



Resíduos de Disolventes en el Laboratorio – Eliminación y/o Reciclado

Introducción

Dentro del marco de trabajo del *Curso de Laboratorio Sostenible de Orgánica* (NOP), reducir y evitar los residuos constituye un propósito educativo importante. Esto, por supuesto, se aplica también a los disolventes. Llevar a cabo síntesis en ausencia de disolventes puede ser una aproximación adecuada para conseguir estos objetivos. Este hecho no supone automáticamente que el proceso sea benigno para el medio ambiente, ya que hay que tener en cuenta otros factores como la elaboración, los rendimientos, y el suministro de energía, que pueden jugar también un papel importante. En muchos casos no es posible prescindir de los disolventes, pero sí puede reducirse el número de disolventes distintos empleados. Además, los disolventes usados deberían ser aceptables desde el punto de vista medioambiental.

Centrarse en el empleo de pocos disolventes facilita su recolección por separado para el reciclado. Esta es una medida importante para reducir el volumen de disolventes gastados. Para un reciclado eficaz utilizando una destilación en columna, los disolventes deben recogerse por tipos específicos y estar lo suficientemente prelavados. Este es un requisito importante para asegurar una elevada calidad de los disolventes reciclados y, por tanto, bien aceptados por el usuario. A pesar de todos los esfuerzos, siempre existen residuos no reciclables, como los restos de la destilación. Estos tipos de residuos deben eliminarse como disolventes usados halogenados o no halogenados, o como mezclas de disolventes via los lugares de almacenamiento provisional de la universidad.

En áreas comerciales e industriales, los disolventes usados y las mezclas de disolventes deben reciclarse para volver a usarlos. Los usuarios están legalmente obligados a recoger los disolventes usados por separado de acuerdo con sus componentes mayoritarios y reutilizarlos si es comercialmente beneficioso y existe un mercado para productos reciclados. Las condiciones generales para el reciclado de disolventes son diferentes en la industria química y en los laboratorios de investigación y educación en las universidades. En la industria se suelen emplear pocos disolventes diferentes pero en grandes cantidades. Por tanto, su recuperación



interna o el reciclado externo suelen ser beneficiosos. Solamente se permite una “reutilización térmica” si su nuevo uso no es posible por diversas razones.

Para los propósitos de la eliminación debe distinguirse entre disolventes halogenados y no halogenados. Los disolventes orgánicos usados están formados principalmente por varios componentes. Su clasificación debe hacerse de acuerdo con los componentes mayoritarios. Si no es posible asignarlos a un contenedor de disolventes usados único, el total debe clasificarse como “mezcla de disolventes”.

Si se comparan los disolventes gastados en investigación y laboratorios de enseñanza en las universidades con los de los campos de aplicaciones comerciales, se ve que son cantidades mucho menores. Al tratarse generalmente de mezclas complejas no se solían recuperar en el pasado, sino que se eliminaban. En cualquier caso, si se recogen decididamente por separado los disolventes usados es posible llevar a cabo un reciclado beneficioso por destilación, mientras que la calidad de los disolventes reciclados suele alcanzar la de los productos originales. En particular, en los cursos de laboratorio en la educación universitaria para una química sostenible, el reciclado y la reutilización de los disolventes empleados debe llevarse a cabo no solo con propósitos comerciales o medioambientales, sino también con propósitos didácticos. La experiencia ganada desde el principio de los estudios de química en el reciclado y eliminación de residuos a escala de laboratorio capacitará a los graduados en química para aplicar los principios de la “Química Verde” posteriormente en su vida profesional a nivel de producción

A continuación se describen con mayor detalle disolventes y mezclas de disolventes como se encuentran en la práctica en los cursos de laboratorio de síntesis y cuando se llevan a cabo análisis.



Descripción de disolventes usados y mezclas de disolventes

Disolventes y mezclas de disolventes halogenados

Los disolventes halogenados se suelen abreviar como

1. **CFC** (hidrocarburos clorados y fluorados)
2. **CHC** (hidrocarburos clorados)
3. **HHC** (hidrocarburos halogenados)

Estas sustancias suelen ser nocivas o tóxicas y peligrosas en aguas superficiales y/o en la atmósfera. Al ser **sustancias peligrosas en el agua** nunca deben arrojarse por los sumideros. Debido a sus propiedades nocivas existen numerosas leyes y decretos para su control (p.ej., HKWAbfV – Directiva alemana sobre la eliminación de disolventes halogenados usados, BGBl. I, p. 1918, 23 de Octubre, 1989). Por tanto, debería renunciarse al empleo de HHC para limpiezas y desengrasados, si existe la posibilidad de usar sustitutos menos peligrosos.

Tetracloro metano (tetracloruro de carbono) está prohibido su uso como disolvente desde 1992. Siguiendo la Ordenanza de prohibición de CFC-Halones no se permite en la actualidad el uso de CFCs totalmente halogenados como congelantes y refrigerantes en unidades de gran tamaño, ni como agentes de limpieza o disolventes.

Disolventes no halogenados y mezclas de disolventes

Los disolventes orgánicos no halogenados habituales pueden subdividirse en los siguientes grupos:

- Hidrocarburos alifáticos y alicíclicos,
- Hidrocarburos aromáticos,
- Alcoholes,
- Cetonas,
- Esteres,
- Eteres, y
- Glicol éteres.

Además de estos disolventes puros y de las inevitables mezclas que se emplean en la química sintética, existen también mezclas especiales de disolventes que se usan en aplicaciones técnicas como los agentes diluyentes de tintes, resinas, metales, etc.



Los disolventes no halogenados también pueden ser peligrosos. Generalmente son (altamente) inflamables. Algunos de ellos son nocivos o tóxicos. Si tienen tendencia a afectar las condiciones físicas, químicas o biológicas del agua (lo que suele ser el caso para los hidrocarburos aromáticos y diversos éteres) se clasifican como peligrosos para el agua y no deben arrojarse por el sumidero, lo mismo que ocurre con los disolventes halogenados.

Reciclado de materiales a partir de disolventes usados

Según las especificaciones legales sobre disolventes reciclables estos no se suelen clasificar como residuos y deben incluirse en medidas sobre reciclados. En general, el usuario de sustancias peligrosas está obligado a recoger todos los materiales reciclables como los disolventes de forma separada y regenerarlos (p.ej., por destilación) y reutilizarlos. El reciclado de materiales tiene prioridad sobre la eliminación, siempre que

- Sea técnicamente posible,
- Los costes del reciclado sean aceptables en comparación con los costes de la eliminación, y
- Exista un mercado para los materiales reciclados.

La necesidad del reciclado es obvia al menos para sustancias como los hidrocarburos halogenados que son peligrosos para la salud y el medio ambiente.

Los disolventes orgánicos pueden reciclarse fácilmente en general, y ser reutilizados en síntesis. Los disolventes recogidos por separado pueden reciclarse por destilación, incluso aunque contengan otras sustancias con puntos de ebullición diferentes. Incluso las mezclas de disolvente-agua pueden reciclarse de esta manera. En la práctica, muchos disolventes, que se emplean regularmente en grandes cantidades y son caros, pueden reciclarse por destilación (p.ej., metanol, etanol, acetona, Acetonitrilo, xileno, y todos los hidrocarburos halogenados.)



¿Reciclado de disolventes centralizado o descentralizado?

Los disolventes utilizados en los laboratorios pueden ser reciclados en una unidad centralizada, o en el propio lugar. El **reciclado no centralizado** suele presentar mayores ventajas, ya que en el caso de reciclados centralizados suelen presentarse problemas del tipo de recolecciones no por tipos específicos debido a mezclas de recipientes recolectores. La contaminación de los disolventes incluso con pequeñas cantidades de sustancias extrañas puede hacer a veces muy difícil el reciclado. Por tanto, suele preferirse el reciclado no centralizado en el propio lugar de origen. Una limpieza previa puede conseguirse simplemente empleando un rotavapor. De esta forma, el paso subsiguiente por la columna de destilación puede hacerse con mayor facilidad.

Si no se dispone de equipos adecuados para el reciclado en el lugar de origen, los disolventes utilizados deben recogerse y reciclarse en una **unidad central**. Debe señalarse nuevamente que la recogida de los disolventes por tipos específicos es de la mayor importancia para el reciclado. Para poder llevar a cabo la recogida selectiva, los volúmenes de los recipientes para los diferentes tipos de disolventes no debe superar los 5-10 litros. Reduciendo el número de veces que se procede al llenado de los mismos, también se reduce la probabilidad de mezclar disolventes extraños. Después de la purificación por destilación en columna en una unidad central los disolventes reciclados pueden devolverse al mismo que generó los residuos o entregarse a otra unidad de investigación. Una condición importante para el reciclado de disolventes es la calidad después de la purificación. Debe cumplir todos los requisitos del usuario para que sea aceptado.

¿Cómo se puede Poner en Práctica el Reciclado de Disolventes en las Universidades?

El reciclado y la reutilización de disolventes usados en los laboratorios de investigación y docentes suele ser generalmente posible y aceptable. Los disolventes usados suelen constituir la mayor parte de los desechos de los laboratorios químicos de investigación y de docencia. Dado que la recolección por separado de los residuos peligrosos está regulada por la Ordenanza sobre Sustancias peligrosas (GefStoffV) los disolventes así recogidos pueden ser



reciclados de forma no centralizada a nivel de la institución. De esta forma, los cursos de laboratorio pueden diseñarse de forma sostenible.

Integración del reciclado de disolventes en los cursos de laboratorio de química

La participación de los estudiantes en las diferentes etapas de la purificación es útil para sensibilizarlos ante un reciclado seguro y aceptable desde el punto de vista medioambiental. Pueden aprender las aproximaciones de la recogida por separado y de la reutilización de los disolventes. Al mismo tiempo, se darán cuenta de los esfuerzos que deben hacerse para el trabajo, la técnica, y la energía necesarios en las diferentes etapas del reciclado. Un objetivo adicional puede ser la solución de problemas de aceptación en la práctica de materiales reciclados.

El concepto de pocos tipos de disolventes como base para el reciclado de disolventes en la práctica

Una aproximación fundamental para la viabilidad del reciclado es reducir la variedad de disolventes empleados. Dentro del marco de un curso de laboratorio de orgánica sostenible lo primero que debe comprobarse es si es posible reducir el gran número de disolventes que se emplean habitualmente. El empleo de 5-7 disolventes diferentes para todos los experimentos puede facilitar enormemente la recolección por separado y el reciclado.

Los criterios de selección para los disolventes empleados son: aplicabilidad universal, polaridad, toxicidad, precio y aspectos de seguridad ocupacional como pueden ser la inflamabilidad, puntos de ignición, etc. Se puede renunciar con facilidad al empleo de disolventes aromáticos como benceno y tolueno. En el caso de los hidrocarburos halogenados, el uso del tetraclorometano está prohibido por la ley (ver más arriba), el cloroformo y el diclorometano deberían ser sustituidos por otros disolventes adecuados, siempre que sea posible. Las siguientes propiedades son interesantes para elegir los disolventes apropiados:

- Todo el rango de solubilidades debe cubrirse únicamente con unos pocos disolventes no acuosos.
- El potencial de riesgo de los disolventes debe ser bajo, es decir, deberían ser de los clasificados como perjudiciales o incluso como menos perjudiciales según GefStoffV, y no deberían ser carcinógenos o mutágenos.
- El manejo de los disolventes debe ser fácil y seguro.



- Su reactividad debe ser baja.
- Deben poseer buenas características para el reciclado, es decir, deben ser fáciles de secar y purificar.
- Los gastos de su compra y eliminación deben ser bajos.

Los siguientes disolventes cumplen estos requisitos en gran medida y pueden emplearse en muchas reacciones. El bajo potencial de riesgo y evitar el uso de disolventes halogenados tienen, en este punto, la máxima prioridad.

- Acetato de etilo (polar, aprotico)
- Acetona (polar, aprotico)
- Etanol (polar, protico; el etanol es un sustituto adecuado para el metanol, más tóxico)
- Ciclohexano (apolar, aprotico; el ciclohexano sustituye al benceno y puede usarse para formar un azeótropo en lugar del tolueno para eliminar agua por destilación. También puede emplearse en reacciones con radicales libres en lugar de tetraclorometano.)
- *tert*-Butilmetil eter (apolar, aprotico. Puede sustituir al dietil eter en la mayoría de los casos excepto en las reacciones de Grignard.)

El uso de únicamente unos pocos disolventes es posible en la mayor parte de los campos de investigación y enseñanza (síntesis, cromatografía, extracciones). El empleo de otros disolventes (en pequeñas cantidades) debería restringirse a aquellos casos en los que resulta esencial. Un ejemplo de esto puede ser la reacción de Grignard, que requiere el empleo de disolventes polares anhidros, p.ej., dietil eter o tetrahidrofurano (THF).

Aspectos de la recolección por separado de los disolventes usados para su reciclado

Para un reciclado eficaz de los disolventes empleados es necesario recogerlos por tipos específicos para reducir los esfuerzos de la purificación. Aunque es posible en principio separar mezclas de varios constituyentes (≥ 3) en sus componentes individuales por medios químicos y/o físicos, resulta bastante complicado y, por tanto, antieconómico. La recogida por tipos específicos requiere una gran atención y cuidado del personal, mayor que la necesaria en el caso de la eliminación habitual en tiempos pasados. La recogida por separado debería



producir lotes formados por al menos un 80% de un tipo de disolvente en la primera fase. En fases posteriores los lotes deberían tener más del 90-95% de un solo disolvente.

Para conseguir estos objetivos es recomendable proveer a los laboratorios de recipientes de recogida para cada disolvente o mezcla de disolventes empleado (p.ej., ciclohexano / acetato de etilo). Estos recipientes deberían tener una capacidad de 3-10 litros y estar claramente etiquetados con etiquetas duraderas y resistentes a los disolventes. En la siguiente figura se presenta un ejemplo de estas etiquetas en el recipiente colector.

Los recipientes para recolección de gran tamaño son inadecuados. El volumen máximo debería ser 5 litros. De esta forma, el espacio necesario para cada recipiente se reduce y pueden suministrarse diferentes recipientes para diferentes tipos de disolventes. Además, también se limita la cantidad total de disolventes inflamables guardados en el laboratorio. En caso de emplear grandes recipientes, es necesario proceder a llenar dicho recipiente en muchos procesos hasta conseguir el llenado total. De esta forma, el riesgo de mezclar un disolvente extraño también se ve aumentado. Sin embargo, esto afecta la calidad de los disolventes reciclados. Contenedores excesivamente pequeños también son inadecuados, ya que deben vaciarse demasiado a menudo.



Ciclohexano

Dissolvente destilado de extracciones líquido-líquido

Frases-R: 11-38-50/53-65-67

Frases-S: 2-9-16-33-60-61-62

Situación: Habitación A, Vitrina 2



peligrosos



Altamente inflamable

!

- ¡Cerrar herméticamente el recipiente colector!
- ¡La tapa debe tener el precinto intacto!
- Si se produce algún derrame al llenarlo y escurre por la pared exterior, dejar que se evapore en la vitrina.
- ¡No sobrepasar el nivel máximo de llenado (ver señal)!

¿Cómo se organiza el reciclado de disolventes en la práctica diaria?

El reciclado de los disolventes debería estar constituido por las siguientes etapas:

Los disolventes usados se recogen en los diferentes laboratorios por tipos específicos en recipientes de 5 L de volumen. El usuario debería haber destilado los disolventes una vez en el rotavapor antes de depositarlos en el recipiente de recolección. No deben emplearse bombas de agua para generar el vacío. Los residuos de la destilación deben eliminarse como residuos orgánicos peligrosos.



Una vez llenos los recipientes, deben entregarse a la unidad responsable del reciclado de disolventes. Esta unidad puede ser un laboratorio de reciclado o una unidad de destilación de tamaño medio. Los recipientes deben estar marcados con una ficha interna que contenga información sobre el origen del disolvente (nombre de quien lo envía, laboratorio) para poder efectuar reclamaciones en caso de lotes inadecuados.

Los recipientes suministrados deben ser controlados en la unidad central por cromatografía de gases para comprobar el contenido declarado. Si la pureza supera el 90% el lote será tratado posteriormente. Aquellos lotes que posean más de un 10% de impurezas serán devueltos. En estos casos se recomienda advertir a la persona afectada sobre como debe proceder en el futuro para aumentar la calidad de la separación.

Los lotes comprobados se combinan en un almacén intermedio para conseguir volúmenes mayores. Se harán dos grupos. Los variados disolventes reciclables se juntarán según sus tipos individuales y luego serán elaborados. Aquellos otros que estén demasiado contaminados se juntarán también pero para ser eliminados.

Los disolventes usados reciclables deben sufrir una pre-limpieza en grandes rotavapores en primer lugar. El grueso de las impurezas quedará con los residuos de la destilación. Los disolventes que ha pasado por la limpieza previa serán destilados entonces en unidades de destilación controladas por ordenador hasta una calidad final del 98% como mínimo, que es similar a la de los productos comerciales originales. En algunos casos la destilación proporciona mezclas azeotrópicas que también pueden ser útiles para usos de laboratorio (p.ej., la mezcla binaria de ciclohexano/acetato de etilo para cromatografía de impregnación en gel). Todos los residuos de la destilación se eliminarán como residuos halogenados o no halogenados de acuerdo con su contenido en halógenos (5%).

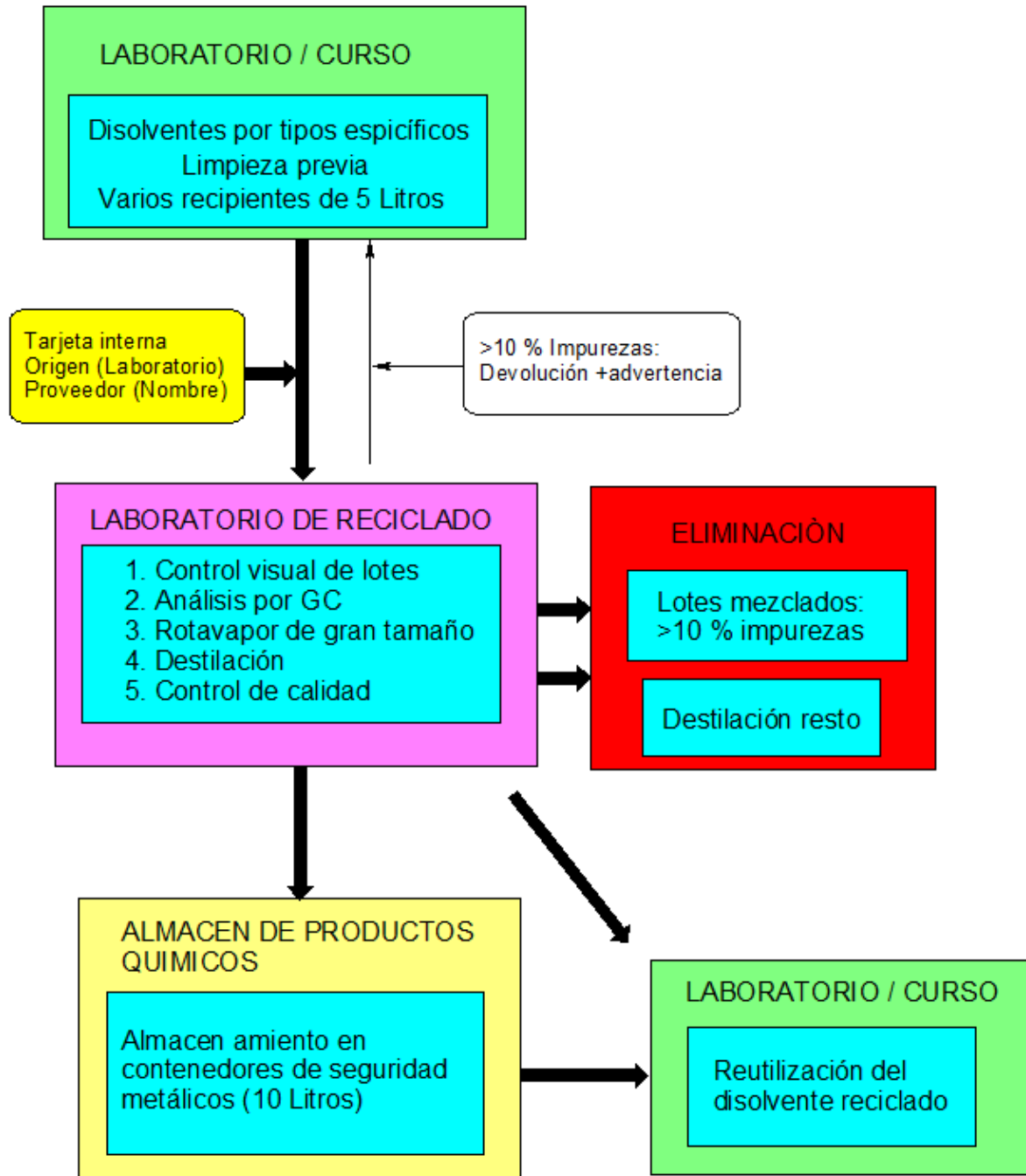
Los disolventes destilados se analizarán por cromatografía de gases (GC-FID) para controlar la calidad. Su contenido en agua se puede determinar por valoración de Karl-Fischer. Los resultados obtenidos se anotarán y acompañarán al disolvente reciclado como certificados por escrito. Con estos documentos, los usuarios están en disposición de comprobar por si mismos



la pureza de los disolventes reciclados. Las medidas que aseguran la calidad y la transparencia de todo el proceso son muy importantes para la aceptación del reciclado de los disolventes. Si se planifica y organiza cuidadosamente el proceso, puede conseguirse una recuperación mayor del 70%.

Los disolventes destilados se guardarán en recipientes de seguridad metálicos de un volumen de 10 L después de pasar el control de calidad, y serán etiquetados. Al ser estos recipientes de seguridad a prueba de explosión y rotura, pueden guardarse en los laboratorios incluso los disolventes inflamables.

El siguiente diagrama de bloques muestra esquemáticamente los pasos más importantes del procedimiento de reciclado de disolventes.





Reutilización Térmica y Recuperación Energética a partir de Disolventes Usados

Otra aproximación para la reutilización de los disolventes usados es el tratamiento térmico y la recuperación energética. Para la reutilización térmica se pueden usar disolventes relativamente poco contaminados y no halogenados como materiales de entrada rentables. Los disolventes adecuados para este propósito deben recogerse por separado, lo que consiste especialmente en sustancias inflamables como los alcoholes (metanol, etanol, isopropanol), cetonas (acetona), diversos esteres, xileno, benceno, tolueno, etc. Estos disolventes no deben contener materiales sólidos o productos de reacción que puedan afectar al proceso de incineración. Los disolventes usados deben contener solamente pequeñas cantidades de agua. Se hace un riguroso hincapié en que estos disolventes deben ser exclusivamente **hidrocarburos y disolventes oxigenados** (ya sea como sustancias individuales o como mezcla de ellas), **pero no deben contener compuestos con átomos de halógeno, azufre, y nitrógeno en la molécula**. Cuando se entregue a la compañía eliminadora debe declararse si es posible la recuperación energética de los disolventes.

Eliminación de disolventes usados

En el pasado, los disolventes usados no se reciclaban sino que se eliminaban en la práctica diaria de los laboratorios. Esto se hace rutinariamente todavía en muchas instituciones. A pesar de todos los esfuerzos para la reutilización aplicados, todavía quedan algunas fracciones que deben ser eliminadas como residuos peligrosos y deben ser incineradas en plantas con permiso para ello.

¿Cuándo deben eliminarse los disolventes empleados? Aspectos de la clasificación

Ya se ha comentado que las mezclas complejas de disolventes no pueden reciclarse de forma provechosa. Si además contienen compuestos halogenados no es posible siquiera la reutilización térmica (recuperación energética). Las mezclas de hidrocarburos halogenados debe ser eliminada como

- **mezclas de disolventes, conteniendo halógenos**



Si estas mezclas también contienen agua, deben declararse como

- **mezclas disolvente-agua, conteniendo halógenos**

Las mezclas de disolventes no halogenados formadas por varios componentes deben ser declaradas mejor como

- **mezclas de disolventes, sin halógenos**

Muchos disolventes no halogenados, particularmente los muy polares, son parcial o totalmente miscibles con el agua. Si estas mezclas contienen grandes cantidades de agua no es rentable destilarlas debido a la gran cantidad de energía que sería necesaria. Deben eliminarse como

- **mezclas disolvente-agua, sin halógenos**

Las mezclas de disolventes con agua no se definen más de acuerdo con sus componentes. Pero para la compañía eliminadora es importante tener una idea sobre la cantidad de agua que contienen dichas mezclas, ya que eso puede influir en su combustibilidad. En estos casos es útil describir aproximadamente estas mezclas como “formada mayoritariamente por disolventes” o “formada mayoritariamente por agua”. Por tanto, se determinan los siguientes esquemas de eliminación.

Para un contenido de disolvente orgánico inferior al 20% (“formada mayoritariamente por agua”) las rutas para la eliminación son las siguientes (considerando las impurezas adicionales):

- **Residuos acuosos de laboratorio** (sóamente en el caso de disolventes ordinarios miscibles con agua como metanol, etanol, isopropanol, acetona, etc.)
- **Mezclas disolvente-agua, sin halógenos** (si el contenido de disolventes aromáticos como benceno, tolueno, xileno, piridina, etc. Es superior al 1%, y/o el de hidrocarburos halogenados es inferior al 5%)
- **Mezclas disolvente-agua, conteniendo halógenos** (si el contenido de compuestos halogenados es superior al 5%).



Si el contenido en disolventes está entre el 20 – 80% las mezclas se eliminan como

1. **Mezclas disolvente-agua, sin halógenos, o**
2. **Mezclas disolvente-agua, conteniendo halógenos**

Dependiendo del resto de las impurezas.

Para los disolventes usados con un contenido superior al 80% (“formada mayoritariamente por disolventes”) se recomiendan las siguientes rutas de eliminación:

- **Disolventes usados, sin halógenos** (deben declararse los tipos específicos de disolventes. En este caso, el reciclado es una alternativa deseable),
- **Mezclas de disolventes, sin halógenos,**
- **Otros disolventes sin halógenos.**

Recolección de disolventes usados para eliminación. ¿Qué debe tenerse en cuenta?

Los disolventes usados para eliminar deben clasificarse en diferentes categorías y recogerse por separado. Está prohibido por la ley el mezclarlos intencionadamente con sustancias extrañas o con otros disolventes.

Seguir esta regla también es importante para asegurar la seguridad del trabajo en el laboratorio, ya que en caso contrario las sustancias pueden sufrir entre ellas reacciones peligrosas. Los **hidrocarburos clorados** pueden reaccionar con algunos otros compuestos de forma explosiva, particularmente con **metales alcalinos y alcalino-térreos** así como con sus óxidos e hidróxidos. Otro problema serio puede ocurrir si se mezcla cloroformo con acetona, lo que en el pasado ha llevado a menudo a accidentes.

Por razones de seguridad los disolventes no halogenados usados deben analizarse para ver si contienen peróxidos. Los lotes deben neutralizarse y reducir los peróxidos, si es necesario.

Los recipientes de plástico de un volumen de 5 litros son los más adecuados para la eliminación de disolventes usados. Deben ser de una calidad duradera y estar claramente etiquetados. Recogiendo por separado los halogenados y los no halogenados puede ahorrar dinero a la institución ya que la eliminación de disolventes usados conteniendo halógenos es



mucho más cara que la de los no halogenados. Después de haber llenado los recipientes de recogida, estos pueden almacenarse temporalmente en un almacén temporal de la universidad en recipientes grandes metálicos a prueba de escapes. Una vez alcanzado cierto volumen en estos residuos de laboratorio deben enviarse a compañías especializadas en la eliminación por la incineración de residuos peligrosos.