

Formaldehído: exposición en plantas de tratamiento mecánico biológico de residuos

Formaldehyde: exposition in waste mechanical biological treatment plants
Formaldéhyde: exposition dans les usines de traitement mécanique-biologique des déchets

Autor:

Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)

Elaborado por:

Eva Gallego Piñol

Xavier Roca Mussons

José Francisco Perales Lorente

LABORATORI DEL CENTRE DE MEDI AMBIENT. UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA (UPC). BARCELONATECH.

Enrique Gadea Carrera

Xavier Guardino Solà

CENTRO NACIONAL DE

CONDICIONES DE TRABAJO. INSHT

En esta Nota Técnica de Prevención (NTP) se exponen los procedimientos de determinación de las concentraciones de formaldehído en emisión e inmisión en plantas de tratamiento mecánico biológico (TMB) de residuos. También se presenta la metodología para poder modelizar las concentraciones de este compuesto dentro del perímetro de la planta para determinar la contribución de ésta a las concentraciones reales de formaldehído observadas.

Las NTP son guías de buenas prácticas. Sus indicaciones no son obligatorias salvo que estén recogidas en una disposición normativa vigente. A efectos de valorar la pertinencia de las recomendaciones contenidas en una NTP concreta es conveniente tener en cuenta su fecha de edición.

1. INTRODUCCIÓN

El formaldehído es un compuesto con carácter irritante y está clasificado como cancerígeno de categoría 1B y mutágeno de categoría 2 según el Reglamento (UE) 1272/2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas (CLP), y cancerígeno de categoría 1 según la IARC (International Agency for Research on Cancer). Es un gas incoloro de olor sofocante y muy soluble en agua. A bajas concentraciones provoca irritación ocular, del tracto respiratorio y de la piel y también actúa como sensibilizante. En el documento "Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos en España 2016", elaborado por el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) tiene asignado un valor límite ambiental de corta duración (VLA-EC) de 0,3 ppm (0,37 mg/m³).

El formaldehído es una sustancia muy utilizada tanto en procesos industriales, sobretudo en la fabricación de resinas, como en sanidad, como esterilizante y conservante. Por lo expuesto anteriormente es previsible una progresiva reducción en su utilización. En aire exterior es un contaminante ubicuo, y las concentraciones de formaldehído encontradas debido a las emisiones de este compuesto a la atmósfera se encuentran generalmente por debajo de 10 µg/m³ en países desarrollados, y en torno a 20 µg/m³ en zonas altamente urbanizadas e industriales, según la Organización Mundial de la Salud. La exposición laboral a formaldehído causada de forma indirecta, es decir, no originada por el uso del compuesto en el propio proceso industrial, no suele tenerse en cuenta. Este es el caso de las concentraciones ambientales de formaldehído en el aire exterior del recinto de plantas de tratamiento mecánico biológico (TMB) de residuos sólidos urbanos (RSU). Parte de las concentraciones de formaldehído

observadas son derivadas de los procesos de combustión de biogás, así como, en menor medida, emitidas a través del conducto de evacuación a la atmósfera de los aires de ventilación de las diferentes naves de proceso, previo tratamiento biológico (biofiltros). También debe tenerse en cuenta que debido a la ubicación de este tipo de plantas, generalmente en zonas industriales, puede haber contribución de otras fuentes a las concentraciones de formaldehído encontradas dentro del perímetro exterior de la planta.

2. MÉTODOS DE CONTROL. CAMPO DE APLICACIÓN

En higiene industrial, la evaluación/medición de la exposición a formaldehído se basa en la determinación de este compuesto en aire. Existen distintos procedimientos para ello: métodos de toma de muestra activos y pasivos, y análisis aplicando técnicas espectrofotométricas y cromatográficas (Véase NTP 873).

La puesta en práctica de la metodología que se propone en la presente NTP se realiza a partir de la captación activa para la determinación de las emisiones de formaldehído en los conductos de emisión de la planta, tanto de combustión de biogás, como de biofiltros, usando tubos rellenos de sílica gel impregnada con 2,4-dinitrofenilhidracina (2,4-DNPH) (Método MTA/MA-062/A08, Método NIOSH 2016). Una vez obtenidos los factores de emisión de formaldehído en cada uno de los conductos emisores (mediante las concentraciones y parámetros de emisión: caudal, temperatura y velocidad), las concentraciones de formaldehído en inmisión dentro del perímetro exterior de la planta pueden ser calculadas mediante programas de computación fluido-dinámica, como por ejemplo

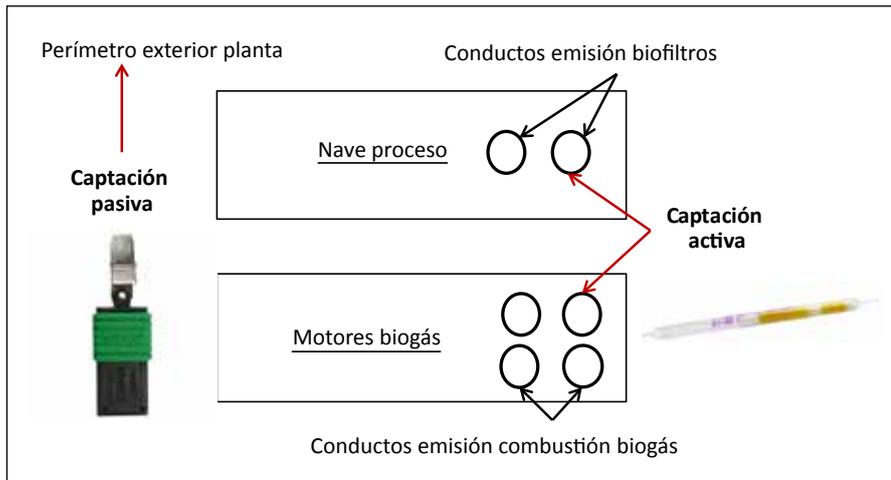


Figura 1. Captación activa (conductos emisión combustión de biogás y biofiltros) y pasiva (dentro del perímetro) de formaldehído en plantas de TMB de residuos.

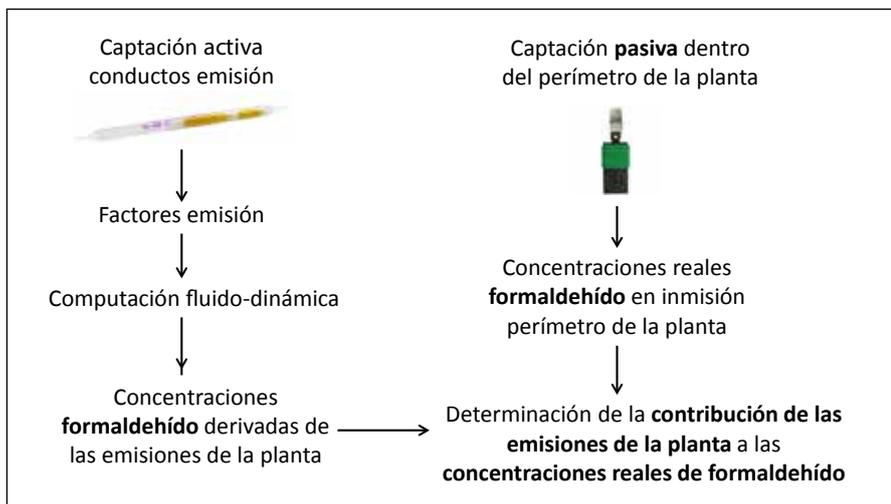


Figura 2. Determinación de la contribución de las emisiones de formaldehído de la planta a los niveles de inmisión determinados dentro del perímetro de ésta.

el COMSOL Multiphysics 5.1. Finalmente, el estudio se completa con la monitorización de las concentraciones reales en inmisión de formaldehído dentro del perímetro de la planta, usando captadores pasivos impregnados con 2,4-DNPH (Figura 1). El hecho de disponer de valores experimentales del recinto de la planta va a permitir la valoración de los resultados procedentes del modelo matemático (valores teóricos calculados) y determinar la potencial aportación de otras fuentes emisoras externas a las concentraciones de formaldehído obtenidas (Figura 2).

Toma de muestras

La toma de muestras puede realizarse mediante captación activa o pasiva.

Captación activa

Para la toma de muestras activa se requiere una bomba de muestreo portátil capaz de mantener un funcionamiento continuo y un caudal constante dentro de un intervalo $\pm 5\%$ durante todo el periodo de muestreo. Los caudales adecuados para los tubos de sílice impregnados con 2,4-DNPH se

encuentran entre 100 y 1000 ml/min, dependiendo del tipo de tubo, de la concentración esperada de la muestra y del tiempo de muestreo necesario, aplicando generalmente en muestras ambientales caudales de muestreo de 200 o 500 ml/min. La calibración de la bomba, preferiblemente usando un medidor de caudal portátil, debe llevarse a cabo con el mismo tubo que se va a realizar el muestreo, e inmediatamente antes del mismo, empleando el mínimo tiempo posible. Para conectar la bomba y el tubo de muestreo debe utilizarse un tubo de longitud y diámetro adecuado, a fin de evitar estrangulamientos y fugas en las conexiones. La conexión anterior a la entrada del tubo debe ser de material inerte, como por ejemplo de PTFE (teflón). En el caso del muestreo llevado a cabo en las chimeneas de combustión de biogás, debido a que los gases emitidos se encuentran a altas temperaturas (500-600°C), debe usarse una sonda de muestreo que pueda estar expuesta a ellas. La conexión sonda-tubo de muestreo debe adecuarse para garantizar la temperatura adecuada para el muestreo (máxima temperatura recomendada para los tubos: 100°C). Para evitar la generación de condensados es recomendable la utilización de sondas calefaccionadas que proporcionen la temperatura recomendada. Es nece-

sario realizar una purga de 5 minutos del sistema de toma de muestras antes de empezar el periodo de muestreo, eliminando así el volumen muerto de aire del mismo.

El ozono presente en el ambiente puede reaccionar con la 2,4-DNPH y degradar el derivado formado con el formaldehído. Esta interferencia puede ser resuelta usando scrubbers de ozono previos al tubo de muestreo o bien utilizando tubos que ya llevan incorporado un scrubber de ozono, una sección de 1500 g de yoduro de potasio granulado. Otros aldehídos y cetonas pueden presentar también interferencias analíticas, que pueden ser solucionadas con la adecuación de las condiciones cromatográficas.

- **Control de calidad.** La capacidad máxima de absorción de formaldehído en los tubos debe tenerse en cuenta para poder determinar el volumen correcto de muestra y evitar que estos presenten *breakthrough*. Este valor generalmente es proporcionado por los proveedores. Adicionalmente, en el mercado pueden encontrarse tubos de muestreo con dos secciones de sílica impregnada con 2,4-DNPH. Esta configuración permite el análisis de la segunda sección del tubo para determinar si se ha producido *breakthrough*. En el caso que la segunda sección presentase una masa de formaldehído igual o superior a 1/3 de la encontrada en la primera sección, la muestra debe ser descartada y el muestreo debe repetirse.
- **Determinación de los caudales de emisión de los conductos de emisión.** Las mediciones, según el RD 100/2011, deben llevarse a cabo en diferentes puntos de la sección transversal de las chimeneas, representativos del conjunto de las emisiones que se vehicularon por la sección transversal del tubo, según lo dispuesto en la norma UNE-EN 15259:2008: "Calidad del aire. Emisiones de fuentes estacionarias. Requisitos de las secciones y sitios de medición y para el objetivo, plan e informe de medición". Los caudales de emisión deben determinarse de acuerdo con las normas CEN existentes, como por ejemplo la norma UNE 77225:2000: "Emisiones de fuentes estacionarias. Medidas de velocidad y caudal volumétrico de corrientes de gases en conductos" o bien, si el conducto dispone de un equipo de medición de caudal, mediante la UNE 77227:2001: "Emisiones de fuentes estacionarias. Determinación del caudal volumétrico de corrientes de gases en conductos. Método automático". La norma especificada determina el número de puntos a medir en cada diámetro del plano de medición dependiendo del número de diámetros existentes entre la entrada de los gases a la chimenea hasta los puntos de control y el número de diámetros hasta la salida de gases.

Captación pasiva

Para la toma de muestras pasiva pueden usarse varios tipos de captadores que se basen en la reacción del formaldehído con el compuesto 2,4-DNPH, como por ejemplo los Radiello® 165 específicos para aldehídos o el UME_x 100 de SKC específico para formaldehído. Al tratarse de un muestreo de aire exterior, las condiciones ambientales deben tenerse en cuenta y asegurarse que no interfieren en el proceso de toma de muestras. En el caso de los dos captadores citados, debe considerarse lo siguiente:

- Radiello® 165:
 - Aplicar la fórmula correctora facilitada por el proveedor si el muestreo se realiza a una temperatura diferente de 25°C. No se han observado efectos adversos en la

captación en rangos de humedad relativa de 15-90%, ni en velocidades del viento entre 0,1-10 m/s.

- UME_x 100:
 - Su uso está garantizado para rangos de temperatura de 0-30°C. No se han observado efectos adversos en la captación en rangos de humedad relativa de 10-80%, ni en velocidades del viento entre 0,05-1 m/s.

Así mismo, es recomendable instalar los captadores pasivos en una estructura de protección (*shelter*) para resguardarlos al máximo de las condiciones meteorológicas adversas, como por ejemplo el Protective shelter 196 de Radiello® (Figura 3).



Figura 3. Estructura de protección (*shelter*) para la instalación de captadores pasivos

Transporte y almacenamiento

Una vez tomada la muestra, los tubos/captadores pasivos deben ser cerrados inmediatamente, transportándose refrigerados lo más rápidamente posible al laboratorio, donde deben conservarse a 4°C en un frigorífico en el que se pueda garantizar la ausencia absoluta de formaldehído. Su análisis no debe demorarse más de dos semanas.

Blancos

Deben emplearse blancos para evaluar posibles contaminaciones de los captadores durante el periodo de muestreo, transporte y almacenamiento. Los blancos deben estar sujetos a las mismas manipulaciones que las muestras pero sin haber pasado aire a su través, usándolos para comprobar si las muestras se han contaminado a lo largo del proceso. Si se detectan en ellos bajas concentraciones de los compuestos de interés, las concentraciones finales de las muestras deben tenerlo en cuenta, restando los valores de los blancos en las muestras. Sin embargo, si los valores de los blancos son altos, las muestras deben descartarse.

Metodología analítica

Al usarse la misma técnica de captación, la generación de formaldehído 2,4-dinitrofenilhidrazona, la metodología analítica va a ser la misma para las muestras captadas activa y pasivamente.

- Extracción: Elución con 2-3 ml de acetonitrilo, agitación ocasional durante 30 minutos
- Técnica: Cromatografía líquida de alta resolución con detección UV
- Columna: C18 150 mm longitud, 4,6 mm diámetro interno y 4 micras de tamaño de poro

- Detector ultravioleta visible Photodiode Array: longitud de onda 365 nm
- Eluyente: Metanol /agua 65/35 (v/v)
- Flujo: 1 ml/min.
- Límite de detección estimado: < 0.1 μg formaldehído/muestra

3. MODELIZACIÓN DEL IMPACTO. CÁLCULO DE LA EXPOSICIÓN DEBIDA A LA EMISIÓN PROCEDENTE DE LA PLANTA TMB DE RESIDUOS

La dispersión atmosférica de los contaminantes emitidos por el foco puede calcularse a distancias del orden de kilómetros, valores horarios, y mallados del orden de hectómetros con los programas que aplican la resolución analítica de las ecuaciones gaussianas, tales como: AERMOD (antes ISC3), CALPUFF, u otros más completos, con resolución numérica de las ecuaciones de transporte a esta escala, como TAPM.

Para distancias del orden de metros y escala temporal de segundos o menores, como las que interesan en la presente NTP, se han de emplear programas CFD (Computational Fluid Dynamics), tales como ANSYS o COMSOL, de resolución numérica estricta de las ecuaciones de transporte. En estos últimos se han de proveer las condiciones de contorno adecuadas que permitan incluir los

datos meteorológicos locales, normalmente provenientes del cálculo anidado de la meteorología mesoescalar. No es suficiente el uso de datos meteorológicos de alguna estación meteorológica local, ya que entonces se obvia la variación espacial de los parámetros tales como dirección y velocidad de viento, especialmente con la altura. Además se han de incluir las geometrías de las edificaciones, tanto de la propia instalación que incluye el foco, como de las circundantes, con la finalidad de calcular adecuadamente el campo de velocidades de aire, dado que, por ejemplo, la turbulencia a sotavento de las edificaciones afectan enormemente las concentraciones de inmisión, y este efecto es variable con las condiciones de contorno meteorológicas.

En la Figura 4 se presentan las variaciones de estos parámetros en una planta existente de TMB de residuos. Las figuras son el resultado de la ejecución del programa COMSOL (COMSOL AB) en estado dinámico (no estacionario), para una gama temporal [0 a 10000] segundos, en el que se han introducido como condiciones de contorno los valores interpolados de la meteorología obtenida con TAPM (The Atmospheric Pollution Model, Csiro, Australia) a partir de datos mesoescalares de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration, EEUU). Como puede observarse, los vectores de velocidad varían de forma importante con la altura, tanto en módulo como en dirección, con la afectación de los edificios al campo tridimensional de velocidades. Las corrientes de salida de las

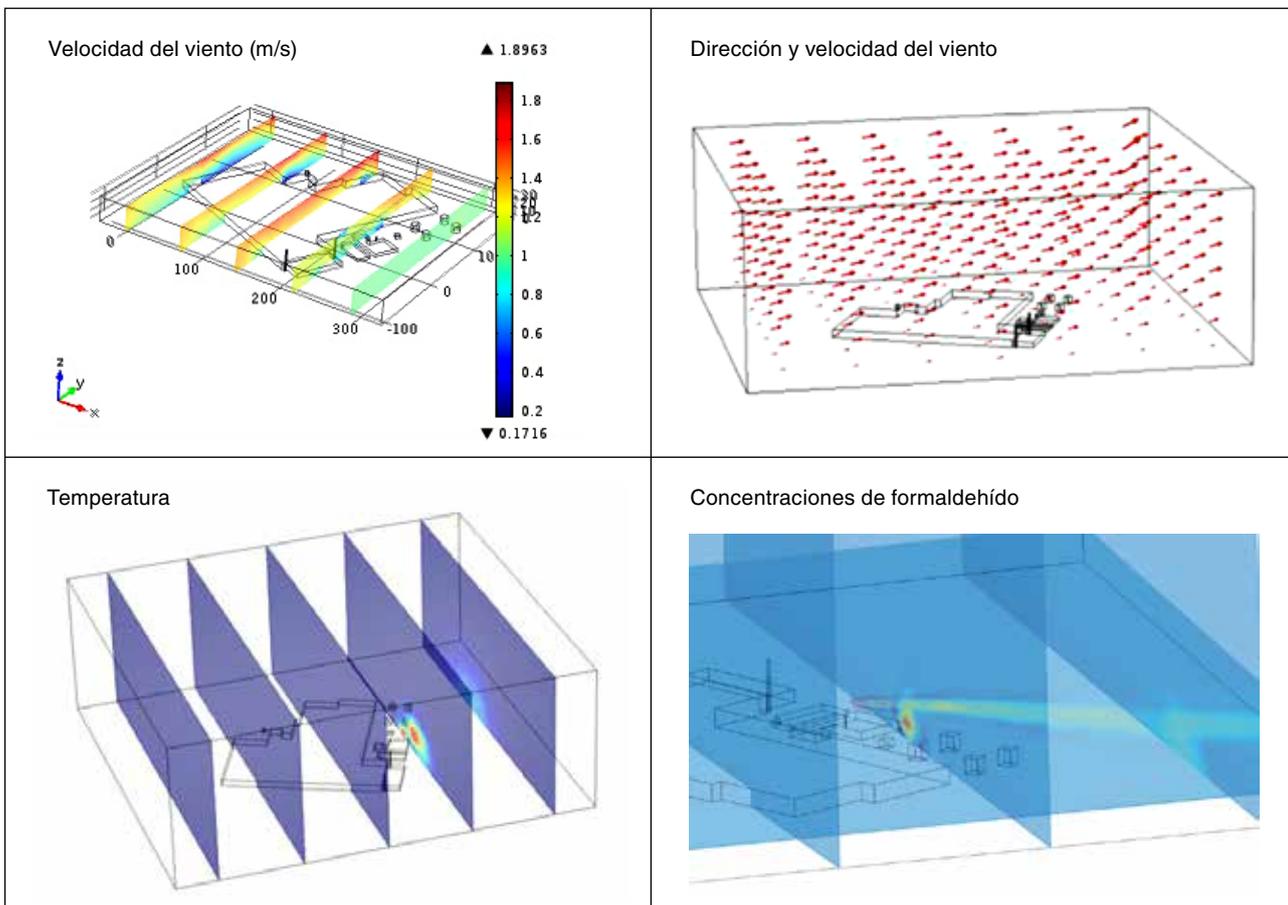


Figura 4. Ejemplo de resultados de simulación con un programa CFD (Comsol) del campo de velocidades de viento, temperaturas y concentraciones para una emisión de formaldehído por las chimeneas de los biofiltros y de los motores de combustión de biogás en una planta de TMB de RSU. Se han utilizado como condiciones de contorno datos meteorológicos procedentes del cálculo anidado mediante TAPM (The Atmospheric Pollution Model, Csiro, Australia) a partir de datos mesoescalares de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration, EEUU).

de las dos chimeneas de mayor altura que evacúan el aire depurado por los biofiltros (altura = 25 m, temperatura = 32°C, emisión másica formaldehído = 0.00033 g/s), así como de la chimenea de los motores de combustión (altura = 10 m, temperatura = 540 °C, emisión másica formaldehído = 0.111 g/s), que evacúa los gases de combustión del biogás, se han modelizado numéricamente, obteniéndose resultados como los representados a título indicativo con el código de color, para temperatura y concentración en la Figura 4.

4. DETERMINACIÓN DE LA CONTRIBUCIÓN DE LA PLANTA DE TMB DE RSU A LAS CONCENTRACIONES DE FORMALDEHÍDO ENCONTRADAS DENTRO DE SU PERÍMETRO

La comparativa entre las concentraciones de formaldehído estimadas por modelización numérica (utilizando factores de emisión determinados de forma real) y las concentraciones reales de este compuesto dentro del perímetro de la planta de TMB de residuos (determinadas por captadores pasivos) permite determinar la contribu-

ción de las emisiones por chimenea (motores de biogás y biofiltros) al total de formaldehído encontrado en el ambiente (Figura 2).

5. MEDIDAS DE PREVENCIÓN Y PROTECCIÓN DE LA EXPOSICIÓN

En cualquier caso, y más aun tratándose de una sustancia clasificada como cancerígena de categoría 1B en la UE, las medidas de prevención deben centrarse en el adecuado mantenimiento y control de la instalación para evitar que se emitan concentraciones que incrementen los valores habituales de hasta 10 µg/m³ de formaldehído en aire exterior. En caso de detectarse un mal funcionamiento de la instalación que requiriera una actuación en un ambiente relativamente elevado de concentración de formaldehído deberían utilizarse equipos de protección respiratoria de máscara completa (con protección ocular) equipados con filtro tipo B (gris) para gases inorgánicos, así como, evidentemente, considerar lo establecido en el RD 665/97, sobre la protección de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a agentes cancerígenos o mutágenos durante el trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Método MTA/MA-062/A08. Determinación de formaldehído en aire-Método de captación en sílica gel impregnada con 2,4-dinitrofenilhidracina/Cromatografía líquida de alta resolución.

National Institute for Health and Safety (NIOSH). Formaldehyde: Method 2016.

UNE-EN 77225 "Emisiones de fuentes estacionarias. Medidas de velocidad y caudal volumétrico de corrientes de gases en conductos", 2000.

UNE-EN 77227 "Emisiones de fuentes estacionarias. Determinación del caudal volumétrico de corrientes de gases en conductos. Método automático", 2001.

World Health Organization. "WHO Guidelines for indoor air quality. Selected pollutants". WHO Regional Office for Europe, The WHO European Centre for Environment and Health, Bonn Office, 2010.

