

MÁXIMO PERMISIBLE DE COMPUESTOS FENÓLICOS TOTALES EN LA LEGISLACIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS Y SU IMPACTO EN LA GESTIÓN DE RESIDUOS EN ARGENTINA

*Miguel, Roberto Esteban¹
Banda Noriega, Roxana²
Porta, Andrés³*

¹E.E.A. Chilecito, INTA.

²Centro de Investigaciones y Estudios Ambientales, FCH, UNICEN

³Centro de Investigaciones del Medio Ambiente, FCE, UNLP

miguel.roberto@inta.gob.ar

Palabras clave: arenas de fundición, residuos, fenoles totales, límites de regulación.

Resumen

La Ley Nacional de Residuos Peligrosos y su decreto reglamentario considera que el límite máximo de fenoles totales en lixiviados es de 0,1 mg L⁻¹, por lo cual un residuo que presente una concentración superior es considerado peligroso y debe gestionarse siguiendo los mecanismos de control técnicos y administrativos pertinentes. Sin embargo, existen documentos y legislaciones de países desarrollados y en desarrollo donde este límite es uno y dos órdenes de magnitud superior, utilizando un protocolo igual o similar para su extracción.

El objetivo de este trabajo es demostrar cómo el límite de fenoles totales en Argentina dificulta la gestión de residuos.

La metodología desarrolla en primera instancia una recapitulación de niveles de regulación para fenoles totales en diferentes países, así como estudios de exposición efectuados por agencias de control de sustancias tóxicas y sistemas de información de riesgos. En segunda instancia, para comparar los límites de regulación aplicado a un caso de estudio, se colectaron 20 muestras de arenas descartadas de fundición (ADF) en fundiciones de la Provincia de Buenos Aires. Se sometieron al ensayo de lixiviación EPA SW 846 1310B y se determinó por fotometría fenoles totales.

Los resultados indican que dos de las muestras deberían ser consideradas residuos peligrosos si se considera los niveles de regulación de la Ley de Residuos Peligrosos, no así de considerar los niveles sustentados por estudios de exposición. Un límite de regulación de fenoles totales riguroso y sin sustento argumentativo del Organismo de aplicación puede hacer inviable actividades productivas debido a los importantes costes que la gestión de residuos peligrosos conlleva, especialmente cuando los volúmenes de generación son elevados.

Introducción

Los residuos generados en las actividades humanas poseen diferentes características dependiendo de su origen y composición. Los residuos de origen industrial, debido a los procesos e insumos químicos, son comúnmente considerados como especiales o peligrosos debido a que pueden poseer características de inflamabilidad, corrosividad, reactividad, lixiviables, toxicidad, infecciosidad, teratogenicidad, mutagenicidad, carcinogenicidad y radiactividad. Sin embargo, para caracterizar a un residuo como peligrosos o especial deben efectuarse estudios que lo comprueben. Dentro de las técnicas utilizadas existen ensayos de concentración total de elementos en la matriz en cuestión y ensayos de lixiviación. Estos últimos, de

gran aplicación en las legislaciones de países desarrollados, simulan la liberación de elementos químicos desde la masa de residuos e indirectamente indican su toxicidad e implicancia ambiental. A partir de los resultados de los ensayos de lixiviación se toman decisiones sobre la manera de tratarlos –si fuese necesario– y disponerlos en rellenos sanitarios o de seguridad. Dentro de los analitos determinados en los ensayos de lixiviación, la concentración de compuestos fenólicos totales es habitual, ya que estos poseen la particularidad de ser hidrosolubles y pueden por lo tanto afectar los recursos hídricos en caso de ser dispuestos de manera inadecuada. Sin embargo, niveles rigurosos de concentraciones límite y técnicas de determinación sin la sensibilidad necesaria para estos casos pueden limitar la gestión de residuos. Ejemplo de ello son las arenas descartadas (ADF), el mayor residuo generado por las industrias de fundición, que las autoridades de aplicación de Argentina consideran como residuos especiales debido a la concentración de compuestos fenólicos totales. Debido a ello a todas las arenas de fundición las denominan de manera genérica “arenas fenólicas”, cuando en verdad no siempre es así. En la Figura 1, se presenta el diagrama del proceso productivo de fundición donde se observa como los moldes son elaborados con arena, usualmente silíceo, junto con aglomerantes químicos o físicos que unen las partículas de arena. Estos moldes poseen en su interior el vacío o hueco de la pieza que se desea producir que es llenado por metal fundido en el proceso denominado colado. Cuando el metal se ha solidificado, los moldes se colapsan generándose por un lado la pieza en bruto y por otro las arenas usadas de fundición. Una gran parte de estas arenas usadas se reutilizan en el sistema mientras que otra fracción es descartada y se transforman en ADF.

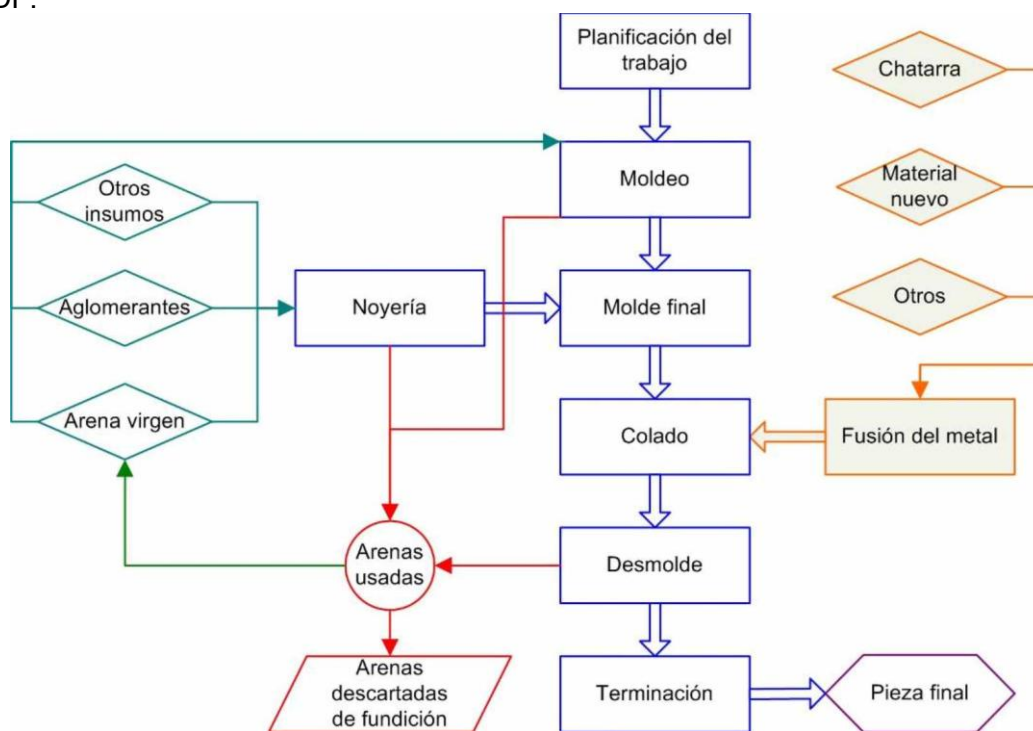


Figura 1. Proceso productivo de fundición y generación de arenas descartadas de fundición

Se estima que por cada un kilogramo de pieza final de hierro se generan entre 1 y 1,2 kg (IHOBE, 2010) de ADF, mientras que en piezas de aleaciones livianas como el aluminio los valores se incrementan a 4 kg (Miguel, 2004). La generación de ADF en Argentina se estimó para el año 2011 en 166.000 toneladas (Miguel, 2014).

El objetivo de este trabajo es demostrar cómo el límite de compuestos fenólicos totales en Argentina dificulta la gestión de residuos al utilizar como ejemplo las arenas de descarte de fundición.

Materiales y métodos

La metodología desarrolla en primera instancia una recapitulación de niveles de regulación para compuestos fenólicos totales en diferentes países, así como estudios de exposición efectuados por agencias de control de sustancias tóxicas y sistemas de información de riesgos a fin de compararlo con el nivel de regulación de la Ley de Residuos Peligrosos 24.051 y su decreto reglamentario 831/93. En segunda instancia, para comparar los límites de regulación aplicado a un caso de estudio, se colectaron 20 muestras de arenas descartadas de fundición (ADF) en fundiciones de la Provincia de Buenos Aires. Las características de las ADF se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Tipos de arenas descartadas de fundición estudiadas

| Sistema aglomerante | Componentes | Arena (%) | Aglomerante (%) |
|------------------------|---|-------------|-----------------|
| Alquídico uretánico | Resina alquídica uretánica con base en aceite de soja. Parte de los componentes contienen Pb y Co. | 98 a 99,2 | 0,8 a 2 |
| Fenólicos | Resinas que contienen fenoles tipo resol. Los resoles se producen por una reacción con exceso de formaldehído y fenol con la adición de un catalizador. | 98,5 a 98,8 | 1,2 a 1.5 |
| Shell moulding | Resina basada en polímeros Novolac fenol-formaldehídos que se polimerizan al calentarse en presencia de hexametilenotetramina. | 97 a 98 | 2 a 3 |
| Arena verde | Mezcla de bentonita sódica o cálcica que es usada como aglomerante con agregado adicional de carbón bituminoso molido, celulosa y agua. | 85 a 90 | 10 a 15 |
| Aglomerantes naturales | Emulsiones acuosas basadas en una mezcla de aceite de soja, polisacáridos, azúcares y agua. | 97 | 3 |

El método de muestreo consistió en un cuarteo adaptado a las particularidades de las ADFs en base a la norma IRAM 29523. Desde una pila inicial de residuos de proceso, se obtuvieron inicialmente unos 200 kg de material que luego fue mezclado y dividido en cuartos hasta aproximadamente 0,2 kg. Las muestras de arena conglomeradas se trituraron en un molino de muelas, se rotularon y se colocaron en envases de polipropileno previamente lavados en ácido. Posteriormente las muestras se sometieron al ensayo de lixiviación EPA SW 846 1310B el cual simula el lixiviado bajo condiciones de un relleno sanitario. Como extractante se utiliza agua destilada con pH ajustado en $5,0 \pm 0,2$ en una relación residuo-agua de 1:16. La mezcla es agitada por rotación a 30 rpm durante 24 hs para luego ser filtrado por $0,45 \mu\text{m}$. Luego del filtrado se determinó en el lixiviado la concentración de compuestos fenólicos totales por fotometría (método SM-5530-D). Las concentraciones halladas se compararon con los límites de regulación de Argentina, Estados Unidos y Brasil. Por último se discute sobre cómo el límite de regulación de la Ley de Residuos Peligrosos limita la gestión, describiéndose sus consecuencias y proponiendo cambios que contribuyan a la gestión adecuada del residuo.

Resultados y discusión

Para una adecuada organización y mejor entendimiento del documento, en primera instancia se efectúa una recapitulación de los límites de compuestos fenólicos totales para luego ahondar en los resultados en ADF y efectuar la discusión que surja de dicho análisis.

Compuestos fenólicos y límites de regulación

Los fenoles son compuestos de la familia de los hidrocarburos aromáticos con un grupo oxhidrilo unido directamente al anillo bencénico. El punto de fusión del fenol puro es de 40,9 °C que en mezcla con 10% de agua genera el “phenolum liquefactum” que es usado industrialmente para la producción de resinas (Gardziela, 1999), como las utilizadas para moldes y noyos en industria de fundición.

Respecto a la toxicidad del fenol, existe cierta controversia. Por un lado, el Acta de Protección Ambiental de Canadá considera que debido a las concentraciones, condiciones y persistencia con las cuales el fenol permanece en el ambiente no puede considerarse al fenol como tóxico. (CEPA, 1999).

Contrariamente, la USEPA considera al fenol junto al 2,4 dimetilfenol, 2-metilfenol, 3 y 4 metilfenol como probables causales de enfermedades en piel y sangre (Dungan, 2012). La Agencia para Sustancias Tóxicas y Enfermedades Registradas (ATSDR por sus siglas en inglés) indica que la concentración máxima de fenol que no generaría efectos a la salud es de 6 mg L⁻¹ durante 10 días en niños y que una exposición máxima de 2 mg L⁻¹ de por vida tampoco generará efectos en la salud humana (ATSDR, 1998). En adición, la Agencia del Sistema de Información de Riegos Integrados (IRIS por sus siglas en inglés) expresa como criterio de dosis de referencia para fenol de 0,30 mg kg⁻¹ día⁻¹. Si tomamos como peso promedio una persona adulta de 70 kg que bebe dos litros de agua, y que la ingesta de fenol es solo a través del agua de bebida, la concentración en agua sería de 10,5 mg L⁻¹.

Considerando estas concentraciones, es llamativo que en Argentina el límite que establece la Ley de Residuos Peligrosos en lixiviados para considerar a un residuo como peligroso sea de 0,1 mg L⁻¹ para compuestos fenólicos totales, lo que incluye el fenol y otros compuestos fenólicos. Para definir este valor límite se tomó como criterio el de USEPA de multiplicar por 100 el valor de la concentración en agua de bebida reglamentado para su potabilidad. El valor de referencia para agua de bebida se tomó de una Norma de Obras Sanitarias de la Nación (OSN) que establece un límite de 0,001 mg L⁻¹, la cual no pudo ser hallada tras una exhaustiva búsqueda bibliográfica. Esta concentración establecida por OSN no se corresponde siquiera con el nivel guía de calidad de agua de bebida con tratamiento convencional de 0,002 mg L⁻¹ estipulado en la Tabla 1, Anexo II de la misma Ley de Residuos Peligrosos. En adición, en el Código Alimentario Argentino (CAA) el fenol o compuestos fenólicos no se encuentran regulados. Todas las provincias de Argentina deben utilizar como base esta legislación pudiendo sancionar leyes más rigurosas pero no más permisivas.

A modo compartido, en EEUU, estados como Tennessee, Ohio y Wisconsin estipulan que un residuo es peligroso o especial si supera concentraciones en lixiviado de compuestos fenólicos totales de 15, 10,5 y 1,5 mg L⁻¹, respectivamente. En adición, en Brasil y específicamente en el Estado de Santa Catarina, el Consejo Estatal de Medio Ambiente fijó un límite de compuestos fenólicos totales en lixiviado de 3,0 mg L⁻¹ para viabilizar el uso del residuo como materia prima en otros procesos productivos. En la Tabla 2 se presentan las concentraciones límites halladas en bibliografía y legislaciones.

La legislación Argentina es muy rigurosa en cuanto a la concentración de compuestos fenólicos totales siendo en tres 1 y 2 órdenes de magnitud más exigente.

Tabla 2. Límites de regulación de fenol y compuestos fenólicos totales

| País | Estados / provincia | Compuestos fenólicos totales mg L ⁻¹ |
|----------------|---------------------|--|
| | Tennessee | 15 |
| Estados Unidos | Ohio | 10,5 |
| | Wisconsin | 1,5 |
| Brasil | Santa Catarina | 3 |
| Argentina | Todas | 0,1 |

Resultados en arenas descartas de fundición

De las 20 muestras colectadas, ocho corresponden a ADFs de sistema alquídico uretánico, cinco a fenólicos, tres a shell moulding, dos a arenas verdes y dos a aglomerantes naturales. Para efectuar el ensayo de lixiviación se utilizó el método EP –detallado en metodología– e indicado en el Decreto Reglamentario 831/93 de la Ley 24.051.

En la Tabla 3 se presentan los resultados de compuestos fenólicos totales donde la concentración media de fenoles en ADFs se halla por debajo de límite de la Ley de Residuos Peligrosos a excepción de las muestras shell moulding. Del total de las 20 muestras analizadas sólo dos presentan concentraciones por encima de 0,1 mg L⁻¹ y se corresponde con una muestra de shell moulding y una muestra fenólico uretánica.

Tabla 3. Resultado de compuestos fenólicos en arenas descartadas de fundición

| Arena | Fenoles totales (mg L ⁻¹) | | | |
|------------------|---------------------------------------|------|-------|---------------|
| | Media [‡] | Max | Min | Limite 831/93 |
| AU ⁸ | 0,05 | - | < 0,1 | |
| FN ⁵ | 0,076 | 0,13 | < 0,1 | |
| SHL ³ | 0,10 | 0,20 | < 0,1 | 0,1 |
| AV ² | 0,05 | - | < 0,1 | |
| NAT ² | 0,05 | - | < 0,1 | |

AU, alquídica uretánica; FL, fenólica; SHL, Shell moulding; AV, arena verde; NAT, aglomerantes naturales

‡ Muestras con concentraciones < LDM se calcularon con la mitad del valor del LDM

- Valores de media y máximos menores que el LDM

Discusión

En principio es importante remarcar dos cuestiones, una es que el límite de detección del método para fenoles es poco sensible y del mismo valor que el límite establecido en la Ley de Residuos Peligrosos y otra cuestión es que este valor es muy estricto comparado con otros países como los estados de Tennessee, Ohio y Wisconsin (EEUU) y Brasil que poseen límites de 15, 10,5, 1,5 y 3 mg L⁻¹; respectivamente. Además, es interesante resaltar que la ingesta de agua de bebida con 2 mg L⁻¹ de fenol de por vida no genera efectos en la salud humana (ATSDR, 1998). De este análisis surge la inquietud y la necesidad de rever el valor de concentración del fenol en la Ley de Residuos Peligrosos ya que es extremadamente conservador y además exige su determinación por métodos analíticos de mayor sensibilidad y más onerosos, como los cromatográficos, limitando el uso del método fotométrico que habitualmente usan los laboratorios de análisis químicos.

En cuanto a las ADF, si bien solo dos de las muestras estudiadas deberían ser consideradas residuos especiales teniendo en cuenta los niveles de regulación de la Ley 24.051, los datos demuestran que estos residuos no deberían serlo si se aplicaran los criterios de concentración de otros países.

Desde el punto de vista de la gestión ambiental, el actual límite de regulación de compuestos fenólicos totales dificulta sobremanera la toma de decisión sobre cómo gestionar las ADF. Si un residuo es caracterizado por las autoridades de aplicación como especial o peligroso, debe tratarse y disponerse como tal, exigiendo al generador pagar una tasa anual y solventar los costos de tratamiento y disposición final en relleno de seguridad así como las gestiones administrativas que ello conlleva. Dichos costos son tan elevados que si una empresa de fundición tratara la totalidad de sus ADF como residuos especiales deberían cerrar sus puertas por falta de rentabilidad. Esta situación genera que gran parte de las ADF se envíen a disposición final no controlada estando por fuera de lo "legal" o a rellenos de seguridad con los consabidos costos. Como alternativa, la empresa puede presentar estudios técnicos y tender al uso de sus ADF como subproductos en otro proceso pero en el marco de un estricto control administrativo dado por la Res. OPDS 228/98. No se conocen casos de ADF incluidas en el marco de esta resolución.

Por otro lado, si una empresa demuestra que sus ADF son residuos industriales no especiales o no peligrosos, estos pueden gestionarse como subproductos en aplicaciones validadas a nivel internacional y nacional, como agregados en hormigón, mezclas asfálticas en caliente, suelos, cobertura en rellenos sanitarios, entre otros.

Lamentablemente, la realidad indica que muy pocas empresas han podido demostrar que sus ADF son residuos no especiales o no peligrosos y ellos se debe en parte a la falta de presentación de informes de caracterización química y también a que los organismos de control ambiental, amparados en el silencio negativo, no responden a las empresas que presentan los informes.

Conclusiones

Los resultados indican que dos de las muestras deberían ser consideradas residuos peligrosos si se considera los niveles de regulación de la Ley Nacional de Residuos Peligrosos, no así de considerar los niveles de regulación de otros países sustentados por estudios de exposición. Un límite de regulación de fenoles totales riguroso y sin sustento argumentativo del Organismo de aplicación puede hacer inviable actividades productivas debido a los importantes costos que la gestión de residuos peligrosos conlleva, especialmente cuando los volúmenes de generación son elevados. Por tal motivo es necesario rever la concentración de regulación de compuestos fenólicos totales en la Ley de Residuos Peligrosos ya que es extremadamente conservadora al compararla con otras legislaciones y estudios de exposición.

Agradecimientos

Los costos de laboratorio fueron cubiertos por las fundiciones vinculadas al proyecto de Extensión "Caracterización de Arenas Descartadas de Fundición" aprobado por el Consejo Académico de la Facultad de Ciencias Humanas –del que depende el Centro de Investigaciones y Estudios Ambientales– por Resolución 152/10.

Bibliografía

- ATSDR (Agencia para sustancias tóxicas y enfermedades registradas) 2008. ToxFAQ for Phenol. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/faq.asp?id=147&tid=27> [23/08/2014]
- CEPA (Canada Environmental Protection Act) 1999. Priority substances list assessments report for phenol. <http://www.hcsc.gc.ca/ewh/semtpubs/contaminants/psl2-lsp2/phenol/index-eng>. [23/08/2014]
- CÓDIGO ALIMENTARIO ARGENTINO. 2012. Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigo/Capitulo_XII.pdf [23/08/2014]
- CONSEMA (Consejo Estatal de Medio Ambiente - Santa Catarina, Brasil) 2013. Resolución CONSEMA Nro 26. Diretrizes para a autorização ambiental de procesos decorrentes da utilização da ADF como insumo ou materia prima em outros procesos industriais e obras. http://www.sds.sc.gov.br/index.php?option=com_content&task=view&id=1342&Itemid=1&lang= [23/08/2014]
- DUNGAN R.S. 2012. Cuantificación de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos y Fenólicos en Arenas Descartadas de Fundición. Congreso Latinoamericano de fundición COLFUN 2012. Buenos Aires. Argentina. En CD.
- GARDZIELLA A., PILATO L.A., KNOP A. 1999. Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology. 2nd Edition. Springer, New York.
- IHOBE, 1998. Libro Blanco para la Minimización de Residuos y Emisiones en Arenas de Moldeo en Fundiciones Férricas. Departamento de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente del Gobierno Vasco. España.
- IRAM, 2003. Norma IRAM 29523. Determinación de la composición de residuos sólidos urbanos no procesados. Calidad Ambiental y Calidad de Suelos. 1:1:22.
- MIGUEL R.E. 2004. Arenas de fundición en clave ambiental. Tesis de grado de Licenciatura en Diagnóstico y Gestión Ambiental. Facultad de Ciencias Humanas UNICEN. Tandil, Buenos Aires, Argentina. p. 102.
- MIGUEL, R.E, 2014. Estrategias de gestión de arenas descartadas de fundición en función de sus características químicas y ambientales. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias Exactas, Área Química, Universidad Nacional de La Plata. p. 144
- OPDS (Organismo Provincial para el Desarrollo Sostenible). 1997. Ley de Residuos Especiales 11720, Decretos y Resoluciones. <http://www.opds.gba.gov.ar/index.php/leyes/tema/5> [23/08/2014]
- OPDS (Organismo Provincial para el Desarrollo Sostenible). 2006. Ley de Residuos Sólidos Urbanos 13.592, Decretos y Resoluciones. <http://www.opds.gba.gov.ar/index.php/leyes/tema/15> [23/08/2014]
- OPDS (Organismo Provincial para el Desarrollo Sostenible). 2006. Resolución 1532/06 Residuos Tóxicos. <http://www.opds.gba.gov.ar/index.php/leyes/ver/236> [23/08/2014]
- SECRETARÍA DE AMBIENTE Y DESARROLLO SUSTENTABLE. 1993. Ley Nacional de Residuos Peligrosos 24.051 y Decreto Reglamentario 831/93. <http://www.ambiente.gov.ar/?aplicacion=normativa&IdNorma=538&IdSeccion=0> [23/08/2014]
- USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos). 2004. Test Method for Evaluation of Solid Waste, Physical/Chemical Methods SW 846. Method 1310B, Extraction Procedure (EP) Toxicity Test Method and Structural Integrity Test. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1310b.pdf> [23/08/2014]

USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos). 2009. Human Health Criteria - Phenol. http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/health/phenol_index.cfm [23/08/2014]