales, se ha venido incrementando causando graves problemas ecológicos y de salud.

Las actividades principales que generan este tipo de residuos son la minería, la energía nuclear y la industria en general (papelera, química o siderúrgica, entre otras), agrícola, comercial y doméstica.

Los principales componentes que dan a los residuos su carácter peligroso son: metales pesados, cianuros, dibenzo-p-dioxinas, éteres, amianto, hidrocarburos aromáticos policíclicos, fósforo y sus derivados, y compuestos inorgánicos del flúor (13).

Los residuos de laboratorio aunque estadísticamente solo representan el 1% respecto a los generados por la actividad humana, son igualmente tóxicos debido a la utilización de sustancias con alto grado de peligrosidad (25).

La cantidad de los residuos generada en los laboratorios puede ser pequeña, pero la peligrosidad de los mismos es alta. Debido al riesgo que se corre al manipular determinadas sustancias que se desechan como residuo y a las continuas mezclas a las que se someten los mismos.

Los sistemas básicos de gestión de los residuos tóxicos y peligrosos son: minimización de los residuos mediante el cambio de técnicas, el tratamiento físico-químico, la incineración, el depósito de seguridad y la recuperación o reciclaje (18).

### **1.2.1 DEFINICIÓN DE RESIDUO TÓXICO Y PELIGROSO**

- ◆ Son materiales sólidos, pastosos, líquidos, así como los gaseosos contenidos en recipientes, que siendo resultado de un proceso de producción, transformación, utilización o consumo, su productor lo destine al abandono y contengan en su composición algunas de las sustancias y materiales en cantidades o concentraciones que representen un riesgo para la salud humana, recursos naturales y medio ambiente (17).
- ◆ Es aquel residuo que, en función de sus características de corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad y patogenicidad puede presentar riesgo a la salud pública o causar efectos adversos al medio ambiente (14).
- ◆ También son residuos peligrosos aquellos que sin serlo en su forma original se transforman por procesos naturales en residuos peligrosos. Así mismo se consideran residuos peligrosos los envases, empaques y embalajes que hayan estado en contacto con ellos (32).
- ◆ La EPA define los residuos peligrosos como aquellos residuos o combinación de residuos que representan un determinado riesgo, ya sea actual o potencial para la salud humana o para otros organismos vivos, por causa de su no degradabilidad y persistencia en el lugar de vertido, posibilidad de efectos nocivos por efecto acumulativo, debido a su contenido elevado de componentes letales (25) (14).

## 1.2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS RESIDUOS

*Los residuos en general pueden separarse en cuatro grandes grupos (26):*

Asimilables a urbanos.

Biológicos/Sanitarios.

Químicos.

Radiactivos.

### ❖ Residuos asimilables a urbanos

No presentan riesgos para la salud ni el medio ambiente. En este grupo se incluyen residuos de cocinas, cafeterías y comedores, residuos generados por actividades administrativas, residuos voluminosos, muebles, escombros, residuos inertes (26).

*Residuos inertes:* aquellos residuos no peligrosos que no experimentan transformaciones físicas, químicas o biológicas significativas.

Los residuos inertes no son solubles ni combustibles, ni reaccionan física ni químicamente ni de ninguna otra manera, ni son biodegradables, ni afectan negativamente a otras materias con las cuales entran en contacto de forma que puedan dar lugar a contaminación del medio ambiente o perjudicar a la salud humana (26).

### ❖ Residuos Biológicos /Sanitarios

Estos residuos, aún siendo generados como resultado de una actividad clínica, por no haber estado en contacto con pacientes o con líquidos biológicos que provoquen enfermedades infecciosas, no presentan ninguna peligrosidad.

En este grupo se incluyen: gasas, vendajes, algodones, compresas con resto de sangre, secreciones, excreciones, yesos, ropas y residuos procedentes de análisis, curas o pequeñas intervenciones quirúrgicas (26).

#### ❖ Residuos químicos

Los residuos químicos exigen el cumplimiento de especiales medidas de prevención por representar riesgos para la salud o el medio ambiente. Por este motivo se debe tener una atención especial a la hora de manipularlos, identificarlos y envasarlos una vez que sean empleados para su posterior eliminación, pues si esta identificación es incorrecta, puede constituir un riesgo adicional a los ya propios de la actividad del laboratorio (26).

Los residuos químicos se clasifican en los siguientes grupos atendiendo a las propiedades químicas y físicas:

Grupo I: Disolventes halogenados.

Grupo II: Disolventes no halogenados.

Grupo III: Disoluciones acuosas.

Grupo IV: Ácidos.

Grupo V: Aceites.

Grupo VI: Sólidos.

Grupo VII: Especiales.

#### ▪ **Grupo I: Disolventes halogenados.**

Se entiende por tales, los productos líquidos orgánicos que contienen más del 2% de algún halógeno. Ejemplos: diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tetracloroetilo, bromoformo. Se trata de productos con características toxicológicas diversas, y efectos específicos sobre la salud. Se incluyen en este grupo también las

mezclas de disolventes halogenados y no halogenados, siempre que el contenido en halógenos de la mezcla sea superior al 2% (26):

▪ **Grupo II: Disolventes no halogenados.**

Estos productos son inflamables y tóxicos, y entre ellos, se pueden citar (26):

- ◆ Alcoholes: metanol, etanol, isopropanol.
- ◆ Aldehídos: formaldehído, acetaldehído.
- ◆ Amidas: dimetilformamida.
- ◆ Aminas: dimetilamina, anilina, piridina.
- ◆ Cetonas: acetona, ciclohexanona.
- ◆ Esteres: acetato de etilo, formiato de etilo.
- ◆ Glicoles: etilenglicol, monoetilenglicol.
- ◆ Hidrocarburos alifáticos: pentano, hexano, ciclohexano.
- ◆ Hidrocarburos aromáticos: tolueno, o-xileno.

▪ **Grupo III: Disoluciones acuosas.**

Este grupo corresponde a las soluciones acuosas de productos orgánicos e inorgánicos, tal como se indica a continuación (24).

a) **Soluciones acuosas inorgánicas:**

- ◆ Soluciones acuosas básicas: hidróxido sódico, hidróxido potásico.
- ◆ Soluciones acuosas ácidas de metales pesados: níquel, plata, cadmio, selenio, fijadores.
- ◆ Soluciones acuosas ácidas sin metales pesados (menos del 10% en volumen de ácido).
- ◆ Soluciones acuosas de cromo (VI).

- ◆ Otras soluciones acuosas inorgánicas: reveladores, sulfatos, fosfatos, cloruros.

**b) Soluciones acuosas orgánicas:**

- ◆ Soluciones acuosas de colorantes: naranja de metilo, fenolftaleína.
- ◆ Soluciones de fijadores orgánicos: formol, fenol, glutaraldehído.
- ◆ Mezclas agua/disolvente: eluyentes de cromatografía, metanol/agua.

▪ **Grupo IV: Ácidos.**

Corresponden a este grupo los ácidos inorgánicos y sus soluciones acuosas concentradas (más del 10% en volumen). Debe tenerse en cuenta que su mezcla, en función de la composición y la concentración, puede producir alguna reacción química peligrosa con desprendimiento de gases tóxicos e incremento de temperatura (26).

Para evitar este riesgo, antes de hacer mezclas de ácidos concentrados en un mismo envase, debe realizarse una prueba con pequeñas cantidades y, si no se observa reacción alguna, llevar a cabo la mezcla. En caso contrario, los ácidos se deben recoger por separado.

▪ **Grupo V: Aceites.**

Este grupo corresponde a los aceites minerales derivados de operaciones de mantenimiento y, en su caso, de baños calefactores.

▪ **Grupo VI: Sólidos.**

Se clasifican en este grupo los productos químicos en estado sólido de naturaleza orgánica e inorgánica. No pertenecen a este grupo los reactivos puros obsoletos en

estado sólido (grupo VII). Se establecen los siguientes subgrupos de clasificación dentro del grupo de sólidos (26):

- ◆ Sólidos orgánicos: productos químicos de naturaleza orgánica o contaminada con productos químicos orgánicos, como por ejemplo, carbón activo o gel de sílice impregnados con disolventes orgánicos.
- ◆ Sólidos inorgánicos: productos químicos de naturaleza inorgánica. Por ejemplo, sales de metales pesados.
- ◆ Material desechable contaminado: a este grupo pertenece el material contaminado con productos químicos. Como vidrio, guantes, papel de filtro, trapos, etc.

*El vidrio roto contaminado con productos químicos* (pipetas, probetas, vasos y otro material de laboratorio en general), presenta riesgos vinculados a los riesgos intrínsecos de los productos químicos que lo contaminan y, además, el riesgo de daños por vía parenteral, debidos a cortes o pinchazos. Este vidrio no debe ser depositado en un contenedor de vidrio convencional, entre otros motivos, porque no debe someterse al proceso de compactación habitual, sino que debe depositarse en el contenedor específico adecuado (26). No mezclar nunca entre sí.

▪ **Grupo VII: Especiales.**

A este grupo pertenecen los productos químicos, sólidos o líquidos, que, por su elevada peligrosidad, no deben ser incluidos en ninguno de los otros grupos, así como los reactivos puros obsoletos o caducados. Estos productos no deben mezclarse entre sí ni con residuos de los otros grupos. Ejemplos (26):

- ◆ Oxidantes fuertes - comburentes (peróxidos).
- ◆ Compuestos pirofóricos (magnesio metálico en polvo).
- ◆ Compuestos muy reactivos [ácidos fumantes, cloruros de ácido (cloruro de acetilo), metales alcalinos (sodio, potasio), hidruros (borohidruro sódico, hidruro

de litio), compuestos con halógenos activos (bromuro de benzilo), compuestos polimerizables (isocianatos, epóxidos), compuestos peroxidables (éteres), restos de reacción desconocidos].

- ◆ Compuestos muy tóxicos (benceno, tetraóxido de osmio, mezcla crómica, cianuros, sulfuros, mercurio, amianto, etc.).
- ◆ Compuestos no identificados o no etiquetados.

*Se debe evitar mezclas que dificulten la gestión, como formación de varias fases, y aún perteneciendo a un mismo grupo, se separarán en distintos envases las sustancias que puedan reaccionar entre ellas. Además separar los peróxidos de los combustibles, inflamables, comburentes y corrosivos.*

### **1.2.3 IDENTIFICACION DE RESIDUOS PELIGROSOS**

Existen diversos métodos para determinar si un residuo es peligroso, dependiendo de las normas existentes en cada país, convenios establecidos y disposiciones de la autoridad ambiental. (32)

Como regla general se utilizan listas de residuos ya conocidos como peligrosos, algunas de estas listas son las de las naciones unidas, comunidad Europea, Basilea, EPA, también se usan análisis estandarizados para caracterizaciones principalmente en países desarrollados, y por último se identifican y caracterizan los residuos en función de objetivos como transporte, acondicionamiento, disposición y tratamiento (32).

*Existen varias formas de identificar un residuo peligroso (32):*

- Por inspección visual o sensorial.
- Por comparación con listados internacionales.

- Por análisis y caracterización de los residuos en laboratorios especializados, de acuerdo a protocolos aprobados para obtener información acerca del contenido y las propiedades del residuo.
- De acuerdo al origen. El generador del residuo, con base en su conocimiento técnico sobre las características de los insumos puede determinar si el residuo posee una o varias características que le confieren la calidad de peligroso.

### **1.3 CONTAMINACIÓN DEL AGUA**

La contaminación del agua es la alteración de sus propiedades físicas, químicas o biológicas como resultado de la eliminación o descarga de cualquier líquido, gas o sustancia sólida a las aguas, que resulten peligrosas o lesionantes para la salud y el bienestar público (20).

Una corriente natural sana, como un lago o un río posee una capacidad limitada de autopurificación. Cuando esta capacidad se destruye o se agota, la corriente se contamina. La capacidad de autopurificación de las corrientes de agua se debe a cantidades relativamente pequeñas de microorganismos (bacterias, hongos, protozoos, insectos, gusanos, etc.) presentes en el agua. Dichos microorganismos utilizan como alimento gran parte de la materia orgánica contaminante que llega de algún modo al agua. Este es el mecanismo por el cual las corrientes de aguas naturales, como ríos y lagos se autopurifican (45).

#### **1.3.1. PRINCIPALES CONTAMINANTES DE LAS AGUAS.**

El agua es un medio excelente para el traslado de sustancias contaminantes en la naturaleza, los cuales acaban en este medio debido a las costumbres de realizar vertidos sobre las superficies acuáticas tales como arroyos, ríos, lagos, y finalmente el mar, siendo prácticamente infinitas las corrientes acuosas residuales (20).

### **1.3.1 Las principales fuentes de contaminación de los cuerpos de agua son (36)**

**(4):**

- Aguas residuales domesticas
- Efluentes industriales
- La erosión, residuos agrícolas y orgánicos.

***Aguas residuales domésticas.*** El vertimiento de las aguas residuales de origen urbano, sin tratamiento previo, a los cuerpos de agua es una práctica generalizada en muchas ciudades y pueblos localizados en los países en desarrollo. Estos vertimientos se producen a través de los sistemas de alcantarillado y en algunos casos, en forma directa.

***Efluentes industriales.*** Las características de los efluentes industriales varían de acuerdo al tipo de industria; como fuente importante de contaminación orgánica se pueden señalar las fábricas de licores, mataderos, lecherías, industrias de petróleo, etc. (36)

***Vertimientos de la agricultura.*** La agricultura contribuye a los procesos de contaminación y eutroficación con los siguientes residuos: pesticidas químicos, fertilizantes químicos arrastrados por las aguas lluvias hacia los ríos y mares y residuos de las cosechas y de procesos (36).

***La contaminación del agua se produce por la descarga de los siguientes tipos de vertimientos:***

***Sedimentos de la erosión.*** La creciente deforestación, el inadecuado manejo de los suelos y la minería poco tecnificada entre otros factores, han incrementado los procesos de erosión y el consiguiente arrastre de sedimentos, nutrientes y materia orgánica hacia los cuerpos de agua. Estos materiales son arrastrados por los cuerpos

de agua hacia los ríos y posteriormente finalizan sus recorridos en los estuarios y mares (36).

### ***Compuestos nitrogenados***

Los compuestos orgánicos de nitrógeno están presentes en los desechos domésticos y agrícolas, y los compuestos inorgánicos de nitrógeno se encuentran en ciertos desechos industriales y fertilizantes agrícolas.

El amoníaco es un producto característico de la materia orgánica y se puede oxidar microbiológicamente a nitritos y nitratos. Este proceso ocurre con bastante naturalidad en las corrientes de agua y constituye una importante contribución a los procesos de autopurificación. Pero una alta concentración de estos compuestos en los ríos procedentes de desechos industriales y fertilizantes agrícolas es causa de contaminación de los efluentes (45).

El amoníaco en solución acuosa tiene una alta demanda de oxígeno, interfiere en la cloración y puede ser tóxico para la fauna acuática.

Los nitratos y los nitritos son un riesgo para la salud y estimulan la eutroficación. La presencia en el agua de los nitratos en cantidades mayores a 5mg/l puede originar metahemoglobinemia infantil (producto de la oxidación incompleta en la sangre (39).

### ***Metales pesados***

Se denomina metal pesado a aquel elemento de carácter metálico pesado (peso específico  $> 5$ ), alto conductor de calor y electricidad, que forma iones con varios estados de oxidación y se ubica en la zona central de la tabla periódica. Estos se hallan en forma de óxidos, sales minerales, hidróxidos, entre otros; formando parte principal de la corteza terrestre (37).

Algunos de estos metales pesados son: Fe, Pb, Hg, Cd, Ni, etc. En concentraciones mínimas o trazas, algunos son esenciales para el normal desarrollo de la actividad metabólica de microorganismos (Fe, Cu). Sin embargo en altas concentraciones son potencialmente tóxicos para el ambiente y los seres vivos.

El agua tiene una gran importancia en la contaminación por los metales que se liberan en muchas operaciones industriales y en las descargas directas de metales al aire, que el agua lluvia conduce hacia las reservas de los acuíferos (37).

Los efectos de estos metales y de sus compuestos sobre las personas, y el medio ambiente en general varían según su estado químico, como es el caso de los compuestos trivalentes y hexavalentes del cromo, que son altamente tóxicos para el ser humano. La exposición frente a estas sustancias favorece la actividad cancerígena, así como úlceras y lesiones en la piel. (10)

La escorrentía agrícola, los residuos mineros, los escombros, las cloacas domésticas, contribuyen también a la concentración de metales pesados en las aguas naturales; pero es sin duda, la industria la que aporta en mayor cantidad y concentración estos contaminantes a su ciclo natural (37).

### ***Las sales inorgánicas***

Están presentes en la mayoría de los desechos industriales, lo mismo que en la propia naturaleza, endurecen el agua y hacen que no sea utilizable para usos industriales, domésticos y agrícolas.

Las aguas cargadas de sales producen incrustaciones en los sistemas de distribución de aguas, dificultan el teñido de la ropa textil, elaboración de la cerveza y rebajan la calidad del producto en la industria de conservas (34).

### *Nutrientes*

Los elementos de nitrógeno y fósforo son esenciales para el crecimiento de protistas y plantas, razón por la cual reciben el nombre de nutrientes o bioestimulantes, pero un exceso de estos bioestimulantes produce un efecto contrario aumentando la proliferación de algas, disminuyendo la cantidad de oxígeno disponible en las aguas afectando a la población acuática (45) (24).

### *Ácidos y/o álcalis*

Descargados por plantas industriales hacen que las fuentes receptoras de estos desechos, sean poco aptas para la propagación de los peces o cualquier otra forma de vida acuática, o para usos recreativos como baño o pasear en barca. Las concentraciones elevadas de ácido sulfúrico en las corrientes de agua, pueden causar irritación en los ojos a los nadadores, rápida corrosión en los cascos de los buques y el deterioro acelerado de las redes de los pescadores (34).

El hidróxido de sodio, es un álcali muy fuerte, soluble en agua. Se encuentra en aguas residuales de industrias dedicadas a la producción del jabón, tintes, curtidos de pieles, etc.

Además al arrojar contaminantes con un pH distinto hacen que el agua se modifique volviéndose más ácida o alcalina y causando así un desastre en los ecosistemas (34).

El intervalo de las concentraciones adecuado para la proliferación y desarrollo de la mayor parte de vida biológica es bastante estrecho y crítico en general este entre pH 6.5 y 8.5 (40). Los extremos de pH son letales o severamente inhibitorios para los organismos vivos y se pueden considerar como envenenamiento por iones hidronio o hidroxilo.

La neutralización de los residuos antes de la descarga es un requerimiento normal y bastante simple de llevar a cabo. Con frecuencia es posible controlar el pH de un efluente balanceando corrientes ácidas y alcalinas provenientes de diferentes procesos (45).

***Materia orgánica:***

La presencia de este contaminante en las aguas consume el oxígeno disuelto de los ríos y crea olores desagradables, y en general condiciones sépticas. Como consecuencia de esto los peces y la mayor parte de vida acuática se asfixia por la falta de oxígeno, aumentando la D.Q.O y la D.B.O. (45).

***Agua a elevada temperatura.***

Un incremento en la temperatura de la corriente producido por un vertido, como agua de condensadores, tiene diferentes aspectos adversos. Puesto que hay menos oxígeno en el agua caliente que en la fría, la vida acuática sufre y hay menos oxígeno para la degradación natural biológica de cualquier contaminación orgánica descargada en las aguas superficiales (40).

***Productos químicos tóxicos.***

Tanto los productos orgánicos como los inorgánicos incluso en unas concentraciones extremadamente bajas, pueden ser peligrosos para los peces de agua dulce y para diferentes microorganismos acuáticos.

**1.3.2 EFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA:**

- ◆ Ambientales: disminución de la vida acuática
- ◆ En la salud humana
- ◆ Socio económico y estético.

## ◆ ***EFFECTOS AMBIENTALES***

### ***Disminución de la vida acuática:***

La población microbiana puede ser destruida por envenenamiento, si se descargan residuos tóxicos en el río. Los microorganismos pueden sobrevivir en presencia de venenos a bajas concentraciones, no obstante estos venenos pueden acumularse en el medio ambiente y alcanzar niveles perjudiciales para la vida, aun cuando la concentración que se descarga al río sea baja (24).

Otra de las causas de la disminución de la vida acuática es la presencia de nutrientes (Eutrificación). Los elementos de nitrógeno y fósforo son esenciales para el crecimiento de protistas y plantas, razón por la cual reciben el nombre de nutrientes o bioestimulantes, pero un exceso de estos bioestimulantes produce un efecto contrario aumentando la proliferación de algas disminuyendo la cantidad de oxígeno disponible en las aguas afectando a la población acuática (45).

Los nutrientes disueltos causan contaminación cuando entran en una corriente de agua en cantidades suficientes para destruir la capacidad de autopurificación del agua.

## ◆ ***EFFECTOS EN LA SALUD HUMANA***

Algunos residuos presentan un peligro potencial para la salud humana debido a su elevado contenido de componentes letales. Algunos de estos compuestos son bioacumulativos eso quiere decir que no se degradan fácilmente y los seres vivos no cuentan con mecanismos para eliminarlos, por eso pueden ocasionar problemas graves para la salud como afecciones cardiacas, pulmonares, cutáneas, etc. (12)

Con la excepción de las sustancias corrosivas, la mayoría de los compuestos tóxicos no causan inicialmente efectos nocivos, sino que la exposición a los mismos da

comienzo a un proceso fisiológico a medida que el cuerpo humano reacciona absorbiendo, distribuyendo, almacenando, transformado y eliminando (12).

◆ ***SOCIO-ECONÓMICOS Y ESTÉTICOS***

Un río altamente contaminado genera destrucción de la flora y la fauna acuática, igualmente la contaminación de las aguas reduce la afluencia de turistas al disminuirse los atractivos turísticos y la pesca de las zonas afectadas por la contaminación.

La producción de olores y el mal aspecto de las aguas residuales representan grandes molestias para la población vecina al sitio afectado. Así mismo, destruye los sitios de recreación y descanso del hombre (36).

## **1.4 GESTIÓN DE RESIDUOS TOXICOS**

El impacto ambiental que producen los residuos tóxicos, ha sido motivo de estudio y atención, promoviendo la creación de leyes y entidades que se encargan de velar por el cumplimiento de estas, logrando generar alternativas para la gestión de residuos que permitan una adecuada protección de la salud y del medio ambiente.

La gestión de residuos es el conjunto de procedimientos y acciones que conducen a la disminución o eliminación de los efectos adversos que los residuos pueden causar sobre el ambiente (21) (25).

También es el conjunto de actividades encaminadas a dar a los residuos tóxicos y peligrosos el destino final más adecuado de acuerdo con sus características, la cual incluye principios de minimización, reutilización, tratamiento y eliminación segura (18) (25).

En la década de los ochenta surge la legislación de residuos peligrosos en América latina, encabezada por Brasil, Colombia, Venezuela y México. Estas naciones vienen aplicando estrategias propias en el manejo de sus residuos tóxicos (5).

En 1976 se aprueba en Estados Unidos el acta de conservación y Recuperación de Recursos (RCRA). Esta legislación contiene los lineamientos para reducir los riesgos al medio ambiente producidos por los residuos peligrosos (26).

Es importante resaltar que la producción de residuos en los países en vías de desarrollo es de apenas el 10 % del estimado total de residuos peligrosos generados en el planeta. Este porcentaje equivale a 5 millones de toneladas al año de residuos tóxicos, según estadísticas de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) (26).

En 1990 algunos países de la Unión Europea, empezaban a realizar gestión y tratamiento a sus residuos. (Tabla 1)

*Tabla 1. Gestión de residuos tóxicos peligrosos en algunos países de la Unión Europea, cantidades y método de tratamiento.*

<i>País</i>	<i>Cantidad (millones t/año)</i>	<i>Vertidos (%)</i>	<i>Incinerados (%)</i>	<i>Tratamiento fisicoquímico (%)</i>
<i>Alemania</i>	4.9	48	8	8
<i>España</i>	1.7	50	17	32.8
<i>Francia</i>	4.0	10	25	10
<i>Irlanda</i>	0.08	60	14	7
<i>Portugal</i>	1.0	30	25	15
<i>Países bajos</i>	1.0	30	25	15
<i>Bélgica</i>	0.7	--	--	--
<i>Dinamarca</i>	0.5	--	28	--
<i>Grecia</i>	0.3	--	--	--

Fuente: La Grega y Buckingham; Gestión de residuos tóxicos, 1997

### **¿POR QUÉ SE DEBEN REDUCIR Y TRATAR LOS RESIDUOS?**

*Por economía.* Residuo por definición, significa ineficiencia. La ineficiencia cuesta dinero. La reducción de residuos alivia los costos de tratamiento y eliminación. Al reducir los residuos en la fuente, se disminuye la cantidad de reactivo químico empleado, esto se logra por medio de la implementación de técnicas que utilizan sustancias químicas menos peligrosas. Además la reducción del volumen facilita la recuperación y separación de los residuos (22).

Una de las razones de mayor importancia por las cuales se debe controlar la producción los residuos y eliminar el uso de contaminantes peligrosos, es por protección de los recursos naturales, y a protección de la salud del ser humano.

Mediante la prevención y reducción de la contaminación ocasionada por la generación excesiva de estos residuos, evitando el impacto que estos residuos pueden causar sobre la salud y el medio ambiente (23).

La contaminación generada por el vertimiento descontrolado de estos residuos al ambiente ha generado problemas de envenenamiento y muerte de la flora y la fauna, generando graves problemas para la salud humana y desequilibrio en los ecosistemas (4).

#### ***1.4.1 Gestión de residuos en laboratorios***

Los residuos generados en los laboratorios presentan en general unas características de gran variedad, alta peligrosidad y escaso volumen, que hace que su gestión presente una problemática distinta a la de los residuos de origen industrial (18).

La adecuada gestión de los residuos en el laboratorio no es solo una necesidad con el objeto de mejorar las condiciones de trabajo sino que constituye una pieza fundamental en la aplicación de criterios de calidad y gestión ambiental en el laboratorio.

Existen dos clases de gestión (26)

- ***Gestión Interna:*** son las operaciones de manipulación, clasificación, envasado, etiquetado, recogida, traslado y almacenamiento dentro del centro de trabajo.
- ***Gestión Externa:*** son las operaciones de recogida, transporte, tratamiento y eliminación de los residuos una vez que han sido retirados del centro generador de los mismos.

Para escoger el tipo de programa que se va a realizar se debe tener en cuenta, periodicidad de generación, volumen de residuos generados, facilidad de neutralización, posibilidad de recuperación, reciclaje o reutilización y costo de tratamiento (18) (26).

***Para una adecuada gestión en el laboratorio se deben tener en cuenta las siguientes recomendaciones (18):***

- ***Diagnóstico.*** El diagnóstico de los residuos y emisiones que es una parte muy importante de un plan ya que permite: identificar, cuantificar y caracterizar los residuos químicos que se generan en el laboratorio determinar donde y por que se producen y conocer qué se hace con los residuos (20).
- ***Responsable o responsables.*** Nombrar un responsable o responsables, que comprueben la correcta aplicación y ejecución del programa.
- ***Nivel de recursos necesarios.*** Debe conocerse y evaluarse el costo del programa considerando todas las operaciones (recogida, transporte, reutilización, recuperación, tratamiento, etc.)
- ***Inventario.*** Debe confeccionarse una relación de los residuos generados y mantenerla actualizada. Esta información se debe mantener actualizada, se debe conocer la periodicidad de la generación para establecer plazos de recogida y tratamiento (18).
- ***Caracterización, selección y clasificación de todos los residuos.*** Estos deben estar clasificados e identificados en función de su peligrosidad, características fisicoquímicas, incompatibilidades, riesgos específicos y tratamiento y eliminación posterior (5).

- **Minimización.** Deben estudiarse y valorarse las posibilidades de reutilización, recuperación, tratamiento en el propio laboratorio.
- **Almacenamiento.** Debe disponerse de un espacio separado del laboratorio para almacén de residuos, provisto de elementos de seguridad necesarios.
- **Medidas de seguridad.** Deben establecerse medidas de seguridad necesarias indicando las prendas de protección que deben utilizarse, se deben dar las instrucciones en caso de derrames o vertidos, o de cualquier incidente que pueda producirse (26).
- **Recogida y transporte.** Se deben facilitar los recipientes y etiquetas adecuados para la recogida y el transporte de los residuos (18).
- **Formación e información.** Todo el personal debe conocer el programa de gestión de residuos adoptado, su ejecución y la responsabilidad de cada uno en el mismo.

#### 1.4.2 Minimización de residuos:

La minimización de los residuos o la prevención de la contaminación es la mejor opción para el manejo de los residuos que se generan en el laboratorio. Incluye cualquier reducción en la fuente, reciclaje o actividades de tratamiento que resulten en la reducción del volumen total o en la reducción de la toxicidad de los residuos químicos peligrosos ambos (20).

Ventajas de minimización de residuos:

- Mejor ambiente por la disminución de contaminantes
- Mayores niveles de seguridad.

- Ahorro en los costos operativos y economía de insumos

### **Métodos de minimización de residuos:**

**1.4.2.1 Reducción en el origen:** implica modificaciones en los procesos. Es una actividad que reduce o elimina la generación de un residuo químico peligroso en un proceso. La reducción en la fuente implica, modificación en los procedimientos, operaciones y materiales, disminuyendo la pérdida de materias primas, materias intermedias y de productos, teniendo en cuenta la relación costo/beneficio. También el uso de reactivos menos tóxicos (21).

La minimización de los residuos se logra a través de la optimización de los procesos industriales y del reciclaje de los residuos generados.

**1.4.2.2 El reciclaje:** se define como una serie de actividades, incluyendo la separación en la fuente, recolección, selección, procesamiento y/o transformación por medio de los cuales los productos son recuperables de la corriente de residuos para ser usados como materia prima en la fabricación de nuevos productos (21) (1).

El reciclaje y la recuperación en los laboratorios de análisis tienen un potencial limitado debido a que los volúmenes generados son generalmente pequeños para su recuperación económica y los requisitos de pureza son a menudo demasiado grandes. Sin embargo los solventes orgánicos pueden ser destilados y recuperados para su reutilización. Además los desechos cáusticos pueden ser reutilizados al neutralizar los residuos ácidos teniendo en cuenta el grado de compatibilidad de los residuos para evitar accidentes (21) (5).

El laboratorio de aguas y suelos de la CDMB, cuenta con un plan gestión de residuos, donde se realizó un diagnóstico de los diferentes residuos tóxicos generados y con

base en este estudio se propusieron diferentes alternativas de minimización de residuos mediante el cambio en los procedimientos, utilizando métodos instrumentales que utilizan sustancias químicas menos peligrosas y menor cantidad tanto de reactivo como de analito, disminuyendo la producción de residuos, los costos y el impacto ambiental que generan estos residuos (21).

Los electrodos de ion selectivo, constituyen una herramienta importante para la determinación de iones, debido a la capacidad que tienen para obtener selectiva y de forma continua la actividad de un ion en solución.

Estas técnicas son consideradas limpias, puesto que tanto la cantidad como la peligrosidad de reactivo empleado en cada análisis son mínimas. Por estas razones se implementaron las técnicas de ion selectivo para cloruros, amonio y nitratos, en el laboratorio como alternativa de minimización de residuos generados.

## **1.5 ELECTRODOS DE ION SELECTIVO**

La técnica conocida con el nombre de potenciometría directa, consiste en la medida de la actividad (o concentración) de una especie química, midiendo directamente el potencial con el que está directamente relacionada, mediante una conocida función logarítmica conocida como ecuación de Nernst.

La aplicación más conocida de las potenciometrías directas, es la utilización de lo que se conoce con el nombre de Electrodos Selectivos de Iones (ISE). Podemos decir que un electrodo selectivo de iones, consiste en una membrana que responde selectivamente a un ion determinado, y que está en contacto, por una parte, con la disolución del ion a determinar, y por otra, generalmente, con una disolución del mismo ion a una actividad fija, la cual está a su vez en contacto con un electrodo de referencia apropiado (11).

Los electrodos de selectividad iónica miden las actividades de los iones, esto es, la concentración iónica libre termodinámicamente efectiva. Estas mediciones son importantes pues determinan las velocidades de reacción. Por ejemplo las actividades iónicas son parámetros importantes en la predicción de velocidades de corrosión, grado de precipitación, formación de complejos, grado de acidez, conductividades de soluciones, y los efectos fisiológicos de los iones en los fluidos biológicos (11).

*Los electrodos selectivos de iones, se pueden clasificar de acuerdo con el estado físico de la sustancia (compuesto electroactivo) que forma la membrana del electrodo, en:*

- Electrodo selectivo de iones de membrana sólida.
- De membrana homogénea, monocristal de una sustancia muy insoluble como el  $\text{LaF}_3$  (electrodo selectivo de ion  $\text{F}^-$ ) o de vidrio (utilizado en la medida de pH).
- De membrana heterogénea o de membrana precipitada, la muestra en este caso se forma cuando una sustancia activa o mezcla de sustancias, se incorporan a un material inerte.
- Electrodos selectivos de iones de membrana líquida, en estos electrodos, un soporte inerte saturado con una especie iónica, o no cargada, separa una fase acuosa de otra no acuosa.
- Electrodos selectivos de iones especiales
- Para gases y enzimáticos

### ***Ventajas***

*La técnica de ion selectivo es utilizada ampliamente, debido a que es una técnica que posee muchas ventajas, algunas de estas son:*

- ◆ Son electrodos de fácil uso y mantenimiento.
- ◆ El color y la turbiedad de la muestra no afectan la medición (6).

- ◆ Con rápida respuesta (el tiempo de análisis es de menos de un minuto) y un alto grado de precisión.
- ◆ Es una técnica limpia y de bajo costo: Gracias a su gran sensibilidad y a su diseño, estos electrodos permiten la medición de pequeños volúmenes de muestra (hasta de tan solo 5 ml), disminuyendo el volumen de la solución utilizado (analito), el uso y desecho de agentes químicos tóxicos, economizando muestras de gran valor. Esto hace que los costos que implican estos análisis, sean más bajos (6).
- ◆ Es considerada una técnica de bajo costo comparación con otras técnicas de análisis como, Espectrofotometría de absorción atómica o cromatografía de intercambio iónico (6).

Los electrodos ion selectivo pueden ser usados para medir la concentración de un ion específico en muestras acuosas. Algunos de estos iones pueden ser:

*Nitratos ( $NO_3$ ), Cloruros ( $Cl^-$ ), Calcio( $Ca^{2+}$ ), Amonio ( $NH_4^+$ ), fluoruros ( $F^-$ ), ioduros ( $I$ ), cianuros( $CN$ ), plata( $Ag$ ), Sulfuros ( $S^-$ ), etc.*

***Los componentes esenciales de un sistema selectivo de medición de iones son:***

- Un electrodo selectivo de iones (ó electrodo sensor) y un electrodo de referencia (sistema de semicelda) o un electrodo selectivo de iones con una referencia incorporada (sistemas de combinación).
- Un dispositivo de lectura (potenciómetro o voltímetro): sirve como el dispositivo de lectura para indicar la diferencia de tensión del sistema de electrodo en milivoltios o unidades de concentración (6).
- Una solución que contenga el ion que se desea medir. La muestra o solución estándar es el componente final del sistema. La naturaleza de la muestra determina que técnicas de medición son apropiadas para el análisis (6).

### *Electrodos selectivos de iones (sensor):*

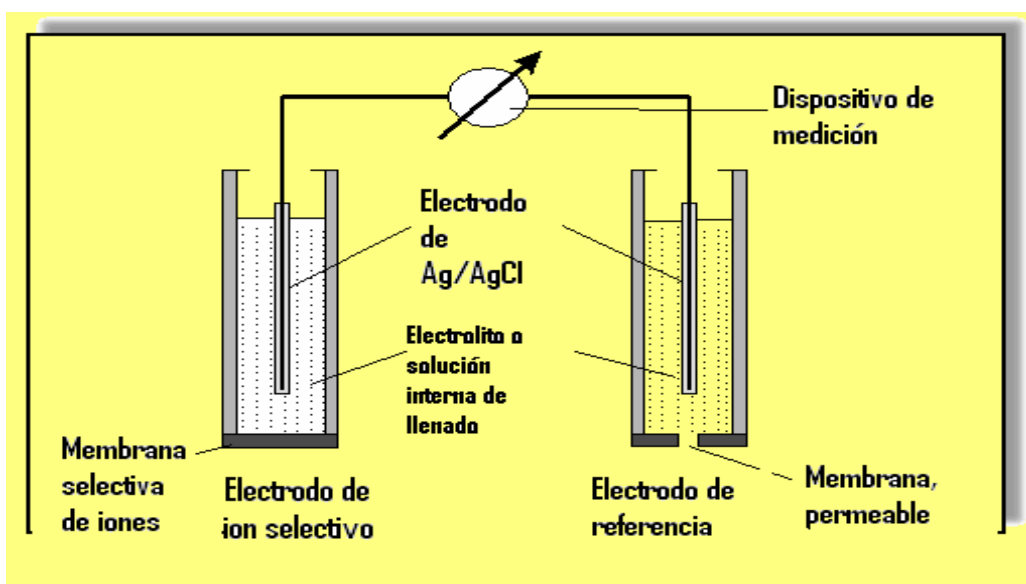
Cada electrodo posee una membrana selectiva de iones y cambia dependiendo del ion que se desea determinar. Existen diferentes tipos de membranas sensoras, como son las de vidrio, de estado sólido, líquido - líquido, plástico, enzimas y de gases. Cada uno se utiliza para medir diferentes tipos de iones, todos ellos involucran un proceso de intercambio iónico en el mecanismo de la determinación del potencial (6).

### *Electrodo de membrana de estado sólido:*

Esta membrana sensora esta hecha de una sustancia sólida uniforme u homogénea. Con este tipo de electrodos se realizan deferentes tipos de mediciones como por ejemplo: las de cloruro, bromuro, yoduro y fluoruro (11).

Los electrodos selectivos de aniones para cloruro, bromuro, yoduro y tiocianato están constituidos por cristales mezclados de  $\text{AgX-Ag}_2\text{S}$ , respectivamente.

Figura 1. Ejemplo de los componentes esenciales en un sistema de medición, EIS plata/cloruro de plata.



### *Electrodo de membrana plástica:*

Este tipo de electrodo tiene un material de intercambio iónico contenido en una membrana sólida de plástico. El ion acaparado por el sensor es intercambiado a través de la membrana, creando el potencial. Estos sistemas miden calcio, potasio, nitrito y nitrato (6).

### *Electrodo de sensor de gas:*

Estos electrodos tienen una membrana sensora de gases, que posee un gas permeable y una solución buffer interna. Este electrodo responde a los gases disueltos en solución. El gas disuelto se difunde por la membrana entrando en un pequeño volumen de tampón, específico para cada electrodo. La reacción del gas con el tampón provoca un cambio de pH.

Debido a que el elemento de referencia está incorporada, no hace falta un electrodo separado de referencia. Este electrodo responde a los gases disueltos en solución como el dióxido de carbono, óxido de nitrógeno, y el amoníaco (6).

### *Electrodo de referencia:*

Efectuar una medición requiere un segundo potencial invariable comparado con el potencial de la membrana sensora. El electrodo de referencia cumple esta función.

Una solución de relleno completa el circuito eléctrico entre la muestra y la celda interna del electrodo de referencia. A la unión entre la muestra y la solución de relleno se le denomina unión de líquido a líquido, que es una solución puente-salina saturada (solución de llenado) (Fig. 1 y 2) (6).

Figura 2. Foto del sistema de medición EIS, usado para la determinación de cloruros



➤ *Electrodo de combinación:*

Muchos electrodos sensores tiene la referencia incorporada en el mismo cuerpo del electrodo. A estos electrodos se les denomina electrodos de combinación. Los electrodos de combinación brindan la misma selectividad y respuesta que un sistema de semicelda, pero además ofrecen la comodidad de trabajar con un solo electrodo (fig. 3) (6).

### Aplicaciones:

Los electrodos de ion selectivo pueden ser usados en diferentes aplicaciones para determinar diversos iones en solución acuosa (6):

- En el control de la polución, mediante la determinación de la concentración de:  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CL}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc; en aguas residuales y naturales.

- En la agricultura, por medio de análisis de suelos, para la determinación de iones como:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{CL}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , en fertilizantes, abonos, etc.
- Determinación de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , (utilizado para conservar las carnes).
- En la determinación del fluor en agua potable
- En la determinación de potasio en jugos de fruta y en vinos.

Figura 3. Sistema combinado de medición EIS, con un solo electrodo (electrodo de amonio)



### *Como funcionan (Ecuación de Nernst)*

La tensión desarrollada entre los electrodos sensibles y de referencia es una medida de la concentración del ion reactivo que esta siendo medido. A medida que varía la concentración del ion que reacciona en el electrodo sensible, varía también la tensión medida entre ambos electrodos (11). Tal como lo describe la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} + M (\text{Ln } A) \quad [1]$$

Donde  $E$  es la tensión medida,  $E^{\circ}$  es el potencial estándar para la combinación de las dos medias celdas,  $m$  es la pendiente (es alrededor de -56 mv por década),  $\text{Ln}$  es el logaritmo natural, y  $A$  es la actividad de las especies de ion medidas (9).

En todos los EIS la tensión se desarrolla en relación con el electrodo de referencia interno. Cuando no posee electrodo de referencia interno, la tensión se desarrolla entre el electrodo interno sensible y el de referencia externo.

El potencial del electrodo produce cambios por década (a 25°C) para iones monovalentes de 59.2 mv, y de 29.6 mv para iones divalentes (11).

### ***Causas de error***

***Contaminación:*** por ósmosis, la muestra y la solución buffer o ajustadora de la fuerza iónica, pueden entrar al electrodo a través de la junta líquida y alterar las propiedades de la solución de llenado del electrodo de referencia, esto produce cambios en las mediciones (30).

***Temperatura:*** Este es un parámetro importante y es causa de error, un simple grado °C de cambio en la temperatura puede significar errores en la medición mayores de 4%. El potencial de electrodo está directamente relacionado con la temperatura, por lo tanto es importante que al efectuar las mediciones las muestras y los patrones deben estar a la misma temperatura, entre 0 y 40°C, dependiendo de las especificaciones del electrodo (27).

***pH:*** Algunas muestras requieren ajuste de pH (amonía) para mejorar las condiciones de trabajo del electrodo y eliminar interferencias.

## *Interferencias*

*Los electrodos de selectividad iónica están sujetos a dos tipos de interferencias, interferencias del electrodo e interferencias del método (44).*

- Las interferencias en el método se presentan cuando alguna característica de la muestra impide que la sonda detecte al ion de interés.
- Las interferencias en el electrodo se originan cuando el electrodo responde a iones de la solución problema diferentes al que se esta midiendo.

### ➤ *La fuerza iónica de la solución :*

Las determinaciones en la concentración se llevan a cabo por comparación de las actividades del ion analito en la disolución muestra con disoluciones patrón de concentración conocida. Esta comparación es valida si los coeficientes de actividad iónica en los patrones de calibración y en las muestras son iguales.

Para conseguir esa igualdad se ajusta la fuerza iónica de patrones y muestra a un valor fijo, utilizando una disolución que ajuste con la actividad iónica total independiente de la concentración iónica especifica. El ajustador de la fuerza iónica no contiene iones comunes al electrodo ion selectivo mismo, como en el caso del  $\text{KNO}_3$  para las determinaciones de haluros (44).

### 1.5.1 Electrodo selectivo de amonio

El amoniaco se halla en la atmósfera en pequeñas cantidades como iones amonio o como amoniaco libre, principalmente como resultado de la putrefacción de las sustancias nitrogenadas de animales y vegetales (39).

El amoniaco es un gas a temperatura ambiente, incoloro, más liviano que el aire, de olor picante, fácilmente soluble en agua.

Las aguas de manantiales cálidos pueden contener concentraciones altas de amonio. Existen análisis con concentraciones de 300-800 mg/L-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> tanto en aguas alcalinas como ácidas (38).

Las concentraciones de NH<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dependen del pH del agua, esto es debido a que estas dos especies están implicadas en la misma reacción de equilibrio. Como se puede observar en la siguiente reacción:



En un medio ácido, las concentraciones más altas de iones H<sup>+</sup> provocaran que esta reacción tienda hacia la derecha, resultado de concentraciones más altas de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. En medio más básico (alcalino), la concertación de H<sup>+</sup> será mas baja, provocando que esta reacción tienda hacia la izquierda, produciendo concentraciones más altas de NH<sub>3</sub><sup>+</sup>(43).

Los EIS de amonio pueden ser utilizados para determinar concentraciones de iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en soluciones acuosas, en unidades de mg/L o mol/L.

### *Principio del método:*

El electrodo selectivo de amonio posee una membrana permeable, compuesta por un gas hidrofóbico, que separa la solución muestra (electrodo) de la solución interna que es cloruro de amonio (27).

Al disolver el amonio ( $\text{NH}_3^+(\text{aq})$  y  $\text{NH}_4^+$ ) es convertido a  $\text{NH}_3^+(\text{aq})$ , debido a un aumento en el pH, por encima de 11 con una base fuerte. Entonces el  $\text{NH}_3^+(\text{aq})$  se difunde a través de la membrana y cambia el pH de la solución interna que es sensible a los cambios de pH del electrodo (43).

En los valores de pH mayores de 10, la mayoría de los iones amonio se convierten en amoniaco. Para valores de pH menores de 7,5, la mayoría de los amoniacos acuosos se convierten en iones amonio. Por esta razón en este método de ion selectivo para mediciones de amonia en soluciones acuosas se trabaja a pH mayores de 10.

### *Especificaciones (27):*

- ◆ Rango de concentración: Este método es aplicable a mediciones desde 0.1 hasta 1400 mg  $\text{NH}_3^+ \text{- N}^-/\text{L}$  de amonio en agua potable, superficial, domestica e industrial. El color y la turbiedad no afectan las mediciones (43).
- ◆ Iones que interfieren: las aminas volátiles, contaminan fácilmente la muestra al dejarla destapada.
- ◆ Rango de pH: 11-13
- ◆ Temperatura: 0 – 40 °C

### *Toxicidad*

La fauna acuática expuesta a niveles de amoníaco de 1 mg/L en el agua se pueden sofocar como resultado de una reducción de la capacidad de oxígeno en la sangre. Sin

embargo debido a la toxicidad del amoniacó es recomendado que las concentraciones de  $\text{NH}_3\text{-N}$  no excedan niveles de 0.02 mg/L (45).

### *Tratamiento*

Mediante la aireación y alcalinización, en el caso de un pH alto, se puede remover nitrógeno amoniacal evaporando el gas amoniacó. A la vez, aireando y acidificando, si es el caso de un pH bajo, se puede remover nitrógeno amoniacal evaporando el ion amonio. El nitrógeno amoniacal se remueve generalmente mediante coloración, resinas de intercambio iónico o alcalinizando con cal para convertir el ion amonio en amoniacó (38).

### **1.5.2 Electrodo selectivo de Cloruros**

Cloro, de símbolo Cl, es un elemento gaseoso amarillo verdoso. Pertenece al grupo 17 (o VIIA) del sistema periódico, y es uno de los halógenos. Su número atómico es 17.

El cloro elemental fue aislado por vez primera en 1774 por el químico sueco Carl Wilhelm Scheele, quien creía que el gas era un compuesto; no fue hasta 1810 cuando el químico británico Humphry Davy demostró que el cloro era un elemento y le dio su nombre actual (13).

A temperatura ordinaria, es un gas amarillo verdoso que puede licuarse fácilmente bajo una presión de 6,8 atmósferas a 20 °C. El gas tiene un olor irritante, y muy concentrado es peligroso; fue la primera sustancia utilizada como gas venenoso en la I Guerra Mundial.

El cloro libre no existe en la naturaleza, pero sus compuestos son minerales comunes, y ocupa el lugar 20 en abundancia en la corteza terrestre. El cloro tiene un punto de

fusión de  $-101\text{ }^{\circ}\text{C}$ , un punto de ebullición de  $-34,05\text{ }^{\circ}\text{C}$  a una atmósfera de presión, y una densidad relativa de 1,41 a  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; la masa atómica del elemento es 35,453 (13).

Es un elemento activo, que reacciona con agua, con compuestos orgánicos y con varios metales. Se han obtenido cuatro óxidos:  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  y  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . El cloro no arde en el aire, pero refuerza la combustión de muchas sustancias; una vela ordinaria de parafina, por ejemplo, arde en cloro con una llama humeante. El cloro y el hidrógeno pueden mantenerse juntos en la oscuridad, pero reaccionan explosivamente en presencia de la luz. Las disoluciones de cloro en agua son comunes en los hogares como agentes blanqueadores (13).

La mayor parte del cloro es producida por la electrólisis de una disolución ordinaria de sal, obteniéndose hidróxido de sodio como subproducto. Debido a que la demanda de cloro excede a la de hidróxido de sodio, industrialmente se produce algo de cloro tratando sal con óxidos de nitrógeno, u oxidando el cloruro de hidrógeno. El cloro se transporta como líquido en botellas de acero. Se usa para blanquear pulpa de papel y otros materiales orgánicos, para destruir los gérmenes del agua y para preparar bromo y otros productos importantes (13).

El ion cloruro es uno de los mayores aniones inorgánicos que se encuentran en las aguas corrientes y en las aguas residuales. Su concentración es variable y depende de la composición química del agua.

Los cloruros que se encuentran en el agua natural, proceden de los lixiviados de los suelos y rocas que están contacto con el agua. En aguas costeras, las concentraciones de cloruros pueden provenir de la intrusión de las aguas salinas y salobres. Otras fuentes potenciales de cloruros son las descargas de aguas residuales domésticas, industriales y agrícolas a las aguas superficiales (31) (43).

Los cloruros aparecen en las aguas naturales en concentraciones que varían ampliamente. En las aguas de mar el nivel de cloruros es muy alto, en promedio de 1900 mg Cl/L (40) (43).

Los excrementos humanos, principalmente la orina contienen cloruros en una cantidad casi igual a la de los cloruros consumidos en los alimentos y el agua. Esta cantidad promedio es de unos 6 a 9 gramos de cloruros por persona por día, e incrementa el contenido de Cl en las aguas residuales en unos 20 mg/L, por encima del contenido propio del agua. Por consiguiente, los efluentes de aguas residuales aportan cantidades razonables de cloruros a las fuentes receptoras (31).

Un alto contenido de cloruros en las aguas puede dañar las estructuras y tuberías metálicas, al igual que afecta el crecimiento de la flora.

Los cloruros interfieren en el ensayo de la DQO, su determinación también sirve para controlar la polución marina (40).

*Principio del método:*

El electrodo de ion selectivo de cloruros es una membrana sólida, que es utilizada para medir directamente iones cloruros en solución acuosa. Este electrodo cuenta con una membrana de conducción iónica, en la cual desarrolla un potencial a través de ella.

*Especificaciones (29) (11):*

- Rango de concentración  $10^{-5}$ M hasta 1 M. ó 0.5 hasta 1000 mg Cl/L
- Rango de pH:2 a14
- Rango de temperatura:0 hasta 60°C
- Iones que interfieren:  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ .

### 1.5.3 Electrodo selectivo de nitratos

Los nitratos (sales del ácido nítrico) proceden sobre todo de la actividad de las bacterias nitrificantes del suelo. Como son muy solubles, los nitratos llegan fácilmente al agua de escorrentía si las plantas terrestres no logran absorberlo.

La lixiviación de los nitratos, que son muy solubles puede contaminar severamente tanto los suelos como las aguas superficiales de las zonas donde se abone intensamente, este es un asunto que viene perturbando las regiones agrícolas desde hace más de treinta años (13).

Las sales del ácido nítrico se denominan nitratos. El nitrato de potasio, o salitre, y el nitrato de sodio son los nitratos más importantes comercialmente. Casi todos los nitratos son solubles en agua. Una de las excepciones es el subnitrato de bismuto,  $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , utilizado en medicina para el tratamiento de trastornos intestinales. El amitol, un potente explosivo, es una mezcla de nitrato de amonio y trinitrotolueno (TNT) (13).

La reacción del ácido nítrico con compuestos orgánicos produce importantes nitratos, como la nitroglicerina y la nitrocelulosa. Los nitratos de calcio, sodio, potasio y amonio se emplean como fertilizantes que proporcionan nitrógeno para el crecimiento de las plantas.

#### *Toxicidad*

Los nitratos pueden reducirse a nitritos en el estomago de los infantes, los nitritos convierten la hemoglobina de la sangre en metahemoglobina, produciendo una condición conocida como “cianosis”, la que, aunque poco común, es a menudo fatal.

Esto se debe a que la metahemoglobina es incapaz de conducir oxígeno, produciendo la sofocación e impartiendo un tinte azulado a la piel (40) (43).

*Principio del método:*

La determinación potenciométrica de nitratos se lleva a cabo con un electrodo de membrana de cambiador iónico líquido. Un cambiador líquido de aniones es una disolución que contiene un catión orgánico hidrofóbico (por ejemplo, un catión amonio cuaternario) y de gran tamaño, totalmente insoluble en agua y una unión de pequeño tamaño y carácter hidrofílico (por ejemplo, nitrato), formando un par iónico insoluble en agua pero soluble en un disolvente orgánico polar inmiscible con agua (por ejemplo, decanol) (13).

La disolución orgánica resultante puede intercambiar el anión hidrofílico con una disolución acuosa, pero no el catión hidrofóbico, que es incapaz de atravesar la interfase disolvente orgánico- agua. El par iónico formado por el anión analito debe ser más estable que los que puedan formar el catión orgánico del cambiador con otros aniones interferentes que puedan existir en la muestra (13).

Para medir el potencial de membrana que se genera al ponerla en contacto con la muestra que contiene nitrato, se mide la diferencia de potencial entre los dos electrodos de referencia, uno interno en contacto con la disolución de nitrato de concentración fija que baña la cara interna de la membrana, y otro externo, que se coloca en contacto con la disolución de la muestra.

Las determinaciones de concentración se llevan a cabo por comparación de las actividades del ion analito en la disolución muestra con disoluciones patrón de concentración conocida.

*Especificaciones (28) (11):*

- Rango de concentración  $10^{-5}$ M hasta 1 M. ó 0.14 hasta 1400 mg  $\text{NO}_3^-$ /L
- Rango de pH:3 a 9, rango de temperatura:0 hasta 40°C
- Iones que interfieren:  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ .

## **1.6 TECNICAS PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS TOXICOS**

El tratamiento de residuos peligrosos es una serie de actividades que tienen el objeto de reducir el volumen y la toxicidad de cualquier residuo peligroso. Los sistemas básicos de tratamiento son: térmicos, físicos, químicos, y biológicos.

Todos tienen por objeto disminuir la toxicidad de los residuos. Algunos promueven la destrucción de los productos indeseables; otros alteran sus características de peligrosidad de modo que su disposición final al medio ambiente se torna más aceptable.

En este proceso, se utilizan desde los métodos más simples como: la neutralización de materiales alcalinos o ácidos, la solidificación o encapsulamiento para movilizar contaminantes, la utilización de polímeros que descomponen las sustancias tóxicas orgánicas o la incineración a temperaturas muy elevadas (16).

El tipo de tratamiento se escoge teniendo en cuenta factores como son: el tipo de residuo, accesibilidad, estándares de seguridad y costos.

En la Universidad Industrial de Santander, se realizó un trabajo de tratamiento de residuos generados en los laboratorios de química, donde se llevó a cabo la detoxificación de los residuos por medio de la neutralización e incineración como tratamiento final de los desechos (20).

Otro trabajo de tratamiento de residuos se realizó, en los laboratorios de química analítica del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), donde se diseñó una planta piloto para la neutralización de los residuos ácidos y básicos de los laboratorios de aguas, y además se trabajó con resinas de intercambio iónico como alternativa de tratamiento para los metales y por último, siendo esta la disposición final de los

residuos, aprovechando las propiedades del cemento Poltran, se realizó la fijación y solificación de estos (16).

**1.6.1 Tratamiento térmico:** método de tratamiento que somete a los residuos peligrosos a cambios de temperatura, generalmente elevados como incineración y pirolisis. La descomposición térmica de estos residuos se lleva a cabo generalmente a  $900^{\circ}\text{C}$  y en presencia de oxígeno que provoca la destrucción parcial o total de la materia orgánica presente (22).

Los residuos que por sus propiedades físicas, químicas y térmicas son susceptibles a ser incinerados son los cianuros sólidos, los sólidos orgánicos, los lodos orgánicos no halogenados, y los líquidos orgánicos. La eficiencia destructiva o de eliminación de este proceso es de un 99.99% (24).

**1.6.2 Tratamiento físico y químico:** es un proceso que se efectúa a través de una acción física o causada por la adición de productos químicos.

Los métodos de tratamiento físico son sedimentación, aireación, compactación, solidificación, filtración, floculación, centrifugación, absorción por carbón o resina. Los tratamientos físicos generalmente reducen el volumen de los materiales residuales (21) (22).

Los métodos de tratamiento químico son: oxidación, reducción, intercambio iónico, neutralización (estos métodos incluyen reacción química) (21).

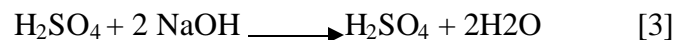
### 1.6.2.1 NEUTRALIZACION:

Es un método de tratamiento químico para residuos peligrosos corrosivos, por medio de la adición de un álcali o de un ácido a un residuo, para obtener un rango de pH cercano a 7.0. La neutralización, o ajuste de pH, generalmente se usa para proteger fuentes receptoras de descargas alcalinas o ácidas fuertes, para evitar que estos vertimientos ácidos puedan atacar y corroer las redes de alcantarillado y también para permitir el postratamiento en muchos residuos industriales (1).

En toda fuente receptora, el pH es un factor importante. Por ejemplo, la toxicidad del cianuro para los peces aumenta a medida que el pH disminuye, el amoníaco es diez veces más tóxico a pH 8.0 que a pH 7.0 y, además la solubilidad de los compuestos metálicos contenidos en los sedimentos y en los sólidos suspendidos cambia con el pH (39).

En general, en aguas de consumo el pH debe estar entre 5 y 9; en aguas dulces, para vida acuática marina, debe oscilar entre 6.5 y 8.5 (40).

La neutralización supone la reacción de soluciones, con iones hidrógeno o hidróxido activos, para formar agua y sales neutras. Un ejemplo es la neutralización de soda cáustica con ácido sulfúrico:



La adición de un ácido, o de un álcali, a una solución no produce necesariamente un cambio de pH si la solución tiene una capacidad tampona (buffer) apropiada; es decir si tiene una alcalinidad total o un acidez total suficiente para amortiguar la ionización del ácido en iones  $\text{H}^+$  o de la base en iones  $\text{H}^-$  (40).

### ***Métodos para neutralizar residuos:***

- ◆ ***Equilibrio:*** Consiste en acidificar o alcalinizar una mezcla mediante una corriente de residuo en una planta disponible.
- ◆ ***Método directo en el control del pH:*** Consiste en la adición de ácido o base para neutralizar los correspondiente residuos. Ejemplo:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (13).

### ***Reactivos de neutralización:***

- ◆ ***Soda Cáustica (NaOH) :*** Es más usada que la cal viva, Nos ofrece ventajas con respecto a la uniformidad de este reactivo, no incrementa el residuo que neutraliza, es de fácil almacenamiento y de fácil utilización, posee una velocidad de reacción rápida y el producto final de neutralización son sales de sodio solubles (16).
- ◆ ***Carbonato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ):*** Es el método más común por su bajo costo y su fácil utilización, pero su desventaja es que necesita de grandes cantidades si se posee un pH menor de 3.0 – 3.5 (16).
- ◆ ***Hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ):*** Presenta una desventaja como contaminante. No se puede usar debido a la gran producción de gases y al control de polución que ese hace en el ámbito industrial.
- ◆ ***Lechada de cal:*** Industrialmente el efluente se hace pasar a través de un lecho de material calcáreo o se hace mezclar con cal seca pulverizada o con lechada de cal. Tiene problemas si los residuos poseen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y la concentración de este acidó excede del 0.6%, no se debe usar debido a los problemas con los gases producidos con el  $\text{CO}_2$  (16).

- ◆ *El ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico:* Son los reactivos más comúnmente usados para neutralizar los residuos básicos.

## 1.7 TRATAMIENTO DEL CIANURO

### GENERALIDADES: QUÍMICA DE LAS DISOLUCIONES DE CIANURO Y DE LOS COMPLEJOS DE CIANURO CON METALES

Cianuro de hidrógeno, es un líquido incoloro muy venenoso con olor a almendras amargas. La fórmula del compuesto es HCN, donde el grupo -CN se denomina cianuro.

El HCN tiene un punto de fusión de  $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$  y un punto de ebullición de  $25,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Unos pocos miligramos de esta sustancia o de los cianuros correspondientes puede ser mortal para los seres humanos, pues bloquea la capacidad de las células para utilizar el oxígeno (13).

Un uso importante del HCN es la producción de propenonitrilo (acrilonitrilo), que sirve de materia prima para varios productos. El HCN tiene otras aplicaciones industriales, incluyendo la fabricación de plásticos y de varios cianuros. El cianuro de sodio (NaCN) y el cianuro de potasio (KCN) son dos de estos compuestos, importantes en metalurgia. Se utilizan, por ejemplo, para recuperar oro y plata de las menas y el NaCN se usa para endurecer el acero. Varios cianuros se emplean para galvanizar metales como la plata, el oro, el cobre y el platino (13).

Entre los compuestos de cianuro presentes en las disoluciones y en los efluentes de minas de oro o de procesos de cianuración, figuran el cianuro libre, las sales alcalinotérricas y complejos cianurados metálicos formados con oro, mercurio, cinc, cadmio, níquel, cobalto, plata, hierro y cobre.

- ***El Cianuro libre***

Los cianuros libres se definen como formas de cianuro molecular e iónico liberadas en disolución acuosa por la disolución y disociación (o ionización) de compuestos cianurados simples o complejos. Por consiguiente el término cianuro libre se limita a dos especies, el ion cianuro ( $\text{CN}^-$ ) y el ácido cianhídrico o cianuro de hidrogeno (HCN) (41).

La proporción relativa de estas dos formas depende del pH del sistema. En las aguas naturales con un pH inferior a 8.3, el cianuro está presente predominantemente en forma de ácido libre (HCN). Con un pH mayor de 11.5, predomina en su forma iónica  $\text{CN}^-$  (41).

La coexistencia de las dos especies, HCN y  $\text{CN}^-$ , depende mucho del pH de la disolución y sus proporciones relativas en la relación de equilibrio entre las dos especies varían en función del pH. Esta relación de cianuros se ilustra en la siguiente tabla 2.

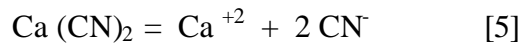
*Tabla 2. Especificación del cianuro libre en función del ph.*

PH	HCN (%)	$\text{CN}^-$ (%)
7	>99	>1
8	96	4
9	70	30
9.36	50	50
10	12	88
11	<1	>99

Fuente: Smith A y murdder F, Tratamiento de residuos de cianuración, 1996.

- ***Compuestos cianurados simples***

Los cianuros simples pueden definirse como sales del ácido cianhídrico (por ejemplo KCN y NaCN), que se disuelven completamente en disolución acuosa produciendo cationes libres y el anión cianuro (41).



▪ *Compuestos cianurados débiles y moderadamente fuertes*

Son compuestos que forma el cianuro con metales como cinc, cadmio, níquel, y cobre. Estos complejos se forman de modo gradual, con contenidos de cianuro sucesivamente mas elevados a medida que la concentración de cianuro en la disolución aumenta. La estabilidad de estos cianuros varía según el ion metal de que se trate, siendo el cinc y el cadmio los que forman complejos más débiles.

*Mecanismos de degradación del cianuro*

❖ Volatilización:

El cianuro de hidrógeno (HCN), denominado también ácido cianhídrico, es un gas o líquido incoloro con un punto de ebullición de 25.7 °C y una tensión de vapor de 100 kPa a 26°C (42).

Algunos factores como pH, temperatura, el área de la superficie interfacial, la presión, la concentración y el grado de agitación son factores que afectan la volatilización del cianuro. Por ejemplo, la velocidad de eliminación del HCN aumenta al descender el pH a un valor menor de 5. Al incrementar la temperatura en 10°C velocidad eliminación aumenta en un 40%. En disoluciones aireadas la velocidad eliminación del HCN es 10 veces mayor que en las no aireadas (42).

❖ Oxidación a cianato:

El cianuro puede convertirse a cianato según la siguiente reacción:

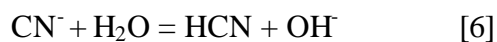
Figura 8. Reacción de oxidación del cianuro



El cianato de hidrogeno y los iones cianato son menos tóxicos que el HCN. El cianuro se convierte en cianato en presencia de oxidantes fuertes (por ejemplo, ozono, peróxido de hidrógeno e hipoclorito) (42).

❖ Hidrólisis:

El cianuro reacciona con el agua para formar HCN, dependiendo del pH de la disolución. La reacción de hidrólisis de equilibrio entre el cianuro y el agua se presenta en la siguiente ecuación:



**1.7.1 Métodos de Análisis de cianuros:**

A continuación se describen dos de las técnicas que se utilizaron en este trabajo para la determinación del cianuro libre y total, antes y después del tratamiento con peróxido de hidrógeno.

◆ Cianuro disociable en acido débil por destilación:

Este método extrae todo el cianuro libre y los cianuros complejados débilmente, por ejemplo cianuros de cobre, cinc, cadmio y níquel, pero no disocia ni extrae el cianuro

de hidrogeno las formas complejas fuertemente como cianuros de hierro o el de cobalto.

El método implica la emisión y recogida de cianuro de hidrogeno por destilación en reflujo durante una hora con la muestra estabilizada a un pH de 4.5 utilizando un estabilizador de acetato. Esto va seguido de una estimación del cianuro libre liberado en la destilación, utilizando técnicas titulométricas, colorímetricas o de electrodo específico de iones (42).

◆ *Determinación del cianuro libre por valoración con nitrato de plata:*

El proceso consiste en valorar un volumen conocido de muestra con una disolución normal de nitrato de plata, formándose en el proceso cianuro de plata. El punto final, es decir, la presencia de nitrato de plata en exceso cuando ha reaccionado todo el cianuro libre, se determina utilizando un indicador de dimetilaminobenzarodamina. La disolución debe mantenerse a un pH elevado con hidróxido de sodio para prevenir la volatilización del cianuro de hidrogeno (43).

◆ *Electrodo selectivo de iones para cianuro libre:*

Se utiliza un electrodo específico para iones cianuro, después de destilada la muestra. El método consiste en la medida directa de la respuesta del electrodo al cianuro en disolución frente a un electrodo de referencia utilizando una escala de pH ampliada o un voltímetro (42).

### **1.7.2 Toxicidad del cianuro**

La toxicidad del cianuro en las aguas residuales de explotaciones mineras tiene una estrecha relación con su forma y con su concentración.

El cianuro de hidrogeno se absorbe rápidamente mediante ingestión o inhalación y se introduce en el plasma.

Se combina fuertemente con el hierro, el cobre y el azufre, que son componentes esenciales de muchas enzimas y proteínas importantes en los procesos vitales. El principal compuesto afectado es el citocromo oxidasa, una enzima contenida en la células del cuerpo y que es esencial para la utilización del oxígeno. Su inactivación conduce a la asfixia celular y a la muerte de tejidos (42).

*Toxicidad del cianuro libre:* El cianuro libre existe en dos formas que son el ácido (HCN) y el anión cianuro (CN<sup>-</sup>). La proporción de cada una de estas formas depende del pH. El cianuro libre penetra en un organismo por inhalación, ingestión o absorción a través de la piel.

La dosis letal media de cianuro libre para los seres humanos varia de 50 a 200 mg (es decir 1-3mg/Kg.), produciéndose la muerte al cabo de una hora. En exposiciones respiratorias al HCN en forma de gas, la muerte ocurre en un lapso de 10 a 60 minutos para concentraciones de 100-300 ppm. Con concentraciones de 2.000 ppm la muerte se produce en aproximadamente un minuto (42).

### **1.7.3 Tratamiento de las aguas residuales de cianuración con Peróxido de Hidrógeno:**

La naturaleza tóxica del cianuro ha conducido al desarrollo de tecnologías alternas para la detoxificación de los desechos de cianuración.

Durante los últimos años se ha desarrollado procesos que utilizan el peróxido de hidrógeno para la destrucción del cianuro libre y de los cianuros complejos metálicos mediante oxidación.

Este proceso de tratamiento consiste en la oxidación y destrucción de las formas de cianuro libre y cianuro disociable como ácido débil en medio alcalino (pH de 10.5 a 11.5) (42)

El primer proceso, conocido como proceso Kastone, fue propuesto originalmente por la empresa alemana Dupont. Este proceso se realizaba con una disolución de peróxido de hidrógeno al 41 por ciento, especialmente estabilizado y que contenía unos mg/l de formaldehído y cobre (42).

Otro proceso fue desarrollado por Degusta Corporation, empresa alemana, que utiliza el peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre en concentraciones variables (habiéndose comprobado que no es necesario el formaldehído), el cual es usado actualmente (42).

En la siguiente tabla 3. Se presentan algunos resultados de los ensayos realizados en dos de las primeras instalaciones de tratamiento con peróxido, ubicadas en las minas de OK Tedi y Teck-Corona en Nueva Zelanda, estos resultados se obtuvieron teniendo en cuenta los siguientes parámetros (42):

- ◆ pH inicial: 11.5
- ◆ Concentración del peróxido de hidrógeno: 35% en peso
- ◆ Exceso de peróxido de hidrógeno de 20 a 450 por ciento del teórico (determinado estequiométricamente).
- ◆ El período de reacción necesario varía desde aproximadamente 20 minutos hasta cuatro horas, dependiendo de la relación cobre a cianuro, de la concentración de cianuro y de la cantidad de peróxido de hidrógeno utilizado.

Tabla 3. Resultados del tratamiento del cianuro con peróxido de hidrógeno en la instalación de Degussa en OK Tedi (Nueva Zelanda)

<b>Parámetro</b>	<b>Antes del tratamiento</b>	<b>Después del tratamiento</b>
	<b>con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>
Cianuro total	110-300 mg/l	1-10 mg/l
Cianuro libre	50-100 mg/l	Indetectable
pH	10.5-11	10.2-10.8
Cu disuelto	50 -100 mg/l	< 0.5 mg/l
Zn disuelto	10-30 mg/l	< 0.1 mg/l
Fe disuelto	1-3 mg/l	1-3ml /l

Fuente: Smitth A y murdder F, Tratamiento de residuos de cianuración, 1996.

Uno de los parámetros operacionales que debe evaluarse durante el ensayo es el pH del efluente. Puesto que el pH para la eliminación del cobre es aproximadamente 9.5 y para la eliminación del cianuro de hierro es inferior a 9.0. Como la toxicidad del cianuro de hierro es muy baja, generalmente se hace la elección de optimizar el cianuro de cobre (42).

En la universidad industrial de Santander se utilizó el peróxido de hidrógeno para neutralizar el cianuro libre y disociable en ácido débil, presente en los desechos de cianuración, procedentes de las minas de Vetas en California, Santander. Los ensayos de neutralización se hicieron para diferentes valores de pH: 9, 10 y 11, y relación molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CN<sup>-</sup> : 2, 5 y 15, en un tiempo de 24 horas (9).

*De los ensayos realizados se concluyo que:*

- El peroxido de hidrogeno puede ser usado para tratar una solución cianurada sin ajustar el pH de los desechos durante la reacción, solo se ajustaba a pH entre 9 y 10, al inicio de la reacción (9).
- En este proceso obtuvieron una considerable reducción de la concentración del cianuro libre presente en solución, partiendo de concentraciones desde 300 mg CN<sup>-</sup>/L hasta llegar a concentraciones de 0.5 mg CN<sup>-</sup>/L (9)

*Química del proceso:*

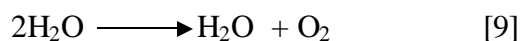
La química de la oxidación del cianuro con peróxido de hidrógeno produce cianato, el cual no es tóxico, de acuerdo con la siguiente reacción (9) (42):



El cianato en forma espontánea se hidroliza para formar iones carbonato y amonio, los cuales se degradan naturalmente:

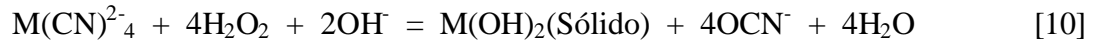


Si permanece un exceso de H<sub>2</sub>O en las aguas de desecho después del tratamiento, éste se descompone para producir agua y oxígeno tal como lo muestra la siguiente reacción (42) (9):



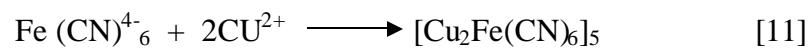
El cianuro combinado con cadmio, cobre, níquel y cinc (las formas de cianuros metálicos complejos dissociables por ácido débil) se oxida también a cianato durante el proceso (42).

Durante la oxidación de los complejos metal-cianuro con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el metal se precipita como hidróxido bajo ciertas condiciones de pH, por ejemplo:



El pH óptimo para la eliminación de metales después de la destrucción del cianuro es 9.0-9.5 (42).

Los complejos metal cianuro más estables bajo oxidación con peróxido de hidrógeno son los de Fe y Cu. Así, el ion ferrocianuro puede removerse por precipitación con iones Cu ó Fe, por ejemplo (fig.12) (9):



### ***Ventajas del tratamiento del cianuro con peróxido de hidrógeno***

La detoxificación con peróxido presenta algunas ventajas con respecto al método clásico de oxidación de cianuro empleando hipoclorito alcalino, como son (9):

- ◆ En la detoxificación con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) el gas producido (OCN<sup>-</sup>) *no es tóxico*, mientras que con hipoclorito **alcalino** hay desprendimiento del gas cloruro de cianógeno, el cual es tóxico.
- ◆ La presencia de tiocianato en las aguas de desecho lleva a altos consumos de hipoclorito alcalino, esto no sucede con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- ◆ Los compuestos orgánicos presentes pueden reaccionar con cloro para formar productos tóxicos.

De lo anterior se deduce que el peróxido es un agente químico apropiado para oxidar el ion cianuro de las aguas residuales, especialmente de las plantas de cianuración, a

especies no tóxicas, con lo cual se minimiza el impacto ambiental ya que los efluentes se pueden enviar con menos de 1 ppm de  $\text{CN}^-$ , para cumplir con las normas de vertimientos (42) (33).

***Principales variables en la neutralización de cianuro libre:***

Son muchos factores que pueden afectar el proceso de neutralización, los más importantes son los que se describen a continuación:

- ◆ *pH*. Esta variable es el factor más importante en el proceso de neutralización del cianuro con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ya que dependiendo del medio en que se encuentre el peróxido puede comportarse como un agente oxidante o como un agente reductor (9).

*Normalmente el peróxido actúa eficazmente como oxidante en un rango de pH entre 8.3 y 12.5.*

- ◆ *Temperatura*

Esta es una variable que aumenta la cinética de la reacción de oxidación del cianuro, normalmente por efecto de costos este tipo de procesos se trabaja a temperatura ambiente.

- ◆ *Exposición a la luz solar*

Es un factor externo que favorece la oxidación del  $\text{CN}^-$ .

◆ *Relación molar  $H_2O_2/CN$*

El rango de trabajo para esta relación, normalmente es de 1 a 10. La relación molar afecta la velocidad reacción. A mayor concentración de  $H_2O_2$  menor tiempo requerido para la neutralización.

En las aplicaciones a escala industrial se utiliza un exceso de peróxido de hidrógeno de 200 a 450 por ciento del teórico, en otros procesos de un 150 a 250% del teórico (42).

◆ *Tiempo de residencia*

El periodo de reacción necesario varia desde aproximadamente 20 minutos hasta 4 horas, dependiendo de la relación cobre a cianuro, de la concentración del cianuro y de la cantidad de peróxido de hidrógeno utilizado.

## **1.8 DISPOSICIÓN FINAL DE LOS RESIDUOS PELIGROSOS**

Una vez realizada la caracterización de los residuos se procede a seleccionar la forma más adecuada para el almacenamiento y manejo.

La disposición final de residuos peligrosos se define como la ubicación de los residuos en áreas o zonas previamente seleccionadas y adecuadas para este fin.

Ejemplos de estos procesos son: disposición de residuos en rellenos sanitarios, en rellenos de seguridad, inyección de pozos profundos o su colocación en minas o domos de sal. Los dos primeros son los métodos mas utilizados en todo el mundo; los dos últimos son procesos poco conocidos actualmente; aceptables pero que necesitan desarrollarse tecnológicamente (18).

Después de la minimización y tratamiento, las corrientes de los residuos restantes requieren disposición.

Hay residuos químicos que no son peligrosos ni bioacumulables y que se biodegradan rápidamente, por lo que se pueden verter por el desagüe, emitir a la atmósfera o ubicarlos sobre o dentro del suelo, de forma controlada, en pequeñas cantidades, teniendo en cuenta que en ninguna momentos se han de superar los límites establecidos en el sistema de saneamiento, al cual el laboratorio esta conectado (21).

Generalmente, tanto los residuos peligrosos como los no peligrosos deben almacenarse de tal forma que no ocasionen riesgos a las personas que están en continuo contacto con ellos, así como al medio ambiente.

Se deben disponer recipientes especiales que faciliten su recogida en condiciones de seguridad, teniendo en cuenta las incompatibilidades de los residuos, anotar fechas de entrada y de salida, cada residuo debe estar etiquetado correctamente (21).

### ***1.8.1 Envases:***

Los envases destinados a contener los residuos, deben estar fabricados principalmente de materiales termoplásticos. Los productos utilizados más corrientemente son: el polietileno, el cloruro de polivinilo (PVC) y el polipropileno, en forma de polímeros puros o copolímeros con otras resinas. Tal como se ilustra en la siguiente tabla.

Tabla 4. Envases más adecuados según la naturaleza y característica del residuo.

RESIDUOS QUÍMICOS LÍQUIDOS (ácidos, bases, disolventes, etc.)	Envases de polietileno de alta densidad y alto peso molecular.
RESIDUOS QUÍMICOS SÓLIDOS	Bidones de apertura total de polietileno de alta densidad y alto peso molecular. Tapa de polietileno de alta densidad. Cierre de acero galvanizado.
RESIDUOS BIOSANITARIOS (cortantes y punzantes)	Contenedores de polipropileno rígido. Resistentes a choques, perforaciones y disolventes .

Fuente: Manual de gestión de residuos, universidad de Salamanca.

A estos productos se les adiciona: plastificantes, estabilizantes, antioxidantes, colorantes o reforzadores todo ello para mejorar las propiedades físico-químicas.

En la elección del tipo de envase se debe tener en cuenta: el volumen de residuos producido y el espacio disponible para almacenarlos temporalmente en el laboratorio o centro, la posible incompatibilidad entre el envase y el residuo (por ejemplo, el bromoformo o el sulfuro de carbono con los envases de polietileno de alta densidad) (26).

Para ciertos disolventes orgánicos, como cloroformo, bromoformo, dietiléter, etc. Se recomienda reutilizar los envases originales que los han contenido.

En la utilización de envases de polietileno, es preciso tener en cuenta algunas recomendaciones, las cuales se resumen a continuación.

Tabla 5. Recomendaciones referentes al uso de envases de polietileno para el almacenamiento de residuos

<b>RESIDUO</b>	<b>ENVASE DE POLIETILENO</b>
Bromoformo, cloroformo Sulfuro de Carbono	<b>No utilizar.</b>
Ácido Butírico, ácido Benzóico Bromobenceno, bromo Diclorobenceno	<b>No utilizar en períodos de almacenaje superior a un mes.</b>
Cloruro de amilo, éteres Haluros de ácido, nitrobenzeno Percloroetileno, tricloroetano Tricloretileno	<b>No utilizar con el producto a temperaturas superiores a 40° C.</b>

Manual de gestión de residuos, Universidad de Salamanca.

### **1.8.2 Etiquetado:**

Los recipientes o envases que contengan residuos peligrosos deben estar etiquetados de forma clara, legible e indeleble, en la lengua oficial del Estado.

#### **En la etiqueta deberá figurar:**

- ◆ Nombre, dirección y teléfono del titular de los residuos.
- ◆ Fechas de inicio y final de envasado.
- ◆ La naturaleza de los riesgos que presentan los residuos indicados por los pictogramas correspondientes.


La etiqueta debe ser firmemente fijada sobre el envase, debiendo ser anuladas, si fuera necesario, indicaciones o etiquetas anteriores, de forma que no induzcan a error

o desconocimiento del origen y contenido del envase en ninguna operación posterior del residuo (26)

El tamaño de la etiqueta debe tener como mínimo las dimensiones de 10 x 10 cm dependiendo del tamaño del envase.






*El etiquetado de un producto implica la asignación de unas categorías de peligro definidas y preestablecidas basadas en las propiedades fisicoquímicas, toxicológicas, y en los efectos específicos sobre la salud humana y en los efectos sobre el medio ambiente, identificadas mediante pictogramas y símbolos de peligrosidad (E, O, F+, F, T+, T, Xn, Xi, C, N). (Tablas 6, 7, 8 y 9 )*

Tabla 6. EFECTOS SOBRE EL MEDIO AMBIENTE

DEFINICIONES	IDENTIFICACIÓN
<p><b>PELIGROSOS PARA EL MEDIO AMBIENTE</b></p> <p>Las sustancias o preparados que presenten o puedan presentar un peligro inmediato o futuro para uno o más componentes del medio ambiente.</p>	<p>N</p>  <p>Peligroso para el medio ambiente</p>








Fuente: Manual de gestión de residuos, universidad de Salamanca.

*Tabla 7. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS DIFERENTES RESIDUOS Y PICTOGRAMAS DE IDENTIFICACIÓN.*

DEFINICIONES	IDENTIFICACIÓN
<p><b>Explosivos</b> Las sustancias y preparados sólidos, líquidos, pastosos o gelatinosos que, incluso en ausencia de oxígeno del aire, puedan reaccionar de forma exotérmica con rápida formación de gases y que, en determinadas condiciones de ensayo, detonan, deflagran rápidamente o, bajo el efecto del calor, en caso de confinamiento parcial, explotan.</p>	<p>E  Explosivo</p>
<p><b>Comburentes</b> Las sustancias y preparados que, en contacto con otras sustancias, en especial con sustancias inflamables, produzcan una reacción fuertemente exotérmica.</p>	<p>O  Comburente</p>
<p><b>Extremadamente inflamables</b> Las sustancias y preparados líquidos que tengan un punto de ignición extremadamente bajo y un punto de ebullición bajo, y las sustancias y preparados gaseosos que, a temperatura y presión normales, sean inflamables con el aire.</p>	<p>F+  Extremadamente inflamable</p>
<p><b>Fácilmente inflamables,</b> Las sustancias y preparados: — Que puedan calentarse e inflamarse en el aire a temperatura ambiente sin aporte de energía. o los sólidos que puedan inflamarse fácilmente tras un breve contacto con una fuente de inflamación y que sigan quemándose o consumiéndose una vez retirada dicha fuente — Los líquidos cuyo punto de ignición sea muy bajo, o que, en contacto con agua o con aire húmedo, desprendan gases extremadamente inflamables en cantidades peligrosas.</p>	<p>F  Fácilmente inflamable</p>
<p><b>Inflamables</b> Las sustancias y preparados líquidos cuyo punto de ignición sea bajo.</p>	<p> Inflamable</p>







**Manual de gestión de residuos, Universidad de Salamanca.**

Tabla 8. *PROPIEDADES TOXICOLÓGICAS DE ALGUNOS RESIDUOS, Y SUS PICTOGRAMAS CORRESPONDIENTES.*

DEFINICIONES		IDENTIFICACIÓN
<p><b>Muy tóxicos</b></p> <p>Las sustancias y preparados que, por inhalación, ingestión o penetración cutánea en muy pequeña cantidad puedan provocar efectos agudos o crónicos e incluso la muerte.</p>		<p>T+</p>  <p>Muy tóxico</p>
<p><b>Tóxicos</b></p> <p>Las sustancias y preparados que, por inhalación ingestión o penetración cutánea en pequeñas cantidades puedan provocar efectos agudos o crónicos e incluso la muerte.</p>		<p>T</p>  <p>Tóxico</p>
<p><b>Nocivos</b></p> <p>Las sustancias y preparados que, por inhalación, ingestión o penetración cutánea puedan provocar efectos agudos o crónicos e incluso la muerte.</p>		<p>Xn</p>  <p>Nocivo</p>
<p><b>Corrosivos</b></p> <p>Las sustancias y preparados que, en contacto con tejidos vivos puedan ejercer una acción destructiva de los mismos.</p>		<p>C</p>  <p>Corrosivo</p>
<p><b>Irritantes</b></p> <p>Las sustancias y preparados no corrosivos que, en contacto breve, prolongado o repetido con la piel o las mucosas puedan provocar una reacción inflamatoria.</p>		<p>Xi</p>  <p>Irritante</p>
<p><b>Sensibilizantes</b></p> <p>Las sustancias y preparados que, por inhalación o penetración cutánea, puedan ocasionar una reacción de hipersensibilidad, de forma que una exposición posterior a esa sustancia o preparado dé lugar a efectos negativos característicos.</p>	<p>Por inhalación</p>	<p>Xn</p>  <p>Nocivo</p>
	<p>Por contacto cutáneo</p>	<p>Xi</p>  <p>Irritante</p>

Manual de gestión de residuos, Universidad de Salamanca.

Tabla 9. EFECTOS ESPECIFICOS SOBRE LA SALUD

DEFINICIONES	IDENTIFICACIÓN
<p><b>CARCINOGENICOS</b></p> <p>Las sustancias y preparados que, por inhalación, ingestión o penetración cutánea, puedan producir cáncer o aumentar su frecuencia.</p>	<p>T</p>  <p>Tóxico</p>
	<p>Xn</p>  <p>Nocivo</p>
<p><b>MUTAGÉNICOS</b></p> <p>Las sustancias y preparados que, por inhalación, ingestión o penetración cutánea, puedan producir alteraciones genéticas hereditarias o aumentar su frecuencia.</p>	<p>T</p>  <p>Tóxico</p>
	<p>Xn</p>  <p>Nocivo</p>
<p><b>TÓXICOS PARA LA REPRODUCCIÓN</b></p> <p>Las sustancias y preparados que, por inhalación, ingestión o penetración cutánea, puedan producir efectos negativos no hereditarios en la descendencia, o aumentar la frecuencia de éstos, o afectar de forma negativa a la función o a la capacidad reproductora.</p>	<p>T</p>  <p>Tóxico</p>
	<p>Xn</p>  <p>Nocivo</p>

Manual de gestión de residuos, Universidad de Salamanca.

### ***1.8.3 Almacenamiento:***

- ♣ Los residuos hasta ser almacenados en el almacén temporal, deben permanecer en los laboratorios, preferentemente en el suelo, o sobre recipientes apropiados (cubetos, bandejas, etc.) para la recogida de posibles derrames, en lugares que no sean de paso para evitar tropiezos, y alejados de cualquier fuente de calor (26).
- ♣ Los líquidos combustibles no se deben almacenar conjuntamente con productos comburentes ni con sustancias tóxicas o muy tóxicas que no sean combustibles, debiendo estar lo más alejadas posible entre sí en el almacén.
- ♣ Los productos no inflamables ni combustibles pueden actuar como elementos separadores entre estanterías, siempre que estos productos no sean incompatibles con los productos inflamables almacenados (21).
- ♣ En los almacenes temporales, debe existir una cantidad de envases y etiquetas que asegure la reposición al dejar envases llenos.
- ♣ Una vez en el almacén temporal, no podrán almacenarse en la misma estantería productos que presenten posibles reacciones peligrosas.
- ♣ El tiempo de almacenamiento de los residuos tóxicos y peligrosos no puede exceder en más de seis meses.

### ***1.8.4 Reacciones peligrosas entre residuos***

Con el fin de evitar posibles reacciones químicas peligrosas, se debe prestar una especial atención a las incompatibilidades entre sustancias, evitando su mezcla y depositándolas en envases separados. Algunas de estas incompatibilidades se presentan en las tablas 10 Y 11.

*Estas incompatibilidades son:*

- ◆ Ácidos fuertes con bases fuertes.
- ◆ Ácidos fuertes con ácidos débiles que desprendan gases tóxicos.
- ◆ Oxidantes con reductores.
- ◆ Agua con amidas, boranos, anhídridos, carburos, triclorosilanos, haluros, haluros de ácido, hidruros, isocianatos, metales alcalinos, peróxido de fósforo y reactivos de Grignard (26).

*Tabla 10. Reacciones peligrosas de los ácidos*

REACTIVO	REACTIVO	GAS GENERADO
Ácido sulfúrico	Ácido fórmico	Monóxido de carbono
	Ácido oxálico	Monóxido de carbono
	Alcohol etílico	Etano
	Bromuro sódico	Bromo y dióxido de azufre
	Cianuro sódico	Monóxido de carbono
	Sulfocianuro sódico	Sulfuro de carbonilo
	Ioduro de hidrógeno	Sulfuro de hidrógeno
	Algunos metales	Dióxido de azufre
Ácido nítrico	Algunos metales	Dióxido de nitrógeno
Ácido clorhídrico	Sulfuros	Sulfuro de hidrógeno
	Hipocloritos	Cloro
	Cianuros	Cianuro de hidrógeno

**Manual de gestión de residuos, Universidad de Salamanca.**

*Tabla 11. Sustancias incompatibles de elevada afinidad*

<b>Oxidantes</b> con:	Nitratos, halogenatos, óxidos, peróxidos, flúor.
<b>Reductores</b> con:	Materias inflamables, carburos, nitruros, hidruros, sulfuros, alquilmetales, aluminio, magnesio y circonio en polvo.
<b>Ácidos fuertes</b> con:	Bases fuertes.
<b>Ácido sulfúrico</b> con:	Azúcar, celulosa, ácido perclórico, permanganato potásico, cloratos, sulfocianuros.

**Manual de gestión de residuos, Universidad de Salamanca.**

**1.8.5 Almacenamiento interno.** Los residuos no deben estar almacenados en el laboratorio debido al riesgo que representan. Se debe disponer de un espacio separado del laboratorio, destinado al almacenamiento de residuos.

Los sitios de almacenamiento deben cumplir con los siguientes requisitos (21) (26):

- Almacenar en lugares compatibles.
- Aislar los materiales inflamables del calor, flamas y chispas.
- Se deben proteger los contenedores contra posibles daños.
- Tener iluminación y ventilación naturales.
- Capacidad suficiente de los residuos que se espera almacenar.
- Estar señalizados con indicaciones para casos de emergencia y prohibición.
- Evitar la entrada a personas ajenas a la actividad de almacenamiento.
- Estar ubicados en un lugar de fácil acceso y que permita la evacuación rápida en casos de emergencia.
- Estar provistos de elementos de seguridad que requieran según las características de residuos a contener.
- Poseer dotación de agua y energía eléctrica.
- Tener pisos, paredes, muros y cielos rasos de material lavable y fácil limpieza, incombustible, sólidos y resistentes a factores ambientales.

### **1.8.6 Normas de seguridad e higiene**

*Se exponen a continuación unas instrucciones generales para la manipulación de los residuos (26):*

- ◆ Antes de añadir cualquier tipo de residuo a un envase, asegurarse de que el envase es el correcto y está debidamente etiquetado.

- ◆ Los envases deben permanecer siempre cerrados y sólo se abrirán el tiempo imprescindible para introducir algún residuo.
- ◆ Si se duda en la clasificación de algún residuo, así como de posibles reacciones, situarlo en un envase por separado. No mezclar.
- ◆ El vertido de los residuos en los envases correspondientes se ha de efectuar de una forma lenta y controlada. Esta operación será interrumpida si se observa cualquier fenómeno anormal, como la producción de gases o un incremento excesivo de la temperatura. Una vez acabada la operación se debe cerrar el envase hasta la próxima utilización. De esta forma se reduce la exposición a los residuos generados, así como el riesgo de posibles derrames.
- ◆ Los envases no se deben llenar más del 80% aproximadamente de su capacidad, con la finalidad de evitar salpicaduras, derrames o sobrepresiones. Una vez llenados hasta el 80%, se deben cerrar y trasladar al almacén temporal para su recogida.
- ◆ Dentro del laboratorio, los envases se pueden depositar en el suelo para prevenir la caída a distinto nivel. Los envases en uso nunca se pueden dejar en zonas de paso o lugares que puedan dar lugar a tropiezos, y siempre se deben mantener alejados de cualquier fuente de calor.
- ◆ Siempre debe evitarse el contacto directo con los residuos, utilizando los equipos de protección individual adecuados a sus características de peligrosidad.
- ◆ Los residuos de los cuales se desconozca sus propiedades deben considerarse como peligrosos, tomando las máximas precauciones.
- ◆ Los laboratorios deben tener fichas de datos de seguridad de los compuestos químicos utilizados para ser consultadas.
- ◆ Se recomienda no manipular residuos en solitario.
- ◆ No se deben mezclar residuos líquidos inmiscibles. La existencia de varias fases dificulta su tratamiento posterior.

- ◆ El transporte de envases de 30 litros o más se debe realizar en carretillas para evitar riesgos de rotura y derrame, así como lesiones físicas causadas por sobreesfuerzos.

## GLOSARIO

**Electrodos de ion selectivo (EIS):** La técnica conocida con el nombre de potenciometría directa, consiste en la medida de la actividad (o concentración) de una especie química, midiendo directamente el potencial con el que está directamente relacionada, mediante una conocida función logarítmica conocida como ecuación de Nernst.

**Características de los residuos:** aspectos de los residuos que determinan su grado de peligrosidad o toxicidad dependiendo de su composición y procedencia.

**Caracterización:** Información relativa de las propiedades fisicoquímicas de los residuos.

**Detoxificación:** Es un mecanismo que modifica un constituyente químico en otro no tóxico o menos tóxico.

**Oxidación:** Es la transformación química de los componentes mediante la adición de un agente oxidante. Los agentes oxidantes más comunes utilizados en el tratamiento de los residuos son, el ozono, el peróxido de hidrógeno y los cloruros.

**Almacenamiento incompatible:** Hace referencia a la no realización de mezclas de residuos, los cuales pueden ocasionar fuego, corrosión de los contenedores y otras condiciones de alto riesgo.

**Disposición de residuos:** Vertido controlado o incineración de los residuos, con recuperación de energía o sin ella

**Limite permisible:** Nivel que, de acuerdo con la legislación, no se ha de superar.

## 1.9 NORMATIVIDAD VIGENTE

### *1.9.1 DECRETO LEY 1594 DE 1984*

Regula todo lo relacionado con vertimientos líquidos y las responsabilidades de los productores cuando quiera que afecten el medio ambiente y especialmente las aguas.

En el capítulo IV, artículo 72 del decreto se menciona entre otros parámetros que los vertimientos deben cumplir con un pH de 5.0 a 9.0 y con ausencia de material flotante (tabla 11). (3) (33)

Tabla 12 . Parámetros de vertimientos un cuerpo de agua, decreto 1594 de 1984

REFERENCIA	USUARIO EXISTENTE	USUARIO NUEVO
pH	5 a 9 unidades	5 a 9 unidades
Temperatura	= 40°C	= 40°C
Material flotante	Ausente	Ausente
Grasa y aceites	Remoción	Remoción
Sólidos suspendidos domésticos o industriales	Remoción en carga = 50%	Remoción en carga = 80%

Fuente: Ministerio de agricultura, decreto 1594 del 26 de junio de 1984

### ***1.9.2 RESOLUCIÓN 2309 DE 1996: MINISTERIO DE SALUD.***

Contiene normas para el manejo de residuos especiales: patógenos, tóxicos, combustibles, inflamables, explosivos, radiactivos o volátiles; impone la disposición adecuada de estos residuos como obligación del generador, dando la posibilidad de que contrate directamente su manejo y establece que es responsable de los daños que cause el medio ambiente; otorga facultades de policía a las autoridades sanitarias para efectos de vigilancia y control, permitiendo aplicar las sanciones del caso (20).

### ***1.9.3 DECRETO 430 DE 1998***

Regula todo lo relacionado con diseño de estrategias para estabilizar la producción de residuos, minimización y tratamiento de la cantidad de residuos peligrosos, evitando que se produzcan o reduciendo sus características de peligrosidad.

Trata sobre la disposición de los residuos con el mínimo de impacto ambiental y a la salud humana, tratándolos previamente, así como a sus afluentes antes de que sean liberados al medio ambiente (35).

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

**El trabajo experimental se llevo a cabo en las siguientes etapas:**

- I. *Etapa preliminar: Revisión de la gestión de minimización residuos, llevada a cabo en el laboratorio de aguas y suelos*
- II. *Actualización del inventario de los residuos.*
- III. *Implementación de las técnicas de ion selectivo: cloruros, amonía y nitratos*
- IV. *Tratamiento de los residuos ácidos y básicos: neutralización*
- V. *Tratamiento de los residuos de cianuro*

**PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:**

### **2.1 Revisión de la gestión de los residuos:**

La revisión de la gestión de residuos en el laboratorio, se hizo con el fin de tener en cuenta los cambios que se han realizado en el laboratorio desde que se realizo el último inventario (tabla 13), puesto que el volumen estos desechos ha cambiado como resultado de la implementación varias técnicas de análisis como alternativa de reducción de residuos generados. Haciendo necesario actualizar el inventario con los nuevos residuos para identificarlos y cuantificarlos, con el fin de continuar con las implementaciones e iniciar con el tratamiento a los residuos generados.

#### **2.1.1 Inventario de los residuos**

Se actualizo el inventario de los residuos producidos mensualmente en el laboratorio de aguas y suelos, el cual fue realizado por primera vez en el año 2000. En donde se cuantificaron los residuos generados mensualmente, como resultado de los análisis

realizados en el laboratorio, según su grado de toxicidad, teniendo en cuenta otros datos como pH y clase de residuo generado. Esta cantidad varía de acuerdo a la cantidad de muestras que ingresan diariamente a los laboratorios para sus correspondientes análisis físico-químicos. Este inventario se encuentra relacionado en la tabla 8 del capítulo de resultados.

## **Minimización de residuos: Cambio de técnicas**

### **2.2 Implementación de las técnicas de ion selectivo:**

#### **2.2.1 Implementación de la técnica de ión selectivo de cloruros:**

##### Materiales

- Electrodo de referencia (REF 601 Mercurio /sulfato de mercurio), con puente salino, de solución saturada de  $K_2SO_4$ . número: 945-470, Radiometer
- Electrodo de ion selectivo de cloruros, EIS25Cl-9, número: 563-02-007, Radiometer.
- Balanza analítica, BP 210, Sartorius
- Radiometer Tritalab 42 (fig. 15), equipo utilizado para realizar la medición y montaje de las curvas de calibración (al cual van conectados los electrodos de referencia y selectivo de iones), que consta de tres equipos conectados todos en serie los cuales son :
- Pantalla de video titulador, Radiometer, VIT 90.
- Una tribureta, ABU 93, que consta de tres buretas cada una de: 10, 15 y 25 ml, donde esta el Conector para los electrodos.
- Un analizador automático, intercambiador de muestras de 20 posiciones (Sample Changer), SAC 80
- Un motor con agitador eléctrico de 10 voltios, Radiometer

Figura 4. Equipo utilizado para realizar .las mediciones de EIS



#### Reactivos

- Solución saturada de  $K_2SO_4$ , para el llenado del electrodo. (Carlo Erba. LT 198.86100) en polvo.
- Solución de nitrato de potasio ( $KNO_3$ ) 0.1 M, para ajustar la fuerza iónica. (Merck. LT C252063).
- Solución de cloruro de potasio (KCL) (Carlo Erba. LT 812.683.090), en polvo. Utilizado para preparar patrones de 0.5, 1, 10, 100,1000 ppm de CL.
- Agua destilada y desionizada (dd)

***Condiciones iniciales de trabajo para efectuar una buena medición, utilizando el electrodo de cloruros:***

pH: 6

Temperatura:20-25°C

Agitación: 7 rpm

Blanco: 1 ml de  $KNO_3$  0.1M (solución utilizada para ajustar la fuerza iónica) y 25 ml de agua destilada desionizada.

Voltaje del blanco:81.4 mv

## Procedimiento:

### *1. Preparación del electrodo de referencia (REF601, mercurio /sulfato de mercurio)*

- Como estaba sin usar el electrodo se procedió a su llenado y activación, como lo indicaba el manual del electrodo de referencia (29).
- Después de que se lleno correctamente el electrodo, este se lavo por fuera con agua destilada, revisando que los cristales de la solución de llenado flotaran libremente.
- Se verifico que no quedaran burbujas de aire, dentro del electrodo, para evitar errores en las lecturas de los potenciales.
- Luego se hicieron las conexiones respectivas par activar el electrodo.

### *Preparación solución ISA 0.1 M KNO<sub>3</sub>:*

Se pesaron de 1.01gr de KNO<sub>3</sub> y se diluyeron en 100 ml de agua destilada.

### *2. Activación del electrodo selectivo de cloruro (ISE 25 Cl) y de referencia (REF601)*

Se conectaron los electrodos, selectivo y de referencia al medidor de voltaje, y se coloco durante 1 hora en 25 ml de agua destilada y 1 ml de solución ajustadora de la fuerza iónica (KNO<sub>3</sub> 0.1 M). Las mediciones de los patrones se empezaron a hacer hasta cuando las lecturas de los voltajes se hicieron más estables y se logro un blanco, para iniciar la cierva de calibración.

### *3. Preparación de los patrones para la curva de calibración.*

- Se preparo un patrón de 1000 ppm de Cl : se pesaron 2.1028 gr. de KCl, y se llevo a 1000 ml en un matraz aforado.

- Preparación de patrones. Se prepararon patrones de 100, 10, 1 y 0.1 mg Cl/L, por dilución decimal, con agua destilada, partiendo de la solución de 1000 ppm de Cl.

#### 4. Medición:

Se colocaron 25 ml de cada patrón y 1 ml de solución ISA (0.1 M de nitrato de potasio,  $\text{KNO}_3$ ), en un vaso de precipitado de 50 ml. Luego se sumergieron los electrodos (referencia y selectivo de cloruros) empezando con el estándar de más baja concentración, agitando la solución con un agitador eléctrico. Manteniendo constante la velocidad de agitación (7 rpm) y la temperatura (25°C aproximadamente), a través de todo el proceso de medición.

Se esperaron aproximadamente unos 60 segundos a que se estabilizaran lecturas de voltaje y concentración de los patrones, para empezar a tomar los datos.

Entre cada medición se lavaban los electrodos con agua destilada para evitar contaminación de los patrones. Estas mediciones se deben hacer empezando desde el patrón de menor concentración hasta el de mayor concentración.

#### 5. Montaje de la curva de calibración:

Se realizó el procedimiento descrito anteriormente (numeral 4), a cada uno de los patrones de 0.5, 1, 10, 100, 1000 mg Cl/L respectivamente, registrando el valor de concentración y voltaje de cada patrón; quedando de esta manera registrada la curva de calibración en el equipo del laboratorio.

Se realizaron varias curvas de calibración, para escoger la mejor curva mediante un análisis estadístico a los datos obtenidos, como se muestra en el capítulo de análisis de resultados.

## 2.2.2 Implementación de la técnica de ion selectivo de amonio:

### Materiales

- ◆ Electrodo de ion selectivo de amonio, con electrodo de referencia incorporado, modelo 95-12, Thermo Orión.
- ◆ Una balanza, Mettler, PC 2200.
- ◆ Agitador magnético, Schott.
- ◆ Equipo utilizado para realizar la medición y montaje de la curva de calibración Tritalab 42(fig.15), Radiometer el cual fue descrito anteriormente.
- ◆ Balanza analítica, BP 210, Sartorius

### Reactivos

- Solución de llenado del electrodo, LT 951202.
- Patrón estándar de amonia 1000 mg  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{L}$  (Merck. LT 500.92374)
- Solución de NAOH/EDTA: Hidróxido de Sodio (NAOH) en lentejas, (Merck. LT B 191.998.230. Acido etilendiamino tetraacético sal bisódica, EDTA (Carlo Erba. LT 614826).
- Agua libre de amonia, desionizada (dd). desp

***Condiciones iniciales de trabajo para efectuar una buena medición, utilizando el electrodo de amonio:***

pH: 12-13

Temperatura:20-25°C

Agitación: 7 rpm

Blanco: 1 ml de buffer (para eliminar interferencias, NAOH/EDTA) y 25 ml de agua destilada desionizada.

Voltaje del blanco:206.6 mv

## Procedimiento:

### *1. Ensamble y preparación del electrodo de ion selectivo de amonio.*

Ensamble (Ver guía de ensamble, manual de instrucción del electrodo, modelo 95-12, termo Orión, Pág. 4 y 5) (27). Después de ensamblado el electrodo se activo sumergiéndolo en 1ml de buffer (NAOH/EDTA) y 25 ml de agua destilada, durante 2 horas, agitando continuamente (7 rpm), hasta que se estabilizo el voltaje.

### *2. Preparación de la solución buffer de NAOH/EDTA*

Se disolvieron 80 g de hidróxido de sodio (NAOH) en lentejas, en 160 ml de agua destilada, luego se adicionaron 9.04 g de ácido etilendiamino tretracético sal bisódica (EDTA). La mezcla se agito hasta que se disolvió, luego se dejo enfriar y se diluyo a 200 ml con agua destilada (43).

### *3. Preparación de los patrones para la curva de calibración.*

Partiendo del patrón de 1000 mg  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{L}$ , se prepararon los patrones de 100, 10, 1 y 0.1 mg  $\text{NH}_3\text{-N}/\text{L}$ , por dilución decimal con agua destilada, en balones de 100 ml.

### *4. Medición:*

Se colocaron 25 ml de cada patrón y 1 ml de solución de solución buffer (NAOH/EDTA) para ajustar el pH de la solución a 12, en un vaso de precipitado de 50 ml. Luego se introdujo el electrodo selectivo de amonio dentro de la solución estándar de más baja concentración, agitando la solución con un agitador eléctrico.

Manteniendo constante la velocidad de agitación (7 rpm) y la temperatura (25°C aproximadamente), a través de todo el proceso de calibración y medición de las

muestras. Se deben tener en cuenta estos parámetros para evitar pérdidas de amonio y la contaminación de la solución interna del electrodo (43).

Se espero aproximadamente unos 3 minutos a que se estabilizaran lecturas de voltaje y concentración de los patrones, para empezar a tomar los datos.

Entre cada medición se lavaba el electrodo con agua destilada para evitar la contaminación de los patrones. Estas mediciones hacían empezando desde el patrón de menor concentración hasta el de mayor concentración.

#### *5. Montaje de la curva de calibración:*

Se realizo el procedimiento descrito en el numeral anterior, con cada uno de los patrones de 0.5, 1, 10, 100,1000 mg NH<sub>3</sub>-N/L respectivamente, registrando el valor de concentración y voltaje de cada patrón; quedando de esta manera registrada la curva de calibración en el equipo del laboratorio.

Se realizaron varias curvas de calibración, para escoger la mejor curva mediante un análisis estadístico a los datos obtenidos, como se muestra en el capítulo de análisis de resultados.

### **2.2.3 Implementación de la técnica de ión selectivo de nitratos:**

#### Materiales

- Electrodo de ion selectivo de nitratos, modelo 9700 BN, ion plus, Thermo Orion.
- Agitador magnético, Schott.
- Balanza analítica, BP 210, Sartorius
- Equipo utilizado para realizar la medición y montaje de la curva de calibración TritaLab 42, Radiometer el cual fue descrito anteriormente.

## Reactivos

- Solución de llenado del electrodo, lote N° 900046.
- Patrón estándar de nitratos 1000 mg NO<sub>3</sub>/L, merck, lote N° 60145798
- Solución de Buffer: Sulfato de Plata (AgSO<sub>4</sub>), Mol labs, lote N° 06.03.03
- Hidróxido de Sodio 1N (NaOH) en solución, merck, lote N° B 191.998.230.
- Acido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), merck, lote número: K 24392265
- Sulfato de aluminio hidratado (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O), merck, lote número:14007401
- Acido sulfamínico ((H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H), carlo erba, lote número: OC 274280D
- Agua libre de amonía.

***Condiciones iniciales de trabajo para efectuar una buena medición, utilizando el electrodo de nitratos:***

pH: 3

Temperatura:20-25°C

Agitación: 8 rpm

Blanco: 2.5 ml de buffer (para eliminar interferencias) 25 ml de agua destilada desionizada.

Voltaje del blanco:121.3 mv

## Procedimiento:

*1. Ensamble y preparación del electrodo de ion selectivo de nitratos.*

Ensamble (Ver guía de ensamble, manual de instrucción del electrodo, modelo 9307, termo Orión, Pág. 5-9) (27). Después de ensamblado el electrodo, se activo sumergiéndolo en 25 ml de patrón de 100 ppm o 10<sup>-2</sup>M de nitratos, durante 4 horas, con una agitación continua con velocidad de 7 rpm, y 25 °C de temperatura, hasta que se estabilizo el voltaje para empezar a usar el electrodo.

## *2. Preparación de la solución buffer*

Se disolvieron 17.32 g de  $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O})$ , 3.43 g de  $\text{AgSO}_4$ , 1.28 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  y 2.52 g de ácido sulfamínico en 800 ml de agua destilada. La mezcla se agito hasta que se disolvió, luego se diluyo a 1000 ml con agua destilada. Se ajusto el pH a 3 con hidróxido de sodio 1 N y se guardo en una botella de vidrio oscuro (43).

## *3. Preparación de los patrones para la curva de calibración.*

Partiendo del patrón de 1000 ppm de  $\text{NO}_3^-$ , se preparo el patrón de 100 mg N/l, teniendo en cuenta esta conversión  $1000 \text{ mg NO}_3^-/\text{l} = 222.53 \text{ mg N/l}$ .

Después de obtener el patrón de 100ppm N, prepararon partiendo de esta solución con agua destilada los patrones de 5, 2.5, 1, 0.5, 0.1 mg N/L, en balones de 100 ml.

## *4. Medición:*

Se colocaron 25 ml de cada patrón y 2.5 ml de solución de solución buffer, en un vaso de precipitado de 50 ml. Luego se introdujo el electrodo selectivo de nitratos dentro de la solución estándar de más baja concentración, agitando la solución, manteniendo constante la velocidad de agitación (7 rpm) y la temperatura (25°C aproximadamente), en todo el proceso de calibración y medición de las muestras. Se deben tener en cuenta estos parámetros para evitar la contaminación de los patrones y de la solución interna del electrodo (43).

Se espero alrededor de 1 minuto a que se estabilizaran lecturas de voltaje y concentración de los patrones, para empezar a tomar los datos.

Entre cada medición se lavaba el electrodo con agua destilada para evitar contaminación de la muestra si era necesario se cambiaba la solución de llenado para

evitar errores en las mediciones. Estas mediciones se hacían empezando desde el patrón de menor concentración hasta la de mayor concentración (28).

#### *5. Montaje de la curva de calibración:*

Se realizó el procedimiento descrito en el numeral 4, con cada uno de los patrones de 0.5, 1, 2.5 y 5 mg N/L sucesivamente, agitando continuamente y leyendo el valor de concentración y voltaje de cada patrón. Quedando de esta manera registrada la curva de calibración en el equipo del laboratorio.

Según los datos obtenidos de voltaje y concentración de cada patrón, se hicieron los respectivos cálculos para escoger la mejor curva como se muestra en el siguiente capítulo de resultados.

### **2.3 Neutralización de los residuos ácidos y básicos del laboratorio de aguas y suelos**

#### Materiales

PHmetro digital, portátil, Metrohm.

Vara de agitación.

El procedimiento se llevó a cabo en un tanque de neutralización dispuesto especialmente para este procedimiento.

#### Reactivos

- ◆ *Residuos ácidos:* provenientes de los análisis de Oxígeno disuelto, fósforos, muestras preservadas para análisis de DQO, muestras de acidez, pH análisis de sedimentos, análisis de bases y elementos menores.
- ◆ *Residuos básicos:* provenientes de los análisis de nitrógeno en suelos y aguas.

***Figura 5. Tanque empleado para neutralizar los residuos***



**Procedimiento:**

***1. Recolección, etiquetado y almacenamiento de los residuos por análisis:***

Todos los residuos químicos procedentes de los laboratorios de aguas y suelos, fueron recolectados en contenedores, los cuales se etiquetaron con el nombre del residuo, nombre del encargado de recolectar el residuo y por lo tanto de su etiquetado, composición del residuo y fecha de almacenamiento, incluyendo los pictogramas de seguridad para cada residuo.

*Los residuos de muestras analizadas y de DBO, se utilizaron para diluir la mezcla, puesto que poseen un pH neutro.*

***2. Neutralización de los residuos:***

La neutralización de los residuos se realizó en el tanque de neutralización, dispuesto especialmente para este procedimiento, cumpliendo con las normas de seguridad

como la utilización de guantes, careta para vapores, bata y gafas, para evitar posibles accidentes.

Esta mezcla se hizo teniendo en cuenta las incompatibilidades de los residuos para evitar reacciones peligrosas entre ellos. Además se determinó la concentración de cada residuo para evaluar que cantidad de ácido o base era necesaria para su neutralización, logrando así mayor eficiencia en este proceso.

Se incorporaron lentamente los residuos ácidos y básicos nombrados anteriormente, dentro del tanque de neutralización, agitando continuamente, y leyendo el pH de la mezcla (fig.5).

Cuando la cantidad de residuo básico excedía la cantidad de residuo ácido, se preparaba ácido clorhídrico comercial 2N ó ácido sulfúrico comercial 2 N y se adicionaba lentamente hasta lograr el pH deseado. O en el caso contrario, cuando la cantidad de residuos ácidos excedía los básicos se preparaba soda 2N para lograr la neutralización de estos residuos.

La mezcla se agito hasta lograr un **pH neutro entre 6.5 y 7.5** (40). Descargándose esta mezcla por el alcantarillado.

**NOTA:** Este procedimiento se realiza en el laboratorio, el último viernes de cada mes, para obtener una suficiente cantidad residuos recolectados. El jefe laboratorio nombra a dos encargados (que forman parte del equipo del laboratorio), para que realicen este procedimiento. El etiquetado y almacenamiento de los residuos lo realiza cada generador del residuo.

## 2.4 Desactivación de soluciones cianuradas con Peróxido de Hidrógeno

Figura 6. Montaje empleado para el tratamiento de cianuro



### 2.4.1 Procedimiento para el tratamiento de detoxificación de los residuos de Cianuro:

#### Materiales

- PH metro digital, Metrohm.
- Homogenizador eléctrico, Heidolph.
- Bureta de 50 ml

#### Reactivos

- Hidróxido de sodio (NaOH) 1 N
- Peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) al 35% , grado comercial
- Solución con residuos de cianuro

### ***Condiciones iniciales de la reacción***

Volumen inicial: 10 litros

PH inicial: 11.5 (37)

Temperatura: 25 °C aprox.

Agitación: 7 rpm

### **Procedimiento**

Se tomaron 10 litros de solución cianurada, y se llevaron a una caneca para su desactivación. Se ajusto a pH 11.5 con hidróxido de Sodio 1 N. Por medio de una bureta se adicionaron lentamente a la solución cianurada los 526 ml de peróxido de hidrógeno al 35% agitando la mezcla a una velocidad aproximada de 4 rpm, durante un día de reacción (fig. 6).

Para los análisis respectivos de metales, cianuro libre y total, se tomaban 150 ml de solución tratada, cada vez que se agregaban 37.5ml aproximadamente de peroxido de hidrogeno a la mezcla de reacción, según lo calculado estequiometricamente.

#### ***2.4.2 Caracterización a los residuos de cianuro:***

La concentración del cianuro se determino antes y después del tratamiento con peróxido de hidrógeno para verificar el cambio de la concentración del cianuro en solución. La concentración de cianuro libre y total se determino mediante las técnicas de ion selectivo y titulación con nitrato de plata.

### 2.4.3 Tratamiento preliminar de la solución: *Destilación*

Para determinar el cianuro total en la muestra primero se debe destilar para eliminar interferencias y además para liberar el cianuro que este en su forma compleja con otros metales.

#### Materiales

- ◆ Aparato de destilación: balón de destilación, condensador, gas scrubber.
- ◆ Estufa especial para destilación.
- ◆ Balanza analítica, BP 210, Sartorius
- ◆ Bomba de vacío

#### Reactivos

- ◆ Acido sulfúrico,  $H_2SO_4$  1:1
- ◆ Cloruro de magnesio: Se disolvieron 510 g de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  en agua y se diluyo a 1 litro.
- ◆ Acido sulfámico,  $NH_2SO_3H$
- ◆ Solución de hidróxido de sodio: Se disolvieron 40 g de NaOH de agua destilada y se diluyeron en 1 litro de agua
- ◆ Carbonato de plomo ( $PbCO_3$ ).
- ◆ Agua destilada

## Procedimiento

Se colocaron 100ml de muestra dentro del balón de destilación y se le adicionaron 400 ml de agua destilada. Luego dentro del scrubber se adicionaron 10 ml de solución de NaOH y 50 mg de acetato de plomo y se diluyeron con 90 ml de agua destilada (aquí es donde se atrapa el HCN). A través del tubo por medio del cual le entra el aire al balón, se adicionaron 2 g de ácido sulfamínico, 50 ml de ácido sulfúrico 1:1, y después de 3 minutos se adicionaron 25 ml de cloruro de magnesio.

Después de agregar los reactivos se inicio la destilación de la muestra durante 1 hora, después se esperaron 15 minutos hasta que los vapores se recogieran totalmente y el destilado se enfriara. Se transfirió cuantitativamente la solución recogida en el scrubber a un balón de 100ml y se guardo para determinar el cianuro total por titulación y por ion selectivo (43).

## **Titulación para determinar el cianuro libre en solución:**

### Material:

- ◆ Bureta con capacidad de 25 ml
- ◆ Erlenmeyer de 50 ml
- ◆ Agitador magnético, Schott.

### Reactivos

- ◆ Solución indicadora: Se disolvieron 20 mg de *p*-dimethylaminobenzalrodamina en 100 ml de acetona.

- ◆ Solución estándar de nitrato: Se disolvieron 3.27 g de  $\text{AgNO}_3$  en 1 litro de agua destilada. Esta solución se estandarizó con solución estándar de  $\text{NaCl}$ , utilizando el método argentométrico el cual utiliza como indicador el  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  para la determinación de cloruros, según la sección 4500CL del estándar métodos, 1998 (43).

#### Procedimiento:

Se tomaron 50 ml de solución en un erlenmeyer, se le agregó 3 gotas de indicador, la muestra se agitó y se empezó a titular con  $\text{AgNO}_3$  0.190 N hasta notar el cambio de color de amarillo a color salmón. Después se hicieron los respectivos cálculos para averiguar las concentraciones de  $\text{CN}^-$  libre (se titula la muestra sin destilar) y total (se titula la muestra destilada) (40).

#### Ion selectivo para medición de $\text{CN}^-$ total en solución

##### Materiales:

- ◆ Electrodo de referencia, de doble función, marca Orion.
- ◆ Electrodo selectivo de cianuro modelo Orion ISE25 $\text{CN}^-$  N° 534-08-009
- ◆ Balanza analítica, BP 210, Sartorius
- ◆ El equipo utilizado para realizar la medición, TritaLab 42, Radiometer, descrito al inicio de este capítulo (fig.15)
  
- ◆ Reactivos
- ◆ Solución estándar de 1000 ppm cianuro, grado reactivo analítico de merck.

- ◆ Patrones de cianuro: Se prepararon patrones de 0.5, 2.5 y 5 ppm de  $\text{CN}^-$  a partir del estándar de 1000 ppm de  $\text{CN}^-$ . Todos los patrones se diluyeron en NaOH 1.6 g/l.
- ◆ Solución de hidróxido de sodio: Se disolvieron 1.6 g de NaOH en 1 litro de agua destilada.
- ◆ Solución saturada de  $\text{KNO}_3$

Procedimiento:

*1. Preparación del electrodo de referencia (REF 601):*

Se revisaron los cristales de la solución de llenado del electrodo de referencia y se preparo como se describe en el manual de funcionamiento (30).

*2. Activación del electrodo selectivo de cianuro (ISE 25 CN) y de referencia (REF601)*

Se conectaron los electrodos, selectivo y de referencia al medidor de voltaje, y se colocaron durante 2 horas en 25 ml de NAOH 1.6g/l. Las mediciones de los patrones se empezaron a hacer hasta cuando las lecturas de los voltajes se hicieron más estables.

*3. Preparación de los patrones para la curva de calibración.*

Del patrón de 1000 ppm de  $\text{CN}^-$  : se prepararon patrones de 2.5 y 5 ppm de  $\text{CN}^-$ .

#### *4. Medición:*

Se ajustaron las lecturas de los electrodos a las curvas de calibración hechas anteriormente para verificar que estuvieran trabajando bien.

Se colocaron 25 ml de cada patrón en un vaso de precipitado de 50 ml, luego se sumergieron los electrodos (referencia y selectivo de cianuro) empezando con el estándar de más baja concentración, agitando la solución con un agitador eléctrico. Manteniendo constante la velocidad de agitación (7 rpm) y la temperatura (25°C aproximadamente), a través de todo el proceso de medición (43).

Se esperaron aproximadamente unos 60 segundos a que se estabilizaran lecturas de voltaje y concentración de los patrones, para empezar a tomar los datos.

Después de activados los electrodos y ajustados los valores de las curvas, se leyeron las muestras de cianuro destiladas, utilizando el mismo procedimiento para la medición de los patrones.

### **Determinación de la concentración de los metales en las soluciones cianuradas**

#### Materiales y Equipo

- Espectrofotómetro de absorción atómica
- Matraz aforados de 100 y 50 ml
- Pipetas de 10 y 5 ml

#### Reactivos

- Soluciones cianuradas con metales pesados
- Patrones con la concentración del metal a determinar.

Procedimiento:

Se determino la concertación de metales en solución, antes y durante el tratamiento con peroxido de hidrogeno:

Se leyeron los patrones de cada metal para ajustar los valores de la absorbancia, las concentraciones y el blanco según el método empleado y el metal a determinar.

Se tomaron alícuotas de la solución antes de iniciar el tratamiento y durante el tratamiento, si la concentración del metal era muy alta se preparaban diferentes diluciones de las muestras para cada metal si era necesario. Determinando la concentración de los diferentes metales presentes en las muestras por medio del espectrofotómetro de absorción atómica. Se hicieron los respectivos cálculos y los resultados se reportaron en el siguiente capítulo

### 3. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 3.1 Actualización del inventario de los residuos generados en los laboratorios de aguas y suelos de la C.D.M.B.

En la tabla 13, se encuentran recopilados los diferentes residuos con sus respectivos contaminantes, el grado de toxicidad, y la cantidad de residuo que se generaban en el año 2000, cuando se realizó el primer inventario de los residuos y el inventario actual de los residuos generados mensualmente en los laboratorios durante la realización de este proyecto.

Tabla 13. Inventario de residuos líquidos generados en el laboratorio de aguas y suelos

ANÁLISIS DONDE SE PRODUCE EL RESIDUO	RESIDUO GENERADO	Cantidad mensual año 2000	Cantidad mensual 2003-2004	CARACTERÍSTICA
Demanda Química de Oxígeno. DQO	Compuesta por sales de mercurio, cromo y plata.	8 litros pH: ácido	1.5 litros	Muy tóxico Corrosivo Irritante Nocivo
Nitrógeno total kjedhal	DESTILACION Solución alcalina con sales de mercurio.	3.5 litros	7.4 litros	Muy tóxico Corrosivo.  Peligrosidad mínima.
	TITULACION Solución de ácido bórico y sulfato de amonio.	3.5 litros		
Nitrógeno amoniacal	COLORIMETRÍA Solución ácida con sales con mercurio.	1.2 litros C <sub>Hg</sub> = 1710Mg/l	1.9 litros 66m l/muestra  25ml/muestra	Muy tóxico Corrosivo  Corrosivo
	TITULACIÓN Solución de ácido bórico y sulfato de amonio.	2.3 litros C <sub>ácido bórico</sub> =20g/l		
	ION SELECTIVO solución básica NAOH/EDTA			



TABLA 13. Inventario de residuos líquidos generados en el laboratorio de aguas y suelos

Análisis donde se produce el residuo	RESIDUO GENERADO	Cantidad mensual año 2000	Cantidad mensual 2003-2004	CARACTERÍSTICA
Cianuros	Solución alcalina con cianuro y Solución ácida con cloruro de magnesio	2 litros	4 litros	Tóxico Corrosivo
	Residuos de muestras de colas de cianuración	20 litros	25 litros	Tóxico, Corrosivo
Mercurio	Soluciones de metales alcalinos	500 ml	470 ml	Tóxico
	Soluciones con mercurio (después de digestión)	100ml	100 ml	
Nitritos	Mezclas de compuestos ácidos azoicos y aminas.	4 litros	1.4 litros	Irritante Corrosivo
Nitratos	COLORIMETRIA Nitrocompuesto orgánico alcalino	1.6 litros $C_{\text{salicilato}} = 200$ mg/l	1.5 litros	Nocivo Corrosivo
	<b>ION SELECTIVO</b> <b>Acido bórico,acido sulfámico, sales de plata y aluminio</b>		<b>25ml/muestra</b>	Corrosivo
Metales pesados	Soluciones acuosas Metales pesados (Cr,Zn,Cd,Pb,)	trazas	Trazas	Tóxicos
Oxígeno Disuelto	Soluciones ácidas de compuestos inorgánicos	15 litros	16 litros	Corrosivo
Fósforo total Aguas	Mezcla de soluciones asidas orgánicas e inorgánicas	4 litros	2 litros	Corrosivos
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)	Soluciones acuosas de compuestos inorgánicos	120 litros	56 litros	Peligrosidad mínima
Detergentes	Extractos de complejos de azul de metileno en cloroformo	600 ml	300 ml	Tóxico Nocivo Irritante

Tabla 13. Inventario de residuos líquidos generados en el laboratorio de aguas y suelos

<b>Análisis donde se produce el residuo</b>	<b>RESIDUO GENERADO</b>	<b>Cantidad mensual año 2000</b>	<b>Cantidad mensual 2003-2004</b>	<b>CARACTERÍSTICA</b>
Cloruros	METODO AGENTROMETRICO Solución acuosa con metales pesados(Ag, Cr)  <b>ION SELECTIVO SOLUCION ISA KNO<sub>3</sub> 0.1 M</b>	1 litro C <sub>Cr</sub> = 67 mg/l	55 ml / muestra  <b>25 ML POR MUESTRA</b>	Tóxico  Inflamable
Nitrógeno Suelos	Soluciones ácidas con Selenio y Cobre Hidróxido desoído  Acido Bórico	5 litros	1 litro	Tóxico
Aceites y grasa	Hexano	2.5 litros	2 litros	Inflamable Nocivo
Materia orgánica Suelos	Soluciones acidas con sales de cromo	10 litros	1.8 litros	Tóxico Corrosivo
Fósforo Suelos	Ácidos inorgánicos halogenados Fluoruro de amonio	2 litros	1 litro	Corrosivo Toxico
Bases intercambiables (Ca,Mg,K,Na)	Extractos de acetato de sodio con Ca,Mg,K,Na	4 litros	2 litros	Sustancias con peligrosidad mínima
Elementos menores (Fe,Zn,Mn,Cu)	Soluciones con extracto de metales en medio ácido	4 litros	500 ml	Corrosivo
Boro	Solución extractora Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>  Mezcla de ácido ascórbico con compuestos azoicos	2 litros	630 ml	Nocivo
pH	Soluciones de compuestos inorgánicos y orgánicos, cloruro potasio, fosfato, citratos, ácido clorhídrico	100 ml	1.5 litros	Sustancias con peligrosidad mínima
Acidez	Soluciones ácidas	5 litros	5 litros	Corrosivo
Alcalinidad	Soluciones básicas	1 litro	1 litro	Corrosivo
Dureza	Soluciones alcalinas de EDTA, cloruro de amonio	2 litros	2 litros	Corrosivo

Como etapa inicial se realizó un inventario mensual de la cantidad de residuos. Este volumen variaba de acuerdo a la cantidad de muestras que ingresaban al laboratorio según lo programado mensualmente en el monitoreo de las corrientes de agua y con la planta de tratamiento de aguas residuales de la C.D.M.B.

Comparando el inventario realizado en el año 2000 con el actual, se puede analizar que algunos residuos han disminuido tanto en cantidad como en su grado de toxicidad como es el caso de los residuos generados en los análisis de DBO y DQO, los cuales se han disminuido en un porcentaje bastante alto.

Esto es debido a que se implementaron nuevas técnicas de análisis para DQO donde se reemplazó el método de reflujo abierto a reflujo cerrado, reduciendo el volumen de residuo generado de 70 ml por muestra a 15 ml, haciendo más fácil su almacenamiento para su disposición final (21).

Lo mismo ocurrió al cambiar la técnica de determinación de mercurio en sedimentos donde se implementaron dos técnicas: El método Escheka, donde los residuos generados se redujeron en un 90 % y la técnica de calcinación vapor –frío, donde las soluciones ácidas que se producían se redujeron a cero (21).

Las determinaciones de cianuro también se reemplazaron de colorimetría a ion selectivo, disminuyendo la cantidad de reactivo utilizado y su toxicidad puesto que uno de los reactivos utilizados era la piridina que es altamente tóxica.

También en algunas técnicas se cambiaron los reactivos y los volúmenes de muestra utilizados, como es el caso de las determinaciones de nitratos y fósforo, donde la cantidad de muestra utilizado era de 100ml ahora es de 25 ml y las determinaciones de nitrógeno total Kjendhal (NTK) donde se cambió la toxicidad de el reactivo empleado de sulfato de mercurio a sulfato de cobre (21).

Las implementaciones realizadas como parte de este trabajo de grado, tuvieron como finalidad seguir reduciendo la cantidad de contaminante generado y su toxicidad. Como es el caso de los análisis de nitrógeno amoniacal (colorimetría), el cual utilizaba reactivos muy tóxicos como sales de mercurio, donde la concentración de este metal era bastante alta (1710 mg Hg/L), siendo difícil su tratamiento y peligroso su almacenamiento en el laboratorio, si este llegara sufrir algún tipo de derrame.

El otro método utilizado en el laboratorio para la determinación de nitrógeno amoniacal, era la titulación con ácido sulfúrico (previa destilación). Este procedimiento generaba un residuo de 66 ml por muestra, el tiempo requerido en la para este análisis era mayor y los costos son un poco más altos. Si este se compara con el método por ion selectivo, el cual solo genera por análisis 25 ml de residuo, y solo utiliza como reactivo 1 ml de buffer, la cual es utilizada para eliminar interferencias y ajustar el pH (NaOH/EDTA). Con esto se demuestra que la técnica de ion selectivo es más limpia, por que reduce la cantidad de residuo generado y su toxicidad.

Las técnicas de cloruros y nitratos se implementaron con la misma finalidad, minimizar los residuos. La técnica de cloruros (titulación con nitrato de plata utilizando como indicador dicromato) usada anteriormente generaba residuos de soluciones con metales pesados (tabla 13) los cuales eran muy tóxicos. Con esta nueva técnica solo se utilizan 25 ml de analito y 1 ml de nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ , solución ajustadora de la fuerza iónica) por muestra. Lo que demuestra que además de que se disminuyeron los costos en los análisis, se elimino la toxicidad.

Lo mismo ocurre con la implementación de nitratos, donde se reemplazo la técnica utilizada anteriormente por el laboratorio (colorimetría), la cual generaba residuos altamente tóxicos (salicilato de sodio, tabla 13), por la de ion selectivo, donde el único reactivo que se utiliza es una buffer (eliminar interferencias) compuesta por

reactivos menos tóxicos y en menor cantidad (Cáp. 2, implementación de técnicas). De esta buffer solo se utilizan 2.5 ml por análisis de los cuales se generan 27.5 ml en total de residuo por muestra, disminuyendo los costos y el tiempo requerido por análisis.

Estas técnicas además de ser mas limpias y por lo tanto menos costosas para el laboratorio puesto que al disminuir el residuo generado disminuyen los costos de tratamiento y de gasto en reactivos, son confiables y más rápidas que el método tradicional.

### **3.2 IMPLEMENTACION DE TECNICAS**

Para la determinación de amonia, nitratos y cloruros existen múltiples métodos de medición sin embargo se eligió la metodología por ion selectivo por ser considerado un método directo, rápido y económico, debido a que las muestras no necesitan un tratamiento demasiado complicado antes de la lectura. Además permite medir los compuestos individualmente, a diferencia de otros métodos que miden simultáneamente varios compuestos (aniones o cationes) de la misma muestra, como por ejemplo el HPLC para F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub> y NO<sub>3</sub> (2).

#### **3.2.1 IMPLEMENTACION DE LA TECNICA DE AMONIO**

##### **curva de calibración**

En la tabla 14. se encuentran los datos de concentración y voltaje para la construcción de la curva de calibración, la cual se realizó con patrones de una concentración desde 0.1 hasta 1000mg NH<sub>3</sub> -N/L, con el electrodo de ion selectivo para amonia y en el equipo utilizado para la medición e interpretación de datos, Tritalab 42 (Fig. 4)

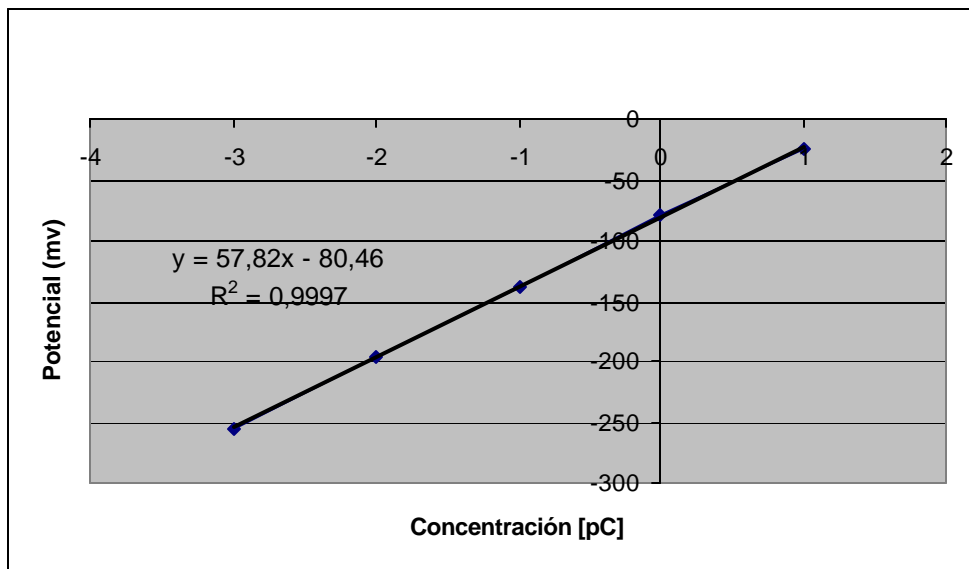
Se realizaron varias curvas de calibración y se escogió la mejor curva analizando la pendiente del electrodo que debe estar entre 54 y 58 mv, ya que fuera de estos

valores no se obtienen resultados confiables; además el pH de la solución buffer debe estar entre 11 y 13, para asegurar una buena lectura de los datos.

Tabla 14. Datos para la construcción de la curva de calibración para el análisis de nitrógeno amoniacal por ion selectivo

Concentración C = [mg NH <sub>3</sub> -N/L]	LOG <sub>10</sub> [C]	[pC] = - LOG [C]	Potencial (mv)
0.1	-1	1	-24.5
1	0	0	-78.8
10	1	-1	-137.1
100	2	-2	-196
1000	3	-3	-255

Figura 7. Curva de calibración del electrodo selectivo de amonia



### Límite de detección (LDM)

El límite de detección del método es la concentración mínima que puede ser medida con una precisión y exactitud aceptables, y se expresa como(7)

$$\text{LDM} = [\bar{C}] + T_{n-1} * S \quad [12]$$

Donde :

$[\bar{C}]$ : Es el promedio de la concentración del valor más bajo que puede ser medido

$T_{n-1}$  : Es el nivel de confianza del 99 % para n grados de libertad (44)

$S$ : Es la desviación estándar

Para determinar el límite de detección del método se realizaron 5 mediciones del valor de la concentración más bajo que podía detectar el equipo, los datos se encuentran tabulados en la tabla 15.

Tabla 15. límite de detección para amonia

Solución N°	Potencial (mv)
1	-24
2	-24
3	-24.5
4	-25
5	-26
<b>Promedio</b>	-24.7
<b>Desviación estándar</b>	0.8366

El valor de  $T$  para 4 (n-1) grados de libertad y un nivel de confianza del 99% para cinco mediciones(n = 5) es de 3.75.

Entonces teniendo en cuenta la ecuación 12 el límite de detección para el método de amonía por ion selectivo es: -21.76 mv

### 3.2.2 CLORUROS

#### curva de calibración

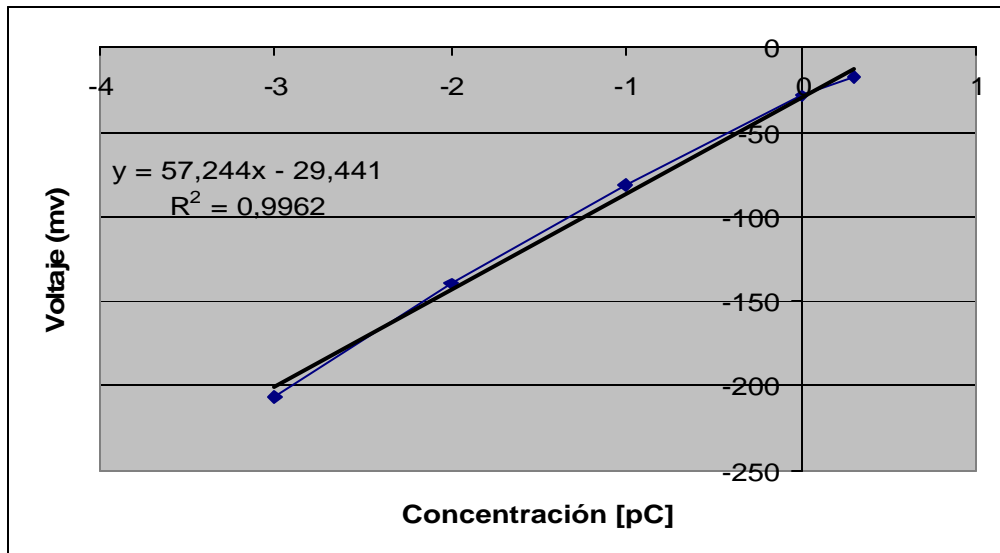
Se realizaron varias curvas de calibración y se escogió la mejor curva (fig. 8) analizando la pendiente del electrodo, que debe estar entre 54 y 58 mv, ya que fuera de estos valores no se obtienen resultados confiables; además se debe utilizar solución ajustador de la fuerza iónica ( $\text{KNO}_3$  0.1M) para lograr la anulación de las interferencias.

En la tabla 16. se encuentran los datos de concentración y voltaje para la construcción de la curva de calibración, la cual se realizó con patrones de una concentración desde 0.5 hasta 1000 mg Cl/L, con el electrodo de ion selectivo para cloruros (EIS 25 Cl) y el equipo utilizado para la medición e interpretación de datos Tritalab 42 (Fig. 4)

Tabla 16. Datos para la construcción de la curva de calibración para el análisis de cloruros por ion selectivo

Concentración C = [mg Cl <sup>-</sup> /L]	LOG <sub>10</sub> [C]	[pC] = - LOG [C]	Potencial (mv)
0.5	-0.301	0.3011	-17,7
1	0	0	-28.2
10	1	-1	-81.5
100	2	-2	-140.1
1000	3	-3	-206

Figura 8. Curva de calibración de cloruros



Para determinar el límite de detección del método se realizaron 8 mediciones de valor de la concentración más bajo que podía detectar el equipo. los datos se encuentran tabulados en la tabla 17.

Tabla 17. límite de detección para cloruros

Solución N°	Potencial (mv)
1	-17,2
2	-17,7
3	-18,1
4	-18.1
5	-18.4
6	-18.9
7	-19.3
8	-19.6
<b>Promedio</b>	-18.24
<b>Desviación estándar</b>	0.706

El valor de **T** para 7 (n-1) grados de libertad y un nivel de confianza del 99% para cinco mediciones(n = 8) es de 3. Entonces teniendo en cuenta la ecuación 12 el limite de detección para el método de cloruros por ion selectivo es: -16.22 mv ( patrón de 0.5 ppm NH<sub>3</sub>-N)

### 3.2.3 NITRATOS

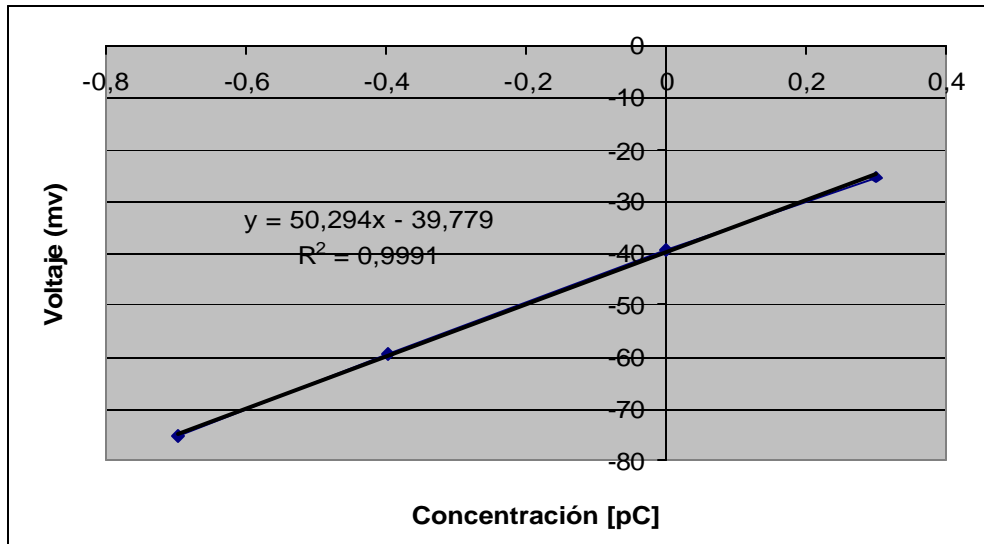
#### curva de calibración

En la tabla 18. se encuentran los datos de concentración y voltaje para la construcción de la curva de calibración, la cual se realizó con patrones de una concentración desde 0.1 hasta 5 mg NH<sub>3</sub> -N/L, con el electrodo de ion selectivo para nitratos y el equipo utilizado para la medición e interpretación de datos Tritalab 42 (Fig. 4)

Tabla 18. Datos para la construcción de la curva de calibración para el análisis de nitratos por ion selectivo

Concentración C = [mg N/L]	LOG <sub>10</sub> [C]	[pC] = - LOG [C]	Potencial (mv)
0.5	-0.3	0.3	-25.3
1	0	0	-39.1
2.5	0.397	-0.397	-59.3
5	0.698	-0.698	-75.4

Figura 9. Curva de calibración de nitratos



Para determinar el límite de detección del método se realizaron 5 mediciones del valor de la concentración más bajo que podía detectar el equipo. los datos se encuentran tabulados en la tabla 19.

Tabla 19. límite de detección para nitratos

Solución N°	Potencial (mv)
1	-8.1
2	-8.3
3	-8.6
4	-8.7
5	-9
<b>Promedio</b>	-8.425
<b>Desviación estándar</b>	0.2753

El valor de **T** para 4 (n-1) grados de libertad y un nivel de confianza del 99% para cinco mediciones (n = 5) es de 3.75

Entonces teniendo en cuenta la ecuación 12, el límite de detección para el método de cloruros por ion selectivo es: -7.39 del patrón de 0.1 ppm N

Se realizaron varias curvas de calibración y se escogió la mejor curva, después de varias mediciones y análisis la mejor pendiente que se logró fue de 50,29 mv, siendo este valor cercano al ideal para este electrodo 54 mv, este valor se confirmó utilizando un patrón certificado (1 mg N/L), dando el mismo valor al compararlo con el valor del patrón preparado en el laboratorio para la curva de calibración. Se utilizó buffer con un pH de 3, para eliminar las interferencias.

***Curva de nitratos para valores más altos de concentración***

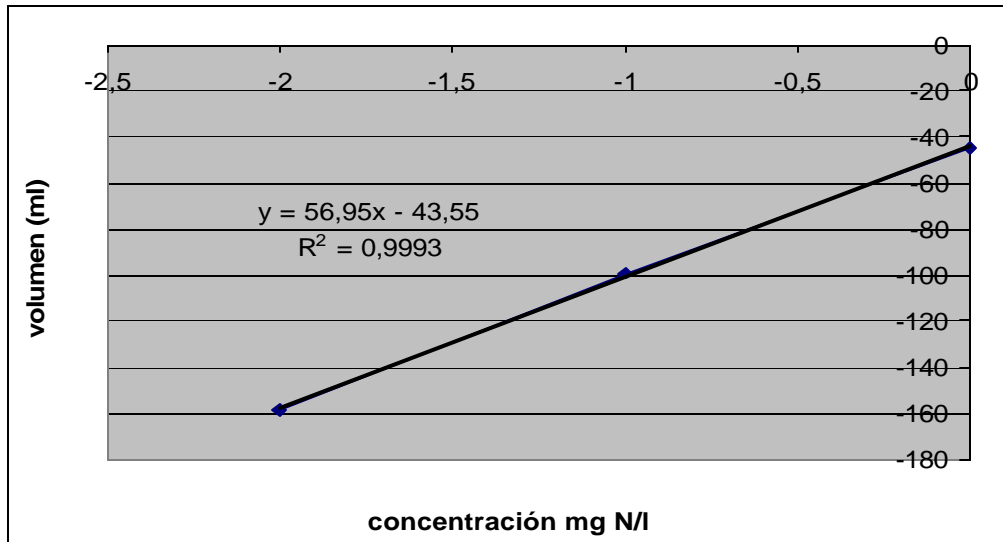
Se realizó una curva de calibración para nitratos, utilizando valores de concentración más altos y se obtuvo una mejor pendiente, esto indica que el electrodo es más estable cuando trabaja con niveles más altos de concentración.

*Se graficaron valores de 1, 10 y 100 mg N/l, los resultados se pueden observar en la figura 10 y la tabla 19.*

Tabla 20. Datos para la construcción de la curva de calibración para el análisis de nitratos por ion selectivo

Concentración C = [mg N/L]	LOG <sub>10</sub> [C]	[pC] = - LOG [C]	Potencial (mv)
1	0	0	-44.4
10	1	-1	-98.4
100	2	-2	-158.3

Figura 10. Curva de calibración de nitratos, para valores de alta concentración



Como la pendiente de la curva para patrones de baja concentración no es la ideal (50 mv) (figura 9), se deberían trabajar valores de concentración más alta (figura 10), ya que el electrodo presenta una mejor señal y por lo tanto una mejor pendiente (56.95), puesto que esta debe estar entre valores de 54mv y 56 mv. Sin embargo la curva presentada en la fig. 9, es la que se trabaja en el laboratorio, puesto que estos son los rangos de concentración utilizados en el laboratorio.

### 3.3 TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS

#### 3.3.1 NEUTRALIZACIÓN

Se escogieron los residuos que de acuerdo a sus características fisicoquímicas como composición, reactividad, toxicidad y compatibilidad pudieran mezclarse entre si, sin producir ningún tipo de reacción violenta.

Los residuos ácidos y básicos que fueron neutralizados, se eliminaron por el desagüe, cuando se logro un pH entre 6.5 y 7.5 (37), sin precipitado y a una temperatura

ambiente de 25 °C (se esperaba después de la reacción a que bajara la temperatura la cual no excedía los 30°C), de acuerdo con las normas de vertimientos (tabla12), para efluentes industriales a un cuerpo de agua.

Los residuos de DQO, materia orgánica y mercurio no se trataron en el laboratorio, puesto que estos requieren un tipo de tratamiento más específico, debido a que poseen compuestos altamente tóxicos como cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ ) y mercurio (Hg.). Por lo tanto se almacena en el laboratorio para ser tratados por una empresa especialista en estos residuos.

### **3.3.2 TRATAMIENTO DEL CIANURO Y DE METALES PESADOS**

Los residuos de cianuro que se generan de los análisis provenientes de las muestras de agua de Vetas California, como resultado del control que se ejerce sobre estos efluentes, son almacenados en el laboratorio para su tratamiento con peróxido de hidrógeno.

De estas soluciones se tomaron 10 litros para evaluar las condiciones de reacción durante todo el proceso. Teniendo en cuenta algunos parámetros (agitación, tiempo de residencia, pH y cantidad peróxido agregado teniendo en cuenta la relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{CN}^-$ ) los cuales fueron evaluados en estudios anteriores (37) (7).

Se ajusto el pH de: 10 a 11.5, para lograr trabajar con pH's altos durante la reacción, puesto que al adicionarle el peróxido de hidrógeno, (el cual tiene un pH ácido, 2.8), baja el pH de la solución, y a pH's ácidos ocurre una gran pérdida de cianuro por hidrólisis y esto es un problema ambiental ya que los gases expulsados de ácido cianhídrico son altamente tóxicos (42). Además el mejor valor de pH, con el cual el peróxido de hidrógeno trabaja como agente oxidante esta entre 8.3 a 12.5 (9).

La agitación puede ser nula o con baja velocidad para evitar pérdidas de cianuro y controlar la reacción, en este caso fue de 7 rpm. Se escogió esta agitación puesto que es con este valor se trabajan las determinaciones de cianuro en el laboratorio y se obtienen buenos resultados.

El tiempo de reacción recomendado en la literatura es mínimo 1 hora y máximo cuatro horas, esto es dependiendo el volumen de la muestra a tratar (42).

Estas condiciones iniciales de reacción, se escogieron según estudios anteriores (tabla 3), donde se lograron cambios apreciables en las concentraciones de CN libre, total y metales.

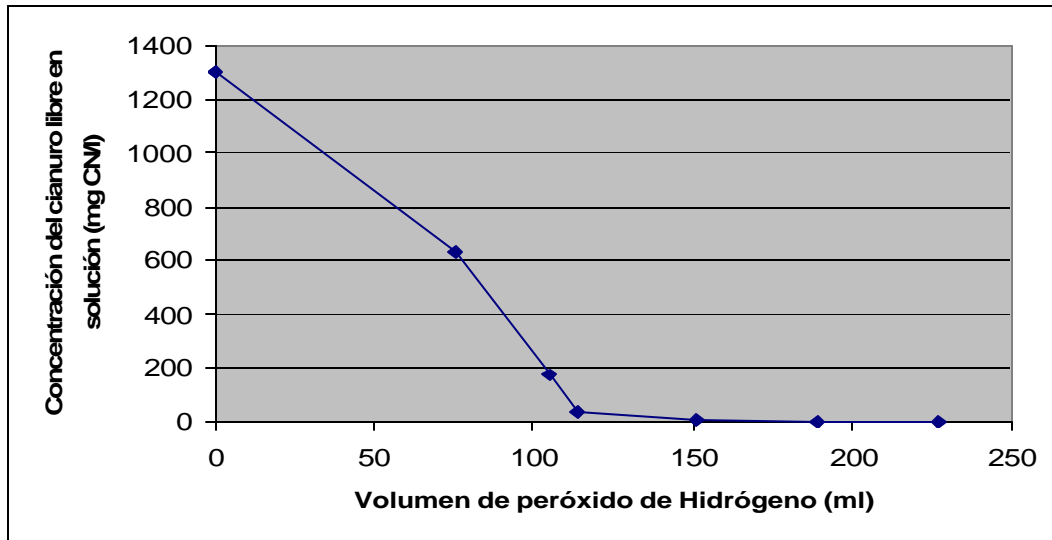
En las tablas 21 y 20, se presentan los resultados de este tratamiento:

***Resultados del tratamiento del cianuro libre:***

Tabla 21. Tratamiento del cianuro libre con peróxido de hidrógeno

Cianuro libre (mg CN <sup>-</sup> /L)	Volumen de peróxido de hidrógeno (ml)	pH
1300	0	11.5
632	75.4	10.5
173	105	10
35	113.5	9.8
8	151	9.6
0.8	189.2	9.4
0	227	9.2

Figura 11. Tratamiento de cianuro libre con peróxido de hidrógeno



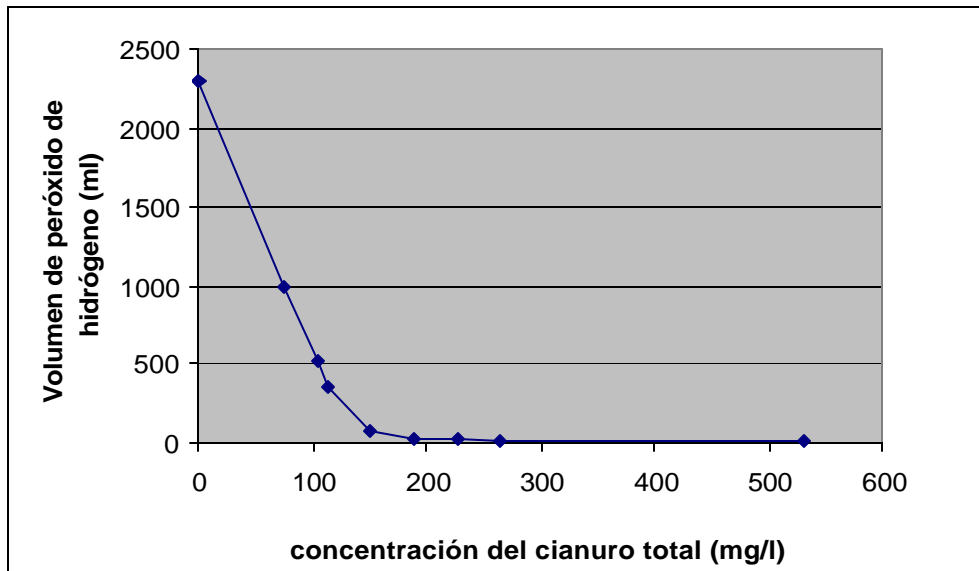
Analizando el gráfico (fig. 11), se puede concluir que se logró un efecto apreciable (100%), en la eliminación del cianuro libre presente en las aguas residuales, utilizando un exceso del 250 % de peróxido de hidrógeno y a un pH de 9. Obteniendo un valor de cero en la concentración del cianuro libre en solución, cumpliendo con las normas de vertimientos, la cual exige como valor mínimo de 1 ppm de  $\text{CN}^-$  de concentración en los efluentes industriales (33).

**Tratamiento del cianuro total:**

Tabla 22. Tratamiento del cianuro total con peróxido de hidrógeno

Cianuro total (mg CN <sup>-</sup> /L)	Volumen de peróxido de hidrógeno (ml)	pH
2300	0	11.5
1000	75.4	10.5
520	105	10
350	113.5	9.8
75	151	9.6
21.2	189.2	9.4
19.50	227	9.2
18.5	265	9
10	530	9

Figura 12. Tratamiento de cianuro total con peróxido de hidrógeno



En la figura 12, se puede apreciar de una forma más clara los resultados, del tratamiento del cianuro total con peróxido de hidrógeno, donde las concentraciones

del cianuro disminuyeron en un 97% debido a que el cianuro total se encuentra fuertemente unido a otros metales (hierro), y por lo tanto es más difícil de eliminar.

Se utilizó un exceso de peróxido del 500 % del teórico (predicho estequiométricamente), lo cual es más de lo reportado en estudios anteriores los cuales trabajan con exceso del 450% (42).

Entonces se puede concluir que se logró una buena remoción de este compuesto (cianuro total) de las aguas residuales (97%), lo cual es mayor que lo reportado en la literatura (tabla 3), donde pasan de una concentración inicial de 110 mg/l a 10 mg/l de cianuro total (40).

El volumen final de las soluciones tratadas fue de 8.5 litros, el cual disminuyó debido a los análisis de cianuro libre y total que se hicieron durante el proceso.

El pH final fue 9, por este motivo precipitaron muchos de los metales que se encontraban en solución (42), que es lo que se puede apreciar en las siguientes tablas 23-27, donde las concentraciones de algunos metales que se encontraban en solución disminuyeron al precipitar por efecto del pH.

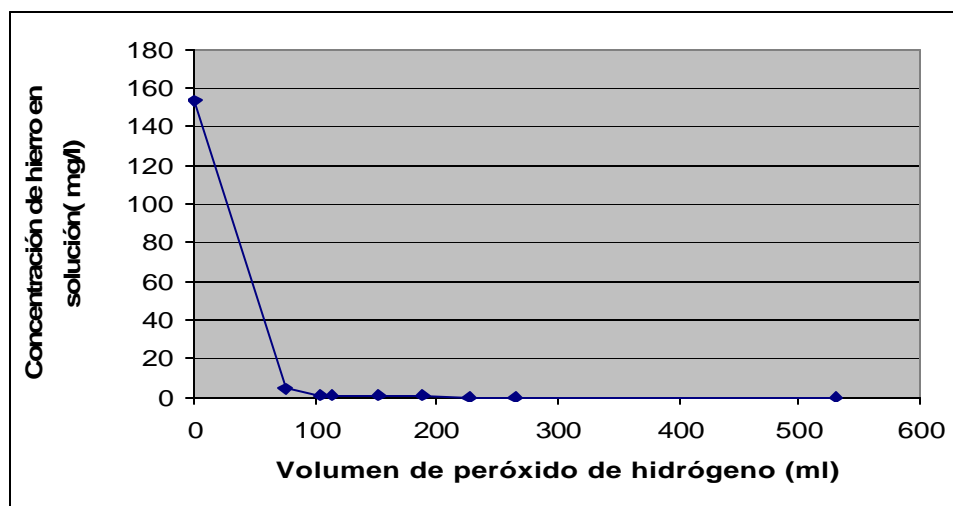
### ***Tratamiento del hierro presente en las soluciones cianuradas***

Según lo reportado en la tabla 23 se pudo observar que la concentración del hierro en solución, disminuyó totalmente cuando se logró el pH de 9. Estos valores no se encuentran reportados en las normas de vertimientos pero un alto nivel de este metal puede afectar los cuerpos de agua al cual llegan estos residuos, causando problemas de eutroficación, afectando la fauna y la flora del río. Como se reporta en la norma (artículo 40, decreto 1594), si el recurso se utiliza para uso agrícola (33).

Tabla 23. Tratamiento del hierro en la solución cianurada con peróxido de hidrógeno

Volumen de peróxido de hidrógeno (ml)	Concentración de hierro (mg/l)	pH
0	154	11.5
75.4	4.6	10.5
105	0.91	10
113.5	0.7	9.8
151	0.6	9.6
189.2	0.58	9.4
227	0.07	9.2
265	0.05	9
530	0	9

Figura 13. Tratamiento del hierro en solución con peróxido de hidrógeno



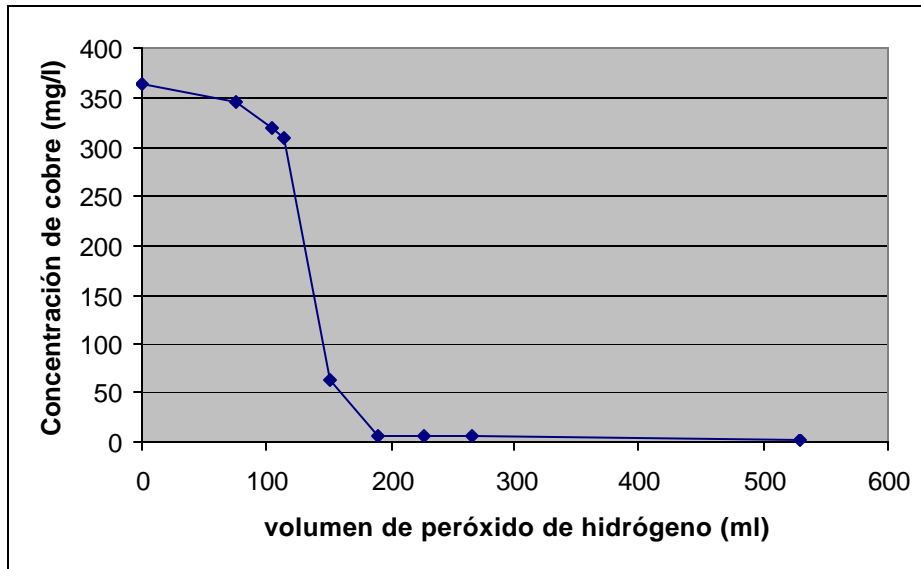
### ***Resultados del tratamiento del cobre presente en las soluciones cianuradas***

La concentración final del cobre fue de 3 mg Cu/l (tabla 24), lo cual indica que el pH óptimo para la eliminación del cobre en solución es de 9.5. Cumpliendo con la norma de vertimientos para el cobre (artículo 74, decreto 1594) la cual exige un valor de 3 mg Cu/l, puesto que este es uno de los compuestos más tóxicos de los complejos de cianuro (42).

Tabla 24. Tratamiento del cobre en la solución cianurada con peróxido de hidrógeno

Volumen de peróxido de hidrógeno (ml)	Concentración de cobre (mg/l)	pH
0	363	11.5
75.4	345	10.5
105	320	10
113.5	310	9.8
151	62.5	9.6
189.2	6.6	9.4
227	6.3	9.2
265	5.3	9
530	3	9

Figura 14. Curva de tratamiento de cobre con peróxido de hidrógeno

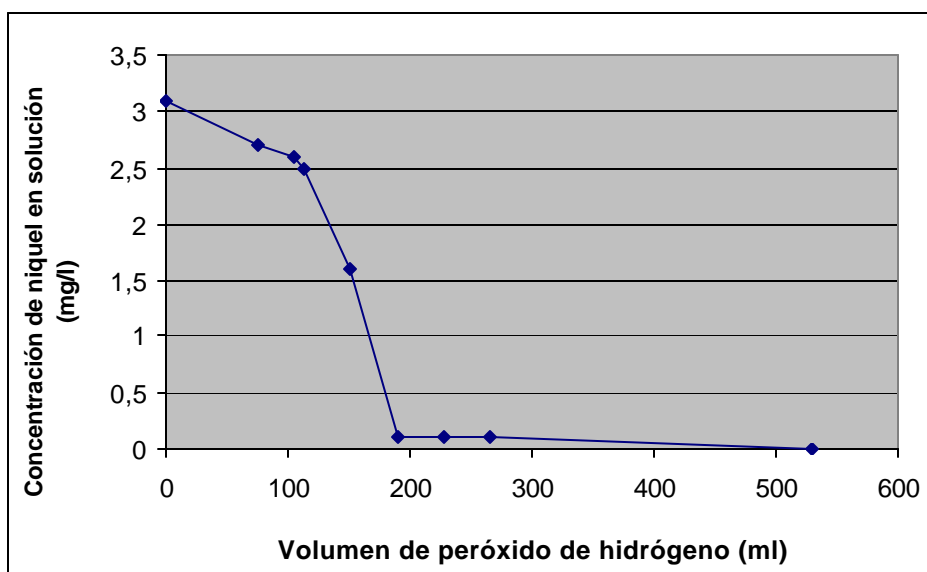


### ***Resultados del tratamiento del níquel presente en las soluciones cianuradas***

Tabla 25. Tratamiento del níquel en la solución cianurada con peróxido de hidrógeno

Volumen de peróxido de hidrógeno o (ml)	Concentración de níquel (mg/l)	pH
0	3.1	11.5
75.4	2.7	10.5
105	2.6	10
113.5	2.5	9.8
151	1.6	9.6
189.2	6.3	9.4
227	0.1	9.2
265	0	9

Figura 15. Tratamiento del níquel en la solución cianurada con peróxido de hidrógeno



En la tabla 25 y figura 15, se puede observar que la concentración del níquel en solución disminuye con solo un 200% de exceso de peróxido agregado, puesto que es uno de los metales que forma complejos menos fuertes con el cianuro lo que no

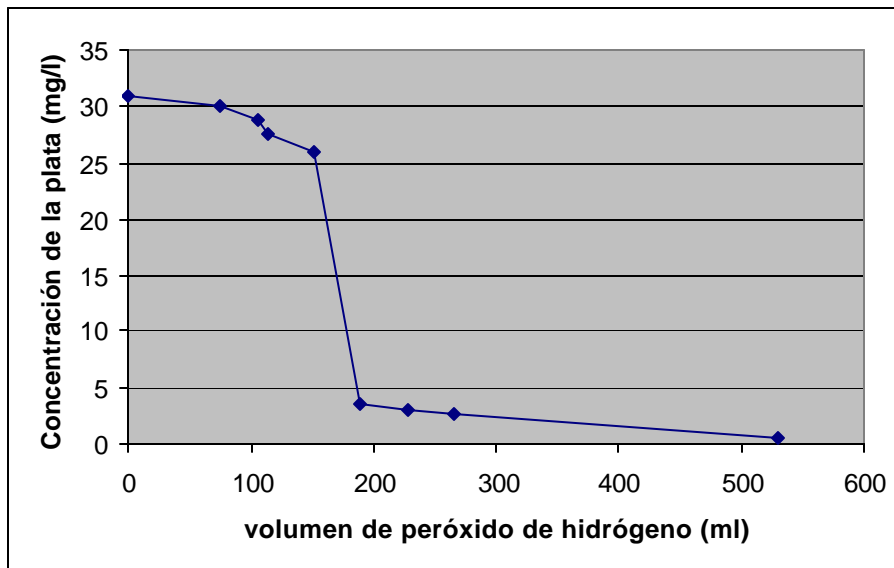
ocurre con el hierro que forma complejos con el cianuro con constante de disociación mas alta. Este metal también cumple con la norma de vertimientos (42) (tabla 12)

***Resultados del tratamiento de la plata presente en las soluciones cianuradas***

Tabla 26. Tratamiento de la plata en la solución cianurada con peróxido de hidrógeno

Volumen de peróxido de hidrógeno o (ml)	Concentración de plata (mg/l)	pH
0	31	11.5
75.4	30	10.5
105	28.9	10
113.5	27.6	9.8
151	26	9.6
189.2	3.57	9.4
227	3.03	9.2
265	2.58	9
530	0.5	9

Figura 16. Tratamiento de la plata en la solución cianurada con peróxido de hidrógeno



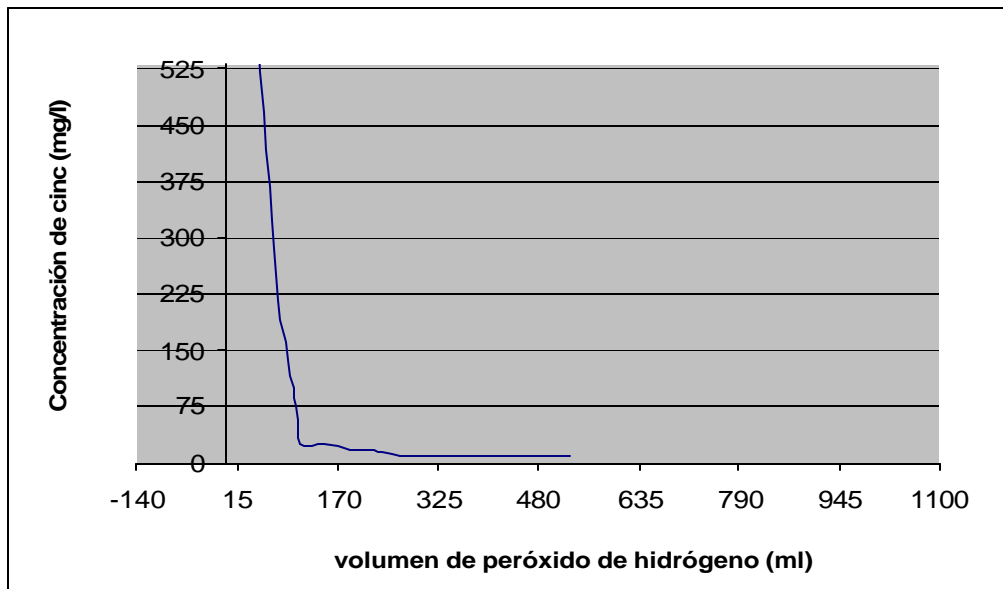
Observando los resultados de este tratamiento (tabla 26), la plata también cumple con las norma para vertimientos (33), precipitando a un pH de 9.

**Resultados del tratamiento del cinc presente en las soluciones cianuradas:**

Tabla 27. Tratamiento de cinc en la solución cianurada con peróxido de hidrógeno

Volumen de peróxido de hidrógeno o (ml)	Concentración de cinc (mg/l)	pH
0	1104	11.5
75.4	250	10.5
105	77	10
113.5	25	9.8
151	25	9.6
189.2	17.7	9.4
227	17	9.2
265	10	9
530	10	9

Figura 17. Tratamiento de cinc en la solución cianurada con peróxido de hidrógeno



La concentración del cinc, no esta reportada en las normas de vertimientos dentro de las sustancias de control (artículo 74, decreto 1594), que relaciona todo lo que tiene que ver con el control de la carga, para vertimientos, sin embargo se logro una buena remoción de este metal en los efluentes aguas tratados.

Tabla 28. Comparación con la norma de vertimientos

Sustancia	Residuo generado antes del tratamiento (mg/l)	Residuos después del tratamiento (mg/l)	Limite permisible (mg/l)
Cianuro (CN) Libre	1300	0	<b>1</b>
CN Total	2300	10	<b>No existe norma</b>
Plata (Ag)	31	0.5	<b>0.5</b>
Cobre (Cu)	636	3	<b>3.0</b>
Níquel (Ni)	3.1	0	<b>2.0</b>

Fuente: Ministerio de agricultura, Decreto 1594 del 26 de junio de 1984

Comparando los resultados obtenidos en las tablas 22 a 26, con los valores permitidos para ser eliminados por el desagüe (33), se puede observar que los metales de plata, cobre, y níquel cumplen con la norma.

En el caso del cianuro la norma no específica si es como cianuro libre o total, en ambos casos la reducción del cianuro fue alta, cumpliendo con los porcentajes de remoción carga para desechos industriales = 80 %. (33)

### **3.4 Disposición final de los residuos**

Todos los residuos procedentes de los laboratorios de aguas y suelos, fueron etiquetados y clasificados para su disposición final, los cuales según su grado de toxicidad y de facilidad de manipulación eran clasificados entre los que se podían tratar en el laboratorio y eliminar en el alcantarillado después de su tratamiento como su disposición final, teniendo en cuenta las normas de vertimientos (Artículo 73, decreto 1594) (33). Los residuos que no se trataron en el laboratorio se dispusieron para su eliminación a la empresa Descont S.A. encargada su tratamiento y disposición final.

En la siguiente tabla, se encuentra un resumen de todos los residuos generados en el laboratorio de aguas y suelos y su disposición final.

Tabla 29. Disposición final de los residuos del laboratorio de aguas y suelos

<b>TIPO DE RESIDUO</b>	<b>DISPOSICION FINAL</b>
Residuos de oxígeno disuelto, DBO, análisis de boro, nitrógenos (NTK, nitratos, nitritos, amonía, nitrógenos suelos), análisis de fósforo aguas y suelos	Después de lograr un pH entre 6.5 y 7.5 (37) por medio de la neutralización de estos residuos, se eliminaron directamente en el desagüe, según lo consignado en el artículo. 72 del decreto ley 1594 de 1984 (tabla 11) (44).
Residuos líquidos de cianuro con metales pesados	Después del tratamiento con peróxido de hidrógeno el cianuro total se elimina en un 97 % y el cianuro libre se elimina en un 100%(tablas 20 y 21) y los metales pesados se eliminan de la solución por medio de su precipitación (tablas 22 a 26). Cumpliendo las normas de vertimientos del decreto 1594, estas soluciones se eliminaron en el desagüe (tabla 27).
Residuos de DQO, materia orgánica y mercurio	Residuos que por su composición (tabla 12) son difíciles de tratar en el laboratorio, se enviaran fuera de él a la empresa Descont S.A. encargada de su tratamiento.

## CONCLUSIONES

- La adopción de tecnologías limpias como la implementación de alternativas de minimización y tratamiento de residuos en los laboratorios, es una buena práctica de gestión, ya que ayuda a evitar que estos se produzcan o si se producen ayuda a reducir sus características de peligrosidad y toxicidad para el medio ambiente.
- La minimización de residuos mediante el cambio de técnicas que reducen el volumen y toxicidad, son una buena alternativa de reducción. Los métodos de ion selectivo realizados en condiciones óptimas y apropiadas, son altamente confiables en las determinaciones de cloruros, amonía, y nitratos. Los cuales fueron implementados en el laboratorio con el objetivo de disminuir el residuo generado.
- Para llevar a cabo el tratamiento de los residuos de una forma más adecuada es indispensable realizar una clasificación para la recolección de los desechos antes de efectuar cualquier actividad de manejo de estos. Facilitando su tratamiento y disposición final.
- El tratamiento de neutralización a los residuos se puede realizar en el laboratorio, siempre y cuando se tenga en cuenta características como compatibilidad, reactividad y toxicidad, como norma de seguridad para evitar accidentes.
- El proceso de detoxificación del cianuro con peróxido de hidrógeno, permite obtener una reducción total del cianuro libre de las aguas residuales (1300 mg/l - 0 mg/l). En este proceso también se obtiene una eliminación parcial del cianuro total, ya que se logro un valor bastante bajo de este compuesto (2300mg/l- 10mg/l).

- El peróxido de hidrógeno también puede ser utilizado para eliminar de las soluciones cianuradas metales como hierro, cobre, cinc, níquel y plata, los cuales precipitan a determinados valores de pH. El pH óptimo para la eliminación de metales después de la destrucción del cianuro es de 9 a 9.5.

## RECOMENDACIONES

- En las determinaciones de cloruros, amonía y nitratos, por medio de la utilización de electrodos de ion selectivo, se deben tener en cuenta los siguientes parámetros, para obtener buenos resultados en las mediciones: mantener una temperatura constante durante todo el proceso de calibración (20-30°C), una agitación constante, la cual dependiendo del tipo de procedimiento a seguir la más recomendada es a una velocidad entre 8 y 9 rpm, la solución ajustadora de la fuerza iónica (cloruros) y una buffer que elimina las interferencias y mantiene constante el pH durante toda la medición (amonía y nitratos).
- Los envases utilizados en la recolección de los residuos, se deben escoger de acuerdo al residuo que se desee almacenar teniendo en cuenta el volumen que se va a envasar, su incompatibilidad con el material del envase y su facilidad de manipulación. El envase adecuado para residuos del laboratorio es el de polietileno de alta densidad y para los disolventes orgánicos, como cloroformo, bromoformo, dietiléter, etc, es el de vidrio, o reutilizar su envase original, puesto que no son compatibles con los de polietileno.
- En el tratamiento de detoxificación del cianuro con peróxido de hidrogeno, se recomienda trabajar con valores de pH mayores de 10, para evitar la formación de ácido cianhídrico (HCN), el cual al eliminarse por volatilización, genera vapores altamente tóxicos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. ACEVEDO, Diana y SALCEDO María. Diseño del programa de producción más limpia y desarrollo sostenible. Bucaramanga, 2002, 150p. Trabajo de grado (Ingeniero industrial). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias físico mecánicas. Escuela de ingeniería Industrial
2. AGUILAR Patricia. Validación del método potenciométrico por ión selectivo para la determinación de fluor en sal, agua y orina. Disponible en Internet en versión: <http://www.ins.gob.pe/downloads/publicaciones/potenciométrico.pdf>
3. ARIAS John y DÍAZ Andrea. Diseño de un sistema de biosorción continuo para la remoción de metales pesados. Bucaramanga, 2002, 120p. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias físico químicas. Escuela de ingeniería mecánica
4. BALLESTEROS Jesús y PÉREZ José. Sociedad y medio ambiente. Madrid: Trotta, 1997, p 49-55, 62-71
5. BENAVIDES Nuvia y RISSO Wuanda. GESTION DE RESIDUOS PELIGROSOS: Programa regional de CEPIS. 1991. Disponible en: Internet <http://www.cepis.ops.org/eswww/proyecto/repidisc/publica/hpt>
6. CATALOGO DE PRODUCTOS DE LABORATORIO, THERMO ORION, 2003, PAG 52-58
7. COY, Gustavo. Protocolo de estandarización de métodos analíticos, IDEAM. Bogotá: 1999

8. CRITES, Ron y TCHOBANOGLOUS George. Sistemas de manejo de aguas residuales para núcleos pequeños y descentralizados. Santa Fe de Bogotá: Mc Graw Hill, 2000, v2.
9. CORDOBA, Elcy Y PINZON, Juan. Peróxido de hidrogeno en el tratamiento de minerales auroargentíferos. Bucaramanga, 1995, 100p. Trabajo de grado (Ingeniero metalúrgico) Universidad Industrial de Santander. facultad de ciencias fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica.
10. DE LORA Federico y CHAVARRIA Juan M. Técnicas de defensa del medio ambiente. Barcelona: Labor, 1990, v.2, p 882-883, 910-917.
11. DESCRIPCIÓN DE LOS SENSORES DE ION SELECTIVO DE NITRATOS, CLORUROS, CALCIO, AMONIO. ITP Software Ltd. Disponible en Internet en versión: [http:// www.itpssoftwareltd.com.co](http://www.itpssoftwareltd.com.co)
12. ECHEVERRY, Marta. Medio ambiente y salud. Instituto colombiano del petróleo. División de saneamiento ambiental, Santander. 2000
13. ENCICLOPEDIA MULTIMEDIA ENCARTA. Microsof, 2004
14. EUROPEAN PORTECCION AGENCY: de residuos peligrosos. Estados Unidos. 1995. Disponible en Internet en versión <http://www.pre.gva.es/argos/rve/libro.27/179.27.pdf>
15. FERNADEZ, Luisa. Determinación potenciométrica de nitratos. universidad de Oviedo, 2004. Disponible en Internet en versión: <http://www.uniovi.es/QFanalitica/trans/ExpQuimAn/pract1.pdf>

16. FUENTES S. Y LUZZ C. Tratamiento de desechos químicos en el área de química analítica del ICP. Bucaramanga, 2002, 100 p. trabajo de grado (ingeniero químico). universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias fisicoquímicas. escuela de ingeniería química.
17. FONFRIA, Ramón Y RIBAS Joan. Ingeniería ambiental: contaminación y tratamiento. México: Alfa omega, 1999.
18. GADEA E. Seguridad en el laboratorio: gestión de residuos tóxicos y peligrosos en pequeñas cantidades. Disponible en versión: <http://www.mtas.es/ntp/ntp-359.htm>.22k
19. GALEANO Hildelbrando y BERMÚDEZ Rosa E. Impacto de los residuos industriales. Colombia: Censat, 1997.
20. GIL Triana Janeth y PINTO Bohórquez Sandra. Tratamiento de residuos en los laboratorios de química orgánica en la escuela de química de la Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1999, 100 p. Trabajo de grado (química). Universidad industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de química.
21. HIGUERA R. Propuesta de un plan de gestión de los residuos químicos generados en el laboratorio de aguas, suelos y aire de la CDMB. Bucaramanga, 2000, 100 p. Trabajo de grado (Especialista en ingeniería ambiental). Universidad industrial de Santander. Facultad de ciencias fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química.
22. KIELY Gerard. Ingeniería ambiental. España: Mc Graw Hill. v2, p 690-701, v3 p935-943,946-948, 1999.

23. LAGREGA M. Y BUCKINGHAM P. Gestión de residuos tóxicos: Tratamiento. Eliminación y recuperación de suelos. España: Mc Graw Hill. v2, 1997.
24. LATORRE Emilio. Empresa y medio ambiente en Colombia. Bogotá: Fescol,1996.
25. MANUAL DE RESIDUOS ESPECIALES, Peñalver Natalia. universidad de Barcelona, España, 1988. Disponible en Internet en versión :[http://www.ub.es/ossma/medioambient/manual\\_residus\\_especials\\_es.pdf](http://www.ub.es/ossma/medioambient/manual_residus_especials_es.pdf)
26. MANUAL DE GESTION DE RESIDUOS. Universidad de Salamanca. 2002. Disponible en Internet en versión: <http://www.gestionunivsalamanca.pdf>
27. MANUAL DE OPERACIÓN DE ELECTRODO DE AMONIA, modelo 95-12. Thermo Orion. U.S.A, 1997.
28. MANUAL DE OPERACIÓN DE ELECTRODO DE NITRATOS, modelos 9307 y 9707 ion plus. Termo Orion. 2001.
29. MANUAL DE OPERACIÓN DE ELECTRODO DE CLORUROS, ISE25Cl. Radiometer. Francia.
30. MANUAL DE OPERACIÓN DEL ELECTRODO DE REFERENCIA. Radiometer. Francia
31. MANCERA Luz Y CADENA Sandra. estandarización y validación de técnicas de análisis de algunos parámetros fisicoquímicos, del agua potable. Bucaramanga, 2002, 100 p. Trabajo de grado (química). Universidad industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de química.

32. MEMORIAS DE LA MESA DE TRABAJO. Convenio Fundes-Colombia, ministerio del medioambiente, 2004.
33. MINISTERIO DE AGRICULTURA. Decreto 1594 del 26 de junio de 1984. Republica de Colombia.
34. NEMEROW Nelson. Aguas residuales industriales. España: H.Blume,1997
35. .NORMATIVIDAD AMBIENTAL DECRETO 430 de 1998. Disponible en <http://www.enColombia.com/medioambiente/hume-ley43098.htm>
36. PUENTES, Jairo. Contaminación hídrica. En: EVALUACION Y MANEJO DE LA CONTAMINACION URBANA (1997: Bucaramanga). Memorias del proyecto capacitación para profesionales del sector ambiental. Bucaramanga: 1997. p. 19-45.
37. RAMÍREZ Ada L. Biotratamiento de aguas residuales, en la planta de tratamiento de río Frío, mediante la acción de Spirulina SPP. Bucaramanga, 2002, 100 p. Trabajo de grado (biología). Universidad industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de biología.
38. RUIZ José. Calidad del agua en Colombia. Bogotá: Himat, 1998.
39. ROMERO, J. Acuiquímica. Bogotá, Colombia: Escuela colombiana de ingeniería, 1996, Pág. 73-81, 94.
40. ROMERO, J. Tratamiento de aguas residuales. Bogotá, Colombia: Escuela colombiana de ingeniería, 1999.

41. SIENKO Michell Y PLANE Robert. Química descriptiva y teórica. España: Aguilar editores, 1972.
42. SMITH Adrian Y MUDDER Terry. Tratamiento de residuos de cianuración. España: Mining journal books, 1996.
43. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTE WATER, 20<sup>th</sup> ed., America Public Health Association, New York., 1998.
44. WILLAR Hobart. Y DEAN John. Métodos instrumentales de análisis. México: Continental S.A, 1981.
45. WINKLER M. Tratamiento biológico de aguas de desecho. Limusa Noruega editores, 1998.