



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DOCTORADO DE LA FACULTAD

DE CIENCIAS EXACTAS

Área Química (Cat. "A" Res.718/06 CONEAU)

TESIS DOCTORAL

**ESTRATEGIAS DE GESTIÓN PARA
ARENAS DESCARTADAS DE FUNDICIÓN
EN FUNCIÓN DE SUS CARACTERÍSTICAS
QUÍMICAS Y AMBIENTALES**

Aspirante

Mag. Roberto Esteban Miguel

Director

Prof. Dr. Atilio Andrés Porta

Codirector

Prof. Ing. Roxana Banda Noriega

Año 2014

Agradecimientos

Este trabajo de tesis se efectuó con el apoyo y acompañamiento del Dr. Andrés Porta y el incansable sostén de la Ing. Roxana Banda Noriega, quien es mi guía académica desde mi tesis de licenciatura en la temática de arenas descartadas en el año 2003. A ellos se debe el desarrollo de esta tesis doctoral, hecho por el cual estaré eternamente agradecido.

Por otro lado, debo destacar la colaboración generosa –y amistad– del Dr. Robert Stephen Dungan quien me aconsejó en diferentes etapas de la tesis y me abrió las puertas de su lugar de trabajo en el North West Irrigation and Soil Research Laboratory, dependiente del Departamento de Agricultura de Estados Unidos. También el acompañamiento del Dr. James Ippolito, Dra. April Leytem y el Tec. Myles Miller.

A quienes han compartido mi camino de formación en el Centro de Investigaciones y Estudios Ambientales (CINEA) de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA) desde un inicio, al Dr. Alejandro Ruiz de Galarreta, Mag. Adriana Díaz, Mag. Corina Rodríguez, Mag. Rosario Barranquero y el Dr. Marcelo Varni. A quienes me han acompañado en el estudio de aplicaciones de residuos en materiales de construcción, a la Ing. Rosana Marcozzi y al Prof. Jorge Sota del Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica. A ellos los llevaré siempre en el recuerdo por su colaboración, catarsis y los gratos momentos compartidos.

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por solventar con sus becas estos años de invaluable formación científico-académica.

Por último, a María Cecilia Gareis por su amor, comprensión y acompañamiento en estos cinco años y con el deseo y la esperanza de que sean muchos más.

Para mi padre Ceferino Miguel... quién me enseñó a amar y comprometerme con el trabajo.

“Para no caer, dar el tranco a medida que nos dan las piernas...”

Para mi madre Juliana Pianta... por el legado de la paciencia y el amor por la familia.

“Cuenta hasta diez antes de decir lo que piensas...”

RESUMEN

Las industrias de fundición elaboran piezas en metales ferrosos y no ferrosos que abastecen y satisfacen numerosas necesidades de amplios mercados. El principal residuo generado por estas industrias son las arenas descartadas de fundición (ADFs) constituidas mayoritariamente por arena silíceas virgen (ASV) y en menor medida por aglomerantes que permiten obtener moldes y noyos que copian las formas de las piezas a producir. Cuando los moldes y noyos se acoplan dejan en su interior el negativo de la pieza a producir. El metal en estado de fusión se cuela en el interior de los moldes, y cuando éste se solidifica, se colapsa el molde para obtener por un lado la pieza y por otro la ADF. Éstas han sido dispuestas como material de rellenos en cavas de canteras, ladrilleras y terrenos bajos en varias localidades de Argentina como así también en países con impronta en el rubro de fundición, como Brasil, India, China, España, y Estados Unidos, entre otros. La disposición no controlada está siendo fuertemente cuestionada, por un lado debido al peligro de contaminación del recurso hídrico subterráneo, y por otro, debido a la potencialidad de utilizar este material como materia prima en hormigones, mezclas asfálticas, suelos elaborados, entre otras aplicaciones beneficiosas. No obstante, una de las principales limitantes en Argentina para facilitar la gestión adecuada de ADFs radica en la falta de información sobre sus características químicas por parte de fundidores, tomadores de decisión y el sistema científico académico. Si bien se han realizado en los últimos diez años publicaciones referidas a la caracterización química de ADFs, no existe aún información de base para nuestro país.

El objetivo de esta tesis fue caracterizar químicamente las arenas descartadas generadas por industrias de fundición del partido de Tandil –uno de los principales centros de fundición del país– y desarrollar propuestas para su gestión integral.

Se colectaron un total de 96 muestras de ADFs provenientes de diversos procesos productivos y 14 muestras de arena silíceas virgenes (ASVs) con fines comparativos. La caracterización química consistió en la determinación de pH, conductividad eléctrica, carbono y nitrógeno total y análisis total de Ag, Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Te, Tl, V y Zn. Posteriormente se determinaron los elementos Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn sobre los lixiviados obtenidos de las distintas muestras sólidas aplicando

los métodos de ASTM D 3987 y EPA SW 846 1310B (EP) y 1311 (TCLP). También se determinó en parte de las muestras de lixiviado EP fenoles totales e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). Adicionalmente se efectuó el ensayo biológico en *Lactuca sativa L* para determinar el efecto fitotóxico del lixiviado ASTM extraído en ASVs y ADFs en la elongación de raíz. Los resultados de lixiviados fueron corridos en el programa IWEM versión 2.0, donde se utilizaron condiciones hidrogeológicas arbitrarias aportadas por el programa por defecto, a fin de establecer las modalidades adecuadas de disposición final de ADFs.

Los resultados de metales totales indican que la mayoría de las ADFs poseen concentraciones de metales similares a las ASVs. Cinco ADFs de origen alquídico uretánico presentaron concentraciones elevadas de Pb y Co y superaron los niveles guía de Pb en suelo agrícola de la Ley de Residuos Peligrosos. En cuanto a los ensayos de lixiviación, el ensayo TCLP resultó más agresivo en la extracción de los elementos en comparación con los métodos EP y ASTM. La mayoría de las ADFs presentaron concentraciones similares a las ASVs, sin embargo 4 muestras de origen alquídico uretánico presentaron concentraciones de Pb por encima de los límites de regulación de la Ley de Residuos Peligrosos. Respecto a fenoles totales en lixiviados, la mayoría de las ADFs no poseen concentraciones por encima del límite de regulación. Las concentraciones de HAPs en lixiviado se hallaron por debajo del límite de detección del método y de la regulación de la Ley de Residuos Peligrosos.

El lixiviado extraído en ADFs no presentó, para la mayoría de las muestras, efectos fitotóxicos. Una muestra de uretano fenólico mostró efecto fitotóxico por inhibición con diferencias significativas respecto a los lixiviados de las ASVs, ADFs y blancos. Una muestra de arena verde mostró efectos fitotóxicos por magnificación pero no mostró diferencias significativas con el resto de las muestras, y arenas silíceas vírgenes y blancos.

Al analizar modalidades adecuadas de disposición final de las ADFs en programa IWEM se determinó que las concentraciones de metales no representan un peligro para la contaminación del recurso hídrico subterráneo si se disponen en un vertedero sin protección. No obstante, las muestras con altas concentraciones de Pb deben disponerse en rellenos con barreras compuestas de arcilla y geomembrana (relleno sanitario).

Respecto al analito fenol, una concentración de $0,002 \text{ mg L}^{-1}$ no generará valores por encima de los niveles guía de agua de bebida (Dto. 831/93, Ley 24.051). Sin embargo, es necesario reconsiderar la concentración del nivel guía de agua potable debido a que es excesivamente restrictivo si se consideran las concentraciones que no causan efecto a la salud. Con relación a HAP, al correr el modelo con la mitad de la concentración del límite de detección del método, un relleno con barrera simple protegería el recurso del analito crítico para la salud, el benzo(a)pireno. No obstante, los antecedentes en arenas descartadas no reportan presencia de este compuesto orgánico.

Los lineamientos de gestión integral que se proponen pretenden eliminar la generación de ADFs peligrosas o especiales, eliminar la disposición final no controlada, evitar la disposición en rellenos controlados; valorizar el total de ADFs no especiales o peligrosas en otros procesos productivos o usos; aumentar la vida útil de rellenos sanitarios y reducir el consumo de recursos no renovables. Así las ADFs serán consideradas un subproducto de la industria de fundición generando un nuevo desarrollo que beneficiará a las empresas de fundición y empresas usuarias de los subproductos. También se tiende a eliminar el impacto de la disposición de arenas descartadas al recurso hídrico subterráneo y se protege la calidad del recurso para consumo humano. Finalmente, la autoridad de aplicación ambiental garantizaría la correcta gestión de un residuo que fue y continúa gestionándose inadecuadamente.

ABSTRACT

To supply the needs of many markets, the foundry industry creates ferrous and non-ferrous metal castings in ferrous and non-ferrous metal. The main waste generated by the industry is discarded foundry sands (DFSs), which are mainly composed of silica sand and lesser quantities of binders that are used to hold the molding and core sand grains into the particular shape of the casting. When a mold and core are coupled, they form a negative of the piece to be produced. The molten metal is poured into the mold and once it solidifies the mold is broken to obtain the casting, leaving behind the DSF. Discarded foundry sands have been used as fill materials in quarries and lowlands in several locations in Argentina, as well as in countries where the foundry industry is important, such as Brazil, India, China, Spain, United States and others. This uncontrolled disposal, however, has begun to reverse due to the danger of groundwater pollution and potential beneficial uses for this material are now being sought for use in concrete, asphalt mixtures, soils, etc. However, one of the main constraints for beneficially using DFSs in Argentina is the lack of information on its chemical constituents. While many papers on the chemistry of DFSs have been published in the past decade around the world, there has been little information produced in Argentina.

The aim of this dissertation was to chemically characterize discarded sands from the foundry industry in Tandil –one of the main cities producing castings– and develop proposals for its proper management.

From 17 foundries, we collected a total of 96 DFSs and 14 virgin silica sand (VSS) for comparative purposes. All sands were analyzed for pH, electrical conductivity, total carbon and nitrogen, and total analysis of Ag, Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Te, Tl and V. Subsequently, we analyzed Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in extracts produced by the following leaching methods: ASTM D3987 (water extraction) and USEPA SW-846 1310B (EP) and 1311 (TCLP). In addition, total phenols and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined in some of the EP leachates. The leaching results were finally run in the IWEM program version 2.0 to determine the appropriate disposal method for the DFSs.

A biological assay was also performed using lettuce (*Lactuca sativa L*) to determine potential phytotoxic effects on root elongation in ASTM leachates extracted from VSSs and DFSs.

Total metal results indicate that most DFSs have concentrations similar to those in the VSSs. Five discarded sands from foundries that used urethane alkyd binder systems contained high concentrations of Pb and Co and, consequently, exceeded guideline levels for Pb in agricultural soils according to the Argentinean Hazardous Waste Act. Regarding the leaching procedures, the TCLP was determined to be more aggressive than EP and ASTM methods. Most DFS showed concentrations similar to VSS, however, four DFS generated in urethane alkyd systems showed Pb concentrations above regulatory limits Hazardous Waste Act. In most DFS samples, total phenols in the leachates did not exceed regulatory limits. The PAH concentrations in the leachates were found to be below the method detection limit and regulatory limits of the Hazardous Waste Act.

Leachates from the DFSs did not show, for most samples, any phytotoxic effects. A phenolic urethane sample showed inhibition phytotoxic effect with significant differences from the leachate of virgin sands, foundry sands and blanks. A green sand sample showed magnification effects but it did not show significantly differences from the rest of the samples, and virgin silica sands and blanks.

To determine the appropriate disposal method for the DFSs, the hydrogeological conditions in IWEM were set to default. According to the model runs, the metals in the DFSs would not cause pollution of groundwater resources if they were placed in a landfill without protection (no liner). However, some DFSs with high concentrations of Pb must be disposed of in landfills with a composite barriers made of clay and a geomembrane (sanitary landfill). Regarding phenol, a leachate concentration of 0.002 mg L^{-1} does not generate values above drinking water levels (Argentinean Hazardous Waste Act). It is important to highlight that the drinking water guidance levels for phenol need to be reconsidered because it is overly restrictive if we take into account the concentrations that do not cause health effects. For PAHs, the model was ran with concentrations at half the method detection limit, and a landfill with a single barrier to protect groundwater from benzo(a)pyrene, a compound with major human health implications. Our results,

however, showed that concentrations of benzo(a)pyrene in the DFSs were below the detection limits.

The comprehensive management guidelines that we proposed for DFS want to eliminate the generation of hazardous waste, eradicate its uncontrolled disposal, avoid its disposal in controlled landfills and instead promote the beneficial use of DFS as byproduct in other production processes or uses, and increase the life of landfills and reduce the use of non-renewable resources. So the DFS will be considered a byproduct generating a new development that will benefit foundries and users. It will also eliminate the impact on groundwater and will guarantee its quality for human use. Finally, the environmental enforcement authorities could ensure the proper management of a waste which has been managed improperly.

Índice general

Estructura de la tesis	1
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. Problema de investigación	4
1.2. Objetivos	5
1.2.1. Objetivo General	5
1.2.2. Objetivos Específicos	5
1.3. Hipótesis	5
Capítulo 2. MARCO REFERENCIAL	6
2.1. Marco teórico	6
2.1.1. Concepto de Ambiente y Desarrollo Sustentable	6
2.1.2. Residuos sólidos, residuos sólidos industriales y gestión integral	8
2.1.2.1. Residuos sólidos	8
2.1.2.2. Residuos sólidos industriales	8
2.1.2.3. Gestión integral de residuos sólidos	9
2.1.3. La industria de fundición	11
2.1.3.1. Introducción al proceso productivo de fundición	12
2.1.3.2. Planificación del Trabajo	13
2.1.3.3. Moldeo y noyería	14
2.1.3.4. Fusión	19
2.1.3.5. Colada	19
2.1.3.6. Desmolde	20
2.1.3.7. Terminación	21
2.1.4. Características de arenas descartadas de fundición	22
2.1.5. Contaminantes metálicos, metaloides, fenoles e hidrocarburos aromáticos policíclicos	26
2.1.5.1. Contaminantes metálicos y metaloides	26
2.1.5.2. Fenoles	28
2.1.5.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos	29
2.1.6. Ensayos biológicos	31
2.1.7. Programa IWEM, modelo de evaluación de gestión de residuos industriales	32
2.2. Marco Normativo	35

2.2.1. Nacional	36
2.2.1.1. Ley Nacional 24.051 de Residuos Peligrosos y Decreto Reglamentario 831/93	36
2.2.1.2. Ley Nacional 25.612 Gestión Integral de Residuos Industriales y de Actividades de Servicios (GIRlyAS) (2002)	40
2.2.1.3. Ley Nacional de Presupuestos Mínimos 25.916 de Protección Ambiental para la Gestión Integral de Residuos Domiciliarios (2004)	40
2.2.2. Provincia de Buenos Aires	42
2.2.2.1. Ley 11.720 de Residuos Especiales, decretos y resoluciones	42
2.2.2.2. Ley 13.592 de Gestión de Residuos Sólidos Urbanos	43
2.2.3. Municipal	45
2.2.3.1. Ordenanza N° 2.800/81	45
2.2.3.2. Ordenanza N° 6.135/93	45
2.2.3.3. Decreto N° 2.677/05	45
2.2.3.4. Ordenanza N° 9.865/05	46
2.2.4. Marco Normativo en Estados Unidos y arenas descartadas de fundición	47
Capítulo 3. ANTECEDENTES	49
3.1. Antecedentes de caracterización de arenas descartadas de fundición	49
3.1.1. Caracterización química	49
3.1.2. Estudios de ecotoxicidad en arenas descartadas de fundición	54
3.2. Generación de arenas descartadas de fundición	56
3.3. Gestión de arenas descartadas de fundición y su implicancia en el recurso hídrico subterráneo	57
3.4. Alternativas de valorización de arenas descartadas de fundición	61
Capítulo 4. FUNDICIONES, PROCESOS PRODUCTIVOS Y ARENAS DESCARTADAS DE FUNDICIÓN	65
4.1. Las fundiciones	65
4.2. Muestreo de arenas descartadas de fundición	67
4.2.1. Arenas descartadas provenientes del sistema alquídico uretánico	68

4.2.2. Arenas descartadas provenientes de sistemas fenólicos	69
4.2.3. Arenas descartadas provenientes del sistema Shell moulding	70
4.2.4. Arenas descartadas provenientes del sistema arena verde	71
4.2.5. Arenas descartadas provenientes del sistema de aglomerantes naturales	71
4.2.6. Arenas descartadas provenientes del sistema no identificadas	72
Capítulo 5. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	73
5.1. pH y conductividad eléctrica	74
5.1.1. Materiales y métodos	74
5.1.2. Resultados	74
5.2. Concentración total de Carbono y Nitrógeno	77
5.2.1. Materiales y métodos	77
5.2.2. Resultados	78
5.3. Concentración total de elementos	81
5.3.1. Materiales y métodos	81
5.3.2. Resultados	83
5.4. Concentración de elementos en ensayos de lixiviación	90
5.4.1. Materiales y métodos	90
5.4.2. Resultados	93
5.5. Concentración de fenoles totales e hidrocarburos aromáticos policíclicos en lixiviado	98
5.5.1. Materiales y métodos	98
5.5.2. Resultados	98
Capítulo 6. ENSAYO DE FITOTOXICIDAD	101
6.1. Materiales y métodos	101
6.2. Resultados	102
Capítulo 7. EVALUACIÓN PARA LA DISPOSICIÓN FINAL ADECUADA DE ARENAS DE FUNDICIÓN. PROGRAMA IWEM	104
7.1. Materiales y métodos	104
7.2. Resultados	105
7.2.1. Lixiviados extraídos en el procedimiento ASTM	106
7.2.2. Lixiviados extraídos en el procedimiento EP	107

7.2.3. Lixiviados extraídos en el procedimiento TCLP	108
7.2.4. Fenoles	110
7.2.5. Hidrocarburos aromáticos policíclicos	112
7.2.6. Síntesis de resultados del apartado	113
Capítulo 8. LINEAMIENTOS PARA EL MANEJO INTEGRAL DE ARENAS DESCARTADAS DE FUNDICIÓN	115
8.1. Análisis de la gestión de arenas descartadas	115
8.2. Propuesta de gestión integral	121
CONCLUSIONES	129
COMENTARIOS FINALES	133
Bibliografía	134
ANEXO 1. Publicaciones con referato efectuadas en el marco de la tesis doctoral	
ANEXO 2. Tablas completas de resultados del modelo IWEM	

Índice de figuras

Figura 1. Sistema ambiental y desarrollo sustentable	7
Figura 2. Proceso productivo de industria de fundición	13
Figura 3a. Puente entre granos de arenas silíceas con resina fenólica uretánica	15
Figura 3b. Puente entre granos de arenas silíceas con aglomerante natural GMBOND	15
Figura 4a. Fusión de fundición gris en cubilote	19
Figura 4b. Fusión de aluminio en horno de reverbero	19
Figura 4c. Fusión de bronce en horno de crisol	19
Figura 5a. Colado de fundición	20
Figura 5b. Colado de aluminio	20
Figura 5c. Colado de bronce	20
Figura 6a. Desmolde en fundición gris	20
Figura 6b. Desmolde en aluminio	20
Figura 6c. Desmolde en bronce	20
Figura 7a. Arena agregadas y desagregadas en molde y noyos	25
Figura 7b. Restos de finos	26
Figura 7c. Rechazo de noyos	26
Figura 8. Sección transversal del modelo conceptual subsuperficial utilizado por IWEM	32
Figura 9a. Concentración del lixiviado en función el tiempo	33
Figura 9b. Concentración en el agua de la perforación en función del tiempo	33
Figura 10. Diagrama de la gestión de residuos industriales en la provincia de Buenos Aires	44
Figura 11. Tapa de diario denunciando rellenos con ADFs	57
Figura 12a. Relleno actual de ADFs	58
Figura 12b. Área con cese de vertidos de ADFs	58
Figura 12c. Área con cese de vertidos de ADFs	58
Figura 12d. Vertidos de ADFs y otros residuos	58
Figura 13a. Hormigón	61
Figura 13b. Mezcla asfáltica en caliente	61

Figura 13c. Sub-bases	62
Figura 13d. Terraplenes	62
Figura 14a. Molde desterronado elaborado con sistema AU	68
Figura 14b. Arena AU desagregada para su reciclado	68
Figura 15a. Moldes de sistema FN previo a su colado	70
Figura 15b. Trituración y separación de finos en ADF FN para su recuperación	70
Figura 16a. Tapas de cilindros y moldes elaborados con sistema SHL	71
Figura 16b. Descartes de ADF SHL separados para muestreo	71
Figura 17a. Molde de elaborado bajo sistema AV parcialmente desterronado	71
Figura 17b. Descartes de ADF AV separados para muestreo	71
Figura 18a. Moldes de NAT colado con fundición gris	72
Figura 18b. Desterronado de moldes NAT y piezas resultantes	72
Figura 19a. Molde de AV con noyos FN	72
Figura 19b. Contenedor con ADF NI y muestreo	72
Figura 20a. Determinación de pH	74
Figura 20b. Determinación de conductividad	74
Figura 21a. Muestras de ADFs y molinos	77
Figura 21b. Equipo de molienda	77
Figura 22a. Pesaje de muestras trituradas en capsulas de estaño	77
Figura 22b. Determinación en equipo de C y N	77
Figura 23a. Agregado de ácido en recipientes de teflón	81
Figura 23b. Recipientes de teflón posterior a su digestión en microondas	81
Figura 24a. Muestras de ADFs digeridas y enrazadas en volumétricos de 25 mL	82
Figura 24b. Filtrado de muestras por jeringa	82
Figura 25a. Tubos con muestras almacenados a 4°C	82
Figura 25b. Espectrómetro y equipo de inyección automática	82
Figura 26a. Muestras de ADFs ensayadas en agitador rotatorio	92
Figura 26b. Medición de pH en lixiviado extraído bajo método TCLP	92
Figura 26c. Medición de pH en lixiviado extraído bajo método TCLP	92
Figura 26d. Centrifugación de muestras en equipo de 16 celdas	92
Figura 27a. Filtrado de lixiviado EP en jeringa con flitro de 0,45 µm	92

Figura 27b. Filtrado de lixiviado TCPL con filtros de fibra de vidrio de 0,7 μm	92
Figura 28a. Acidificación de muestras con HNO_3	93
Figura 28b. Tubos con muestras almacenados a 4°C	93
Figura 29a. Raíces de lechuga expuestas a diferentes concentraciones Zn	101
Figura 29b. Colocación de semillas en placas de petri	101
Figura 30a. Estufa con placas de petri al inicio del ensayo	102
Figura 30b. Medición de elongación de raíz	102
Figura 31. Diagrama de la gestión de ADFs en Estados Unidos	120
Figura 32. Sistema de gestión integral de ADFs	128

Índice de tablas

Tabla 1. Tecnologías de fundición	12
Tabla 2. Tecnología de moldeo	14
Tabla 3. Sistemas aglomerantes	15
Tabla 4. Proceso de moldeo	16
Tabla 5. Colocación de noyos en moldes	18
Tabla 6. Aglomerantes para moldes y noyos y sus características técnicas	23
Tabla 7. Componentes de aglomerantes y su dosificación	23
Tabla 8. Efectos tóxicos de metales y metaloides en agua	26
Tabla 9. Hidrocarburos aromáticos policíclicos de importancia toxicológica	29
Tabla 10. Características de residuos peligrosos Ley 24.051, Dto. 831/93, Anexo IV	38
Tabla 11. Resumen de características de procedimientos de lixiviación	50
Tabla 12. Producción de fundidos en Argentina (período 2004-2011)	56
Tabla 13. Publicaciones relacionadas al uso beneficioso de ADFs	63
Tabla 14. Sistemas aglomerantes relacionados con la arena descartada de fundición analizada en este estudio	67
Tabla 15. pH y conductividad eléctrica en ASVs, el total de ADFs y discriminadas por tipo de aglomerantes	75
Tabla 16. Concentraciones de nitrógeno y carbono en ASVs y el total de ADFs y discriminadas por tipo de aglomerantes	78
Tabla 17. Concentraciones de carbono en ADFs elaboradas con diferentes aglomerantes, descartadas sin colar y coladas con aluminio, bronce y hierro	79
Tabla 18. Resumen de la concentración de metales en ASVs y ADFs	83
Tabla 19. Concentración total de elementos para ASVs y ADFs diferenciado por tipo de aglomerante	85
Tabla 20. Comparación de las concentraciones medias de ASVs y ADFs con los valores de suelos superficiales de Estados Unidos y niveles guía de suelo de Argentina	87
Tabla 21. Porcentaje de muestras de ASVs y ADFs por encima de los niveles guía niveles de suelo de Argentina	88
Tabla 22. Criterios operacionales de los procedimientos de extracción	91
Tabla 23. pH de los extractantes finalizado el período de extracción	93
Tabla 24. Resumen de las concentraciones de los elementos en lixiviados extraídos en ASVs y ADFs	94

Tabla 25. Comparación de las concentraciones de metales medias, máximas y mínimas para ASVs y ADFs por tipo de aglomerante	95
Tabla 26. Niveles de regulación para metales en lixiviado	96
Tabla 27. Concentración de fenoles totales e hidrocarburos aromáticos policíclicos en lixiviados	99
Tabla 28. Elongación de raíz y porcentaje de inhibición de <i>Lactuca sativa L</i> regadas con lixiviados extraídos en ASVs y ADFs	102
Tabla 29. Parámetros del relleno, medio físico-natural y condición climática	105
Tabla 30. Límites para calidad de agua potable del Código alimentario Argentino	105
Tabla 31. Concentraciones mg L^{-1} Pb esperadas aguas debajo de un vertedero en agua subterránea para diferentes condiciones de clima y barreras de protección. Método ASTM	106
Tabla 32. Concentraciones mg L^{-1} Pb esperadas aguas debajo de un vertedero en agua subterránea para diferentes condiciones de clima y barreras de protección. Método 1310B	108
Tabla 33. Concentraciones mg L^{-1} Cr y Pb aguas debajo de un vertedero en agua subterránea para diferentes condiciones de clima y barreras de protección. Método 1311	109
Tabla 34. Concentraciones mg L^{-1} de fenoles esperadas aguas debajo de un vertedero en agua subterránea para diferentes condiciones de clima y barreras de protección	111
Tabla 35. Concentraciones mg L^{-1} de benzo(a)pireno esperadas aguas debajo de un vertedero en agua subterránea para diferentes condiciones de clima y barreras de protección	113
Tabla 36. Límites de regulación para lixiviados TCLP sugeridos.	124

Abreviaturas

ADF	Arena descartada de fundición
ADFs	Arenas descartadas de fundición
AFS	American Foundry Society
AN	Arena descartada de fundición en base a aglomerantes naturales
ASV	Arena silíceas virgen
ASVs	Arenas silíceas vírgenes
ASTM	American Standard for Testing and Materials
AU	Arena descartada de fundición de origen alquídico uretánico
AV	Arena descartada de fundición de origen "arena verde"
CAA	Código Alimentario Argentino
EP	Extraction procedure EPA SW 846 1310B
FN	Arena descartada de fundición de origen fenólico
GIR	Gestión integrada de residuos
GIRS	Gestión integrada de residuos sólidos
HAPs	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
IWEM	Industrial waste environmental management (Software)
LDM	Límite de detección del método
NI	Arena descartada de fundición de origen no identificado
RSU	Residuo sólidos urbanos
SHL	Arena descartada de fundición de origen shell moulding
SPLP	Synthetic Precipitation Leaching Procedure SW 846 1312
TCLP	Toxicity Characteristic Leachate Procedure SW 846 1311
USDA	United States Department of Agriculture
USEPA	United States Environmental Protection Agency

Estructura de la tesis

La presente tesis doctoral caracteriza químicamente varios tipos de arenas descartadas de fundición generadas por industrias del partido de Tandil y plantea una serie de propuestas para tender a la gestión integral del desecho.

En el capítulo 1 se desarrolla brevemente el problema de Investigación y se presenta el objetivo general y los objetivos específicos.

En el capítulo 2 se presenta el marco referencial dividido en marco teórico y marco jurídico. En el marco teórico se abordan conceptos de ambiente, desarrollo sustentable, y nociones básicas de la industria de fundición y sus tecnologías. Luego se avanza en las características de las arenas descartadas y los contaminantes que pueden estar presentes. Por último se presentan breves conceptos sobre ensayos biológicos y se describe el programa IWEM 2.0 –desarrollado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA)– y utilizado para determinar modalidades adecuadas de disposición final de residuos industriales no peligrosos. En el marco jurídico se describen las legislaciones ambientales vigentes en Argentina en relación a los residuos industriales y el programa específico desarrollado por la USEPA para la gestión de arenas descartadas de fundición.

En el capítulo 3 se avanza en los antecedentes de caracterización de arenas descartadas de fundición, metodologías de estudio y sus resultados para concluir con antecedentes de implicancias derivadas de su disposición en vertederos y su impacto en el recurso hídrico subterráneo. Luego se describen brevemente los antecedentes de valorización de arenas descartadas.

En el capítulo 4 se presentan las fundiciones estudiadas, se detalla el muestreo y las arenas descartadas estudiadas de acuerdo a los procesos productivos que las generan.

El capítulo 5 presenta las características químicas de arenas descartadas, en este apartado se detallan los materiales y métodos, y los resultados de pH y conductividad eléctrica, carbono y nitrógeno, concentración total de elementos, concentración de elementos en lixiviados y concentración de fenoles totales e hidrocarburos aromáticos policíclicos.

El capítulo 6 desarrolla los materiales, métodos y resultados del ensayo de fitotoxicidad en semillas de *Lactuca sativa L* aplicado en arenas descartadas de fundición.

En el capítulo 7 se analizan los resultados de la aplicación del software I.W.E.M. 2.0 en base a los resultados de ensayos de lixiviación presentados en el capítulo 5.

En el capítulo 8 se analiza el sistema de gestión de arenas descartadas, seguidamente se presentan una serie de lineamientos para el gestión integral de arenas descartadas de fundición en base a los antecedentes y resultados de los capítulos 4, 5, 6 y 7.

Como corolario, se exponen las conclusiones de la investigación y se efectúan una serie de comentarios finales.

Es importante destacar que gran parte de los resultados que se presentan en esta tesis han sido sometidos a revisión por pares y publicados en congresos nacionales, internacionales y en revistas listadas en ISI en español e inglés (ANEXO 1).

Las presentaciones en congresos por orden cronológico son las siguientes:

Miguel R.E., Porta, A.A., Banda Noriega, R.B. 2011. Análisis de Metales Pesados en Lixiviados de Arenas Descartadas de Fundición en Micro y Pequeñas Empresas de Argentina. 15º Congresso de Fundição da ABIFA. 4 al 7 de Octubre 2011 en el Expo Center Norte, SP, Brasil. Resumen en CD.

Miguel R.E., Dungan R.S., Banda Noriega R.B. y Porta A.A. 2012. Concentración total y en lixiviado de metales extraídos en arenas descartadas de fundición colectadas en diferentes procesos productivos. IV Congreso de la Sociedad de Toxicología y Química Ambiental SETAC Argentina. 16 al 19 de Octubre de 2012. Buenos Aires. Argentina.

Miguel R.E., Dungan R.S., Banda Noriega R.B. y Porta A.A. 2012. Concentración de metales en lixiviados de arenas descartadas de fundición alquídico uretánicas extraídos bajo diferentes métodos estandarizados. XXIX Congreso Argentino de Química "Centenario de la Asociación Química Argentina". 3 al 5 de Octubre de 2012. Mar del Plata. Argentina.

Miguel R.E., Dungan R.S., Banda Noriega R.B., Porta A.A. 2012. Concentración total y en lixiviados de metales extraídos en arenas verdes descartadas de fundición.

Congreso Latinoamericano de Fundición 2012. 15 al 17 de noviembre de 2012, Buenos Aires, Argentina.

Miguel R.E, Banda Noriega R.B., Porta A.A., Dungan R.S. 2013. Evaluación de la disposición de arenas de fundición en función de la protección al recurso hídrico subterráneo mediante el programa I.W.E.M. VIII Congreso Argentino de Hidrogeología y VI Seminario Hispano Latinoamericano de Hidrología Subterránea HidroGeo 2013. 17 al 20 de septiembre de 2013, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Miguel R.E., Banda Noriega R.B., Porta A.A., Dungan R.S. 2013. Efecto tóxico del lixiviado de arenas descartadas de fundición alquídicas en semillas de *Lactuca sativa L.* Congreso de Ciencias Ambientales COPIME 2013. 9 al 11 de Octubre. CABA, Buenos Aires. Argentina.

Las publicaciones en revista por orden cronológico son las siguientes:

Miguel R.E., Ippolito J.A., Leytem A.B., Porta A.A., Banda Noriega R.B., Dungan R.S. 2012. Analysis of total metals in waste molding and core sands from ferrous and non-ferrous foundries. *Journal of Environmental Management*, 110: 77 - 81.

Miguel, R.E., Banda Noriega, R.B., Porta, A.A. 2013. Modelo de evaluación de gestión de residuos industriales aplicado en arenas descartadas de fundición. *Revista Ciencia, Docencia y Tecnología*. Año XXI. 46:183 - 197.

Miguel, R.E., Ippolito J.A., Porta A.A., Banda Noriega R.B., Dungan R.S. 2013. Use of Leaching Procedures to Determine the Mobility of Metals in Waste Foundry Sands. *Journal of Environmental Quality*, 42(2): 615-620.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Problema de investigación

Las arenas descartadas constituyen el principal residuo generado por las industrias de fundición. Su gestión es considerada a nivel mundial un problema debido a los grandes volúmenes generados y la necesidad de viabilizar prácticas que tiendan a su manejo integral.

Las arenas descartadas de fundición han sido y son utilizadas históricamente como material de relleno de cavas de cantera, ladrilleras y terrenos bajos situación que implica un peligro de contaminación hacia el recurso hídrico subterráneo, dada la potencial presencia de metales, fenoles e hidrocarburos aromáticos policíclicos aportados por el proceso. Sin embargo, existe en Argentina un gran desconocimiento acerca de sus constituyentes y características químicas por parte de los generadores, autoridades de aplicación y del sistema científico académico. Este desconocimiento limita la toma de decisiones y contribuye a que las arenas descartadas continúen disponiéndose como residuo de manera no controlada, cuando potencialmente puede utilizarse como materia prima en otros procesos productivos, tendiendo así a la gestión integral de este material.

La presente tesis doctoral procura caracterizar químicamente las arenas descartadas de fundición generadas en el partido de Tandil y desarrollar propuestas que tiendan a la gestión integral del residuo.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Caracterizar químicamente las arenas descartadas generadas por industrias de fundición del partido de Tandil y desarrollar propuestas para su gestión integral.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar los tipos de arenas descartadas de fundición (ADFs) en relación a los procesos productivos que las originan.
- Evaluar las concentraciones de elementos presentes en la matriz y en los lixiviados de las ADFs en relación a la legislación ambiental vigente, parámetros de calidad de agua y suelos.
- Analizar el efecto fitotóxico del lixiviado de ADFs en *Lactuca sativa L.*
- Evaluar las relaciones existentes entre tipo de proceso productivo y las concentraciones de elementos presentes en la matriz y en los lixiviados extraídos en ADFs.
- Analizar modalidades adecuadas de disposición final de ADFs mediante la aplicación del programa USEPA IWEM 2.0.
- Generar lineamientos que permitan establecer propuestas para el manejo integral de ADFs en el marco del paradigma del desarrollo sustentable.

1.3. Hipótesis

La mayoría de las arenas descartadas de fundición generadas por las industrias del partido de Tandil poseen compuestos y elementos en concentraciones por debajo de los parámetros de calidad ambiental. Estas arenas de descarte pueden gestionarse integralmente como residuos industriales no especiales (no peligrosos).

Capítulo 2. MARCO REFERENCIAL

2.1. Marco Teórico

2.1.1. Concepto de Ambiente y Desarrollo Sustentable

El concepto de ambiente, y por lo tanto de ambiente como objeto de estudio –lo que podríamos llamar Ciencia Ambiental– tiene diferentes acepciones dependiendo el abordaje que se haga del mismo.

Por ejemplo, Davis y Masten (2004) explican que la biología, la química y la física se enfocan en un aspecto muy particular de la ciencia natural, en cambio, la “ciencia ambiental clásica” abarca todos los campos de las ciencias naturales en el cual incluye al hombre como habitante. Estos autores hablan de una “ciencia ambiental moderna” que se aplica en el ambiente creado por el hombre o en las expansiones de éste. Las definiciones de Davis y Masten poseen una visión de ambiente como “lo natural”, es decir la atmósfera, la tierra, el agua y la biota donde el hombre interviene en él como un ambiente creado o construido.

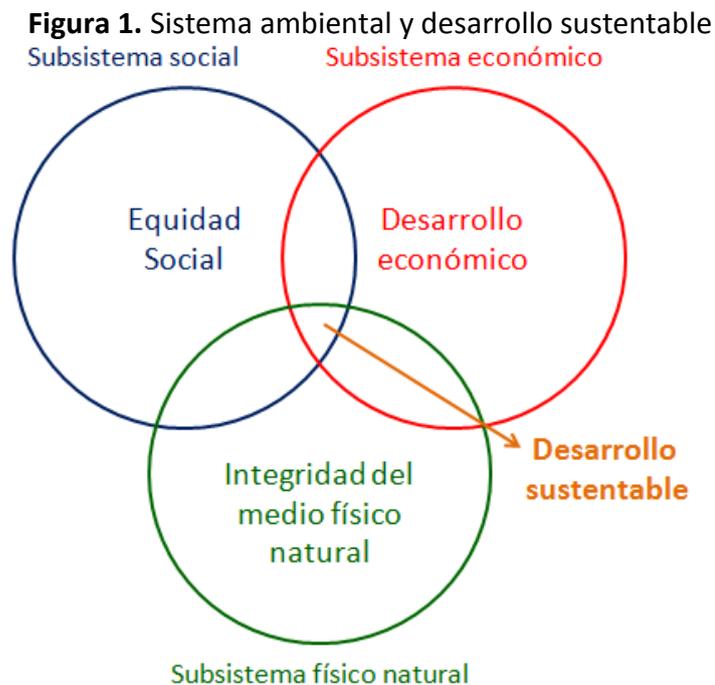
Esta visión tradicional de ambiente es la abordada usualmente desde las “Ciencias Duras”, sin embargo existen nuevos desarrollos metodológicos que plantean una visión de sistema y holística del ambiente, donde los subsistemas natural y social se encuentran íntimamente relacionados.

Muchos autores como Enkerlin et al. (1997) consideran que en el ambiente interactúan tres subsistemas, el físico natural (atmósfera, tierra, agua y biota) el social (pautas culturales, marco jurídico) y el económico (actividades, crecimiento, desarrollo). Cada subsistema posee sus propios elementos, dinámicas, reglas y límites, que interactúan y se interrelacionan con los otros subsistemas haciendo del ambiente un sistema complejo.

Lograr el equilibrio de los subsistemas permitirá tender al desarrollo sustentable y así, en palabras de Di Pace (2004), lograr:

- Bienestar y equidad social: la distribución equitativa en el acceso y control sobre recursos ambientales tales como suelo, agua, energía, así como al derecho a un ambiente limpio y sano.

- Eficiencia económica: establece una relación de optimización entre la generación de productos y la utilización de recursos naturales y construidos, implicando la minimización de los residuos generados, así como de ineficiencias tecnológicas.
- Sustentabilidad ecológica: específicamente la sustentabilidad ecológica implica el uso sustentable de los recursos renovables, la minimización de uso de recursos renovables y el mantenimiento de la generación de residuos dentro de los límites ecológicos de absorción locales, regionales y globales.



Fuente: tomado y modificado de Enkerlin et al. 1997

En el marco de esta tesis se pretende abordar el concepto de ambiente como sistema complejo y proponer lineamientos de gestión de arenas descartadas que tiendan al desarrollo sustentable, tendiendo a la equidad social, y el desarrollo económico sin dejar de descuidar la integridad del medio físico natural.

2.1.2. Residuos sólidos, residuos sólidos industriales y gestión integral

2.1.2.1. Residuos sólidos

Residuos sólidos es el término genérico con que se describen las cosas que se desechan (Davis y Masten, 2004), y que provienen de actividades del hombre o los animales, que normalmente son sólidos y son descartados por inútiles o superfluos (Tchobanoglus et al., 1994)

La generación y gestión de los residuos sólidos es uno de los problemas claves de las sociedades humanas. Estos han generado la aparición de enfermedades consideradas plagas y fenómenos de contaminación de agua subterránea debido a su inapropiada gestión. En este sentido cabe destacar que si bien la naturaleza tiene la capacidad de diluir, extender, degradar, absorber o de otra forma, reducir el impacto de los residuos sólidos, han existido desequilibrios donde se ha excedido la capacidad de asimilación natural.

2.1.2.2. Residuos sólidos industriales

Los residuos sólidos pueden clasificarse de diferentes maneras, una es a partir de la fuente generadora, como residencial, comercial, institucional, servicios municipales, agrícola y, la de interés en esta tesis, industrial. Dentro de los residuos sólidos de origen industrial Tchobanoglus (1994) destaca a las fundiciones, como industrias primarias de metal, generadoras de residuos sólidos de arena, noyos y moldes.

La otra forma de clasificarlos es a través de su naturaleza, es decir, considerar a un residuo especial o peligroso. Un residuo peligroso es cualquier desecho o combinación de ellos que constituye un peligro sustancial, hoy y en el futuro, para la vida humana, vegetal o animal y que por ello se debe manejar o eliminar con precauciones especiales (Davis y Masten, 2004). Por lo tanto, dentro de una corriente de residuos sólidos de origen industrial podemos encontrar residuos de naturaleza peligrosa o no peligrosa. De esta manera la USEPA por ejemplo indica dos formas de identificar a un material como peligroso, una es mediante su presencia en las listas que elabora al respecto, la restante es cuando existen pruebas de que el residuo tiene características combustibles, corrosivas, reactivas o tóxicas.

2.1.2.3. *Gestión integral de residuos sólidos*

El concepto de gestión de residuos sólidos se define como una disciplina asociada al control de la generación, almacenamiento, recogida, transporte, procesamiento y disposición de residuos sólidos de una forma armónica con los principios de la salud pública, la economía, la conservación, la estética y otras consideraciones ambientales que responden a expectativas públicas (Tchobanoglus, 1994).

Cabe aclarar aquí, aunque se hará mayor hincapié en el marco legal, que la gestión de residuos sólidos de origen industrial posee instancias de manejo –al menos usualmente– diferenciadas de las corrientes de residuos sólidos urbanos domiciliarios o asimilables.

En cuanto al concepto de gestión integral de residuos sólidos (GIRS) se define como la selección y aplicación de técnicas, tecnologías y programas de gestión idóneos para lograr las metas y objetivos específicos (Tchobanoglus, 1994). Por lo tanto, el concepto de GIRS considera que debe existir en primera instancia una política de gestión, donde se establecen distintos mecanismos e instancias de gestión de residuos sólidos que permitan cumplimentar las metas y objetivos propuestos.

La jerarquía de la GIRS en orden de importancia adoptada por la USEPA, y la cual ha sido tomada por diferentes legislaciones, está conformada por:

- Reducción en origen: implica reducir la cantidad y/o toxicidad de los residuos generados en la actividad. Es la forma más eficaz de reducir los residuos y costos asociados.
- Reciclaje: implica la separación y recogida de los materiales residuales; la preparación de éstos para la reutilización, y finalmente el reprocesamiento y transformación de nuevos productos.
- Transformación de vertidos: implica la alteración física, química o biológica de los residuos para mejorar la eficacia de las operaciones, recuperar materiales y recuperar productos por conversión (compost, biogás).
- Vertido: los residuos que no pueden ser reciclados, recuperados o sometidos a conversión deben ser desechados de manera segura. Esta es la forma menos deseada por la sociedad para tratar los residuos.

En este sentido, los retos y oportunidades de la GIRS consisten en reducir el volumen de residuos en origen, hacer más seguros los vertederos, y desarrollar nuevas tecnologías que generen oportunidades para la gestión, donde conservar los recursos naturales y la viabilidad económica, constituyen las claves del éxito (Tchobanoglus, op cit.).

Una de las opciones de gestión es el intercambio de residuos o valorización, esta “tecnología blanda” pretende que un generador de residuos pueda vender a un tercero su producción de residuos. En esencia, “la basura de una persona se transforma en el tesoro de otra”. La diferencia entre un subproducto de fabricación (residuo), cuyo tratamiento y disposición son costosos, y un subproducto útil o vendible implica oportunidades para el generador como para el consumidor. Para ello es necesario conocer los procesos por fuera de la línea de producción inmediata del generador y los precios comparativos del material virgen (Davis y Masten, 2004). Esta opción, como veremos a lo largo de la tesis, es una de oportunidades para la gestión de las arenas descartadas de fundición.

2.1.3. La industria de fundición

La industria de fundición es una de las actividades industriales con mayor historia en la civilización humana. El cobre fue el primer material fundido hace unos 5000 años y coincidió con los procesos metalúrgicos de otros metales como el estaño, plomo, plata y oro dando origen a nuevos materiales aleados como por ejemplo el bronce (Metalurgia, 2008). La capacidad de fundir y dar forma a los metales dio origen a herramientas que revolucionaron a la humanidad, como el arado, la rueda y el armamento. Hacia el año 1900 a.C. surge la metalurgia del hierro que se consolida hacia el año 1000 a.C. debido a los abundantes yacimientos existentes en comparación con los filones de cobre y estaño. El uso del hierro contribuyó al desarrollo del armamento y la conformación de los primeros imperios militares (Metalurgia, 2008).

Desde los inicios de la fundición al presente los procesos productivos han cambiado y modificado, sin embargo esta industria continua siendo fundamental para la sociedad y sus actividades productivas como el petróleo, minería, explotación, conducción de agua y saneamiento, el mercado automotriz, maquinaria agrícola, ferrocarril, construcción, artefactos domésticos, entre otros.

Como toda actividad industrial, la fundición consume recursos y energía generando residuos sólidos, líquidos y gaseosos. Sin embargo, y a diferencia de otras industrias, es una gran recicladora de materiales, ya que al llegar al final de su vida útil los elementos alguna vez fundidos se transforman en chatarra con alto valor de mercado, posibles de refundir y transformar en nuevas piezas.

La fundición actual posee grandes desafíos, y más allá de su rol reciclador –pocas veces valorado– genera emisiones, efluentes y residuos sólidos que deben ser caracterizados y correctamente gestionados. De estos últimos, las arenas descartadas de fundición constituyen el mayor volumen. A continuación, se describe el proceso de fundición, incluyendo las materias primas e insumos utilizados así como las instancias donde se generan las arenas descartadas.

2.1.3.1. Introducción al proceso productivo de fundición

Las fundiciones son industrias que producen piezas a partir de la fusión de metales – o aleaciones de metales– para su incorporación a un molde que copia en su interior el negativo de un modelo de una pieza a replicar.

El tipo de metal o aleación fundida y la tecnología utilizada para producir el molde son dos de las variables claves para caracterizar y comprender el funcionamiento de una fundición. En la tabla 1 se presentan los principales tipos de metales y aleaciones, sus temperaturas de fusión y los principales tipos de tecnología de moldeo mientras que en la figura 2 se presentan las distintas instancias del proceso de fundición las que a posteriori son detalladas.

Tabla 1. Tecnologías de fundición

Tipo de metal fundido	Ferrosos Fundiciones gris, nodular, blanca (fusión entre 1370 y 1130 °C) Aceros (fusión entre 1370 y 1465 °C) Otros
	No ferrosos Aluminio (fusión a 660 °C) Cobre (fusión 1085 °C) Plomo (fusión a 327 °C) Bronce (fusión entre 830 a 1020 °C) Magnesio (fusión a 650 °C) Cinc (fusión a 420 °C) Zamac (fusión a 400 a 420°C) Otros
Tecnología de moldeo	Moldes perdidos Coquilla Cera perdida

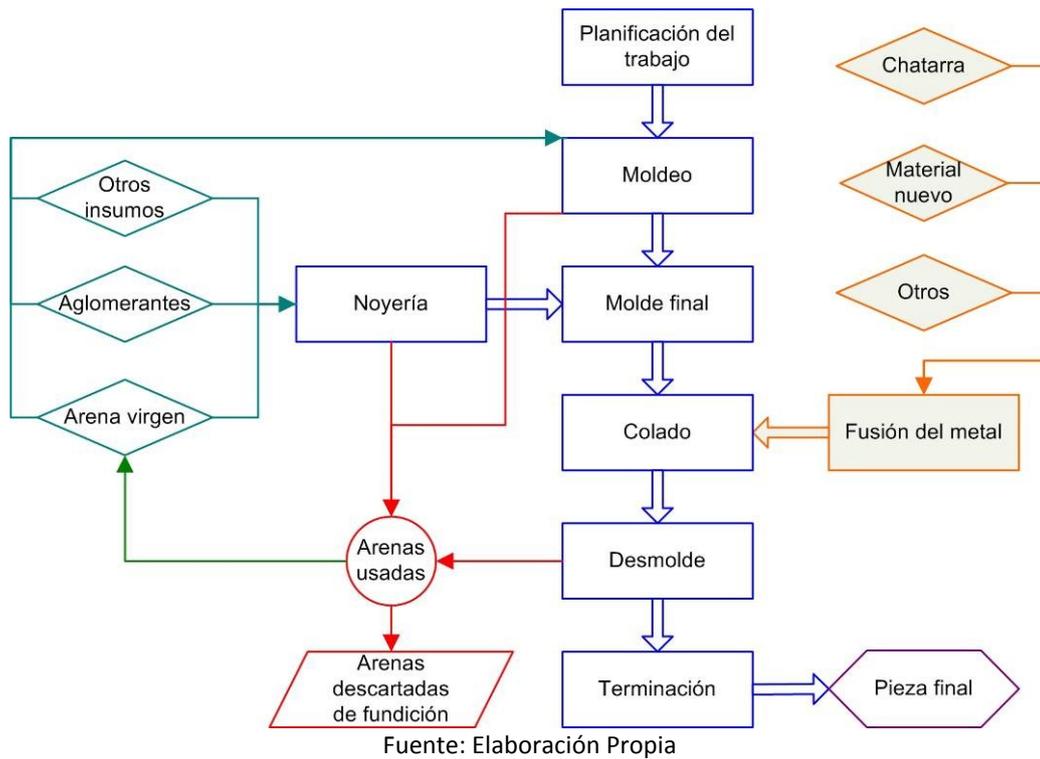
Fundiciones gris poseen % de C entre un 2 y 5 % en relación al hierro

Aceros poseen % de C entre un 0,03 y 2 % en relación al hierro

Bronce estándar constituido por 89 % cobre y 11 % Sn, algunos incluyen otros metales como Pb y Zn

Zamac es una aleación constituida por Zn, Al, Mg y Cu

Figura 2. Proceso productivo de industria de fundición



2.1.3.2. Planificación del Trabajo

Una de las instancias claves en todo proceso productivo es la planificación del trabajo. En las fundiciones este se inicia con la llegada del diseño de la pieza que se desea producir y el tipo de material requerido. El tamaño y cantidad de piezas son variables claves a fin de optar por las diferentes tecnologías de moldeo disponibles.

La tecnología de coquilla, que consiste en un molde de fundición, se utiliza usualmente para piezas relativamente pequeñas, con alto volumen de producción y en materiales no ferrosos, como por ejemplo aluminio y sus aleaciones. La tecnología de cera perdida se usa para piezas complejas como esculturas, álabes de turbinas, prótesis y otras piezas de precisión como armamento.

Esta tesis ahondará en la tecnología de moldes perdidos debido a que genera las arenas de descarte. En la tabla 2 se presentan las tecnologías de moldeo por molde perdido y su aplicación.

Tabla 2. Tecnología de moldeo

Tecnología por molde perdido	Aplicación	Características
Modelo perdido	Se utiliza para la elaboración de una única pieza, el modelo se pierde o destruye parcialmente, por lo tanto para repetir la pieza debe reconstruirse uno nuevo.	Elaborados con espuma de poliestireno y/o madera.
Modelo “suelto”	Bajos volúmenes de producción, piezas algo complejas.	Elaborados en madera o aluminio.
Placas Modelo	Piezas complejas.	Elaboradas en metal, madera y plástico.

Una vez analizada la pieza en su forma, tipo de metal, requerimientos normativos y volumen de producción se opta por la tecnología de moldeo acorde a las necesidades.

2.1.3.3. Moldeo y noyería

El moldeo es la elaboración de los moldes a partir de la utilización del modelo. Los moldes están constituidos por arena de río silíceo a la que se le incorpora una serie de aglomerantes para unir los granos de arena y así lograr cohesión y resistencia –entre otras propiedades– del molde, de manera tal que no sufra roturas durante su manipulación y pueda obtenerse una pieza sin fallas. En algunos países se utilizan otro tipo de arenas como olivinas, cromita y zirconio. Sin embargo, en Argentina, se utiliza arena silíceo debido a la gran disponibilidad existente en los ríos.

En cuanto a los aglomerantes, se pueden diferenciar dos tipos principales, los aglomerados con bentonita y las resinas orgánicas e inorgánicas (tabla 3). Los aglomerantes con bentonitas (sódica o cálcica) utilizan la arcilla como principal agente aglutinante adicionando fracciones de carbón bituminoso y materiales celulósicos a fin de generar una atmósfera reductora durante el colado del metal previniendo defectos en las piezas, este tipo de tecnología se denomina “arenas verdes” y son ampliamente utilizadas en el mundo de la fundición. Por otro lado, las resinas orgánicas tienen un uso importante en la industria de fundición y son utilizadas mayormente para la elaboración de noyos (que generan huecos en las piezas) aunque también en moldes, en especial para producir piezas de grandes dimensiones y bajo volumen de producción. Las resinas orgánicas más usadas son fenólico uretánica, furánicas y Novolac (Dungan and Reeves, 2005), también

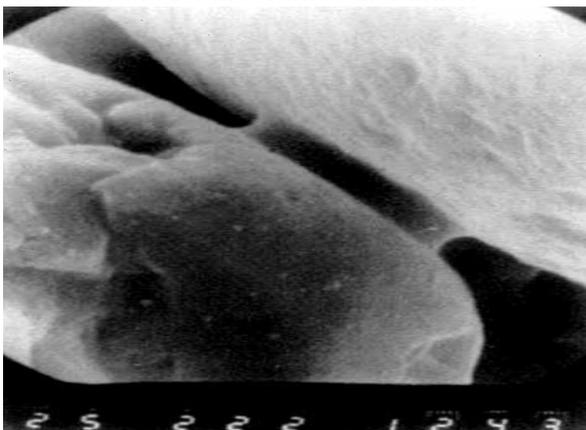
hay disponibles aglomerantes naturales basados en proteínas (GMBOND), aceites (aceite de lino, aceite de soja) y polisacáridos (almidón) (Carey, 2002; Roa, 2003; Yu et al., 2009). Existen disponibles en el mercado aglomerantes inorgánicos como cemento y silicatos, sin embargo estos no poseen amplia difusión y aplicación en comparación con los sistemas de arena verde y aglomerantes orgánicos.

Tabla 3. Sistemas aglomerantes

Sistema aglomerante	Denominación por tipo
Arena verde	Bentonita
	Carbón mineral
	Material celulósico
Orgánicos	Fenólico uretánico
	Fenol formaldehido
	Furánico
	Lino Cure
	Novalac
Inorgánicos	Aglomerantes naturales
	Cementos
	Silicatos

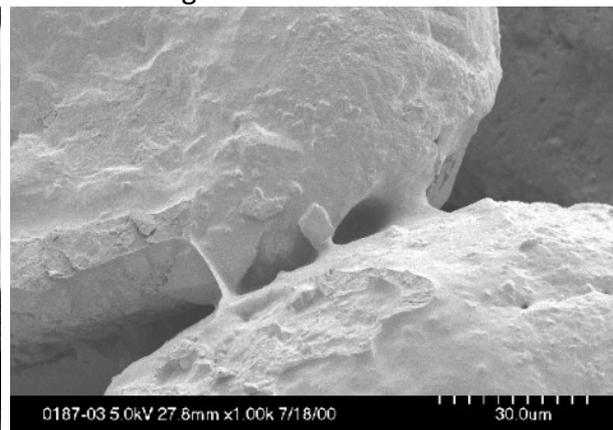
En las figuras 3a y 3b se muestran granos de arena unidos por “puentes” de aglomerante fenólico uretánico y aglomerante natural, respectivamente.

Figura 3a. Puente entre granos de arenas sílicea con resina fenólica uretánica



Fuente: Gardziella et al. 2000

Figura 3b. Puente entre granos de arenas sílicea con aglomerante natural GMBOND



Fuente: <http://www.epa.gov/airtoxics/ifoundry/binders/hormel10-26-05.pdf>

La unión de puentes de arena y aglomerante generan un entrelazado complejo que brindan al molde resistencia. La utilización de uno y otro sistema de aglomeración será, como ya se ha explicitado, en base a los requerimientos técnicos específicos para la

elaboración de la pieza, pero también del conocimiento adquirido en el manejo de una y otra tecnología y los costos asociados a estas.

A continuación, con el objetivo de comprender el proceso de moldeo se presenta en la tabla 4 un comparativo de los pasos requeridos para elaborar un molde con el sistema de arena verde y resinas orgánicas, con sus múltiples puntos en común y diferencias.

Tabla 4. Proceso de moldeo

Instancia de moldeo	Arena verde	Aglomerante orgánico
Colocación de modelo	 <p data-bbox="440 958 863 1070">La placa - molde se coloca en un marco doble (en este caso de madera).</p>	 <p data-bbox="940 958 1401 1070">El modelo de espuma de poliestireno se coloca en un marco de metal, llamado bajero.</p>
Preparación de arena	 <p data-bbox="440 1352 863 1541">La tierra sintética se prepara en molinos de mezcla y se deposita sobre la cancha de moldeo para el moldeo manual o en tolvas para el moldeo automático.</p>	 <p data-bbox="940 1352 1414 1503">A la arena de río sílicea se le incorpora el aglomerante –junto con un catalizador si corresponde– y se mezcla en un molino.</p>
Incorporación de arena en molde “bajero”	 <p data-bbox="440 1823 863 1890">La arena sintética se compacta en forma manual o mecánica.</p>	 <p data-bbox="940 1823 1414 1890">A la arena preparada se la incorpora al molde y adquiere resistencia.</p>



Una vez compactado se invierte la posición de la caja molde quedando expuesta la otra cara del molde placa.



Una vez que se obtiene la resistencia deseada, se gira el molde bajero quedando expuesta la parte del modelo sin copiar.

Incorporación de arena en molde "sobre"



La arena sintética se incorpora al molde sobre y al igual que el molde bajero se la compacta en forma manual o mecánica.



Sobre el molde bajero se coloca un marco metálico que hará de soporte del molde sobre. Posteriormente se incorpora la arena con resina previamente mezclada en molino.

Extracción de modelo



Se separan los moldes sobre y bajero y se extrae la placa-modelo.



Cuando la arena del molde sobre adquiere resistencia se separa del bajero. Posteriormente se extrae el modelo del molde.

Preparación final y cierre del molde

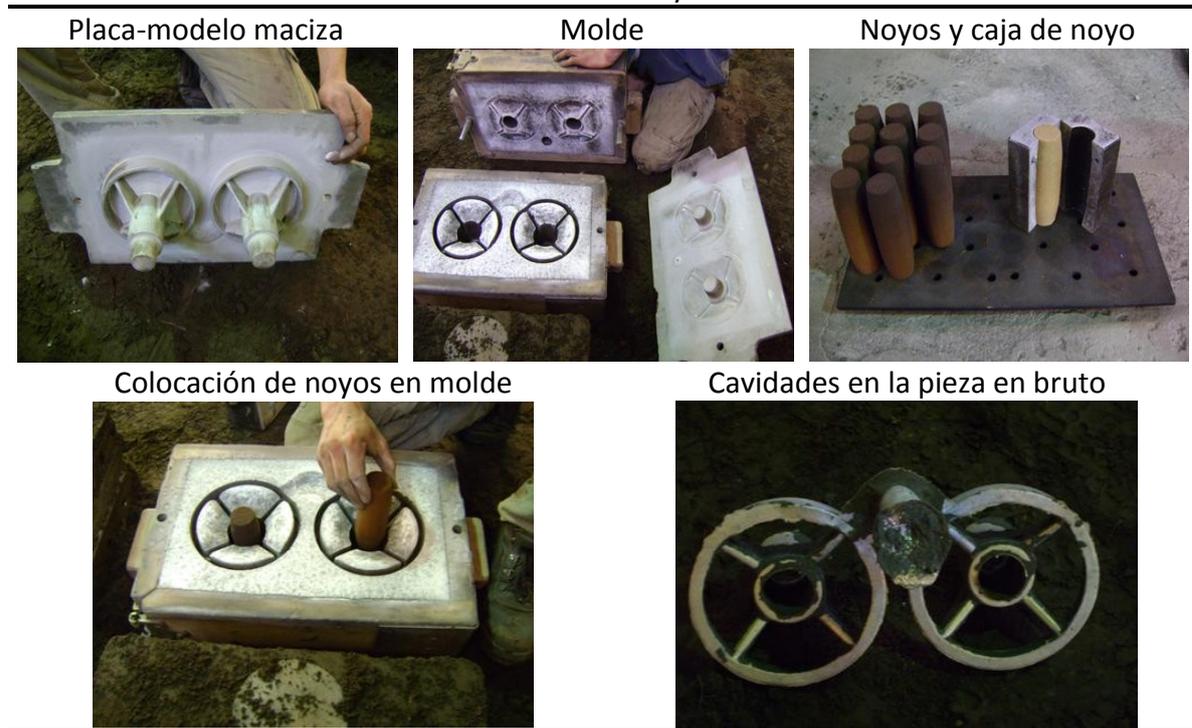


Por último el molde bajero y sobre se unen quedando copiado en su interior el negativo de la pieza a producir.



En ambos sistemas es necesario utilizar noyos o machos cuando desea efectuarse una pieza con cavidades complejas no posibles de realizar directamente en los moldes. En la tabla 5 se presentan los pasos de la incorporación de noyos en los moldes y su resultado en la pieza final.

Tabla 5. Colocación de noyos en moldes



Fuente: Elaboración propia

Los moldes se pueden realizar manualmente o en máquinas de moldeo, pero dependerá del tipo de tecnología disponible en la planta industrial, la complejidad de la pieza y la cantidad a producir. No obstante los pasos de moldeo siguen los lineamientos explicitados anteriormente.

En esta instancia del proceso productivo pueden generarse roturas de moldes y noyos elaborados, esto – además de significar un costo importante para la empresa– genera un material que dependiendo de la tecnología utilizada permitirá o no su reciclado en el proceso. Aquellos moldes y noyos –usualmente elaborados con resinas orgánicas– descartados se transformarán en arenas descartadas de fundición.

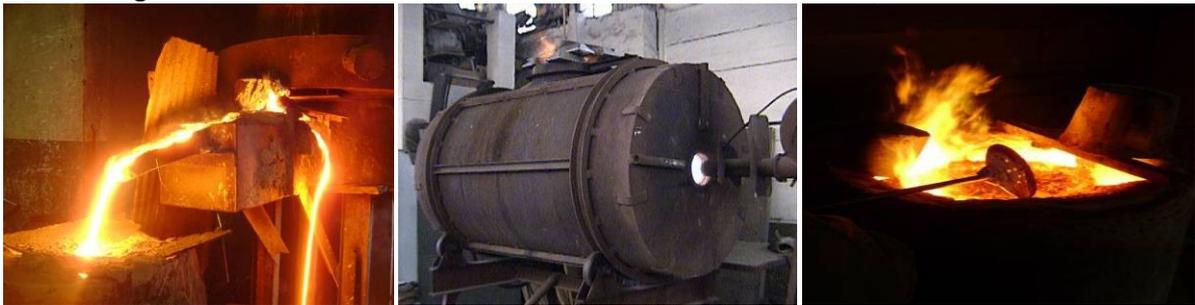
2.1.3.4. Fusión

El proceso de fusión de metales se realiza en hornos que elevan las temperaturas de los metales por encima del punto de fusión a fin de incorporarlos en estado líquido a los moldes.

Existen varios tipos de hornos, los metales ferrosos se fundían tradicionalmente en hornos cubilotes, alimentados por carbón de coque (figura 4a). Esta tecnología se ha ido reemplazando por hornos eléctricos, de arco e inducción, donde la composición de la fundición o el acero se puede controlar al ser un proceso tipo batch.

Los metales no ferrosos se funden en hornos de reverbero (figura 4b) o crisol (figura 4c) alimentados por gas natural o gas oil, aunque también se utilizan hornos a inducción.

Figura 4a. Fusión de fundición gris en cubilote **Figura 4b.** Fusión de aluminio en horno de reverbero **Figura 4c.** Fusión de bronce en horno de crisol



Fuente: Elaboración propia

Las materias primas que se utilizan para fundir dependen de la necesidad de la pieza a producir y de los costos de mercado. Usualmente se utilizan fracciones de chatarra, metal nuevo y certificado en su composición, y retornos internos como coladas, canales, rebabas y piezas defectuosas.

2.1.3.5. Colada

Cuando el metal fundido alcanza las condiciones apropiadas de temperatura y composición química comienza el proceso de colada. El material es transportado desde los hornos por medio de cubas o cucharas refractarias y es incorporado al molde como se observa en las figuras 5a, b y c.

Figura 5a. Colado de fundición **Figura 5b.** Colado de aluminio **Figura 5c.** Colado de bronce



Fuente: Elaboración propia

Esta acción puede efectuarse manualmente, con ayuda de aparejos o automáticamente, dependiendo principalmente de la masa del material a colar y de la infraestructura y tecnología disponible en planta.

2.1.3.6. Desmolde

Cuando el metal dentro del molde se ha solidificado se colapsa el molde a fin de extraer la pieza en bruto. Éste proceso se denomina desmolde y se efectúa manualmente con el uso de barretas y masas o utilizando equipos como petarreras eléctricas, desterronadores mecánicos, aparejos o combinaciones de estas (figuras 6a, 6b y 6c).

Figura 6a. Desmolde en fundición grís **Figura 6b.** Desmolde en aluminio **Figura 6c.** Desmolde en bronce



Fuente: Elaboración propia

Es en esta instancia de proceso cuando las arenas de moldes y noyos se transforman en arenas usadas de moldes y noyos. Parte de estos materiales pueden ser acondicionados y reciclados dentro del proceso de fundición en reemplazo de arenas silíceas virgen, lo que dependerá de la tecnología y la infraestructura de la empresa. Sin embargo existen limitaciones técnicas que obligan a desechar una fracción de este material independientemente de los esfuerzos en pos de recuperarlo. Es en esta instancia del proceso productivo donde se generan las arenas descartadas de fundición (ADFs).

2.1.3.7. Terminación

Cuando la pieza en bruto es removida del molde se eliminan los canales y coladas –por donde se vertió el metal–, montantes y rebabas por acción mecánica utilizando martillos, cinceles, discos abrasivos y/o piedras esmeriles. Otros métodos como granallado, arenado, ataque cáustico y pintura brindan un mejor acabado superficial a las piezas. La aplicación de una u otra tecnología depende de la necesidad del cliente y la tecnología disponible en planta.

2.1.4. Características de arenas descartadas de fundición

Como ya hemos señalado, para preparar los moldes y noyos es necesario unir los granos de arena con aglomerantes. Con anterioridad al año 1950, los moldes se elaboraban con arena verde o tierra de horizonte C con alto porcentaje de limo y arcilla. Para los noyos, se utilizaban como aglutinantes aceites secantes e inclusive el líquido extraído del prensado de heces de caballo (Mazzone y Nario, 2008). A partir de 1960 comenzaron a desarrollarse nuevas resinas y polímeros para aglomerar la arena que hicieron más eficiente los procesos de moldeo y noyería. Estos nuevos desarrollos contribuyeron a mejorar la calidad de los productos, principalmente para abastecer a la industria automotriz (Esquivel Herrera, 2010).

Las características de las ADFs están asociadas por un lado al tipo de sistema aglomerante utilizado y, por otro, al tipo de metal colado. Investigaciones efectuadas por Dungan y Dees (2009) y Deng (2009) utilizan estos dos criterios básicos para describirlas. Sin embargo, el tipo de arena virgen que ingresa al proceso también es de importancia, ya que algunos elementos como Ni y Cr son aportados naturalmente, como el caso de arena olivitas y cromitas (Dungan, 2008) mientras que la arena silíceo no ha reportado concentraciones naturales de estos elementos. De estos tipos de arena, la más utilizada a nivel mundial y también en Argentina es la arena silíceo. Su uso extensivo respecto a arenas de otros orígenes se debe a su abundancia en la naturaleza, su fácil extracción desde depósitos naturales, su gran variedad de tamaños y distribución de granos, su refractariedad, resistencia al calor y a los ataques químicos, su afinidad a aglomerantes y su muy bajo costo en el mercado (Esquivel Herrera, 2010). La recuperación y reciclaje de las arenas de moldes y noyos es otro punto a considerar debido a que puede incidir en la composición química de las ADFs, aunque no se han encontrado publicaciones al respecto. Otros insumos como pinturas, pastinas de juntas, desmoldantes y yeso poseen un uso limitado en las fundiciones y su masa en relación a la masa total de arena es despreciable.

Los aglomerantes denominados fenol formaldehído, alquídico uretánico, fenólico uretánico y furfural corresponden a sistemas aglomerantes orgánicos junto con los

aglomerantes naturales –que incluyen los aceites secantes–. El sistema inorgánico está representado por el silicato de sodio.

En la tabla 6 se presentan los principales tipos de aglomerantes y sus características de acuerdo a las fichas técnicas aportadas por los fabricantes.

Tabla 6. Aglomerantes para moldes y noyos y sus características técnicas

Denominación	Sistema	Vida de Banco	Tiempo de desmolde	Tiempo antes de colar	Colapsa-bilidad	Principales usos			
						Al	Bronce	Fundición	Aceros
Fenol formaldehído	Auto Fraguado	10 a 15 min.	30 a 40 min.	6 hs de confeccionado	Alta		X	X	X
Alquídico Uretano	Auto Fraguado	20 min.	40 a 50 min.	No menor de 20 hs	Alta	X	X	X	
Fenólico Uretano	Gaseado con tea (Caja fría)	2 hs	Inmediato al gaseo	Inmediato	Alta	X	X	X	
Fenol Formaldehído	Termo fraguado (Caja caliente)	5 hs	15 a 60 seg.	Inmediato	Media			X	X
Furfural	Termo fraguado (Caja caliente)	5 hs	15 a 60 seg.	Inmediato	Excelente	X	X	X	
Fenol Formaldehído	Termo fraguado (Shell- Novolac)	Varios meses	15 a 60 seg.	Inmediato	Según % de resina	X	X	X	X
Agglomerantes naturales	Termo fraguado	24 hs	Inmediato en verde	Después de estufado	Alta	X	X	X	X
Aceites secantes	Termo fraguado	24 hs	Inmediato en verde	Después de estufado	Alta	X	X	X	X
Silicato de sodio	Gaseado con CO ₂	8 hs	Inmediato	Inmediato	Baja		X	X	X
Arena verde	Arena verde	-	Inmediato	Inmediato	Excelente	X	X	X	X

Fuente: Datos recopilados desde fichas técnicas

A continuación en la tabla 7 se describen los componentes de los aglomerantes de acuerdo a las hojas de seguridad así como los porcentajes en peso recomendados por los fabricantes para su uso.

Tabla 7. Componentes de aglomerantes y su dosificación

Sistema / componentes	Componentes	% en peso de arena
Fenol formaldehído (Auto fraguante)	Parte I: polímeros fenólicos (compuestos fenólicos, formol y alquilbenceno). Parte II: metileno difenil isocianato (M.D.I.), alquilbenceno.	Parte I: 1 a 1,5 % Parte II: 0,25-0,30 %
Alquídico uretánico	Parte A: Alkyd mediano penta ftálico modificado con aceite de soja y aguarras. Parte B: contiene cobalto, plomo y aguarras. Parte C: metileno difenil isocianato (M.D.I.).	Parte A: 1 % Parte B: 0,03-0,15 % Parte C: 0,20 %

Fenólico uretánico	Parte I: Resina fenólica de bajo formol libre disuelta en solventes orgánicos. Parte II: Solución de poliisocianatos en solventes orgánicos con el agregado de aditivos. Catalizador: amina terciaria TEA.	Parte I: 0,7-1 % Parte II: 0,7-1 % Catalizador: Inyección de gas
Fenol formaldehído (Caja caliente-Resol)	Resina fenólica plástica en solución hidroalcohólica. Catalizador: no especifica.	Resina: 2 % Catalizador: 0,5%
Furfural	Resina Urea-Formol modificada con alcohol furfúrilico. Catalizador: no especifica.	Resina: 1,5 % Catalizador: 0,3 %
Fenol formaldehído (Shell moulding Novolac)	- Resina fenol formol y hexaetilentramina.	3 %
Aglomerantes naturales (varios)	Aceite de vegetales crudo (lino-soja), melaza (caña de azúcar), bentonita, dextrita de trigo y formol (como conservante).	3 %
Aceites secantes	Sin información expresa aunque se trata de productos en base a aceites de lino y soja (operarios de plantas).	1-3 %
Silicato de sodio	Silicatos con distintas características y aplicaciones.	2 - 5 %
Arena verde	Bentonita sódica o cálcica, carbón mineral, harina de maíz; hidrosilicato complejo de Al, Fe, Mg; soda caustica.	Bentonita: 5-10 % Carbón: 3- 5 % Agua: 5-10 % Otros: 0,5-1 %

Fuente: Datos recopilados desde hojas de seguridad

Aunque los aglomerantes poseen rangos de uso, en la práctica algunas empresas utilizan porcentajes diferentes. Estos rangos son establecidos por criterios y ensayos técnicos, – como resistencia, fluidez, cohesión, permeabilidad, velocidad de curado, entre otros– en relación a las demandas del proceso y/o granulometría de la arena, porcentajes de arena usada reciclada entre otros. Como se verá durante el desarrollo de la tesis, las empresas pequeñas –que usualmente no poseen técnicos– utilizan porcentajes de aglomerantes sin un criterio técnico o protocolo de proceso.

Si bien las fundiciones siguen un sistema de producción básico general, los diferentes tipos y porcentajes de aglomerantes utilizados, las dimensiones de moldes y machos, las temperatura del metal colado, los tiempos transcurrido al desmolde y los porcentajes de reutilización de arenas usadas son variables que deben considerarse al momento de evaluar una arena descartada.

Sin embargo, las cuestiones operativas usualmente dificultan la segregación de las arenas por tipo de corrientes de aglomerantes. Por lo tanto, en la práctica las ADFs pueden diferenciarse dentro de las fundiciones en cuatro tipos:

- Arenas descartadas desagregadas: aquellas que luego del proceso de producción han perdido la capacidad de mantener unidos los granos de arena (Miguel, 2004). Usualmente, la fracción de molde y noyos que sufren procesos de degradación térmica se encuentra en contacto y/o cerca del material colado. La arena de un molde elaborado con un aglomerante sufrirá una degradación diferenciada dependiendo de los espesores del molde, temperatura del material colado, volumen colado en relación al volumen de arena en el molde y tiempo esperado para el desmolde.
- Arenas descartadas conglomeradas: aquellas que luego del proceso de producción no han perdido la capacidad de mantener unidos los granos de arena (Miguel, 2004). Usualmente, es la fracción de molde o noyos que sufre procesos parciales de degradación térmica y se encuentra alejada del material colado (figura 7a).
- Finos: algunas empresas cuentan en las áreas de desmolde o reciclado con separadores de finos –usualmente ciclones y filtros de manga– que retienen parte de los aglomerantes degradados y restos de finos de sílice generados por la rotura de los granos de arena (figura 7b).
- Rechazos de moldes y noyos: son los restos de moldes y noyos que por dosificación, manipulación o almacenamiento deficiente deben ser descartados del proceso ante la imposibilidad de utilizarse para producir la pieza para la cual fueron diseñados (figura 7c).



Figura 7b. Restos de finos



Figura 7c. Rechazo de noyos



Fuentes: Elaboración propia

2.1.5. Contaminantes metálicos, metaloides, fenoles e hidrocarburos aromáticos policíclicos

2.1.5.1. Contaminantes metálicos y metaloides

Las fuentes antropogénicas principales de contaminantes metálicos son las actividades mineras, fundición y refinado ya que durante sus operaciones se liberan metales al ambiente a través de emisiones, efluentes y residuos (Orozco Barrenextea et al. 2003). Por lo tanto, las arenas descartadas de fundición, como residuo de la industria de la fundición pueden contener metales y metaloides potencialmente dañinos para el hombre y el ambiente en general. En la tabla 8 se presentan los efectos tóxicos de metales y metaloides cuando se hallan presentes en agua así como los niveles máximos permisibles para agua de bebida según el Código Alimentario Argentino (CAA), Para aquellos elementos no considerados en el CAA se recurrió a los niveles guía de agua de bebida de la Ley 24.051. Como veremos más adelante, la disposición de ADFs como material de relleno implica un peligro de contaminación hacia el agua subterránea.

Tabla 8. Efectos tóxicos de metales y metaloides en agua

Elemento	Efecto tóxico en altas concentraciones	Límite C.A.A. [†] mg L ⁻¹
Antimonio (Sb)	Patología cardíaca.	0,02
Arsénico (As)	Tóxico en piel y sistema nervioso, cancerígeno humano conocido.	0,01
Bario (Ba)	Sistema circulatorio.	1 [‡]
Berilio (Be)	Afecciones pulmonares. Carcinógeno en humanos.	0,000039 [‡]

Cadmio (Cd)	Afecciones renales, cardiovasculares, hipertensión, reemplaza bioquímicamente al Zn y al Ca. Carcinógeno en humanos.	0,005
Cobalto (Co)	En altas concentraciones puede generar toxicidad en peces.	-
Cobre (Cu)	Tóxico en algas y plantas. No muy toxico en animales aunque afecta el sistema digestivo.	1
Cromo (Cr)	Daños al sistema digestivo, riñon e hígado. Cr (VI) carcinógeno en humanos.	0,05
Hierro (Fe)	Posibles daños a plantas en altas concentraciones.	0,3
Manganeso (Mn)	En altas concentraciones daños al sistema nervioso y neumonía.	0,1
Mercurio (Hg)	Tóxico en muy bajas concentraciones, daños al sistema nervioso y riñón.	0,001
Níquel (Ni)	En altas concentraciones es cancerígeno, causa dermatitis y náuseas.	0,02
Plata (Ag)	Daños a riñón, hígado, piel y mucosas.	0,05
Plomo (Pb)	Muy tóxico en niños y mujeres embarazadas, daños al sistema nervioso y riñón. Anemia.	0,05
Selenio (Se)	En altas concentraciones afecta al sistema nervioso central y causa hemorragias.	0,01
Vanadio (V)	En altas dosis produce problemas gastrointestinales y respiratorios.	-
Zinc (Zn)	Fitotóxico en altas concentraciones.	5

† C.A.A. Código Alimentario Argentino; Ley 24.051 Dto. 831/93 Anexo II, Tabla 1

Fuente: Tomado y adaptado de Orozco Barrenextea et al. (2003) y Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (2002, 2007, 2012)

Debido a que los metales no se degradan, sino que permanecen en distintas formas, su persistencia en el ambiente debe ser considerada. Existen procesos de complejización, adsorción, precipitación y oxido-reducción que intervienen en la disponibilidad de cationes metálicos en agua. La adsorción de metales es una de las protecciones hacia el recurso hídrico subterráneo de mayor importancia ya que cuando los cationes disueltos en agua son liberados desde un material o sedimento, como pueden ser las ADFs, pueden quedar retenidos en suelos con presencia de arcilla.

Respecto al límite de regulación de metales y metaloides en lixiviados extraídos desde residuos, la Ley de Residuos Peligrosos 24.051 los establece en el anexo VI del decreto 831/93. Por lo general, y salvo excepciones, dicho límite se corresponde con el criterio

U.S. EPA de multiplicar por 100 las concentraciones límites para estos elementos en agua para consumo humano.

2.1.5.2. Fenoles

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

Cuando el fenol es descartado en el ambiente, por ejemplo en agua, su tiempo de degradación es relativamente bajo (55 horas) mientras que en suelo puede variar entre tres y 552 horas (CEPA, 1999). Por esta y otras razones el fenol no es considerado como tóxico en la Ley Canadiense de Protección Ambiental.

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, 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. Para definir este valor se tomó como criterio el de USEPA de multiplicar por 100 el valor de la concentración en agua de bebida. El valor adoptado para agua de bebida se lo tomó de una Norma de Obras Sanitarias de la Nación (OSN) que establece un límite de 0,001 mg L⁻¹. La Norma mencionada no pudo ser hallada. Esta concentración de 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 CAA el fenol o compuestos fenólicos no se encuentran regulados.

A modo compartido, estados como Tennessee, Ohio y Wisconsin estipulan que un residuo es peligroso o especial si supera concentraciones de fenoles 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 fenoles totales en lixiviado de 3,0 mg L⁻¹ para viabilizar el uso del residuo como materia prima en procesos productivos.

2.1.5.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (en adelante HAPs) corresponden a compuestos que contienen un cierto número de anillos bencénicos condensados a través de dos o más anillos de carbono. La combustión de hidrocarburos a más de 500 °C y con defecto de oxígeno crea las condiciones propicias para generar estos compuestos (Orozco Barrenextea, 2003), es por ello que las arenas descartadas que utilizan como aglomerantes productos basados en hidrocarburos podrían poseer concentraciones de estos elementos.

Algunos HAPs han sido reconocidos como carcinogénicos en la década del treinta y desde entonces se han comprobado propiedades similares para otros hidrocarburos de esta familia. Su principal problemática deviene de su persistencia y bioacumulación en organismos debido a su afinidad por las grasas (Orozco Barrenextea, 2003). Aunque el número de HAPs es enorme, los de importancia ambiental y su toxicidad relativa se presentan en la tabla 9.

Tabla 9. Hidrocarburos aromáticos policíclicos de importancia toxicológica

Compuesto	Peso molecular	Log _(k_{ow})	Vida media en sedimento acuoso (semanas)	Toxicidad relativa
Antraceno	178,2	4,07	-	No conocida
Fenantreno	178,2	3,36	4-18	No conocida
Fluorantreno	202,2	4,90	-	Nula
Criseno				Carcinogénico (US EPA)
Indeno [1,2,3-cd]pireno				Carcinogénico (US EPA)
Benzo[b]fluoranteno				Carcinogénico (US EPA)

Dibenzo(a,h)antraceno				Carcinogénico (US EPA)
Benzo(k)fluoranteno				Carcinogénico (US EPA)
Pireno	202,2	5,18	34-90	Nula
Benzo(a)antraceno	228,3	5,61	-	Carcinogénico (US EPA)
Benzo (a)pireno	252,3	6,04	200-300	Carcinogénico (US EPA)
Perileno	252,3	6,04	-	Nula
Benzo(a)fluoranteno	252,3	6,06	-	Moderada
Benzo(g,h,i)perileno	276,3	6,50	-	Nula

Fuente: Tomado y adaptado de Orozco Barrenextea et al (2003), Connell (1997) y USEPA - NATA (2010)

Afortunadamente, los HAPs se degradan rápidamente en agua cuando son expuestos a la luz solar en presencia de oxígeno –menos de una hora. Sin embargo, pueden demorar entre 3 y 300 semanas cuando se hallan en sedimento acuosos. En líneas generales, la persistencia en el ambiente y, por lo tanto, el tiempo de degradación se incrementa con el tamaño molecular del hidrocarburo.

La Ley de Residuos Peligrosos 24.051 establece en el anexo VI del decreto 831/93 que la concentración de HAPs total en lixiviados extraídos desde residuos no debe ser superior a $0,28 \mu\text{g L}^{-1}$ mientras que para agua de bebida no debe superar los $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tabla 1, anexo II, Dto. 831/93 Ley 24.051). Algunos HAPs específicos como el benzo(a)pireno y el fluoranteno se encuentran regulados específicamente para agua de bebida con límites de $0,01$ y $190 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. En el CAA el único HAP regulado es el benzo(a)pireno, con un límite para agua de bebida igual al establecido en la Ley 24.051.

En el apartado correspondiente a antecedentes se ahondará en las concentraciones de estos elementos en arenas descartadas.

2.1.6. Ensayos biológicos

Los ensayos biológicos son herramientas de diagnóstico adecuadas para determinar el efecto de agentes físicos y químicos sobre organismos de prueba bajo condiciones experimentales específicas y controladas. Estos efectos pueden ser tanto de inhibición como de magnificación, evaluados por la reacción de los organismos, tales como muerte, crecimiento, proliferación, multiplicación, cambios morfológicos, fisiológicos o histológicos. Por tanto, la toxicidad será la capacidad de una sustancia para ejercer un efecto nocivo sobre un organismos o la biocenosis y dependerá tanto de las propiedades químicas del compuesto como de su concentración, según sea la duración y frecuencia de la exposición al tóxico y su relación con el ciclo de vida del organismo; las pruebas podrán ser de tipo agudo o crónico (Castillo Morales, 2004).

El potencial nocivo de una sustancia tóxica puede ser contrarrestado por el sistema biológico a través de diferentes estrategias, tales como reacciones metabólicas de detoxificación, excreción de tóxicos, etcétera. Por tanto, la toxicidad aparente evaluada en un ensayo biológico es el resultado de la interacción entre la sustancia y el sistema biológico.

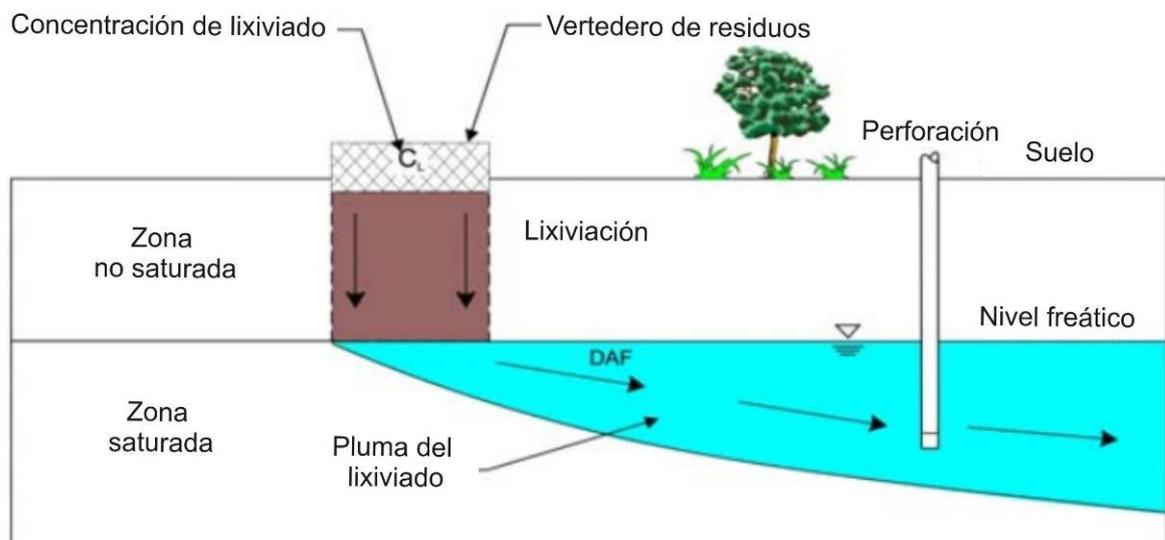
Así, un residuo que se considere tóxico debe ser capaz de provocar un daño a las funciones de un organismo en forma reversible o irreversible luego de ser incorporado por cualquier vía de contacto. Esta alteración funcional constituye un daño o efecto tóxico (Castillo Morales, 2004).

En Argentina, los bioensayos se dividen entre aquellos requeridos para definir a un efluente (líquido) o un residuo (sólido) como tóxico o no tóxico. Para efluentes se utilizan productores primarios (Algas: *Scenedesmus acutus*, *Scenedesmus quadricauda*, *Raphidocelis subcapitata*) y consumidores (*Daphnia magna*, *Daphnia spinulata*, *Daphnia obtusa*, *Daphnia pulex* y peces *Cnesterodon decemmaculatus*, *Poecilia reticulata*). Para sólidos se utilizan como productores *Lycopersicon esculentum* (tomate), *Cucumis sativus* (zapallito), *Lactuca sativa* (lechuga), *Glycine max* (soja) *Allium cepa* (cebolla) y animales detritívoros pertenecientes a la especie *Eisenia foetida* o lombriz de tierra.

2.1.7. Programa IWEM, modelo de evaluación de gestión de residuos industriales

Varios estudios han reportado que es complejo relacionar los resultados de los ensayos de lixiviación en laboratorio con los resultados de lixiviados de campo en áreas sometidas al relleno con ADFs (Ham and Boyle, 1988). En suma, como ya hemos explicado, diferentes ensayos de lixiviación pueden extraer diferentes cantidades de elementos de una misma ADF (Dungan y Dees, 2009) situación que se repite con otro tipo de residuos sometidos a ensayos de lixiviación. La USEPA desarrolló el modelo de evaluación de gestión de residuos industriales (IWEM, por sus siglas en Ingles) para definir la modalidad de disposición más adecuada de residuos industriales a fin minimizar o evitar efectos adversos al agua subterránea. Este programa, que es una herramienta para la toma de decisión y la prevención de la contaminación del recurso hídrico subterráneo (USEPA, 2002), simula el aporte de elementos desde una masa de residuos hacia el recurso hídrico subterráneo a diferentes distancias a partir de la advección y dispersión del contaminante en zona no saturada y saturada en estado estacionario (figura 8).

Figura 8. Sección transversal del modelo conceptual subsuperficial utilizado por IWEM



Fuente: USEPA, 2002 (modificado por el autor)

El IWEM funciona bajo el modelo de especiación geoquímica MINTEQA2 (USEPA, 2002), para su comprensión en la figura 9a y 9b se presenta la relación entre la concentración del lixiviado en el vertedero y la exposición de las aguas subterráneas en la perforación localizada aguas abajo. La figura 9a muestra cómo la concentración de lixiviados liberados

desde el vertedero disminuye gradualmente con el tiempo como resultado del agotamiento del elemento contaminante en la masa de residuos del vertedero. Como se muestra en la figura 9b, el constituyente no llega a la perforación hasta algún tiempo después de que comience la lixiviación, pero al final la concentración en agua subterránea alcanzará un valor máximo y luego comenzará a disminuir debido a que la lixiviación desde la unidad del vertedero se produce sólo durante un período finito de tiempo. La concentración máxima de un elemento en la perforación será generalmente menor que la concentración del lixiviado original como resultado de diversos procesos de dilución y de atenuación que se producen durante el transporte a través de la zona no saturada y saturada (USEPA, 2002). El modelo tiene la capacidad para calcular el promedio máximo de la concentración en las aguas subterráneas en un período de tiempo determinado, según lo representado por la línea horizontal discontinua en la figura 9b.

Figura 9a. Concentración del lixiviado en función el tiempo

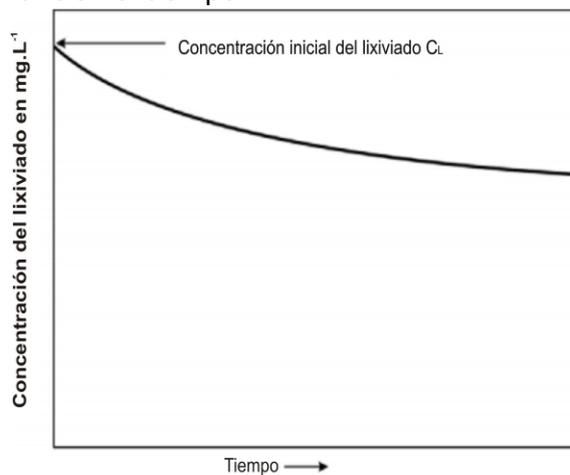
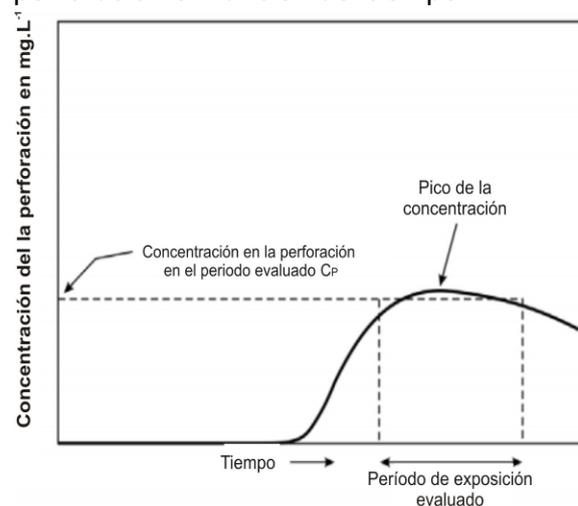


Figura 9b. Concentración en el agua de la perforación en función del tiempo



Fuente: USEPA, 2002 (modificado por el autor)

El IWEM posee dos niveles de trabajo, ambos son sencillos y tienen sus limitaciones especialmente cuando el área donde se dispone un material posee cambios estacionales en la recarga, está sometida a bombeos o cuando la hidrodinámica es compleja, no obstante brinda información útil para la toma de decisión.

Para correr el modelo se requiere conocer la concentración de los elementos extraídos por lixiviación desde un residuo, las características de la masa de residuo (volumen, altura, profundidad y permeabilidad) y las características hidrogeológicas de un área en

estudio como el pH del agua, nivel freático, gradiente hidráulico, espesor de acuífero, tipo de suelo y recarga.

El IWEM ha sido utilizado por el Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USDA) en un trabajo de evaluación del riesgo de uso de ADFs como subproductos en suelos, si bien el borrador se encuentra disponible on-line, se solicita no citarlo hasta no tener la versión definitiva aprobada por la USEPA.

2.2. Marco Normativo

La gestión de residuos en la República Argentina posee un amplio marco regulatorio, organizado a nivel nacional, provincial y local. En el siguiente apartado se exponen los puntos relevantes de cada ámbito de aplicación con énfasis en las ADFs, considerando la normativa Nacional, la correspondiente a la Provincia de Buenos Aires y el Municipio de Tandil, en relación a:

- Definición de residuo peligroso y/o especial e industrial.
- Generación, manipuleo, transporte, tratamiento.
- Disposición final.
- Valorización.

Posteriormente, se efectúa un breve desarrollo sobre las normativas con relación directa a la gestión de ADFs en Estados Unidos, el país con mayor desarrollo en la temática.

2.2.1. Nacional

La Legislación Nacional en relación a los residuos peligrosos tiene su plataforma en la Ley Nacional 24.051 de Residuos Peligrosos del año 1991 y su Decreto Reglamentario 831 del año 1993.

En el año 1994, la Constitución Nacional estableció que “Todos los habitantes gozan del derecho a un ambiente sano, equilibrado, apto para el desarrollo humano y para que las actividades productivas satisfagan las necesidades presentes sin comprometer las de las generaciones futuras; y tienen el deber de preservarlo. [...] Corresponde a la Nación dictar las normas que contengan los presupuestos mínimos de protección, y a las provincias, las necesarias para complementarlas, sin que aquellas alteren las jurisdicciones locales [...]”. En el año 2002, y en respuesta a lo planteado en la Constitución Nacional se sanciona la Ley Nacional de Presupuestos Mínimos 25.612 de Gestión de Residuos Industriales y Actividades de Servicio. Esta última Ley posee interesantes avances respecto a la Ley 24.051, sin embargo no se encuentra reglamentada hasta la fecha y, por lo tanto, no es aplicable.

2.2.1.1. Ley Nacional 24.051 de Residuos Peligrosos y Decreto Reglamentario 831/93

La Ley 24.051 regula, a través de la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, la generación, manipulación, transporte, tratamiento y disposición final de residuos peligrosos originados o ubicados en la jurisdicción nacional. De manera tal que las provincias deben como mínimo respetar sus presupuestos pudiendo ser aún más exigentes.

La Ley define como **residuo peligroso** a “todo aquel que pueda causar daño, directa o indirectamente, a seres vivos o contaminar el suelo, el agua, la atmósfera o el ambiente en general. En particular considera peligrosos los residuos indicados en el Anexo I – Corrientes de desechos y constituyentes peligrosos– o que posean alguna de las características enumeradas en el Anexo II –Características peligrosas.

Es considerado **generador** toda persona física o jurídica que, como resultado de sus actos o de cualquier proceso, operación o actividad, produzca residuos calificados como

peligrosos. Es obligación del generador inscribirse en el Registro Nacional de Generadores y Operadores de Residuos Peligrosos. A su vez el generador debe:

- Adoptar medidas tendientes a disminuir la cantidad de residuos peligrosos.
- Separar adecuadamente y no mezclar residuos peligrosos incompatibles entre sí; envasar los residuos, identificar los recipientes y su contenido, numerarlos y fecharlos.
- Entregar los residuos peligrosos que no traten en sus propias plantas a los transportistas autorizados para tal fin.

Es considerado **transportista** toda persona física o jurídica responsable del transporte de residuos peligrosos los cuales deberán acreditar su inscripción en el Registro Nacional de Generadores y Operadores de Residuos Peligrosos. A su vez, los transportistas deben identificar en forma clara y visible al vehículo y a la carga, de conformidad con las normas nacionales vigentes y tienen prohibido:

- Transportar, transferir o entregar residuos peligrosos cuyo embalaje o envase sea deficiente.
- Aceptar residuos cuya recepción no esté asegurada por una planta de tratamiento y/o disposición final.

Se consideran **plantas de tratamiento** a aquellos sitios donde se modifican las características físicas, la composición química o la actividad biológica de cualquier residuo peligroso, de modo tal que se eliminen sus propiedades nocivas, o se recupere energía y/o recursos materiales, o se obtenga un residuo menos peligroso, o se lo haga susceptible de recuperación, o más seguro para su transporte o disposición final.

Las **plantas de disposición final** son lugares especialmente acondicionados para el depósito permanente de residuos peligrosos en condiciones de seguridad ambiental. Estas plantas deben poseer:

- Estudio de impacto ambiental.
- Estudios hidrogeológicos y procedimientos exigibles para evitar o impedir el drenaje y/o el escurrimiento de los residuos peligrosos y la contaminación de las fuentes de agua.

- Una permeabilidad del suelo no mayor de 10^{-7} cm/seg y una profundidad no menor a ciento cincuenta (150) centímetros tomando como nivel cero (0) la base del relleno de seguridad; o un sistema análogo, en cuanto a su estanqueidad o velocidad de penetración.
- Una profundidad del nivel freático de por lo menos dos (2) metros, a contar desde la base del relleno de seguridad.
- Una distancia de la periferia de los centros urbanos no menor que la que determine la autoridad de aplicación.
- El plan de cierre.

La ley establece el uso de **manifiesto** como instrumento de control que permite conocer la trazabilidad del residuo a través de las distintas etapas de gestión, es decir, desde el generador, el transportista, el tratador y la disposición final.

El Dto. 831/93, que reglamenta la Ley 24.051, presenta una serie de Anexos de sumo interés para la caracterización de los residuos como peligroso o no. En la tabla 10 se presenta un resumen del anexo IV, el cual es una guía para la identificación de un residuo como peligroso.

Tabla 10. Características de residuos peligrosos Ley 24.051, Dto. 831/93, Anexo IV

Característica	Descripción
Inflamabilidad †	Un residuo exhibe la característica de inflamabilidad, si una muestra representativa del mismo, cumple con diferentes normas.
Corrosividad †	En base a esta característica se identifica a aquellos residuos que presenten un riesgo para la salud y el ambiente. Se aplica para líquidos.
Reactividad †	Aquellos residuos que debido a su extrema inestabilidad y tendencia a reaccionar violentamente o explotar, plantean un problema para todas las etapas del proceso de gestión de residuos peligrosos.
Lixiviabilidad ‡	Aquellos residuos que, en caso de ser dispuestos en condiciones no apropiadas, pueden originar lixiviados donde los constituyentes nocivos de dichos residuos alcancen concentraciones tóxicas.
Toxicidad ¶	Aquellos residuos o a sus productos metabólicos que poseen la capacidad de, a determinadas dosis, provocar por acción química o químico-física un daño en la salud, funcional u orgánico, reversible o irreversible (...).
Infeciosidad †	Aquellos residuos capaces de provocar una enfermedad infecciosa.

Teratogenicidad †	Esta característica identifica a aquellos residuos que por su composición producen efectos adversos sobre el feto, pudiendo provocar la muerte del embrión u ocasionar deformaciones, o conducir a una merma del desarrollo intelectual o corporal.
Mutagenicidad †	Esta característica de riesgo, identifica a aquellos residuos que en base a las sustancias que contienen provocan mutaciones en el material genético de las células somáticas o de las células germinales.
Carcinogenicidad †	Con esta característica se identifica a aquellos residuos capaces de originar cáncer.
Radiactividad †	Un residuo presenta esta característica si una muestra representativa del mismo emite espontáneamente radiaciones a un nivel mayor que el de base.

† No aplicables a ADFs (Dungan et al. 2006)

‡ Aplicables ADFs

‡ Depende del tipo de sustancia y concentraciones

Las características de inflamabilidad, corrosividad, reactividad, infecciosidad y radiactividad no se aplican a las ADFs. La toxicidad, teratogenicidad, mutagenicidad y carcinogenicidad pueden aplicarse relacionando las concentraciones de sustancias contenidas en las ADFs. La lixiviabilidad es una de las características claves a considerar ya que las ADFs son dispuestas en condiciones no apropiadas.

En la práctica, los estudios solicitados por las autoridades de aplicación para residuos sólidos son los siguientes:

- Composición química de sustancias en matriz y comparación con niveles guía de concentraciones en suelo agrícola, residencial e industrial (Anexo II, tabla 9 del Dto. 831/93).
- Lixiviabilidad: el ensayo de lixiviación utilizado en la Ley 24.051 no queda claramente especificado, pero a juzgar por el nombre utilizado “procedimiento de extracción” y los protocolos de laboratorios se infiere que el método al cual adhiere la Ley es el *Extraction Procedure* 1310. En el Anexo VI del Dto. 831/93 se detallan las concentraciones límites para diferentes sustancias.
- Ecotoxicidad: este parámetro se asocia a toxicidad y si bien no se encuentran reglamentados protocolos, se conoce que las autoridades de aplicación han solicitado estudios de eco toxicidad en residuos, inclusive a ADFs. Uno de estos ensayos es el estudio de inhibición a la germinación de *Lactuca sativa L.*

2.2.1.2. Ley Nacional 25.612 Gestión Integral de Residuos Industriales y de Actividades de Servicios (GIRlyAS) (2002)

La Ley Nacional 25.612 de GIRlyAS, sancionada en el año 2002, establece los presupuestos mínimos de protección ambiental sobre la gestión integral de residuos de origen industrial y de actividades de servicio, que sean generados en todo el territorio nacional y sean derivados de procesos industriales o de actividades de servicios.

La Ley 25.612 no se encuentra reglamentada, razón por la cual el artículo 60 donde se deroga la Ley Nacional 24.051 de Residuos Peligrosos fue vetado parcialmente mediante el decreto 1343/2002.

Esta Ley entiende por GIRlyAS al conjunto de actividades interdependientes y complementarias entre sí, que comprenden las etapas de generación, manejo, almacenamiento, transporte, tratamiento o disposición final de residuos, y que reducen o eliminan los niveles de riesgo en cuanto a su peligrosidad, toxicidad o nocividad, según lo establezca la reglamentación, para garantizar la preservación ambiental y la calidad de vida de la población. Al igual que la Ley 24.051 considera a las distintas personas físicas o jurídicas que intervienen en la gestión de residuos así como los objetivos perseguidos en cada instancia de gestión.

2.2.1.3. Ley Nacional de Presupuestos Mínimos 25.916 de Protección Ambiental para la Gestión Integral de Residuos Domiciliarios (2004)

La Ley Nacional 25.916 de Protección Ambiental para la Gestión Integral de Residuos Domiciliarios, sancionada en el año 2004 establece los presupuestos mínimos de protección ambiental para la gestión integral de los residuos domiciliarios, sean éstos de origen residencial, urbano, comercial, asistencial, sanitario, industrial o institucional, con excepción de aquellos que se encuentren regulados por normas específicas.

Es en este marco, donde los residuos industriales no especiales deben enmarcarse a fin de tender a su gestión integral. Parte de los objetivos de la Ley son: Lograr un adecuado y racional manejo de los residuos domiciliarios mediante su gestión integral, a fin de proteger el ambiente y la calidad de vida de la población; promover la valorización de los residuos domiciliarios, a través de la implementación de métodos y procesos

adecuados; minimizar los impactos negativos que estos residuos puedan producir sobre el ambiente; y lograr la minimización de los residuos con destino a disposición final.

Lamentablemente, esta Ley si bien establece lineamientos para la gestión integral de residuos no se encuentra aún reglamentada.

2.2.2. Provincia de Buenos Aires

2.2.2.1. Ley 11.720 de Residuos Especiales, decretos y resoluciones

En la provincia de Buenos Aires, la gestión de residuos peligrosos –denominados en esta jurisdicción como “especiales”– se enmarca dentro de la Ley Provincial 11.720 de Residuos Especiales junto con numerosos decretos reglamentarios y resoluciones. La autoridad de aplicación es el Organismo Provincial para el Desarrollo Sostenible (OPDS). A continuación se destacan los principales conceptos.

La Ley Provincial 11.720 y su decreto 806/97 reglamentan la generación, manipulación, almacenamiento, transporte, tratamiento y disposición final de los residuos especiales generados en el ámbito territorial de la Provincia de Buenos Aires. Esta sigue los lineamientos de la Ley Nacional 24.051 en cuanto a las diferentes instancias de gestión del residuo (generación, transporte, almacenamiento, tratamiento, disposición final y trazabilidad por manifiesto) más allá de algunas cuestiones de carácter administrativo que no se detallarán. Sin embargo tienen algunas diferencias que deben destacarse como así resoluciones complementarias en cuanto a la gestión de los residuos.

Se consideran **residuos especiales** aquellos alcanzados por el Anexo I (categoría de desechos a controlar y constituyentes peligrosos) **y** que posean algunas de las características peligrosas del Anexo II cualquiera sea su estado de agregación.

La provincia de Buenos Aires posee una definición de residuo especial que difiere a la Ley Nacional. Mientras la Ley Nacional determina que “serán residuos peligrosos los alcanzados por el anexo I **o** que poseen características del Anexo II”, la Ley provincial expresa que “serán residuos especiales los alcanzados por el anexo I **y** que poseen características del Anexo II”.

A priori, la Ley 11.720 parece ser más laxa que la Ley 24.051, ya que un residuo será considerado como tal si proviene de una corriente de desechos o posee constituyentes peligrosos (Anexo I) pero sí, y solo sí, posee alguna de las características de toxicidad establecidas en el Anexo II.

Un punto no menor a mencionar, es que la Ley 11.720 y su decreto no poseen tablas con los límites máximos de concentraciones de elementos en residuos, por lo tanto, se deben utilizar los establecidos en las tablas del Dto. 831/93 de la Ley Nacional.

Dentro de las numerosas resoluciones de la provincia de Buenos Aires en materia de residuos especiales, la 1532/06 establece los distintos bioensayos que la autoridad de aplicación podrá solicitar a residuos que pretendan ingresar a la provincia para su tratamiento y disposición final. Si bien el espíritu inicial de la resolución fue controlar los residuos que ingresan a la provincia, se ha constatado que la autoridad de aplicación los ha solicitado a generadores dentro del territorio provincial, incluyendo a industrias de fundición por generación de arenas descartadas.

Entre los bioensayos solicitados se incluye a la especie *Lactuca sativa L*, donde un residuo será considerado tóxico si genera una inhibición o estimulación respecto al control mayor al 30 %.

Para tender a la gestión integral de residuos especiales, la Provincia de Buenos Aires en el año 1998 publica la Resolución 228. Esta permite considerar como insumo de otro proceso a un residuo especial siempre y cuando no sea necesario tratarlo. De esta forma se incentiva a valorizar y evitar el tratamiento y disposición final de residuos.

2.2.2.2. Ley 13.592 de Gestión de Residuos Sólidos Urbanos

En la provincia de Buenos Aires, en el año 2006 se promulgó la Ley 13.592 con el objeto de fijar los procedimientos de gestión de residuos sólidos urbanos (RSU) de acuerdo a normas preestablecidas en la Ley Nacional 25.916 de presupuestos mínimos de protección ambiental para la gestión integral de residuos domiciliarios.

La reglamentación define a los **RSU** como aquellos elementos, objetos o sustancias generados y desechados en actividades urbanas y rurales, comprendiendo aquellos de origen sea doméstico, comercial, institucional, asistencial e industrial no especial asimilable a los residuos domiciliarios. Por lo tanto, un residuo sólido industrial no especial está comprendido en los términos de la presente reglamentación.

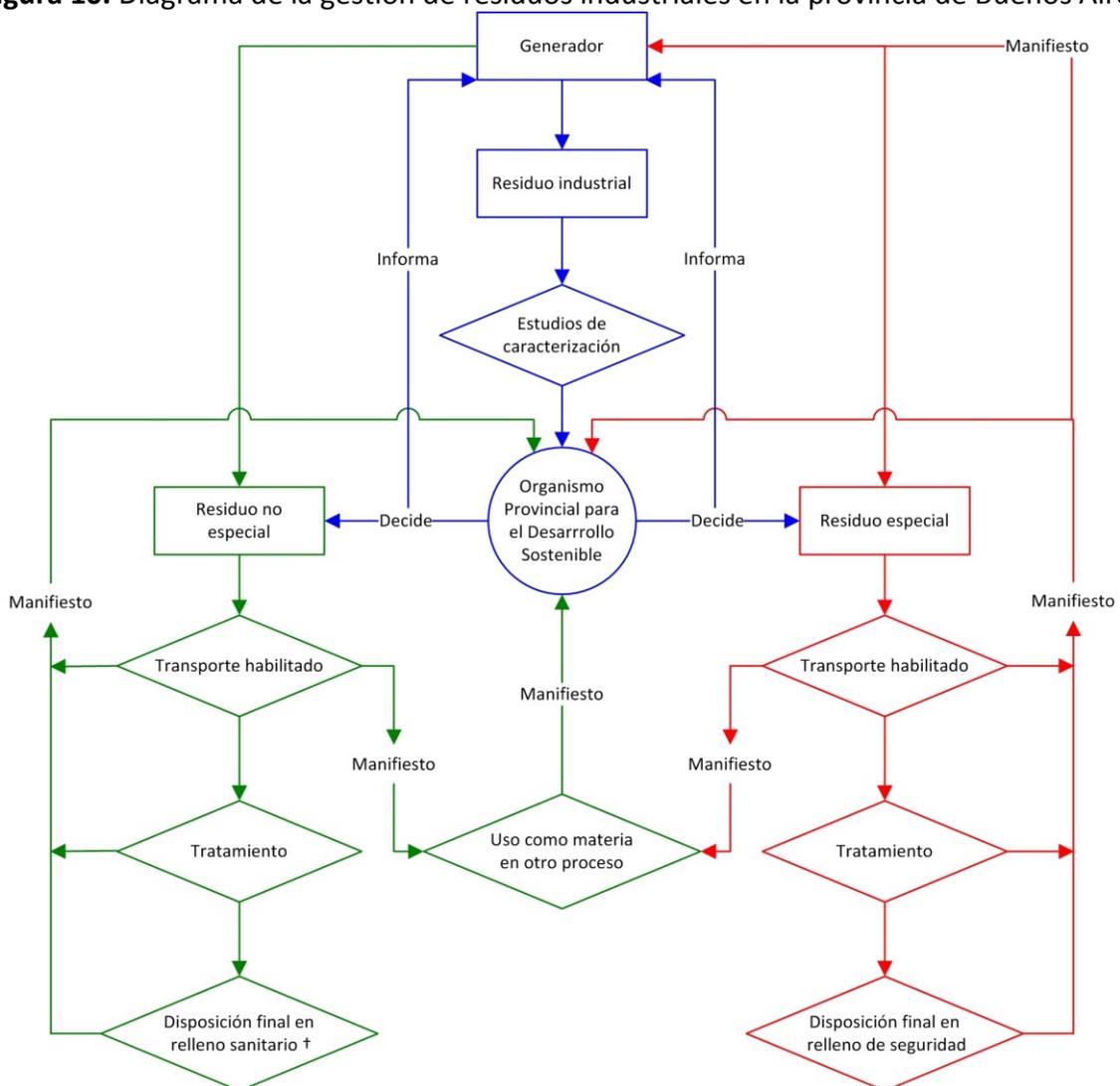
La ley también define la **gestión integral de RSU** como “el conjunto de operaciones que tienen por objeto dar a los residuos producidos en una zona, el destino y tratamiento

adecuado, de una manera ambientalmente sustentable, técnica y económicamente factible y socialmente aceptable” y “comprende las siguientes etapas: generación, disposición inicial, recolección, transporte, almacenamiento, planta de transferencia, tratamiento y/o procesamiento y disposición final.”

En el año 2010 y en el marco de la Ley 13.592 el Organismo Provincial para el Desarrollo Sostenible estableció un registro de operadores de residuos industriales no especiales (Res. 367 y 1.215). De esta manera, los residuos industriales no especiales deben ser transportados solamente por empresas habilitadas y en adición, deben utilizar el manifiesto obligatoriamente, como si se tratase de un residuo especial (Res. 188/12).

En base a lo descrito, en la figura 10 se presente un diagrama de la gestión de residuos industriales en la provincia de Buenos Aires.

Figura 10. Diagrama de la gestión de residuos industriales en la provincia de Buenos Aires



† Exceptuando los rellenos sanitarios de la Coordinación Ecológica Área Metropolitana Sociedad del Estado)

Fuente: Elaboración Propia

2.2.3. Municipal

En el partido de Tandil la disposición de residuos generados en el área urbana se ha reglamentado por medio de varias ordenanzas. En este apartado se presentan aquellas que tienen implicancia directa sobre la gestión de ADFs.

2.2.3.1. Ordenanza N° 2.800/81

La Ordenanza 2.800/81 autoriza el uso y transporte en el partido de Tandil, de los recipientes denominados "contenedores" para el depósito de residuos y todo otro tipo de material proveniente de limpieza de edificios, **fábricas**, negocios o **industrias**, demoliciones, refacciones, modificaciones de edificios y toda otra materia factible de ser transportada por este medio con excepción de las que signifiquen riesgos para la seguridad, higiene y salubridad. Esta Ordenanza no deja en claro cuáles son aquellos residuos que significan riesgos para la seguridad, higiene y salubridad, solo habla del transporte obviando el sitio donde estos residuos se disponen.

2.2.3.2. Ordenanza N° 6.135/93

La Ordenanza 6.135/93 reglamenta el relleno de terrenos propios o de terceros por parte de personas y/o empresas sin especificar el tipo de material a utilizar. Para ello deben solicitar autorización a la Municipalidad de Tandil, la cual, previa inspección del lugar y del tipo de residuos a utilizar en el relleno, aprueba o deniega la solicitud. Esta Ordenanza es el marco que algunas industrias de fundición de Tandil han utilizado para la disposición de ADFs en cavas de cantera y terrenos bajos.

2.2.3.3. Decreto N° 2.677/05

El Decreto 2.677/05 establece la obligatoriedad de disponer en el relleno sanitario la totalidad de los residuos generados por la actividad comercial, de construcción y poda que transportan las empresas de contenedores de residuos. Se pretende de esta forma dar fin a los basurales formados en todo el partido a partir del marco otorgado por las reglamentaciones anteriores. En uno de sus artículos expresa claramente que "no serán admitidos los residuos provenientes de actividad industrial que no sean asimilables a RSU". Para el área de Obras Públicas del Municipio de Tandil, las ADFs no son consideradas un residuo asimilable a RSU por lo cual no pueden disponerse en el relleno sanitario (informante calificado: Arq. Omar Groh, Obras Públicas, Municipio de Tandil).

2.2.3.4. Ordenanza N° 9.865/05

La Ordenanza 9.865 aprueba el Plan de Desarrollo Territorial del partido de Tandil. En el Capítulo X se reglamentan las Normas sobre Calidad Ambiental, donde en términos generales y en el marco de utilidad para esta tesis establece que:

- No se autorizarán usos o instalaciones que provoquen filtración de materias nocivas, tóxicas, insalubres o peligrosas hacia las aguas superficiales y subterráneas. Cuando el peligro potencial para estas sea evidente, como es el caso de depósitos o almacenamientos de productos fitosanitarios, químicos, hidrocarburos, lagunas de decantación, lixiviados, etcétera, se deberá presentar en todos los casos un Estudio de Impacto Ambiental, en el que se contemple específicamente la hipótesis de pérdida del fluido.
- Los responsables de producción de todo efluente o residuo sólido deberán solicitar autorización para su disposición final a la Autoridad de Aplicación.

2.2.4. Marco Normativo en Estados Unidos y arenas descartadas de fundición

En Estados Unidos, la Ley de Conservación y Recuperación de Recursos (RCRA, por sus siglas en inglés) de la EPA es el marco normativo básico de gestión de residuos. Esta Ley, creada en el año 1976 insta a los Estados a hacer cumplir la normativa y crear programas en pos de tender a una gestión que considere el ciclo de vida completo, es decir, de “la cuna a la tumba”.

Para la USEPA un **residuo peligroso** es aquel que puede ser peligroso o potencialmente dañino para la salud humana y ambiental. En términos normativos, son residuos aquellos que se encuentran listados como peligrosos o poseen una o más características peligrosas (inflamabilidad, corrosividad, reactividad o toxicidad). Cada una de las características de peligrosidad se define extensamente dentro de Código de Regulación Federal (CFR) título 40, apartados 260 a 299.

Considerando que las ADFs no poseen características de inflamabilidad, corrosividad y reactividad, el ítem toxicidad debe evaluarse y para ello la USEPA toma como referencia el ensayo de lixiviación EPA SW 846 1311 - TCLP y la determinación de metales y compuestos orgánicos en el extracto.

Se estima que en Estados Unidos se generan anualmente alrededor de 7.600 millones de toneladas de residuos industriales, dentro de las cuales, 13 millones correspondían a ADFs. Del total de ADFs, un millón se utilizaban como subproductos y las restantes se disponían en rellenos sanitarios cuando en realidad tienen el potencial de ser utilizadas como materias primas en otros procesos productivos (USEPA, 2002). Una fracción menor de ADFs se dispone como residuo peligroso en rellenos de seguridad.

La USEPA junto con la AFS, Universidades y varios Departamentos de Estado como la Administración Federal de Industrias y el Departamento de Agricultura ha incentivado el desarrollo de programas en pos de tender a la gestión de ADFs y de esta forma reducir tanto la disposición final de un material reutilizable como el uso recursos naturales no renovables. Paralelamente, las fundiciones podrán disminuir los costos de disposición final, lo que se traduce en mayor rentabilidad y competitividad.

En el año 2002 la USEPA junto a la AFS y la Asociación de Oficiales de Departamentos de Estado en Gestión de Residuos Sólidos efectuaron un primer compendio de usos beneficiosos de ADFs, con una revisión de las prácticas y normativas aplicables en los Estados con industrias de fundición. Los propósitos de este documento fueron:

- Para los Estados, proporcionó a los reguladores información para facilitar el proceso de determinación de usos beneficiosos apropiados.
- Para las fundiciones, orientó en las normativas desarrolladas por los diferentes Estados y demostró que la reutilización es una alternativa a la eliminación de ADFs.
- Para los posibles usuarios finales, el documento exploró en el uso potencial de ADFs en reemplazo de materias primas vírgenes.

Posteriormente, se han efectuado numerosos encuentros con las partes interesadas a fin de tender a un documento base sobre el reciclado de ADFs, que se oficializó en el año 2007 con el programa EPA530-F-07-018. En este se promueve en primer lugar la reducción de residuos en origen; en segundo término el reciclaje y la reutilización; y por último la eliminación ambientalmente segura de cualquier material remanente. El aumento del reciclaje y la reutilización de subproductos industriales –como las ADFs provenientes de fundiciones de hierro, acero y aluminio– es una de las cuatro prioridades planteadas como Desafíos para la Conservación de Recursos de la USEPA.

Capítulo 3. ANTECEDENTES

3.1. Antecedentes de caracterización de arenas descartadas de fundición

3.1.1. Caracterización química

Los antecedentes de caracterización química de ADFs incluyen el análisis total de elementos en matriz y la utilización de ensayos de lixiviación.

Las determinaciones en la matriz se realizan para conocer la concentración total de elementos (mg kg^{-1}) presentes en el residuo. Para ello, el material a ser estudiado se somete a una digestión a fin de extraer los elementos, existen diferentes métodos según deseen extraerse componentes orgánicos o inorgánicos.

Los análisis de lixiviados permiten evaluar la extracción de elementos desde la masa de residuo a una solución acuosa. Para tal fin se utilizan protocolos internacionales estandarizados (ASTM, USEPA, NEN) que permiten comparar los resultados de distintos laboratorios. Los ensayos de lixiviación en laboratorio ponen en contacto una o más muestras de un material de estudio con un líquido para determinar qué componentes se lixivian –se extraen– en el líquido y pueden ser, por lo tanto, potencialmente liberados al ambiente vehiculizados en una fase líquida (WSDE, 2003).

Existen dos categorías de ensayos de lixiviación, los denominados ensayos de extracción simples/ensayos batch (normalmente referidos como estáticos); y ensayos de extracción múltiple o de flujos –denominados dinámicos. En los ensayos estáticos, se asume que al final del ensayo se arriba a una condición de equilibrio, sin embargo en la realidad las concentraciones de elementos lixiviados desde una masa de residuo puede ser muy alta o muy baja dependiendo del comportamiento del lixiviado a lo largo del tiempo (EQM, 1998). En los ensayos dinámicos, las extracciones permiten conocer la cinética de los elementos contaminantes a lo largo del tiempo bajo las condiciones de estudio.

Bajo esta idea, se han desarrollado varios ensayos de lixiviación que se encuentran estandarizados por la USEPA, la American Society for Testing Materials (ASTM) y otras agencias de control ambiental. En la tabla 11 se presentan los ensayos de lixiviación que han sido utilizados para el estudio de ADFs y las principales variables y diferencias.

Tabla 11. Resumen de características de procedimientos de lixiviación

Ensayo	Extraction Procedure (EP) SW 846 1310 †	Toxicity Characterization Leaching Procedure (TCLP) SW 846 1311 †	Sintetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP) SW 846 1312 †	Shake Extraction of Solid Waste with Water ASTM D3897 †	Column Test NEN 7343 (Holandés) ‡
Propósito	Simular el lixiviado bajo condiciones de un relleno sanitario	Simular el lixiviado bajo condiciones de un relleno sanitario	Simular el lixiviado en un relleno expuesto al agua de lluvia	Evaluar la movilidad de elementos	Evaluar la movilidad de elementos desde materiales granulares
Medio de lixiviado	Agua destilada con pH ajustado en $5 \pm 0,2$	Solución buffer pH 2,88 o 4,93	Agua destilada con pH ajustado entre 4,2 y 5	No controlado	Agua destilada acidificada pH 4
Relación S/L	1:16	1:20	1:20	1:20	0,5 L de residuo
Tamaño de partícula	< 9,5 mm	< 9,5 mm	< 9,5 mm	No requerido	95% < 4 mm
Tiempo de extracción	24 hs (rotación)	18 hs (rotación)	18 hs (rotación)	18 hs (rotación)	400 hs en 7 fracciones (flujo)

†Métodos estáticos

‡Método dinámico

Los procedimientos de extracción EPA SW 846 1310 (EP) y 1311 (TCLP) simulan las condiciones de un medio de disposición asociado a residuos sólidos domiciliarios en un relleno sanitario. Poseen dos diferencias principales, una es el control del pH, mientras el método 1310 utiliza ácido acético para controlarlo en un rango de $5 \pm 0,2$, el método 1311 utiliza una solución buffer a un pH de $4,93 \pm 0,05$ o $2,88 \pm 0,05$. La segunda diferencia es la relación sólido-líquido, donde el método EP posee una relación 1:16 en tanto que el TCLP 1:20. El método TCLP fue desarrollado por la EPA para reemplazar el 1310 y garantizar la precisión de los resultados (USEPA, 1999). Sin embargo, el método EP es el reglamentado en Argentina por la Ley 24.051 de Residuos Peligrosos, Dto. 831/93, Anexo VI.

El procedimiento de extracción EPA Method 1312 (SPLP) fue desarrollado para simular el lixiviado de un residuo depositado en un relleno y expuesto al agua de lluvia. Los métodos TCLP y SPLP son muy similares, la diferencia radica en el pH de la solución utilizada como extractante (WSDE, 2003).

El método ASTM D3897 posee dos diferencias fundamentales respecto a los anteriores, una es no controlar el pH del extractante, razón por la cual éste se ajusta a las condiciones buffer del material a estudiar; y otra es que el residuo o material a lixiviar no necesita ser reducido en su tamaño.

Por último, el test NEN 7343 desarrollado en Holanda, se utiliza para caracterizar el comportamiento de componentes inorgánicos lixiviados desde un residuo utilizando un equipamiento de extracción específico. Dada su complejidad no es de amplia aplicación como los desarrollados por la USEPA y ASTM.

Los primeros estudios sobre ADFs y sus características químicas en el mundo corresponden al PhD. Robert K. Ham y su grupo de trabajo perteneciente a la Universidad de Wisconsin. En el año 1981, Ham en colaboración con Boyle efectuaron un primer estudio para desarrollar un procedimiento de lixiviación aplicable a ADFs. Para el año 1980, la USEPA había promulgado el método 1310, sin embargo Ham and Boyle, con el apoyo de la Asociación Americana de Fundición, AFS por sus siglas en Ingles, estaban interesados en desarrollar su propio método. Fue así, que en su primer trabajo Ham y Boyle describieron que las ADFs liberaban al líquido extractante menor cantidad de materia a medida que aumentaba la temperatura a la que las ADFs fueron expuestas probablemente debido a las pérdidas por volatilización y que la arena aglomerada liberaba menor materia que la arena desagregada seguramente por la mayor superficie expuesta. En 1986, Ham et al. efectúan un complejo trabajo, donde comparan las concentraciones de metales extraídas a muestras compuestas de ADFs utilizando el método EP (de la USEPA) y el equivalente a éste pero usando agua destilada como extractante sin controlar el pH. Para ambos métodos se concluyó que ninguna de las muestras superaba en 100 veces los parámetros primarios de agua potable, criterio utilizado por la USEPA para considerar un residuo peligroso o no. Trabajos con resultados similares, que incluían el método desarrollado por la AFS y determinación de metales, fueron llevados a cabo posteriormente por Ham et al. en 1987 y Krueger et al. (1989). Luego, en 1993, Ham et al. publicó su último trabajo, al menos disponible, sobre la temática de ADFs antes de su retiro en 1998. En él utilizó el método TCLP para determinar compuestos orgánicos en ADFs especificando que un amplio rango de componentes fue detectado pero en muy bajas concentraciones. Las muestras de ADFs provenientes de sistemas de aceites secantes y fenólico uretánico aportaron las mayores concentraciones de elementos orgánicos pero por debajo de los niveles de regulación para considerarlas peligrosas.

Hasta el año 2001 no se efectuaron nuevos estudios en la temática, cuando Ji et al. (Universidad de Brunel en Reino Unido) publicaron un estudio con 10 muestras y determinaron en fenol libre, formaldehído, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) entre otros compuestos orgánicos. También estudiaron la concentración de metales y metaloides en lixiviados (Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Se y Zn) aunque el método aplicado no fue estandarizado y, por lo tanto, los resultados no resultan comparables con ningún límite de regulación u otras publicaciones. Como conclusión se destaca la presencia de HAPs en todas las muestras, donde naftaleno está presente en un 30 %, y subrayando que las arenas verdes tienen mayores concentraciones de HAPs que las arenas elaboradas con aglomerantes químicos.

En el año 2003, Douglas Kendall perteneciente al Centro Nacional de Investigaciones Aplicadas de la USEPA efectuó, como parte de un estudio mayor, la caracterización química de ADFs provenientes de fundiciones de bronce. Kendall analizó la concentración total de Cu, Pb y Zn en matriz y en lixiviado utilizando el método TCLP. Determinó altas concentraciones de estos elementos en matriz y detectó en los lixiviados concentraciones por encima de los límites de regulación para considerarlas peligrosas.

En 2006, Robert S. Dungan del Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USDA) efectuó su primera publicación sobre caracterización química de ADFs. En ella determino HAPs y 17 fenoles prioritarios para la EPA en 43 muestras de ADFs, en su mayoría correspondientes a arenas verdes, colectadas en fundiciones de diferentes estados de su país. Encontró que la mayoría de las ADFs presentaron concentraciones de HAPs y fenoles por debajo de los límites de regulación ambiental.

En 2008, y como consecuencia del interés creciente en la caracterización química de ADFs, Dungan y Dees evaluaron las concentraciones totales de metales en matriz y en lixiviados bajo los métodos ASTM, TCLP y SPLP en las 43 muestras estudiadas en 2006. El trabajo concluyó que la mayoría de las ADFs tuvieron concentraciones totales por debajo de los rangos medidos en suelos agrícolas a excepción de algunas pocas muestras, con Co, Cu y Ni por encima de estos valores en suelo. Respecto a TCLP, ninguna de las muestras presentó concentraciones por encima de los límites de regulación de toxicidad para los elementos estudiados (As, Ag, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb y Zn). Los métodos SPLP y

ASTM liberaron concentraciones menores de metales en comparación con el método TCLP.

En el mismo año, Dungan publicó un trabajo de caracterización química de ADFs en el que evaluó la concentración total de HAPs, compuestos fenólicos y metales durante tres eventos de muestreos en 43 fundiciones a lo largo de un año. Adicionalmente analizó la concentración de metales en lixiviados de método ASTM, TCLP y SPLP. Los HAPs y fenoles fueron detectados en bajas concentraciones y mayormente por debajo de los límites de detección y solo unas pocas ADFs, correspondientes a aglomerantes orgánicos, presentaron concentraciones altas. De estos componentes los más abundantes fueron naftaleno, fenantreno, antraceno, fenol, 2,4-dimelfenol, 2-metelfenol y 3- y 4- metilfenol. Las concentraciones durante el período de estudio fueron en su mayoría consistentes.

Respecto a los metales totales, una muestra de ADF colectada en una fundición de bronce presentó concentraciones de Cu y Zn elevadas respecto a los niveles en suelos y otras dos elaboradas con arena de olivina mostraron concentración altas de Ni. A lo largo del año de muestreo se advirtieron algunos cambios en las concentraciones de Fe y Cu en fundiciones ferrosas y de bronce, respectivamente. Respecto a los ensayos de lixiviación, ninguna de las muestras durante el período de estudio supero los niveles de regulación para el método TCLP, en tanto que las concentraciones en SPLP y ASTM fueron inferiores a TCLP en los tres muestreos concluyendo que las ADFs tienen muy bajo potencial de lixiviar metales.

Por último, en 2009 Dungan et al. publicaron un trabajo sobre concentraciones de dioxinas, furanos y PBCs en 10 muestras de ADFs. Los resultados evidenciaron la presencia de algunos de estos componentes pero en concentraciones por debajo o cercanas al límite inferior de las detectadas en estudios en suelos. Los aportes de caracterización química efectuados por Dungan y otros se efectuaron en el marco de un trabajo colaborativo entre el USDA, USEPA y la AFS a fin de tender al uso beneficioso de las ADFs en suelo.

El último antecedente registrado de caracterización química de ADFs corresponde a An Deng, quien en 2009 publicó un trabajo sobre elementos metálicos en matriz y lixiviados (TCLP, SPLP, ASTM) extraídos a 594 muestras de ADFs colectadas en 123 fundiciones de

Estados Unidos. Deng concluyó al igual que Dungan que la mayoría de las ADFs son materiales no peligrosos en términos de su concentración total y en lixiviados; que el método TCLP es más agresivo que SPLP y ASTM, que las fundiciones de bronce poseen concentraciones de Cu, Pb y Zn relativamente altas; y que las ferrosas poseen niveles altos de Fe y Mn.

A modo de síntesis los antecedentes de caracterización química en ADFs establecen que:

- La mayoría de las ADFs son materiales no peligrosos en términos de la concentración total y en lixiviados de HAPs, fenoles y metales respecto a los límites de regulación de Estados Unidos.
- Algunas ADFs provenientes de fundiciones de bronce poseen concentraciones de Cu, Pb y Zn que superan los niveles de regulación y deben considerarse peligrosas.
- Las muestras provenientes de fundiciones no ferrosas poseen concentraciones altas de Fe y Mn, aunque estos elementos no se encuentran regulados en la legislación.
- El método TCLP aplicado en ADFs es más agresivo que SPLP y ASTM ya que contribuyó a liberar mayor cantidad de elementos.

3.1.2. Estudios de ecotoxicidad en arenas descartadas de fundición

Existe muy poca información disponible sobre los efectos tóxicos de las ADFs, sin embargo algunos centros de investigación de nuestro país han efectuado estudios que han sido presentados ante requerimientos de las autoridades de aplicación. Si bien esta información ambiental es pública, en la práctica no sucede así ya que se encuentran bajo contratos de confidencialidad. No obstante, se ha informado que uno de los estudios requeridos frecuentemente por las autoridades de control ambiental en Argentina es la determinación de inhibición a la germinación en *Lactuca sativa L.*

Los ensayos de toxicidad consisten en exponer a un grupo seleccionado de organismos a distintas concentraciones de la muestra durante un determinado período de tiempo. La muestra puede ser una sustancia pura, una mezcla de sustancias, un efluente, agua de río o sedimentos (Castillo Morales, 2004). Los estudios de toxicidad son además significativamente menos costosos que los estudios químicos y proveen información

sobre sinergia al tratar una mezcla de compuestos; por lo tanto son útiles para el estudio en ADFs (Bastian and Alleman, 1998).

A nivel internacional, se han relevado solamente dos estudios. Uno de los antecedentes corresponde a la investigación desarrollada por Bastian and Alleman (1998). En esta se evalúan distintas ADFs ensayadas bajo el método TCLP modificado sustancialmente por los autores y poniendo en contacto con éste a una población de bacterias *Vibrio fischeri*. Esta bacteria tiene la capacidad de emitir una luz fluorescente; si se la pone en contacto con un tóxico su luminosidad se altera y se considera que existe un efecto tóxico. En dicho trabajo se concluye que cuatro de 11 ADFs poseen acción inhibitoria sobre la bacteria. De estas cuatro, dos muestras corresponden a noyos elaborados con sistemas caja caliente, una corresponde a moldes de aglomerante químico y la restante a moldes de arena verde. No se detalla el tipo de metal colado o si las arenas corresponden a descartes de materiales sin colar. Si bien el trabajo concluye en la importancia del estudio para determinar la toxicidad de ADFs, no relaciona grupos de ADFs potencialmente tóxicos ni ha avanzado con posterioridad en esta línea.

El segundo antecedente corresponde a Dungan y Dees (2006) quienes elaboraron un estudio con lombrices de tierra (*Eisenia foetida*). Para ello elaboraron suelos con diferentes porcentajes de ADFs y en estos incorporaron las lombrices observándose, después de 28 días, que no existían diferencias en el número de adultos en relación al patrón a excepción de un suelo elaborado con ADFs proveniente de una fundición de bronce.

3.2. Generación de arenas descartadas de fundición

La cantidad de ADF que genera una industria de fundición tiene relación directa con su volumen de producción, el tipo de tecnología utilizada, en especial el tipo de sistema de aglomeración utilizado y los sistemas de recuperación y reciclado. Usualmente, como indicador de generación se pretende conocer cuántos kilogramos de ADF se generan por kilogramo de pieza final. Por ejemplo, en un estudio efectuado en una fundición de aluminio que utiliza un sistema alquídico uretánico autofraguante, se determinó que se generaban 7 kg de ADF por kilogramo de producto despachado. Cuando en la misma industria se aplicó un sistema de recuperación y reciclado la relación cambió a un rango 4:1 (Miguel, 2004). Otras publicaciones, informan relaciones de kilogramos de ADF por kilogramo de pieza final para fundición ferrosa sin noyos del orden de 0,2-0,3:1 (IHOBE, 1998) mientras que con noyos el rango cambia a 0,8-1,2:1 (Metalurgia, 2008).

El sector de la fundición a nivel mundial genera alrededor de 100 millones de toneladas de ADFs, de las cuales 10 millones corresponde a Estados Unidos (Dungan and Dess, 2009) y 3 millones Brasil (Carnin et al. 2012). A estos países se suman China, India, Japón, Corea, Rusia, México, Alemania, Italia y Francia quienes comparten el mayor volumen de productos fundidos (Modern Casting, 2011) y por lo tanto de generación de ADFs a nivel global.

En Argentina, la generación de ADFs posee vaivenes que se ajustan al ritmo de la aceleración o detrimento de la producción. En la tabla 12 se presentan las variaciones en las toneladas de productos fundidos en fundición (gris, nodular, maleable), aceros, bronce y aluminio para el período 2004-2011. Si consideramos un valor de generación de 1 Kg de ADF por Kg de pieza producida, se obtiene un estimativo de las toneladas de ADF generadas en Argentina para dicho período.

Tabla 12. Producción de fundidos en Argentina (período 2004-2011)

Año	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Miles de toneladas	205	217	230	243	227	131	158	166

Fuente: El fundidor (2009 y 2013)

3.3. Gestión de arenas descartadas de fundición y su implicancia en el recurso hídrico subterráneo

Las ADFs han sido utilizadas tradicionalmente como material de relleno tanto en países desarrollados como en vías de desarrollo. Sin embargo, la sensibilización ambiental creciente desde los años 70, en especial después de la Conferencia de Naciones Unidas sobre Medio Ambiente Humano celebrado en Estocolmo en 1972 y la creación del Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente ha acrecentado la preocupación sobre estos vertederos y su implicancia en el ambiente, con especial énfasis en el impacto sobre el recurso hídrico subterráneo.

Los medios de comunicación, ONG's y ciudadanos sensibilizados han denunciado el relleno y disposición no controlada de estos residuos. Ejemplos de este tipo de movilizaciones a nivel nacional acontecen en José C. Paz, Quilmes, Avellaneda, Morón, Tandil (todos ellos en Buenos Aires), Rosario, Las Parejas (ambos de Santa Fe), Córdoba entre otros, instancias que en algunos casos ha llegado a demandas contra las empresas involucradas (figura 11).

En el 2009, como parte del trabajo de tesis de Maestría, Miguel efectuó un relevamiento de sitios de disposición final de ADFs y otros residuos de industrias de fundición en la ciudad de Tandil.

Figura 11. Tapa de diario denunciando rellenos con ADFs



Fuente: La Voz de Tandil (2003)

Allí se pudo destacar que la disposición final de ADFs se realizaba sin ningún tipo de prevención en cavas de cantera, ladrilleras y terrenos bajos, dentro o en cercanías al

casco urbano de Tandil. Se relevaron un total de 39 sitios, ocho correspondieron a rellenos con vertidos actuales de ADFs y otros residuos de fundición (figura 12a); 19 a sitios con cese de vuelcos (figura 12b y 12c); siete a disposiciones parciales (figura 12d) y cinco a sitios con potencial presencia de ADFs. En el trabajo se remarcó que en parte de los rellenos relevados se edificaron viviendas y barrios mientras que otras áreas rellenadas no han podido ser identificadas.

Por otro lado se explicó que la gestión de ADFs y otros residuos de fundición se produce en un ámbito de desconocimiento sobre las características químicas de los ADFs y sus potenciales efectos en el ambiente, en especial hacia el recurso hídrico subterráneo. En este estudio incluso se remarcó que existe una marcada incertidumbre en cuanto a considerarlos residuos industriales especiales o no especiales tanto por industriales como por los tomadores de decisión a nivel local, provincial y nacional.

Figura 12a. Relleno actual de ADFs



Figura 12b. Área con cese de vertidos de ADFs



Figura 12c. Área con cese de vertidos de ADFs



Figura 12d. Vertidos de ADFs y otros residuos



Fuente: Elaboración propia

En este contexto, el Municipio de Tandil por Decreto N° 2.677/05 dispuso una medida precautoria prohibiendo la disposición de ADFs en el relleno sanitario de la ciudad,

debido a que varias empresas habían solicitado disponer estos residuos allí. En este marco, si las industrias de fundición pretenden disponer adecuadamente sus ADFs sólo podrían hacerlo en rellenos de seguridad, sin embargo la ciudad de Tandil no cuenta con esta infraestructura y los más cercanos se localizan en el Gran Buenos Aires o en Bahía Blanca. Teniendo en cuenta los grandes volúmenes generados y los costos asociados al transporte y disposición, esta posibilidad de gestión es económicamente inviable. Ante esta circunstancia, las industrias disponen sus ADFs como residuos no especiales en cavas sin sistemas de protección. Por un lado, se prohíbe el ingreso del material al relleno sanitario pero, por otro, “se permite” su disposición en áreas no controladas. La situación descrita en Tandil, se repite en la mayoría de los polos industriales de fundición del país. Más adelante ahondaremos en las alternativas de valorización de ADFs, opciones que tienden a evitar las disposiciones no controladas.

Respecto a los vertederos de ADFs y el impacto sobre el recurso hídrico subterráneo son pocos los trabajos publicados y en su mayoría corresponden a investigaciones financiadas por la American Foundry Society (AFS). El primer antecedente registrado corresponde a Ham et al. (1986), quien –como hemos visto anteriormente– fue un precursor del estudio de la caracterización química de ADFs. En este estudio detalló que no existieron aportes hacia el agua subterránea de Ag, As, Cd, Cr, Pb y Se por encima de los límites para consumo humano aunque se evidenció un aumento de Fe, Mn y sulfatos en el límite aguas abajo del vertedero. Por otro lado alertó que en un relleno se encontraron concentraciones de Ba y Hg levemente por debajo del límite para considerarlas potables. Ham et al, en 1987 evaluó la presencia de compuestos orgánicos aguas debajo de cuatro vertederos de ADFs y otros residuos de fundición y determinó que las concentraciones de compuestos orgánicos se hallaron a nivel traza e inconsistentes para asociarlas a una contaminación. Para el año 1989, Krueger et al., continuando con los estudios, determinó la potencialidad de que componentes orgánicos determinados provengan de los vertederos. En el año 1993, Ham y Boyle confirmaron la presencia de compuestos orgánicos en muy bajas concentraciones, muchas ellas por debajo del límite cuantificación, en aguas subterráneas en cuatro vertederos de fundiciones ferrosas.

En el año 2009, Miguel et al. publicó en español el primer antecedente sobre disposición de ADFs y su impacto en el recurso hídrico subterráneo para América Latina. En dicha

investigación se pormenorizaron cuestiones hidrogeológicas básicas que confieren al área un riesgo extremo de contaminación del acuífero. Como resultados se advierte un aumento de la conductividad eléctrica en el acuífero freático aguas abajo de un vertedero de residuos de industrias de fundición. Un último trabajo publicado en 2012 por Penkaitis y Sígolo de la Universidad de São Paulo efectúa un estudio de agua subterránea en inmediaciones de un relleno de ADFs. En el trabajo se observa un aumento en la concentración de algunos cationes (Fe, Mn y Na) aguas abajo del relleno, sin embargo se trata de un trabajo preliminar con pocos datos no conclusivos.

A modo de síntesis se destaca que:

- Las ADFs han sido y son utilizadas como material de relleno.
- Se desconocen las características químicas por parte de fundidores y tomadores de decisión, situación que dificulta su gestión.
- Si bien los estudios son escasos se ha advertido un cambio en la calidad del agua subterránea aguas abajo de las zonas de relleno pero en concentraciones por debajo de los niveles de regulación para agua potable.

3.4. Alternativas de valorización de arenas descartadas de fundición

Las ADFs poseen características físicas similares a la arena sílicea virgen en cuanto a su granulometría, resistencia a la compresión, desgaste y angularidad; por lo tanto pueden utilizarse como subproducto en numerosas aplicaciones de reemplazo. Algunos de los usos estudiados son en mezclas asfálticas en caliente, hormigones de cemento portland, ladrillos, cubiertas diarias y trincheras de rellenos sanitarios, sub-bases, terraplenes, arreglo y enmienda de suelos, entre otros (Winkler y Bol'shakov, 2000).

La posibilidad de utilizar los ADFs en otros procesos es amplia, tal es así que algunos vertederos con material descartado en el pasado han sido analizados para ser explotados para la actividad minera de arena y de extracción de restos de metales (Zanetti y Godio, 2006).

En el ámbito internacional, Estados Unidos posee un amplio desarrollo en el campo de la utilización de ADFs como subproductos a través de un consorcio de empresas denominado FIRST (Foundry Sand Recycling Start Today) junto con el apoyo de la FHWA (Federal Highway Administrations) y el trabajo colaborativo de USEPA y el USDA. Con el interés de fundidores en resolver el problema de las ADFs, el acompañamiento de los entes de control y el desarrollo de investigaciones en el ámbito científico se viabilizaron diferentes usos para las ADFs, como en hormigones (figura 13a), cemento portland, mezclas asfálticas en caliente (figura 13b), sub-bases (figura 13c), fluido relleno, terraplenes (figura 13d), cobertura diaria en rellenos sanitarios y jardinería.

Figura 13a. Hormigón



Figura 13b. Mezcla asfáltica en caliente



Figura 13c. Sub-bases



Figura 13d. Terraplenes



Fuente: FIRST (2004)

La AFS generó un dinámico mercado de ADFs, contando con un grupo de empresas y compañías que solicitan las ADFs como materia prima para sus procesos. Paralelamente capacita e incentiva a los fundidores a reusar y valorizar sus ADFs contando además con información on-line sobre usos permitidos e imposiciones en los diferentes Estados del país. Como requisito básico, el fundidor debe segregar sus ADFs evitando que se mezclen con los rechazos de noyos y moldes u otros residuos de fundiciones –escorias, finos de limpieza, barros de tratamiento de humos– y efectuar un estudio periódico bajo el ensayo de lixiviación TCLP. Las ADFs que no superan los niveles de regulación serán consideradas como no peligrosas y podrán utilizarse como subproducto en otros procesos.

En resumen, la USEPA ha generado, conjuntamente con instituciones del estado y otras partes interesadas, un detallado programa de gestión de ADFs a fin de promover su uso como materia prima en otro proceso y minimizar su disposición final. De esta manera se creó un mercado, donde los fundidores “venden” sus ADFs como materias primas a “usuarios finales”, reduciendo costos, aumentando la competitividad de las empresas y asegurando la gestión integral del residuo.

Siguiendo los antecedentes en Estados Unidos, en septiembre de 2013, el Estado de Santa Catarina –en Brasil– por intermedio de la Secretaría de Estado de Desarrollo Económico Sustentable y en Consejo Estatal de Medio Ambiente estableció por Resolución 26 las directrices para la autorización ambiental del uso de ADF como materias primas en procesos industriales y obras que incluyen la producción de mezclas asfáltica, artículos de

hormigón, uso en bases, sub-bases y refuerzo subrasante, uso en relleno sanitario y fabricación de artículos de cerámica (CONSEMA, 2013).

En Argentina, se han concretado varias investigaciones sobre valorización de ADF en hormigones (Sota et al. 2007), cemento portland (Elizalde et al. 2010), mezclas asfálticas en caliente (Marcozzi et al. 2008), cerámica (Quaranta et al. 2009) y para uso de suelo vial (Appolloni et al. 2010). Sin embargo, no existe en Argentina una reglamentación que favorezca el uso beneficioso de ADFs.

La utilización de ADFs como subproducto en otros procesos, además de los aportes locales, posee un importante respaldo de publicaciones científicas internacionales indexadas. En la tabla 13 se presentan los tipos de usos estudiados, sus autores y la nacionalidad de las instituciones involucradas.

Tabla 13. Publicaciones relacionadas al uso beneficioso de ADFs

Tipo de uso	Autores	Nacionalidad	
Cemento Portland	Novakowski, 1994	E.E.U.U.	
	Naik et al. 1994	E.E.U.U.	
	Fiore y Zanetti, 2007	Italia	
Hormigón	Siddique y Noumowe 2008	India y Francia	
	Siddique et al. 2009	India, Bélgica y Francia	
	Guney et al. 2010	Turquía	
	Basar y Aksoy, 2012	Turquía	
	Navarro-Blasco et al. 2013	España	
Concreto Asfáltico	Khatib et al. 2013	Reino Unido	
	MacKay, 1994	E.E.U.U.	
	Bakis et at, 2006	Turquía	
	Guney, 2006	Turquia	
Relleno fluido	Pohlman, 1994	E.E.U.U.	
	Deng y Tikalsky, 2008	China y E.E.U.U.	
Cerámica	MacRunnels, 1994	E.E.U.U.	
	Alonso-Santurde et al, 2010	España	
	Furlani et al, 2012	Italia	
	Zdzisław, 2013	Polonia	
Suelo agricultura	Cesped	McCoy, 1998	E.E.U.U.
	Agricultura	Lindsay and Logan, 2005	E.E.U.U.
	Horticultura	Dungan y Dees 2007	E.E.U.U.
	Enmienda de suelos	Dayton et al. 2010	E.E.U.U.
Suelo geotécnicas	Terraplenes de caminos	Partridge et al. 1999	E.E.U.U.
	Subbases de caminos	Guney et al. 2005	Turquía y E.E.U.U.

La mayor parte de las publicaciones corresponden a Universidades y/o Centros de Investigación de Estados Unidos, aunque también se han relevado trabajos provenientes de Turquía, Italia, Francia, España, Bélgica, Reino Unido, India y China. Los primeros trabajos corresponden a aplicaciones en la industria de la construcción, donde los volúmenes de materiales a usar son más importantes y donde las ADFs quedan encapsuladas en la matriz de un material (cemento portland, hormigón, concreto asfáltico, cerámica). Posteriormente, aparecen los usos en suelos donde el material no se encuentra encapsulado razón por la cual los potenciales contaminantes pueden ponerse en contacto directamente con el ambiente. Las aplicaciones para uso agrícola son recientes ya que este uso implica la potencialidad de que parte de los elementos presentes en ADF se puedan transferir a los alimentos. El USDA en el año 2009 ha presentado a la USEPA un trabajo de evaluación del riesgo de uso de ADFs como subproductos en suelos, a la fecha USEPA no se ha expedido acerca de viabilizar dicho uso como política del gobierno de Estados Unidos (R. S. Dungan, comunicación personal).

A modo de resumen se destaca que:

- Las ADFs pueden utilizarse en reemplazo de la arena virgen en numerosos procesos productivos debido a que poseen características semejantes.
- Los usos probados y viabilizados de ADFs, principalmente en Estados Unidos, corresponden a cemento portland, hormigones, mezclas asfálticas en caliente, sub-bases, relleno fluido, terraplenes, cobertura diaria en rellenos sanitarios y jardinería.
- Las investigaciones en Argentina avanzan sobre el uso de ADFs en cemento portland, hormigones, mezclas asfálticas y suelos de uso vial.
- Los trabajos colaborativos entre fundiciones, centros de investigación y autoridades de control ambiental han permitido en Estados Unidos viabilizar los resultados de estudios científicos a la práctica.

Capítulo 4. FUNDICIONES, PROCESOS PRODUCTIVOS Y ARENAS DESCARTADAS DE FUNDICIÓN

4.1. Las fundiciones

En la ciudad de Tandil existen alrededor de 30 industrias de fundición PYMEs. Las fundiciones ferrosas –con un total de 27 industrias– predominan sobre las no ferrosas y sólo dos fundiciones cuentan con la infraestructura para fundir metales ferrosos y no ferrosos, aunque en estas predomina la producción de ferrosos sobre no ferrosos.

Las no ferrosas están constituídas por tres fundiciones de aluminio, dos dedicadas a la producción de tapas de cilindros –de las cuales una presentó quiebra en 2013– mientras que la restante se especializa en matrices de alta complejidad y piezas de baja producción. Esta última empresa también funde bronce, abasteciendo a varias empresas que fabrican equipos de riego, astilleros y en menor medida fundidos decorativos (premios, estatuas, entre otros).

Las fundiciones de Tandil se dedican mayormente al rubro autopartista, produciendo tapas de cilindro, block de motor, brazos de suspensión, arboles de leva, campanas y disco de freno, salidas de escape y caños de admisión, entre otros. Algunas empresas funden terminaciones para decoración de rejas, estufas, quemadores de calefactores, cabezales de bombas de riego entre otros fundidos.

Se estima que la ciudad de Tandil puede producir a máxima capacidad productiva unas 30.000 toneladas de fundidos al año aportando el 16,8% de la producción industrial de la Región Centro de la Provincia de Buenos Aires (Observatorio PYME, 2008). Sin embargo, el rubro de la fundición se encuentra –en el año 2013– atravesando una crisis de competitividad que se inició en el año 2009 producto de una inestabilidad en el comportamiento de los mercados y en especial, una combinación de hechos que termina perjudicando en primer lugar a las exportaciones, a la par de limitar cada vez más la participación de partes y piezas fundidas en los diversos rubros del mercado local (CIFRA, 2013).

En este complejo panorama económico se tuvo acceso durante el año 2010 y 2011 a 15 empresas de fundición de la localidad de Tandil, sumándose otras dos del gran Buenos

Aires las que se interesaron en participar en la investigación. Lamentablemente, dos de las 17 empresas que accedieron a la toma de muestras han presentado quiebra y han dejado de producir durante los años 2012 y 2013.

Independientemente de los problemas de mercado, la generación de ADFs continúa siendo un problema para las fundiciones, ya que como hemos explicado en el marco conceptual y en antecedentes, los grandes volúmenes generados, el desconocimiento de las características químicas, la imposibilidad legal de disponerlos en rellenos sanitarios y/o valorizarlos, y la dificultad económica de transportarlos y disponerlos en rellenos de seguridad han hecho de éste un tema no menor tanto para el empresariado como para los organismos encargados del control ambiental.

4.2. Muestreo de arenas descartadas de fundición

Un total de 110 muestras de arena fueron colectadas de 17 fundiciones micro, pequeñas y medianas, de las cuales 15 se localizan en la ciudad de Tandil mientras que las dos restantes en el gran Buenos Aires. De las 110 muestras, 96 pertenecen a ADFs provenientes de moldes (77) y noyos (19), mientras que las restantes 14 muestras corresponden a arenas silíceas vírgenes (ASVs) colectadas previo al ingreso del proceso productivo y que se utilizarán a modo comparativo.

El método de muestreo consistió en un cuarteo adaptado a las particularidades de las ADFs y de las ASVs (IRAM, 2003). Desde una pila de arena, sea de ADF o ASV, se obtuvieron inicialmente unos 200 kg de material que luego fue mezclado y dividido en cuartos hasta aproximadamente 0,2 kg. Las muestras conglomeradas se trituraron en un molino de muelas, se rotularon y se colocaron en envases de polipropileno previamente lavados en ácido. En la tabla 14 se resumen las características de las muestras colectadas. Como criterio básico de clasificación se utilizó el tipo de sistema aglomerante utilizado y el tipo de metal colado. También se consideró la dosificación de los aglomerantes, si la empresa efectuaba un reciclado de la arena o si extraían los finos a las ADFs previo a su recuperación y reciclado en el sistema productivo. Estos datos, no son presentados en la tabla, pero se recurrirá a ello cuando sea necesario explicar acerca de las concentraciones obtenidas de ciertos elementos o los efectos tóxicos de una muestra en particular.

Tabla 14. Sistemas aglomerantes relacionados con la arena descartada de fundición analizada en este estudio^a

Sistema aglomerante	Componentes	Arena (%)	Aglomerante (%)	Nro. de muestras
Alquídico uretánico	Resina alquídica uretánica con base en aceite de lino o soja. Parte de los componentes del aglomerante contienen Pb y Co para acelerar las velocidades de curado dentro y fuera del molde.	98 a 99.2	0.8 a 2	28
Fenólicos^b	Resinas que contienen fenoles tipo resol y furánicas. Los resoles se producen por una reacción con exceso de formaldehído y fenol con la adición de un catalizador. Las resinas furánicas son en base a alcohol furfúrico y un catalizador ácido, o bien aditivos químicos de fenol-formaldehído y otros, dependiendo de la fórmula	98.5 a 98.8	1.2 a 1.5	23 ^b

Shell	Resina basada en polímeros Novolac fenol-formaldehidos que se polimerizan al calentarse en presencia de hexametenotetramina.	97 a 98	2 a 3	17
Arena verde	Una mezcla de bentonita sódica o cálcica es usada como aglomerante con agregado adicional de carbón bituminoso molido, celulosa y agua.	85 a 90	10 a 15	14
Aglomerantes naturales	Emulsiones acuosas basadas en una mezcla de aceite de soja, polisacáridos, azúcares y agua.	97	3	9
No identificadas	Combinación de arenas descartadas.	-	-	5

^a Fueron colectadas 72 muestras de fundiciones de hierro, 12 de aluminio, 3 de bronce

^b Sólo 2 de las 23 muestras pertenecen al sistema furánico

4.2.1. Arenas descartadas provenientes del sistema alquídico uretánico

Un total de 28 muestras alquídico uretánicas (en adelante AU) fueron colectadas, la mayoría provenientes de fundiciones hierro y parcialmente de fundiciones de aluminio y bronce. Estas muestras corresponden en gran parte a moldes de grandes dimensiones (figura 14a) y/o moldes para piezas complejas, aunque algunas empresas lo utilizan para elaborar noyos. Este sistema aglomerante es uno de los más utilizados por las industrias de fundición en Tandil. El principal atractivo para los fundidores es el costo, en relación a otras resinas y su vida de banco, es decir, el tiempo que tarda desde que se mezcla con la arena hasta que puede ser moldeado. Otro punto, y no menor, es que éste aglomerante está arraigado en el uso en mucho industriales fundidores, notándose cierta resistencia al uso de otros productos como resinas fenólicas que ofrecen similares resultados y mayor productividad.

Figura 14a. Molde desterronado elaborado con sistema AU



Figura 14b. Arena AU desagregada para su reciclado



Fuente: Elaboración propia

Parte de las empresas de fundición trituran los conglomerados de arena (figura 14b) y los incorporan nuevamente al proceso productivo adicionando una nueva carga de aglomerante observándose valores de recuperación del orden del 40 % al 80 %.

No obstante, la recuperación es limitada, ya que el grano de arena ya revestido por la resina AU no ofrece la misma trabazón al reducirse la superficie de contacto arena-resina. Esto genera la pérdida de resistencia del molde y potenciales fallas en las piezas finales.

Durante los recorridos en plantas se advirtió que no todos los fundidores respetan las dosificaciones recomendadas por los fabricantes, que rondan entre un 0,8 y 1,2 % de resinas y 20 % de catalizador, este último sobre el total de resina utilizada. Algunas empresas, controlan esta variable y la ajustan dependiendo de la granulometría de la arena, ya que una arena de menor granulometría demandará mayor porcentaje de resina. Sin embargo, algunas incorporan el aglomerante sin un control en la dosificación, quedando la decisión en manos del operario.

El sistema AU, conocido también por el nombre de “Lino Cure”, se constituye por tres partes, una fracción A conformada por monómeros de aceite de soja o lino y una parte B que actúa como acelerante compuesta por octoatos de Pb y Co. La fracción B se vende en proporciones respecto a la parte A del 3, 5, 7, 10, y 15 %. A mayor porcentaje de parte B, mayor velocidad de fragüe –o menos vida de banco– cuando el catalizador, parte C, se pone en contacto con el resto de los componentes y la arena. Se estima que la mezcla demora unas 20 horas en obtener la resistencia necesaria para el colado.

La temperatura de la arena es una variable clave en la velocidad de fragüe, es por ello que los porcentajes de parte B entre 3 y 7 se usan en periodo de verano; fracciones superiores se utilizan en invierno a fin de que la arena se fragüe en el tiempo requerido y mantenga las condiciones de fluidez para el moldeo. Sin embargo, algunas empresas que utilizan el sistema AU desean un desmolde rápido, es decir separar el modelo del molde de arena rápidamente, y utilizan en todo momento del año un 15 % de parte B sobre la parte A lo que genera a priori una mayor concentración de Pb y Co en la ADF.

4.2.2. Arenas descartadas provenientes de sistemas fenólicos

Las ADFs procedentes de sistemas fenólicos (FN) representan un total de 23 muestras y todas corresponden a industrias de fundición gris, nodular o aceros. Las muestras FN

proceden de sistemas fenol formaldehído (21) y sólo dos del sistema furfural. El sistema FN –que forma polímeros tipo resol– es ampliamente utilizado para la confección de moldes y machos, principalmente en fundiciones del gran Buenos Aires y ha reemplazado gradualmente el uso del sistema AU en la ciudad de Tandil. El motivo del reemplazo obedece a una cuestión de productividad, ya que con el sistema AU se debe esperar antes del colado alrededor de 20 horas mientras que con el sistema FN se puede colar entre 4 y 6 horas después del moldeo. En la figura 15a se observa una “calesita” donde los moldes ensamblados en línea de moldeo se trasladan a la zona de colado. Varias empresas han incorporado sistemas de recuperación de arenas FN previa trituración (figura 15b) y separación de finos –constituidos por restos de resina y finos de arena– con porcentajes que varían entre 40 y 70 %.

Figura 15a. Moldes de sistema FN previo a su colado



Figura 15b. Trituración y separación de finos en ADF FN para su recuperación



Fuente: Elaboración propia

4.2.3. Arenas descartadas provenientes del sistema shell moulding

El sistema shell moulding (SHL) está formado por un polímero fenol formaldehído tipo Novolac que se cataliza por temperatura cuando es expuesto junto a la arena a 200°C durante aproximadamente 60 segundos. Este sistema es muy utilizado para la confección de noyos y moldes “cascara” –debido a su fino espesor– para la fabricación de moldes de tapas de cilindro y noyos de alta complejidad (figura 16a). Este sistema ofrece una alta resistencia en noyos y moldes y una excelente terminación de la pieza. Un total de 17 muestras de SHL fueron colectadas durante el estudio (figura 16b). Estas ADFs son descartadas del proceso sin recuperación ya que ello ampliaría un alto costo energético de trituración, incineración y posterior separación de finos.

Figura 16a. Tapas de cilindros y moldes elaborados con sistema SHL



Figura 16b. Descartes de ADF SHL separados para muestreo



Fuente: Elaboración propia

4.2.4. Arenas descartadas provenientes del sistema arena verde

El sistema arenas verde (AV) es uno de los más utilizados para el moldeo de piezas de fundición gris y nodular. El descarte de este tipo de ADF es muy bajo, y corresponde a restos de moldes que quedan pegados contra el molde de las piezas. De las empresas estudiadas la gran mayoría descartan la fracción adherida a las piezas y sólo una cuenta con un sistema de recuperación total con separación de finos a fin de evitar defectos en la calidad de las piezas. En la figura 17a se observa un molde de arena verde parcialmente desterronado, mientras que en la figura 17b se advierte un grupo de piezas en bruto y la colección de una muestra de ADF AV –previo remover cuidadosamente la AV adherida al molde– de las 14 colectadas de este sistema.

Figura 17a. Molde de elaborado bajo sistema AV parcialmente desterronado



Figura 17b. Descartes de ADF AV separados para muestreo



Fuente: Elaboración propia

4.2.5. Arenas descartadas provenientes del sistema de aglomerantes naturales

Los sistemas aglomerantes naturales (NAT) fueron los primeros en utilizarse en los procesos de fundición. Usualmente estos consisten en una mezcla de aceites y/o

polisacáridos junto al agregado de arcilla y agua. Estos aglomerantes se mezclan con la arena, se compactan y luego se lleva a estufa a temperaturas del orden de los 200 – 220°C durante 60 o 90 minutos para quedar en condiciones de ser colados. Se colectaron un total de 9 muestras de este sistema, las cuales fueron coladas con fundición gris, aluminio y bronce. En la figura 18a se muestra una cancha de moldes colados con fundición gris elaborados con NAT, mientras que en la 18b se observa el desterronado de moldes y la extracción de piezas previo al muestro.

Figura 18a. Moldes de NAT colado con fundición gris



Figura 18b. Desterronado de moldes NAT y piezas resultantes



Fuente: Elaboración propia

4.2.6. Arenas descartadas provenientes del sistema no identificadas

Por último, existe un grupo de ADF no identificadas (NI) debido a que los procesos de desterronado se efectúan en manera conjunta y en el descarte conviven restos de sistemas AV, FN y SHL. Se colectaron sólo 5 muestras NI, en la figura 19a se presenta un molde de AV con noyos FN previo a su desterronado. Luego de la recuperación parcial de AV los descartes se depositan en un contenedor para su transporte (figura 19b).

Figura 19a. Moldes colados de AV con noyo FN



Figura 19b. Contenedor con ADF NI y muestro



Fuente: Elaboración propia

Capítulo 5. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización química de arenas silíceas vírgenes y de las ADFs. Las determinaciones efectuadas fueron pH y conductividad eléctrica, carbono y nitrógeno total, concentración total de elementos en matriz (arena) y en sus lixiviados. Finalmente, se presentan resultados de fenoles totales e hidrocarburos aromáticos policíclicos determinados en lixiviado. Cada ítem fue organizado separadamente en materiales y métodos y resultados, para finalizar con una recapitulación general de los más relevantes.

5.1. pH y conductividad eléctrica

5.1.1. Materiales y métodos

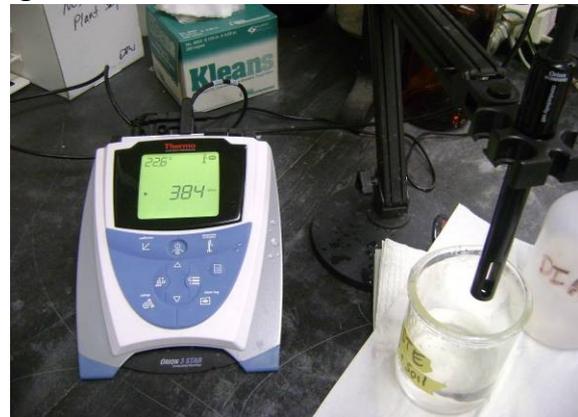
Las muestras de ASVs y ADFs fueron sometidas en primera instancia a un ensayo similar al utilizado en los estudios de suelos. Este ensayo consiste en agitar en un equipo de rotación durante 1 hora una mezcla del material y agua en una relación sólido líquido 1:5 para posteriormente determinar el pH (figura 20a) y la conductividad de las muestras en la fase líquida (figura 20b).

Cinco gramos de muestra se colocaron en un tubo de polipropileno de 50 mL y se añadió 25 mL de agua bidestilada. Los tubos se colocaron en un agitador rotatorio a 60 rpm (Appropriate Technical Resources, Inc., Laurel MD, USA) durante una hora. Posteriormente, se midió pH (Oakton pH 11 Series 0,01) y conductividad eléctrica (Orion 3 Star - Thermo Electron Corporation 0,01) como indicador indirecto de sales disueltas desde la muestras a la fase líquida.

Figura 20a. Determinación de pH



Figura 20b. Determinación de conductividad



Fuente: Elaboración propia

5.1.2. Resultados

Los resultados de pH y conductividad eléctrica de ADFs y ASVs se presentan en la tabla 15. Las ASVs tienen un pH medio de 7,57 con un mínimo de 6,89 y máximo de 8,81 mientras que las ADFs presentan una media de 7,83 con mínimos de 5,01 (AU) y máximo de 11,22 (FN). Por lo tanto, existe una variación de estos parámetros desde que la arena ingresa al proceso de fundición como ASVs y sale como ADFs.

Tabla 15. pH y conductividad eléctrica en ASVs, el total de ADFs y discriminadas por tipo de aglomerantes

	Arena	Min	Max	Media	σ		Arena	Min	Max	Media	σ
pH	ASVs	6,89	8,81	7,57	0,57	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	ASVs	27,5	94,9	49,2	27,7
	ADFs	5,01	11,22	7,83	1,36		ADFs	52,1	11830	1165	1881
	AU	5,01	10,48	7,59	1,53		AU	52,1	1176	278	291
	FN	6,25	11,22	8,72	1,34		FN	67,4	11830	1996	2551
	SHL	6,48	10,68	7,74	1,32		SHL	97,0	691	239	158
	AV	6,59	8,57	7,50	0,49		AV	152	6180	3394	2132
	NAT	5,24	10,41	7,65	1,51		NAT	101,8	3250	858	982
	NI	6,68	8,15	7,35	0,57		NI	147,9	1119	458	384

† ASVs, arenas silíceas vírgenes; AU, alquídico uretánico; FL, fenólico; SHL, shell; AV, arena verde; NAT, aglomerantes naturales; NI, aglomerante no identificado

σ , desvío estándar; todos los valores se calcularon con el software Excel 2007

Las medias de pH entre las diferentes corrientes de ADFs variaron entre 7,35 (NI) y 8,72 (FN) con desvíos de 0,57 y 1,34, respectivamente. No obstante, la mayoría de las corrientes se encontraron entre un rango de 7,35 y 7,74, similar al determinado en ASVs (7,57) a excepción de las FN (8,72).

Si se considera que el agua potable debe tener un pH entre 6,5 y 8,5 (CAA, 2012), 66 de los 96 lixiviados de ADFs estuvieron dentro de este rango. De las 30 que se encontraron por fuera, 10 corresponden al sistema FN. Sólo una de las 14 muestras de ASVs se halló por fuera del rango de pH para agua potable.

Respecto a la conductividad eléctrica (CE), se determinó en ASVs una media de 49,2 $\mu\text{S cm}^{-1}$, con un mínimo de 27,5 y máximo de 94,9. En tanto que en las ADFs la media fue de 1.165 $\mu\text{S cm}^{-1}$, con un máximo de 11.830 y un mínimo de 52,1. De las 96 ADFs, 89 presentaron valores de CE superiores al máximo determinado en ASVs. Se advierte por lo tanto un aporte de elementos a la ASVs desde que esta ingresa al proceso hasta que se elimina como ADFs.

La corriente AV presentó la mayor CE media con 3.394 $\mu\text{S cm}^{-1}$, seguido por la FN con 1.996. El resto de las corrientes presentó un media entre 239 y 858 $\mu\text{S cm}^{-1}$. La muestra con mayor CE corresponde a una FN (11.830 $\mu\text{S cm}^{-1}$), la cual consiste en un descarte de finos (restos de sílice y resina) resultante del tratamiento de recuperación de arena en planta. Esta muestra casi duplica el valor máximo siguiente de CE determinado en la restantes muestras (6.180 $\mu\text{S cm}^{-1}$, muestra AV). En adición, representó el pH más bajo del sistema FN con 6,25.

A modo de síntesis:

- Se advierte un cambio en el pH y CE de los lixiviados de ADFs en relación a las ASVs.
- Gran parte de las muestras (68,75 %) de ADFs presentan valores de pH dentro de los límites de potabilidad del Código Alimentario Argentino.
- Los valores de CE variaron considerablemente desde las ASVs a ADFs, donde 89 ADFs presentaron valores superiores al máximo determinado en ASVs.

5.2. Concentración total de Carbono y Nitrógeno

5.2.1. Materiales y métodos

A fin de caracterizar la concentración de compuestos orgánicos en ADFs y ASVs, se efectuó la determinación de C y N total como un indicador indirecto de estos elementos. Para ello, dos gramos de muestras se trituraron durante dos minutos en un molino de bolas (Cianflone Scientific Instruments Corporation Model 2601) (figuras 21a y b) a fin de favorecer la determinación de los elementos.

Figura 21a. Muestras de ADFs y molinos



Figura 21b. Equipo de molienda



Fuente: Elaboración propia

Posteriormente los triturados se pesaron $50,00 \pm 0,02$ mg (Balanza MetterToledo Modelo AB 265-5 Fact 0,00001 g) y se colocaron en capsulas de estaño para muestras sólidas (CE Elantech Inc. 10 x 12 mm) (figura 22a). Finalmente, las concentraciones totales de C y N en arenas fueron analizadas por un Thermo Finnegan Flash (EA-1112 NC Soil Analyzer) (figura 22b) donde las muestras se calcinaron a 950°C junto con inyección de oxígeno por cromatografía gaseosa.

Figura 22a. Pesaje de muestras trituradas en capsulas de estaño

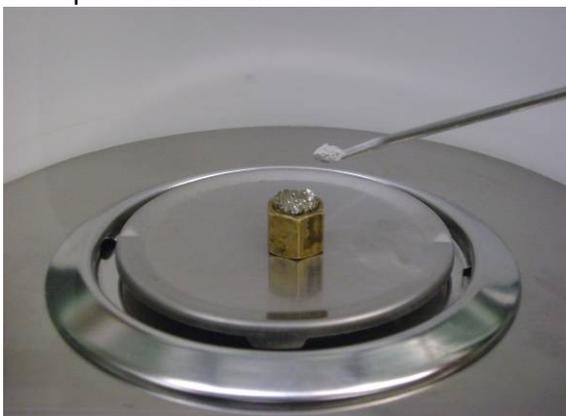


Figura 22b. Determinación en equipo de C y N



Fuente: Elaboración propia

5.2.2. Resultados

La concentración de C y N (tabla 16) fue determinada como una medida indirecta de la concentración de elementos orgánicos presentes en la ASVs y ADFs.

Tabla 16. Concentraciones de nitrógeno y carbono en ASVs y el total de ADFs y discriminadas por tipo de aglomerantes

		Concentración (mg kg ⁻¹)									
Elemento	Arena [†]	Min	Max	Media	σ	Elemento	Arena [†]	Min	Max	Media	σ
Nitrógeno	ADFs	0	1323	331	341	Carbono	ADFs	613	73099	15773	15034
	ASVs	0	0	0	0		ASVs	123	652	241	144
	AU	0	844	290	203		AU	927	20500	9031	5351
	FN	0	1323	215	372		FN	613	37949	8426	7441
	SHL	0	843	338	302		SHL	2789	28609	17853	6115
	AV	469	1209	814	251		AV	23048	73099	44937	15732
	NAT	0	209	39	80		NAT	4127	12452	7812	3768
	NI	155	438	251	182		NI	6156	24511	11798	8596

[†] ASVs, arenas silíceas vírgenes; ADFs, arenas descartadas de fundición; AU, alquídico uretánico; FL, fenólico; SHL, shell; AV, arena verde; NAT, aglomerantes naturales; NI, aglomerante no identificado
 σ, desvío estándar; todos los valores se calcularon con el software Excel 2007

En las ASVs, como blanco antes de ingresar al proceso productivo, se detectó una concentración media de C de 241 mg kg⁻¹, con una máxima de 652 y mínima de 123. Respecto al N, no fue detectado en ninguna de las muestras de ASVs estudiadas. En el total de ADFs, la media para C fue de 15.773 mg kg⁻¹ y sólo en dos muestras se detectaron valores menores que las máximas en ASVs. La concentración media de N en ADFs fue de 331 mg kg⁻¹ y un máximo de 1323, en 27 de las 96 no se detecto N.

Las AV poseen la mayor concentración de C y N mínimas, máximas y medias en relación al resto de las ADFs, recordamos que las AV están construidas parcialmente por carbón bituminoso. El valor mínimo de C y N en AV fue de 23.048 y 469 mg kg⁻¹ que en el caso del C es sólo superado por cuatro muestras, tres SHL degradadas parcialmente luego del colado y una FN constituida por finos sílice y resina.

De las arenas aglutinadas con resinas, las provenientes del sistema SHL poseen una concentración de C media de 17.853 mg kg⁻¹ mientras que el resto de los sistemas poseen valores entre 7.812 y 9.031. Las muestras SHL también presentaron la mayor concentración media de N con 338 mg kg⁻¹ en tanto que en el resto de los sistemas varió entre 39 y 290.

Como hemos visto la presencia de C como indicador de elementos orgánicos en ADFs se relaciona principalmente con el tipo de sistema aglomerante utilizado, sin embargo, la temperatura del metal colado es otro factor clave. En la tabla 17 se presentan los resultados de ADFs discriminados por tipo de aglomerantes y la concentración de C para una arena no colada –es decir preparada y descartada– y para las ADFs resultantes luego del colado de diferentes metales.

Tabla 17. Concentraciones de carbono en ADFs elaboradas con diferentes aglomerantes, descartadas sin colar y coladas con aluminio, bronce y hierro

		Concentración de Carbono (mg kg ⁻¹)				
		AU	FN	SHL	AV	NAT
	ADF sin colar	9379	8202	22520	41150	12452
ADF	Aluminio (> 700 °C)[‡]	6782	-	16797	-	10433
Colada	Bronce (> 1000 °C)	5281	-	-	-	5012 [†]
con	Ferroso (> 1400°C)	927	3248	2798	23048	5508

[†]Corresponde a una muestra de ADF de noyo

[‡]Las temperaturas de colado son orientativas y varían de acuerdo a requerimientos de las piezas

Considerando que las ASVs poseen concentraciones de C entre 123 y 652 mg kg⁻¹, las arenas de moldes y noyos preparadas bajo distintos sistemas de aglomeración reciben un importante aporte de C orgánico. Ocasionalmente, los moldes y noyos son descartados sin ser colados por lo que estas ADFs poseen una importante presencia de compuestos orgánicos. Sin embargo, cuando el molde o noyo es colado y dependiendo del tipo de metal, tiempo de desterronado, posición relativa en el molde, entre otros factores, se produce una importante reducción de C en las ADFs debido a la degradación térmica y volatilización de orgánicos. Por lo tanto, las concentraciones de C para los diferentes aglomerantes disminuyen sensiblemente a medida que aumenta la temperatura del metal colado, como aluminio, bronce y ferrosos.

En resumen:

- Se advierte un aumento de la concentración de C y N en la mayoría de las ADFs en relación a las ASVs.
- El sistema aglomerante AV posee las mayores concentraciones, máximas y medias de C y N.

- De los sistemas de aglomerantes orgánicos, el SHL posee las mayores concentraciones medias de C y N.
- La concentración de C en las muestras de ADFs de los diferentes sistemas aglomerantes disminuye sensiblemente a medida que aumenta la temperatura del metal colado.

5.3. Concentración total de elementos en matriz

5.3.1. Materiales y métodos

Las muestras de ASVs y ADFs fueron trituradas en un molino de bolas (Modelo Cianflone Scientific Instruments Corp., Pittsburgh, PA, USA) durante dos minutos a fin de reducir la granulometría de las muestras y promover su digestión de igual manera que se efectuó para la determinación de C y N.

Luego, 0,25 gramos de la muestra triturada fueron incorporados a recipientes de teflón junto con 9 mL de HNO₃ concentrado y 3 mL de HCL concentrado por duplicado (figura 23a). El contenido de los recipientes fue sometido a digestión ácida asistida por microondas de acuerdo a la norma EPA 3051 (USEPA, 2007) utilizando un equipo MARS 5 (CEM Corp., Matthews, NC, USA). El equipo posee tres etapas de digestión, la primera consiste en elevar la presión de los envases a 600 PSI y a una temperatura de 165°C durante dos minutos, una segunda etapa de 3 minutos a fin de alcanzar 750 PSI y 175°C y finalmente una tercera etapa consistió en mantener las condiciones estabilizadas de la etapa 2 durante 5 minutos (figura 23b).

Figura 23a. Agregado de ácido en recipientes de teflón



Figura 23b. Recipientes de teflón posterior a su digestión en microondas



Fuente: Elaboración propia

Luego de la digestión las muestras fueron añadidas a frascos volumétricos de 25 mL y enrasados con agua bidestilada (figura 24a) para posteriormente filtrarse con jeringas de polipropileno y filtros de 0,45 µm (Whatman International Ltd., Maidstone, Kent, UK) (figura 24b).

Figura 24a. Muestras de ADFs digeridas y enrasadas en volumétricos de 25 mL



Figura 24b. Filtrado de muestras por jeringa



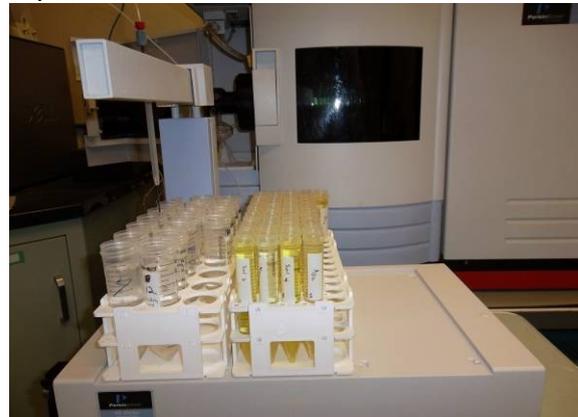
Fuente: Elaboración propia

Los filtrados se almacenaron en tubos de polipropileno de 15 mL (Corning, Lowell, MA, USA) a 4°C antes de su análisis por espectroscopia óptica de emisión de plasma acoplado inductivamente Perker Elmer (ICP) - Spectrometro Emision Optic Optima 4300 DV (figuras 25a y b).

Figura 25a. Tubos con muestras almacenados a 4°C



Figura 25b. Espectrómetro y equipo de inyección automática



Fuente: Elaboración propia

Se determinaron Ag, Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Te, Tl, V, y Zn de acuerdo al método SW-846 6010C (USEPA, 2007). Se utilizaron soluciones estándar de 1000 mg L⁻¹ para elaborar los patrones (High-Purity Standards, Charleston, SC, USA) y como control de calidad de las operaciones de digestión y análisis se utilizó material estándar referenciado 2709 (San Joaquín Soil, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA).

5.3.2. Resultados

La concentración de elementos totales en ADFs fue analizada para ser comparada con los niveles guía de suelo agrícola, residencial e industrial de la Ley 24.051, Decreto 831/93, Anexo II, Tabla 9. En la tabla 18 se presentan las concentraciones en ASVs y ADFs.

Tabla 18. Resumen de la concentración de metales en ASVs y ADFs

Elemento	Arena [‡]	Concentración (mg kg ⁻¹) [†]				
		Min	Max	Media	Mediana	P 0,95
Ag	ASVs ^{0/14}	<0,70	-	0,35	-	-
	ADFs ^{0/96}	<0,70	-	0,35	-	-
Al	ASVs ^{14/14}	310	807	571	569	802
	ADFs ^{96/96}	281	15.074	1.611	805	6.112
Ba	ASVs ^{14/14}	10,1	18,2	14,9	15,4	17,9
	ADFs ^{96/96}	7,14	115	17,6	13,8	40,2
Be	ASVs ^{2/14}	< 0,07	0,20	0,05	0,04	0,16
	ADFs ^{5/96}	< 0,07	0,64	0,05	0,04	0,08
Cd	ASVs ^{5/14}	< 0,20	0,30	0,16	0,10	0,29
	ADFs ^{40/96}	< 0,20	0,97	0,22	0,10	0,55
Co	ASVs ^{13/14}	< 0,70	2,02	1,20	1,13	1,91
	ADFs ^{92/96}	< 0,70	77,1	6,69	1,78	27,7
Cr	ASVs ^{14/14}	605	873	666	641	781
	ADFs ^{96/96}	297	931	613	600	818
Cu	ASVs ^{14/14}	2,03	8,61	6,06	6,27	8,03
	ADFs ^{94/96}	<0,5	303	13,9	5,62	37,7
Fe	ASVs ^{14/14}	5.058	6.940	5.881	5.922	6.628
	ADFs ^{96/96}	4.769	18.217	8.038	6.984	15.636
Mg	ASVs ^{0/14}	< 0,20	-	0,10	-	-
	ADFs ^{31/96}	< 0,20	4.002	190	0,10	1.207
Mn	ASVs ^{14/14}	38,6	67,3	51,7	50,8	61,4
	ADFs ^{96/96}	34,2	202	68,7	60,2	131
Mo	ASVs ^{14/14}	5,57	13,2	9,15	8,75	13,1
	ADFs ^{96/96}	0,99	20,8	8,49	8,04	13,4
Ni	ASVs ^{14/14}	133	197	147	143	181
	ADFs ^{96/96}	40,8	260	137	138	175
Pb	ASVs ^{0/14}	<4,20	-	2,10	-	-
	ADFs ^{46/96}	< 4,20	647	51,4	2,10	265
Sb	ASVs ^{7/14}	< 3,20	4,23	2,64	2,48	4,23
	ADFs ^{45/96}	< 3,20	4,39	2,64	1,60	4,22
Te	ASVs ^{0/14}	< 4,00	-	2,00	-	-
	ADFs ^{0/96}	< 4,00	-	2,00	-	-
Tl	ASVs ^{0/14}	< 12,0	-	6,00	-	-
	ADFs ^{0/96}	< 12,0	-	6,00	-	-
V	ASVs ^{14/14}	4,06	7,32	5,87	5,87	7,16
	ADFs ^{96/96}	3,49	25,7	7,89	6,63	16,5
Zn	ASVs ^{14/14}	8,62	17,4	10,5	9,82	15,3
	ADFs ^{96/96}	6,06	171	21,2	13,1	57,9

† Muestras con concentraciones < LDM se calcularon con la mitad del valor del LDM,

‡ ASVs, arenas silíceas vírgenes; ADFs, arenas descartadas de fundición; los números en superíndice indican la cantidades de muestras con valores detectados sobre el LDM

P 0,95, percentil 95 %

Todos los valores se calcularon con el software Excel 2007

En las ADFs, 16 de los 19 elementos (Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V, and Zn) fueron detectados en al menos una muestra por encima del límite de detección del método (LDM). En todas las ADFs y ASVs las concentraciones de Ag, Te y Tl se hallaron por debajo del LDM de <0.70 , <4.0 , y <12.0 mg kg⁻¹, respectivamente. En general las medias de las concentraciones en ADFs fueron mayores o equivalentes a las encontradas en ASVs. Esto demuestra que algunos metales han sido agregados a las arenas durante el proceso productivo de fundición, ya sea por el tipo aglomerante utilizado o por el proceso de colado de metal.

Las mayores diferencias en las concentraciones medias entre las ADFs y ASVs se advierten en Al y Fe, las cuales pueden ser atribuidas al hecho de que estas ADFs fueron coladas con estos metales. Las medias de Al y Fe en las ASVs fueron de 571 y 5.881 mg kg⁻¹, mientras que en las ADFs fue de 1.611 y 8.038 mg kg⁻¹, respectivamente. Magnesio, utilizado como aditivo en algunas fundiciones ferrosas, fue también elevado en algunas ADFs con una concentración media de 190 mg kg⁻¹ comparado con 0,10 mg kg⁻¹ detectado en ASVs.

La media de las concentraciones de Cu en ADFs (13,9 mg kg⁻¹) fue casi el doble que la encontrada en ASVs debido a que algunas muestras fueron colectadas de fundiciones de bronce, recordemos que el bronce es una aleación constituida mayormente por Cu, por lo tanto es esperable la transferencia de este metal a la arena. Kendall (2003) encontró en ADFs provenientes de fundiciones de bronce contenidos elevados de Cu. Mientras que la concentración máxima de Cu en ADFs fue relativamente alta con 303 mg kg⁻¹, las concentraciones para el percentil 50 y 95 fue de 5,6 y 38 mg kg⁻¹, respectivamente, indicando que la mayoría de las ADFs poseen bajas concentraciones de Cu. Por último, la concentración máxima de Co y Pb en ADFs fue muy alta con 77 y 627 mg kg⁻¹, comparado con 2,0 y $<4,2$ en ASVs, respectivamente. Sin embargo, las respectivas concentraciones del percentil 50 en ADFs son de 1,8 y 2,1 mg kg⁻¹. En líneas generales, las concentraciones totales en ADFs son comparables con las halladas en otros estudios desarrollados para fundiciones ferrosas y no ferrosas (Dungan, 2006; Dungan and Dees, 2009).

En adición, es llamativa la concentración de Ni y Cr en la ASVs -147 y 666 mg kg⁻¹, respectivamente— en comparación a las reportadas en muestras de Estados Unidos por Deng (2009) con medias de 3,7 y 4,5 mg kg⁻¹, respectivamente.

Tabla 19. Concentración total de elementos en ASVs y ADFs por tipo de aglomerante

Elemento	Arena [†]	Concentración (mg kg ⁻¹)									
		Min	Max	Media	Mediana	Elemento	Arena	Min	Max	Media	Mediana
Al	ASVs ^{14/14}	310	807	572	569	Mg	ASVs ^{0/14}	< 0,20	-	0,10	0,10
	AU ^{28/28}	286	2.973	863	721		AU ^{7/28}	< 0,20	381	37,2	0,10
	FN ^{23/23}	281	1.823	622	554		FL ^{1/23}	< 0,20	29,1	1,36	0,10
	SHL ^{17/17}	542	1.870	1.043	1.014		SHL ^{5/17}	< 0,20	176	31,9	0,10
	AV ^{14/14}	864	15.074	5.898	5.840		AV ^{13/14}	< 0,20	4.002	1.131	1.065
	NAT ^{9/9}	329	1.689	871	898		NAT ^{4/9}	< 0,20	213	47,4	0,10
	NI ^{5/5}	331	3.270	1.625	1.267		NI ^{1/5}	< 0,20	383	76,7	0,10
Ba	ASVs ^{14/14}	10,1	18,2	14,9	15,4	Mn	ASVs ^{14/14}	38,6	67,3	51,7	50,8
	AU ^{28/28}	7,14	23,8	13,9	14,2		AU ^{28/28}	34,2	99,4	57,0	55,9
	FN ^{23/23}	9,86	25,5	13,2	11,7		FL ^{23/23}	41,8	110	62,5	54,1
	SHL ^{17/17}	8,47	23,6	13,4	13,1		SHL ^{17/17}	43,3	105	64,5	59,9
	AV ^{14/14}	9,89	115	39,3	33,8		AV ^{14/14}	43,3	162	105	113
	NAT ^{9/9}	9,09	17,5	13,5	12,6		NAT ^{9/9}	45,3	66,3	55,0	53,6
	NI ^{5/5}	11,7	30,7	18,1	17,1		NI ^{5/5}	49,5	202	99,4	71,3
Be	ASVs ^{2/14}	< 0,07	0,20	0,05	0,04	Mo	ASVs ^{14/14}	5,57	13,2	9,15	8,75
	AU ^{0/28}	< 0,07	-	0,04	0,04		AU ^{28/28}	2,47	13,3	8,05	8,17
	FN ^{5/23}	< 0,07	0,64	0,11	0,04		FL ^{23/23}	3,37	14,6	8,81	9,58
	SHL ^{0/17}	< 0,07	-	0,04	0,04		SHL ^{17/17}	4,56	20,8	10,2	8,99
	AV ^{0/14}	< 0,07	-	0,04	0,04		AV ^{14/14}	0,99	10,9	6,48	6,88
	NAT ^{0/9}	< 0,07	-	0,04	0,04		NAT ^{9/9}	5,61	12,1	8,50	8,07
	NI ^{0/5}	< 0,07	-	0,04	0,04		NI ^{5/5}	6,51	16,1	9,18	7,44
Cd	ASVs ^{5/14}	< 0,20	0,30	0,16	0,10	Ni	ASVs ^{14/14}	133	197	146	143
	AU ^{5/28}	< 0,20	0,45	0,13	0,10		AU ^{28/28}	98,4	177	137	135
	FN ^{9/23}	< 0,20	0,35	0,18	0,10		FN ^{23/23}	121	257	152	146
	SHL ^{11/17}	< 0,20	0,60	0,31	0,26		SHL ^{17/17}	104	177	139	141
	AV ^{10/14}	< 0,20	0,97	0,43	0,49		AV ^{14/14}	40,8	147	105	105
	NAT ^{1/9}	< 0,20	0,27	0,12	0,10		NAT ^{9/9}	105	177	144	148
	NI ^{4/5}	< 0,20	0,41	0,27	0,28		NI ^{5/5}	90,4	164	134	138
Co	ASVs ^{13/14}	< 0,70	2,02	1,20	1,13	Pb	ASVs ^{0/14}	< 4,20	-	2,10	2,10
	AU ^{28/28}	3,03	77,1	19,0	8,41		AU ^{28/28}	35,6	647	163	66,1
	FN ^{22/23}	< 0,70	2,64	1,26	1,24		FN ^{0/23}	< 4,20	-	2,10	2,10
	SHL ^{15/17}	< 0,70	2,08	1,31	1,43		SHL ^{1/17}	< 4,20	7,22	2,40	2,10
	AV ^{13/14}	< 0,70	3,90	2,23	1,97		AV ^{10/14}	< 4,20	30,5	8,54	6,01
	NAT ^{9/9}	< 0,81	3,60	1,96	1,73		NAT ^{6/9}	< 4,20	40,7	11,8	11,9
	NI ^{5/5}	0,77	5,22	1,88	1,13		NI ^{1/5}	< 4,20	48,1	11,3	2,10
Cr	ASVs ^{14/14}	605	873	666	641	Sb	ASVs ^{7/14}	< 3,20	4,23	2,64	2,48
	AU ^{28/28}	480	931	630	609		AU ^{8/28}	< 3,20	4,10	2,19	1,60
	FN ^{23/23}	511	817	638	641		FN ^{14/23}	< 3,20	4,39	3,05	3,67
	SHL ^{17/17}	468	851	640	657		SHL ^{6/17}	< 3,20	4,16	2,41	1,60
	AV ^{14/14}	297	695	505	515		AV ^{8/14}	< 3,20	4,26	2,92	3,50
	NAT ^{9/9}	408	775	648	676		NAT ^{6/9}	< 3,20	4,32	3,12	3,64
	NI ^{5/5}	423	664	543	553		NI ^{3/5}	< 3,20	4,02	2,51	1,60
Cu	ASVs ^{14/14}	2,03	8,61	6,06	6,27	V	ASVs ^{14/14}	4,06	7,32	5,87	5,87
	AU ^{26/28}	< 0,50	303	21,5	5,78		AU ^{28/28}	4,11	12,1	6,43	5,58
	FN ^{22/23}	< 0,50	12,53	5,01	4,78		FN ^{23/23}	3,49	11,9	5,94	5,64
	SHL ^{17/17}	3,22	43,7	8,75	5,35		SHL ^{17/17}	5,89	11,2	8,17	8,23
	AV ^{14/14}	4,70	45,9	18,5	13,2		AV ^{14/14}	4,89	25,7	14,7	15,3
	NAT ^{9/9}	3,16	28,7	11,4	6,00		NAT ^{9/9}	4,72	8,80	6,29	5,52
	NI ^{5/5}	1,52	62,0	21,5	18,6		NI ^{5/5}	4,43	15,7	7,81	6,04
Fe	ASVs ^{14/14}	5.058	6.940	5.881	5.922	Zn	ASVs ^{14/14}	8,62	17,4	10,5	9,82
	AU ^{28/28}	4.769	9.416	6.606	6.331		AU ^{28/28}	6,06	171	21,3	12,2
	FN ^{23/23}	5.371	11.262	7.252	6.617		FN ^{23/23}	6,40	81,9	17,6	12,5
	SHL ^{17/17}	5.707	17.075	8.089	7.259		SHL ^{17/17}	8,11	27,8	13,6	12,2
	AV ^{14/14}	5.970	18.217	12.482	13.628		AV ^{14/14}	11,1	58,4	36,5	35,5
	NAT ^{9/9}	5.744	7.582	6.795	6.878		NAT ^{9/9}	8,39	30,6	14,4	11,9
	NI ^{5/5}	5.609	12.592	9.288	9.419		NI ^{5/5}	8,85	84,8	32,2	21,9

† ASVs, arenas silíceas vírgenes; AU, alquídico uretánico; FN, fenólicos; SHL, shell; AV, arena verde; NAT, aglomerantes vírgenes; NI, aglomerante no identificado

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

Todos los valores se calcularon con el software Excel 2007

La tabla 19 contiene la concentración de elementos en ADFs según el tipo de aglomerante utilizado.

Las arenas verdes (AV) contienen las mayores concentraciones de Al, Ba, Fe, Mg, Mn y Zn con 5.898, 39, 12.482, 105 y 37 mg kg⁻¹, respectivamente. Estos elementos son encontrados comúnmente en metales ferrosos y no ferrosos y se convierten en elevadas concentraciones debido a los sistemas de recuperación continua de AV en las fundiciones. Las máximas concentraciones fueron asociadas a AV utilizadas en fundiciones de hierro nodular. Las concentraciones máximas de Al, Ba, y Mg fueron de 15.074, 115 y 4.002 mg kg⁻¹, respectivamente, y es particularmente interesante ya que estos elementos son usados habitualmente para incrementar la nucleación del grafito en el hierro esferoidal o acero nodular (Skaland, 2005) en piezas ferrosas resistentes a fatiga e impacto. A pesar de las altas concentraciones de estos elementos en AV, la mayoría de los elementos en ADFs se hallaron en concentraciones similares a las ASVs, independientemente del tipo de aglomerante. Sin embargo Co y Pb fueron detectados en elevadas concentraciones en las algunas muestras elaboradas con el aglomerante alquídico uretánico (AU). Co y Pb están presentes en los octonatos, los cuales son usados para acelerar la velocidad de curado en moldes y noyos. Dependiendo de la relación entre la parte AB de la resina AU, Co y Pb pueden hallarse en un rango entre 0,0007- 0,004 % y 0,006 y 0,029 % en peso de arena, respectivamente. En adición, cuando las fundiciones recuperan la arena agregan una nueva “dosis” de resina para volver a unir los granos de arena aumentando la concentración de estos elementos en la ADF resultante. La concentración media de Co y Pb encontrada en muestras AU fue de 19 y 163 mg kg⁻¹ con valores máximos de 77 y 647 mg kg⁻¹, respectivamente, mientras que en las ASVs las concentraciones fueron relativamente bajas con 2,0 y < 4,2 mg kg⁻¹. Las mayores concentraciones de Co y Pb se registraron en muestras de una empresa que utiliza una relación AB 15% y alta tasa de recuperación de la arena con re-agregado de resina.

La concentración media de Cu fue también algo alta en algunas muestras AU con una concentración máxima de 303 mg kg⁻¹. Como hemos discutido previamente, esto se relaciona con el hecho de que algunas muestras fueron obtenidas desde fundiciones de bronce.

En los antecedentes de caracterización y gestión se destacó que las ADFs son un subproducto que puede ser utilizado beneficiosamente como reemplazo de agregados en aplicaciones geotécnicas y agricultura. A pesar de esto, el uso beneficioso se ha visto limitado debido al hecho de que los tomadores de decisión se encuentran preocupados por las características químicas, entre ellas las concentraciones totales de metales en ADFs. En la tabla 20 se presenta una comparación entre las concentraciones medias de elementos en ADFs, los niveles guía de suelos de la Ley 24.051 y estudios antecedentes en suelos nativos de Estados Unidos. Lamentablemente no se accedió a antecedentes sistematizados de concentraciones totales de suelos en Argentina. Algunos de estos elementos pueden ser peligrosos para la salud humana y animal cuando son detectados en altas concentraciones en el ambiente (Adriano, 2001).

Tabla 20. Comparación de las concentraciones medias de ASVs y ADFs con los valores de suelos superficiales de Estados Unidos y niveles guía de suelo de Argentina

Elemento	Concentración media (mg kg ⁻¹)								Suelos de U.S. (mg kg ⁻¹) [†]	Niveles guía de suelos en Argentina (mg kg ⁻¹) [‡]		
	ASVs [‡]	ADFs ^{††}	AU	FN	SHL	AV	NAT	NI		Agricultura	Residencial	Industrial
Ag	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	< 1,0	20	20	40
Ba	14,9	17,6	13,9	13,2	13,4	39,3	13,5	18,1	530	750	500	2000
Be	0,05	0,05	0,04	0,11	0,04	0,04	0,04	0,04	1,34	4	4	8
Cd	0,16	0,22	0,13	0,18	0,31	0,43	0,12	0,27	0,33	3	5	20
Co	1,20	6,69	19,0	1,26	1,31	2,23	1,96	1,88	8,93	40	50	300
Cr	666	613	630	638	640	505	648	543	71,3	750	250	800
Cu	6,06	13,9	21,5	5,01	8,75	18,6	11,4	21,5	14,4	150	100	500
Mo	9,15	8,49	8,05	8,81	10,2	6,48	8,50	9,18	1,03	5	10	40
Ni	147	137	137	152	139	105	144	147	34,1	150	100	500
Pb	2,10	51,4	163	2,10	2,40	8,54	11,8	11,3	22,1	375	500	1000
TI	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	0,47	1.0	-	-
V	5,87	7,89	6,43	5,94	8,17	14,7	6,29	7,81	59,6	200	200	-
Zn	10,5	21,2	21,3	17,6	13,6	36,5	14,4	32,2	58,0	600	500	1000

‡ ASVs, arenas silíceas vírgenes; ADFs, arenas descartadas de fundición; AU, alquídico uretánico; FN, fendólicos; SHL, shell; AV, arena verde; NAT, aglomerantes vírgenes; NI, aglomerante no identificado

† Concentraciones media de horizonte A tomadas de Smith et al. (2005)

‡ Niveles guía de suelo tomados de la Ley 24.051 de Residuos Peligros Decreto 831/93 Anexo II Tabla 9, Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Argentina (1993)

†† Media de todas las ADFs independientemente del tipo de aglomerante utilizado

Cuando se compararon las concentraciones en ADFs con las detectadas en suelos nativos de Estados Unidos se advirtió que en la mayoría de los casos fueron similares. Si bien la media de Cr, Mo, Ni y TI en ADFs fueron sustancialmente mayores que las halladas en suelos, esto se atribuye al hecho de que están contenidas naturalmente en ASVs y no son aportadas por el proceso de fundición. Las concentraciones medias de Co y Pb en las muestras AU son entre 2,1 y 7,2 veces mayores que en suelos, respectivamente.

Cuando las concentraciones medias en ADFs son comparadas con los niveles guía para suelos agrícolas de Argentina se advierte que se encuentran por debajo de estos, a excepción de Mo y Tl con 5 y 1 mg kg⁻¹, respectivamente. Sin embargo, las concentraciones medias estuvieron debajo de los límites para Mo en suelos residenciales e industriales, no existiendo niveles guía para Tl.

En la tabla 21 se presenta el porcentaje de muestras de ASVs y ADFs total y por tipo de aglomerantes que superan alguno de los niveles guía para suelo agrícola, residencial e industrial de la Ley de Residuos Peligrosos.

Tabla 21. Porcentaje de muestras de ASVs y ADFs por encima de los niveles guía de suelo de Argentina

Elemento [†]	% muestras que superan los niveles guía								Niveles guía de suelos en Argentina (mg kg ⁻¹) [‡] Agricultura
	ASVs	ADFs	AU	FN	SHL	AV	NAT	NI	
Co	0	5,2	17,9	0	0	0	0	0	40
Cr	7,1	14,6	14,3	17,4	17,6	0	33,3	0	750
Cu	0	2,1	7,1	0	0	0	0	0	150
Mo	100	91,7	89,3	91,3	94,1	85,7	100	100	5
Ni	14,3	25,0	17,9	43,5	29,4	0	33,3	20,0	150
Pb	0	5,2	17,9	0	0	0	0	0	375
Tl	100	100	100	100	100	100	100	100	1.0
Elemento [†]	% muestras que superan los niveles guía								Niveles guía de suelos en Argentina (mg kg ⁻¹) [‡] Residencial
	ASVs	ADFs	AU	FN	SHL	AV	NAT	NI	
Co	0	5,2	17,9	0	0	0	0	0	50
Cr	100	100	100	100	100	100	100	100	250
Cu	0	2,1	7,1	0	0	0	0	0	100
Mo	28,6	35,4	32,1	17,4	58,8	57,1	22,2	20,0	10
Ni	100	93,8	96,4	100	100	71,4	100	80,0	100
Pb	0	3,1	10,7	0	0	0	0	0	500
Tl	0	0	0	0	0	0	0	0	-
Elemento [†]	% muestras que superan los niveles guía								Niveles guía de suelos en Argentina (mg kg ⁻¹) [‡] Industrial
	ASVs	ADFs	AU	FN	SHL	AV	NAT	NI	
Co	0	0	0	0	0	0	0	0	300
Cr	7,1	4,2	3,6	4,3	11,8	0	0	0	800
Cu	0	0	0	0	0	0	0	0	500
Mo	0	0	0	0	0	0	0	0	40
Ni	0	0	0	0	0	0	0	0	500
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0	1000
Tl	0	0	0	0	0	0	0	0	-

[†] ASVs, arena sílicea virgen; ADFs, arenas descartadas de fundición, AU, alquídico uretánico; FN, fenólicos; SHL, shell; AV, arena verde; NAT, aglomerantes virgen; NI, aglomerante no identificado

Respecto a los niveles guía de suelo agrícola, se detectó que el 17,9 % de las muestras AU (5) superan los valores para Pb y Co mientras que el 7,1 % (2) estuvieron por encima para Cu. En cuanto a Cr, se encontró que el 7,1 % (1) de las muestras de ASVs tienen concentraciones mayores al nivel guía de 750 mg kg⁻¹ en tanto que para las ADFs fue de 14,6 % (14).

Todas las ASVs poseen concentraciones Mo por encima del nivel guía de suelos agrícolas, situación similar ocurre con las ADFs con porcentajes entre el 85,7 (AV) y 94,1 (SHL). En cuanto a Ni, el 14,3 % (2) de las ASVs supera el nivel guía de 150 mg kg⁻¹ en tanto que en ADFs fue de 25,0 % (24) siendo el grupo de muestras FN las que fallaron en mayor porcentaje (43,5 %). La concentración de Tl, debido al límite de detección del método, falló en el 100 % de las muestras ASVs y ADFs.

Respecto a los niveles guía de suelo residencial, se detectó que el 10,7 (3) y 17,9 % (5) de las muestras AU superan los valores para Pb y Co, respectivamente. Mientras que el 7,1 % (2) estuvieron por encima para Cu. En cuanto a Cr, se encontró que el 100 % muestras de ASVs y ADFs superan el nivel guía de 250 mg kg⁻¹, similarmente, las concentraciones de Ni en el total de ASVs superan los niveles guía de 100 mg kg⁻¹ en tanto que sólo algunas ADFs, en su mayoría del sistema AV, poseen concentraciones menores.

Al considerar los niveles guía de suelo industrial se detectó que una muestra de ASVs y cuatro ADFs se encontraron por encima de lo recomendado para Cr de (800 mg kg⁻¹). Los restantes elementos se hallaron por debajo de los niveles recomendados.

En resumen:

- La concentración total de elementos en arenas descartadas fueron similares a las halladas en suelos y arenas silíceas vírgenes.
- Parte de las arenas descartadas de origen alquídico uretánico presentaron concentraciones de Co y Pb elevadas debido principalmente a la recuperación de interna de la arena y re-agregado de resina.
- Las elevadas concentraciones de Cr, Mo, Ni y Tl en arenas descartadas se asocian a la presencia de estos elementos en la matriz de la arena silícea virgen.
- El hecho de que las concentraciones de los elementos Al, Ba, Fe, Mg y Mn fueron elevadas en las arenas verdes comparado con las arenas vírgenes no reviste mayor importancia ya que estos elementos poseen naturalmente altas concentraciones en suelos nativos (Shacklette and Boerngen, 1984) y ninguno supero los niveles guía para suelos de la Ley 24.051.

5.4. Concentración de elementos en ensayos de lixiviación

5.4.1. Materiales y métodos

Para determinar la potencialidad de que los elementos presentes en las ASVs y ADFs se solubilicen a la fase líquida se utilizaron tres ensayos de lixiviación, el método EP (Extraction Procedure), TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) y ASTM (American Society for Testing and Material).

El método EP es el reglamentado en la Ley 24.051 Dto. 831/93 para determinar la peligrosidad o no de un material en base a límites máximos, los cuales se obtienen al aplicar el criterio de multiplicar por 100 los límites recomendados para agua potable. Como hemos desarrollado en los antecedentes, el método EP fue reemplazado por la USEPA por el método TCLP a fin de ser utilizado como indicador de las características de toxicidad de un residuo al compararlas con los límites de concentraciones máximas específicas. Estos dos métodos fueron desarrollados a fin de evaluar la aceptación o no de un residuo o material a ser dispuesto en un relleno sanitario junto con otros residuos sólidos urbanos. Si las concentraciones extraídas no superan los niveles regulados el residuo puede enviarse a disposición final en relleno sanitario y considerarse residuo no peligroso. Sin embargo, las ADFs son usualmente vertidas en rellenos “exclusivos” de este material o junto a materiales de construcción, por lo cual el uso del método TCLP y EP no representan lo que sucede en campo, es por ello que se decidió utilizar adicionalmente el método ASTM en el cual las condiciones del pH del extractante se ajustan a las características específicas del material a estudiar. En la tabla 22 se resumen los criterios operacionales de los procedimientos de lixiviación.

A fin de incrementar el número de muestras a procesar por cada ensayo, los procedimientos de lixiviación fueron modificados al reducir la masa total de las muestras a 2 g. Ésta decisión se tomó por dos razones, una debido a que el equipo disponible para efectuar el ensayo de lixiviación cuenta con la posibilidad de rotar tubos de hasta 50 mL, y la segunda es que numerosas publicaciones han efectuado esta modificación en los procedimientos de lixiviación sin alterar los resultados de los ensayos debido a la homogeneidad de las ASVs y ADFs (Dungan, 2008; Dungan y Dees, 2009).

Tabla 22. Criterios operacionales de los procedimientos de extracción

Criterio	EP Extraction Procedure EPA SW 846 1310	TCLP Toxicity Characteristic Leaching Procedure EPA SW 846 1311	ASTM American Society for Testing and Material D 3987
Fluido de extracción	Agua bidestilada	Solución de ácido acético	Agua bidestilada
pH del fluido	Mantenimiento del pH $5 \pm 0,2$ con ácido acético 0,5 N	$4,93 \pm 0,05$	N/A [†]
Granulometría del residuo	<9,5 mm	<9,5 mm	No requerido
Relación sólido/líquido	1:16	1:20	1:20
Método de extracción	Agitación por rotación a 30 rpm	Agitación por rotación a 30 rpm	Agitación por rotación a 29 rpm
Período de extracción	24 hs	18 ± 2 hs	$18 \pm 0,25$ hs
Filtrado del lixiviado	Filtro con tamaño de poro de 0,45 μm	Filtro de fibra de vidrio con tamaño de poro de 0,6-0,8 μm	Filtro con tamaño de poro de 0,45 μm

[†] El pH del agua destilada fue de 4.87 previo al uso en el procedimiento de extracción

Posteriormente las muestras fueron añadidas en tubos de polipropileno de 50 mL (Cat. no. 06-443-20; Fisher Scientific, Pittsburg, PA, USA) donde se incorporó el extracto para efectuar el lixiviado. Los tubos se taparon y se mezclaron a temperatura ambiente en un agitador rotatorio (Appropriate Technical Resources, Inc., Laurel MD, USA) a las rpm y tiempos determinados para cada ensayo (figura 26a). Se midió pH al inicio y al finalizar en ensayo en los métodos TCLP y ASTM (figura 26b), mientras que en el ensayo EP se controló y ajustó el pH en $5 \pm 0,2$ a los 15 minutos, 1, 3, 6 y 24 hs después de iniciado el ensayo (figura 26c). El método EP fue muy complejo de desarrollar ya que durante las primeras seis horas fue necesario controlar y ajustar de manera permanente el pH en todas las muestras, tal como el método lo especifica. En cambio, la solución buffer del método TCLP no requiere correcciones al igual que el ensayo ASTM, donde las condiciones de pH se ajustan a las características del material ensayado. Posteriormente, los tubos se centrifugaron a 4000 rpm por 10 minutos (International Centrifuge Model K. 16 cells) (figura 27d).

Figura 26a. Muestras de ADFs ensayadas en agitador rotatorio



Figura 26b. Medición de pH en lixiviado extraído bajo método TCLP



Figura 26c. Medición de pH en lixiviado extraído bajo método TCLP



Figura 26d. Centrifugación de muestras en quipo de 16 celdas



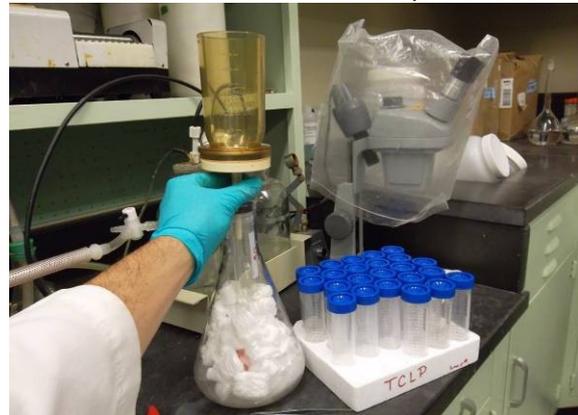
Fuente: Elaboración propia

Los lixiviados de los métodos EP y ASTM se filtraron utilizando jeringas de polipropileno y filtros de $0,45 \mu\text{m}$ (Whatman International Ltd., Maidstone, Kent, UK) (figura 27a); los extractos TCLP fueron filtrados a través de filtros de fibra de vidrio con un tamaño de poro de a $0,7 \mu\text{m}$ (Cat. no. 09-804-142H, Fisher Scientific) (figura 27b).

Figura 27a. Filtrado de lixiviado EP en jeringa con flitro de $0,45 \mu\text{m}$



Figura 27b. Filtrado de lixiviado TCPL con filtros de fibra de vidrio de $0,7 \mu\text{m}$



Fuente: Elaboración propia

Después de la filtración, los filtrados de los métodos TCLP y ASTM se acidificaron con HNO₃ con un pH <2 (figura 28a). Todos los filtrados se almacenaron en tubos de polipropileno de 15 mL (Corning, Lowell, MA, USA) y se refrigeraron a 4°C (figura 28b) antes de su análisis por espectroscopia óptica de emisión de plasma acoplado inductivamente Perker Elmer (ICP) – Spectrometro Emision Optic Optima 4300 DV de acuerdo al método SW-846 6010C (USEPA, 2007). Se determinaron Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, y Zn utilizando patrones de 1000 mg L⁻¹ (High-Purity Standards, Charleston, SC, USA). Como control de calidad se incluyó el análisis de duplicados y blancos.

Figura 28a. Acidificación de muestras con HNO₃



Figura 28b. Tubos con muestras almacenados a 4°C



Fuente: Elaboración propia

5.4.2. Resultados

El pH en los fluidos de extracción es uno de los más importantes factores que controla la lixiviación de los metales. El pH final de los extractos de acuerdo a tipo de sistema aglomerante y tipo de método de lixiviación se presenta en la tabla 23.

Tabla 23. pH de los extractantes finalizado el período de extracción

Arena	EP	TCLP	ASTM
ASVs	5,1 ± 0,3	4,8 ± 0,1	6,7 ± 0,6
AU	5,3 ± 0,4	4,8 ± 0,1	7,3 ± 1,2
AV	5,2 ± 0,2	4,9 ± 0,1	7,9 ± 0,8
NAT	5,4 ± 0,4	4,8 ± 0,1	7,1 ± 1,2
FN	5,0 ± 0,2	4,9 ± 0,1	8,4 ± 1,3
SHL	5,2 ± 0,3	4,9 ± 0,1	7,4 ± 0,9
NI	5,0 ± 0,3	4,8 ± 0,1	7,0 ± 0,4

† ASVs, arenas síliceas vírgenes; AU, alquídica uretánica; FL, fenólica; SHL, shell; AV, arena verde; NAT, aglomerantes naturales; NI, aglomerante no identificado. Todos los valores se calcularon con el software Excel 2007

En promedio, el rango de pH en los extractos EP fue de 4,97 a 5,41. Contrariamente al método TCLP, el fluido de extracción EP (agua destilada) no es buffer y deben efectuarse adiciones de ácido acético durante las primeras 6 horas del ensayo para mantener el pH entre $5 \pm 0,2$. Para el método TCLP se utilizó el fluido de extracción 1 y se observó que los pH finales fueron similares a los pH iniciales de 4,93. En el caso del procedimiento de extracción ASTM, el pH medio final en ASVs fue de 6,7 mientras que en las ADFs varió entre 7,0 y 8,4 para las muestras NI y FL, respectivamente. El pH de las ASVs o ADFs es el factor dominante en el extracto ASTM ya que el procedimiento no requiere su control y solo usa agua destilada. En un estudio con ADFs ferrosas y no ferrosas, Deng (2009) encontró que la media de pH en extractos ASTM y TCLP fue de 8,27 (mediana de 8,9) y 6,48 (mediana 5,1), respectivamente.

Las concentraciones de metales en el lixiviado extraído en ASVs y ADFs, independientemente del tipo de sistema aglomerante se presentan en la tabla 24.

Tabla 24. Resumen de las concentraciones de los elementos en lixiviados extraídos en ASVs y ADFs

Elemento	Arena [†]	Concentración (mg L ⁻¹)								
		Mínimo			Máximo			Media [†]		
		EP	TCLP	ASTM	EP	TCLP	ASTM	EP	TCLP	ASTM
Ag	ASVs	< 0,007	< 0,007	< 0,007	-	-	-	-	-	-
	ADFs	< 0,007	< 0,007	< 0,007	-	-	-	-	-	-
Ba	ASVs	0,009	0,068	< 0,004	0,041	0,159	0,007	0,019	0,111	-
	ADFs	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,151	0,748	0,171	0,027	0,069	0,014
Cd	ASVs	< 0,003	< 0,003	< 0,003	-	-	-	-	-	-
	ADFs	< 0,003	< 0,003	< 0,003	-	-	0,004	-	-	-
Cr	ASVs	< 0,007	< 0,007	< 0,007	-	-	-	-	-	-
	ADFs	< 0,007	< 0,007	< 0,007	0,007	0,085	0,009	-	0,007	-
Cu	ASVs	< 0,005	< 0,005	< 0,005	-	-	0,011	-	-	0,007
	ADFs	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,015	0,370	0,028	-	0,017	-
Ni	ASVs	< 0,020	< 0,020	< 0,020	-	-	-	-	-	-
	ADFs	< 0,020	< 0,020	< 0,020	-	-	-	-	-	-
Pb	ASVs	< 0,042	< 0,042	< 0,042	-	-	-	-	-	-
	ADFs	< 0,042	< 0,042	< 0,042	7,77	11,04	0,539	0,219	0,757	0,065
Zn	ASVs	< 0,006	< 0,006	< 0,006	0,048	0,038	0,028	0,009	0,012	0,007
	ADFs	< 0,006	< 0,006	< 0,006	1,90	3,79	0,367	0,129	0,104	0,057

[†] ASVs, arenas silíceas vírgenes; ADFs, arenas descartadas de fundición

[†] Muestras con concentraciones < LDM se calcularon con la mitad del valor del LDM

Todos los valores se calcularon con el software Excel 2007

De los ocho metales analizados, solo Ag y Ni no fueron detectados por encima del LDM en los extractos de ASVs y ADFs. Cadmio, Cr y Pb fueron detectados por debajo del LDM en las ASVs. Las concentraciones medias en los extractos de ADFs para los procedimientos EP, TCLP y ASTM fueron muy similares a las ASVs a excepción del Ba, Pb y Zn.

En los extractos de ADFs, las concentraciones de Pb y Zn fueron hasta dos órdenes de magnitud mayores que las ASVs. Las mayores concentraciones se asocian a los métodos EP y TCLP, los cuales son más agresivos que el procedimiento ASTM. En general los resultados son similares a los logrados por Dungan y Dees (2009) y Deng (2009).

Tabla 25. Comparación de las concentraciones de metales medias, máximas y mínimas para ASVs y ADFs por tipo de aglomerante

	Arena [†]	Concentración (mg L ⁻¹)											
		Mínimo			Máximo			Media [‡]			Desvío Standard		
	EP	TCLP	ASTM	EP	TCLP	ASTM	EP	TCLP	ASTM	EP	TCLP	ASTM	
Ba	ASVs	0,009	0,068	< 0,004	0,041	0,159	0,007	0,019	0,111	-	0,010	0,030	-
	AU	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,082	0,437	0,020	0,027	0,051	0,006	0,015	0,083	0,004
	FN	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,151	0,743	0,027	0,029	0,105	0,007	0,035	0,169	0,006
	SHL	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,030	0,313	0,029	0,011	0,044	0,006	0,008	0,074	0,007
	AV	0,012	< 0,004	< 0,004	0,090	0,213	0,171	0,036	0,031	0,052	0,021	0,065	0,044
	NAT	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,063	0,749	0,009	0,017	0,111	0,005	0,019	0,242	0,003
	NI	0,018	< 0,004	0,050	0,113	0,334	0,067	0,056	0,122	0,024	0,035	0,136	0,025
Cd	ASVs	< 0,003	< 0,003	< 0,003	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AU	< 0,003	< 0,003	< 0,003	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FN	< 0,003	< 0,003	< 0,003	-	-	0,004	-	-	-	-	-	-
	SHL	< 0,003	< 0,003	< 0,003	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AV	< 0,003	< 0,003	< 0,003	-	-	0,004	-	-	-	-	-	-
	NAT	< 0,003	< 0,003	< 0,003	-	-	0,004	-	-	-	-	-	-
	NI	< 0,003	< 0,003	< 0,003	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	ASVs	< 0,007	< 0,007	< 0,007	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AU	< 0,007	< 0,007	< 0,007	0,008	0,010	-	-	-	-	-	-	-
	FN	< 0,007	< 0,007	< 0,007	0,008	0,022	0,009	-	-	-	-	-	-
	SHL	< 0,007	< 0,007	< 0,007	0,009	0,085	0,007	-	0,014	-	-	0,021	-
	AV	< 0,007	< 0,007	< 0,007	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	NAT	< 0,007	< 0,007	< 0,007	0,008	0,018	0,007	-	-	-	-	-	-
	NI	< 0,007	< 0,007	< 0,007	-	0,076	0,007	-	0,022	-	-	0,031	-
Cu	ASVs	< 0,005	< 0,005	< 0,005	-	-	0,011	-	-	0,007	-	-	0,002
	AU	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,008	0,370	0,007	-	0,029	-	-	0,073	-
	FN	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,015	0,046	0,008	0,006	0,011	-	0,004	0,012	-
	SHL	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,013	0,042	0,005	-	0,013	-	-	0,010	-
	AV	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,008	0,023	0,028	-	0,007	0,009	-	0,005	0,008
	NAT	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,006	0,031	0,006	-	0,014	-	-	0,009	-
	NI	< 0,005	< 0,005	< 0,005	-	0,101	0,006	-	0,029	-	-	0,041	-
Pb	ASVs	< 0,042	< 0,042	< 0,042	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AU	< 0,042	0,393	< 0,042	7,77	11,04	0,539	0,701	2,50	0,160	1,62	2,53	0,139
	FN	< 0,042	< 0,042	< 0,042	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SHL	< 0,042	< 0,042	< 0,042	-	0,140	-	-	-	-	-	-	-
	AV	< 0,042	< 0,042	< 0,042	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	NAT	< 0,042	< 0,042	< 0,042	-	0,331	-	-	0,073	-	-	0,103	-
	NI	< 0,042	< 0,042	< 0,042	-	0,583	0,372	-	0,133	0,091	-	0,251	0,157
Zn	ASVs	< 0,006	< 0,006	< 0,006	0,048	0,038	0,028	0,009	0,012	0,007	0,013	0,011	0,008
	AU	< 0,006	< 0,006	< 0,006	1,90	3,79	0,180	0,149	0,218	0,036	0,370	0,720	0,050
	FN	< 0,006	< 0,006	< 0,006	0,308	0,290	0,174	0,116	0,053	0,026	0,100	0,064	0,046
	SHL	< 0,006	< 0,006	< 0,006	0,388	0,076	0,367	0,131	0,027	0,118	0,136	0,021	0,115
	AV	< 0,006	< 0,006	0,007	0,381	0,224	0,166	0,097	0,050	0,068	0,111	0,062	0,049
	NAT	< 0,006	0,009	< 0,006	0,482	0,230	0,022	0,133	0,094	0,008	0,165	0,082	0,006
	NI	0,016	< 0,006	0,105	0,416	0,469	0,339	0,157	0,140	0,190	0,167	0,188	0,090

† ASVs, arenas silíceas vírgenes; AU, alquídic uretánico; FL, fenólico; SHL, shell; AV, arena verde; NAT, aglomerantes naturales; NI, aglomerante no identificado

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

- Valores de media y máximos menores que el LDM

Todos los valores se calcularon con el software Excel 2007

En la tabla 25 se presenta la concentración de metales en lixiviados categorizados de acuerdo al tipo de aglomerante. Bario, Cr, Cu y Zn fueron detectados por encima del LDM en todas las muestras para todos los sistemas aglomerantes en los tres procedimientos de extracción. En general las concentraciones de Ba, Cr y Cu fueron mayores en los extractos TCLP mientras que Zn fue mayor en EP. Una comparación de los metales lixiviados con la tabla 26 de límites de regulación demuestra que la mayoría de las ADFs, independientemente del tipo de aglomerante, no superan los límites de regulación para Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni y Zn para la Ley de Residuos Peligrosos de Argentina y Estados Unidos.

Sin embargo, 4 de las 96 muestras fallan por concentraciones excesivas de Pb ya que superan los límites de regulación de 1 –para método EP– y 5 mg L⁻¹ –método TCLP. Todas estas muestras fueron manufacturadas con resinas AU donde Pb es utilizado –junto al Co– para acelerar el fraguado. Las muestras que fallaron se corresponden con aquellas que superaron el límite de concentración total de Pb para suelo de uso agrícola con concentraciones mayores a 350 mg kg⁻¹.

Tabla 26. Niveles de regulación para metales en lixiviado

Elemento	Concentración (mg L ⁻¹)		
	TCLP (CRF)	EP (LRPA)	CAA
Ag	5	5	0,05
As [†]	5	1	0,05
Ba	100	100	-
Cd	1	0,5	0,005
Cr	5	5	0,05
Cu	-	100	1
Hg [†]	0,2	0,1	0,001
Ni	-	1,34	0,02
Pb	5	1	0,05
Se [†]	1	1	0,01
Zn	-	500	5

[†] No cuantificados en este estudio

CRF, Código de regulaciones federales (U.S.), Titulo 40, Part 261.24; LRPA, Ley de Residuos Peligrosos 24.051, 831/93 Anexo VI; CAA, Estándares de calidad de agua para consumo humano en Argentina, Código Alimentario Argentino, Ley 18.284, Capitulo XII, Artículo 982

Se destaca que los elementos As, Hg y Se no fueron analizados debido a no contarse con patrones y fondos para adquirirlos. Sin embargo, en un reciente estudio con 594 muestras de ADFs se reportó que las concentraciones en el percentil 95 en extractos TCLP estuvieron por debajo de los límites de toxicidad. En adición, en un estudio de 52

fundiciones, las concentraciones máximas para As, Hg y Se fueron de 1,22, 0,10 y 0,93 mg L⁻¹, respectivamente (Fahnlíne and Regan, 1995).

En síntesis:

- Los métodos TCLP y EP son más agresivos que el procedimiento ASTM para solubilizar los metales desde la arena de fundición. Las diferencias se deben al bajo pH de los métodos TCLP y EP respecto al método ASTM.
- La comparación de las concentraciones de extracto de arenas descartadas a los obtenidos a partir de arenas vírgenes demuestra que las concentraciones de metales derivan de los componentes orgánicos e inorgánicos (por ejemplo, arcillas, carbón, resinas) que se añaden a los moldes y noyos.
- De acuerdo a los ensayos de lixiviación, el 96 % de las arenas descartadas de fundición deberían ser consideradas como residuos no especiales.
- Las cuatro muestras de arenas descartadas que deben considerarse peligrosas provienen del método alquídico uretánico y de una misma fundición. Estas muestras poseen concentraciones elevadas debido a la relación de los componentes AB de la resina (AB 15) y el sistema de recuperación que agrega una carga de resina a la arena que posteriormente se transforma en residuo.

5.5. Concentración de fenoles totales e hidrocarburos aromáticos policíclicos en lixiviado

5.5.1. Materiales y métodos

A continuación se presentan los resultados de fenoles totales e hidrocarburos aromáticos policíclicos en lixiviado de arena descartada de fundición. Debido al hecho de que no se contó con el equipamiento para efectuar estas determinaciones ni con recursos para solventarlas, sólo 20 de las 96 muestras de ADFs fueron enviadas a un laboratorio privado solicitando las determinaciones de fenoles totales y HAPs. Ocho muestras corresponden a ADFs de sistema alquídico uretánico, cinco a fenólicos, tres a shell moulding, dos a arenas verdes y dos aglomerantes naturales. Los costos 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.

Para efectuar el ensayo de lixiviación se utilizó el método EP –detallado en el apartado 4.4.1.– e indicado en el Decreto Reglamentario 831/93 de la Ley 24.051. Posteriormente una fracción del lixiviado fue analizado por fotometría siguiendo el método SM-5530-D para determinar fenoles totales mientras que por cromatografía gaseosa bajo el método EPA SW 846 M8100 GD FID se determinaron HAPs totales.

5.5.2. Resultados

En la tabla 27 se presentan los resultados de fenoles totales y HAPs. 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 $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ y se corresponde con una muestra de shell moulding y una muestra fenólico uretánica.

En cuanto a HAPs totales, las concentraciones para naftaleno, acenaftileno, fluoreno, acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo (a) antraceno, dibenzo(a,h) perileno, benzo (b) + Benzo(k)fluoranteno, indeno (1,2,3-cd) pireno y

carbazol se hallaron por debajo del LDM de 0,0002 mg L⁻¹ y del límite de regulación de la Ley de Residuos Peligrosos.

Tabla 27. Concentración de fenoles totales e hidrocarburos aromáticos policíclicos en lixiviados

Arena	Fenoles totales (mg L ⁻¹)			LRPA	HAPs (ug L ⁻¹)	
	Media	Max	Min		LRPA	LRPA
AU ⁸	0,05	-	< 0,1		< 0,20	
FN ⁵	0,076	0,13	< 0,1		< 0,20	
SHL ³	0,10	0,20	< 0,1	0,1	< 0,20	0,28
AV ²	0,05	-	< 0,1		< 0,20	
NAT ²	0,05	-	< 0,1		< 0,20	

LRPA, Ley de Residuos Peligrosos 24.051, 831/93 Anexo VI

† ASVs, arenas silíceas vírgenes; AU, alquídica uretánica; FL, fenólica; SHL, shell; 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

Todos los valores se calcularon con el software Excel 2007

Es importante aquí remarcar dos cuestiones, una que el límite de detección del método para fenoles es igual al límite establecido en la Ley de Residuos Peligrosos y otra, que este último es muy estricto comparado con otros países como Estados Unidos y Brasil que poseen límites de 10,5 y 3 mg L⁻¹; respectivamente. Además, es interesante recordar 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 además exige su determinación por métodos cromatográficos descartando el uso del método fotométrico que habitualmente usan los laboratorios de análisis químicos.

En resumen:

- Si bien no se analizó el total de ADFs, la mayoría (90 %) de las estudiadas no poseen concentraciones de fenoles totales en lixiviado por encima del límite de regulación de 0,1 mg L⁻¹.
- Es necesario rever la concentración de regulación de fenoles en la Ley de Residuos Peligrosos ya que es extremadamente conservadora al compararla con otras legislaciones y estudios de exposición.

- Las concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos en lixiviado se encontraron por debajo del límite de detección del método y de regulación de la Ley de Residuos Peligrosos.

Capítulo 6. ENSAYO DE FITOTOXICIDAD

Los ensayos biológicos de toxicidad consisten en exponer a un grupo seleccionado de organismos a distintas concentraciones de la muestra durante un determinado período de tiempo. La muestra puede ser una sustancia pura, una mezcla de sustancias, un efluente, agua de río, sedimentos. El ensayo con semillas *Lactuca sativa L* permite evaluar el efecto fitotóxico de una mezcla de compuestos lixiviados de matrices sólidas en el proceso de germinación y en el desarrollo en los primeros días de crecimiento (Castillo Morales, 2004).

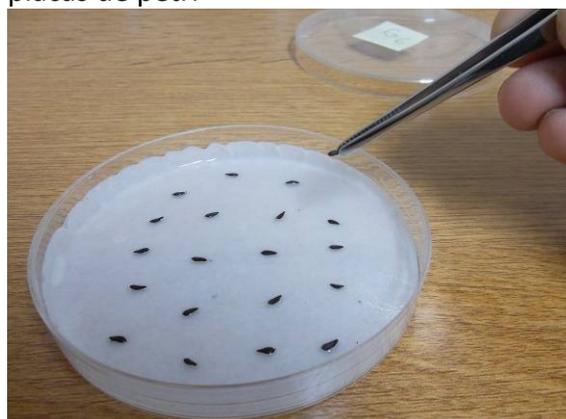
6.1. Materiales y métodos

Para efectuar el ensayo de ecotoxicidad en semillas de *Lactuca sativa L* se siguieron los lineamientos establecidos por Sobrero y Ronco (2004) y como muestra a evaluar se utilizó el lixiviado extraído del método ASTM D3897 sin diluir. Previamente se determinó el poder germinativo de las semillas que fue de 88 % y la CI_{50} para Zn, que fue de 32 mg L^{-1} , es decir, la concentración que causó la inhibición de la elongación de raíz en un 50 % (figura 29a).

Figura 29a. Raíces de lechuga expuestas a diferentes concentraciones Zn



Figura 29b. Colocación de semillas en placas de petri



Fuente: Elaboración propia

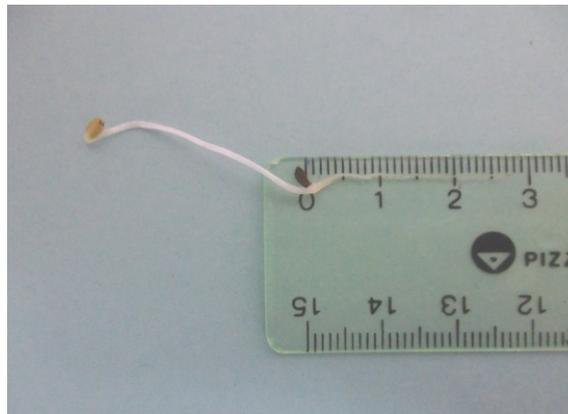
Posteriormente, se sembraron tres replicas por lixiviado con 20 semillas colocadas sobre un papel de filtro dentro de una placa de petri (figura 29b). Se saturó el papel con 3,5 ml de lixiviado y se colocó en una estufa de cultivo (Estufa San-Jor SL DB, BA, Arg.) en oscuridad y a una temperatura de $22^{\circ}\text{C} \pm 2$ durante 120 horas (figura 30a). Se efectuó un blanco por triplicado regado con agua destilada por cada siete muestras de ADFs y ASVs.

Una vez transcurrido el tiempo del ensayo se midió la elongación de la raíz (figura 30b), se efectuó un análisis ANOVA (Software PAST Versión 2.17c) y se determinó el porcentaje de inhibición de elongación de la raíz en relación a los blancos.

Figura 30a. Estufa con placas de petri al inicio del ensayo



Figura 30b. Medición de elongación de raíz



Fuente: Elaboración propia

6.2. Resultados

La tabla 28 muestra los resultados del ensayo biológico efectuado a semillas de *Lactuca sativa* L. La elongación media de la raíz en las diferentes ADFs varió entre 28,6 y 33,5 mm mientras que los valores máximos estuvieron entre 34,4 y 39,0 mm. La media en ASVs y blancos fue de 31,1 y 29,7 mm, respectivamente. La elongación mínima en ADFs osciló entre 11,3 y 31,8 mm mientras que en las ASVs y blancos fue de 27,5 y 29,1 mm, respectivamente.

Tabla 28. Elongación de raíz y porcentaje de inhibición de *Lactuca sativa* L regadas con lixiviados extraídos en ASVs y ADFs

Arena†	Elongación de raíz (mm)					Inhibición (%)				
	Min	Max	Mediana	Media	Desvío	Min	Max	Mediana	Media	Desvío
Blanco	29,1	29,7	29,7	29,5	0,3	---	---	---	---	---
ASVs	27,5	36,3	31,1	31,2	2,3	-23,3	6,7	-5,4	-5,8	7,9
ADFs	11,3	39,0	31,1	31,3	3,9	-32,3	61,7	-5,4	-6,0	13,1
AU	27,2	37,6	30,2	30,5	2,8	-27,7	7,9	-2,5	-3,6	9,6
FN	11,3	34,4	29,2	28,6	4,7	-16,6	61,7	1,0	2,8	15,8
SHL	25,7	38,3	34,3	33,5	3,4	-29,9	12,8	-16,4	-13,7	11,6
AV	28,4	39	31,8	32,9	3,3	-32,3	3,4	-8,0	-11,7	11,3
NAT	31,8	36,8	29,6	32,1	2,6	-24,7	-0,3	-7,9	-8,9	8,7
NI	31,4	35,6	33,5	33,5	1,6	-20,8	-6,4	-13,5	-13,7	5,3

†ASVs, arenas síliceas virgenes; ADFs, arena descartada de fundición, AU, alquídica uretánica; FN, fenólica; SHL, shell; AV, arena verde; NAT, aglomerantes naturales; NI, aglomerante no identificado
Desvío, Desvío Estándar

Todos los valores se calcularon con el software Excel 2007

Una muestra FL constituida por restos de sílice y resina, cuya elongación fue de 11,3 mm y presentó una inhibición de 61,7%, mostró diferencias significativas respecto al resto de las ADFs, ASVs y blancos. Esta muestra no exhibió concentraciones de metales totales o en lixiviados por encima de los niveles de regulación ambiental, sin embargo exhibió una alta concentración de carbono y conductividad eléctrica. Por lo tanto, la inhibición detectada puede deberse principalmente a un efecto físico por stress osmótico –ya que la muestra es fuertemente salina (McKenzie, 1988)– y/o en menor medida a la presencia de compuestos orgánicos de los aglomerantes y sus productos de degradación.

En adición, una muestra AV presentó un efecto estimulante de 32,3 % respecto al blanco.

En las restantes 94 ADFs de las 96 estudiadas e independientemente del tipo de aglomerante no se detectaron efectos significativos en la elongación de la raíz ni inhibición o estimulación mayor al 30 % respecto al control por lo que no deberían considerarse residuos especiales o peligrosos de acuerdo a la Res. OPDS 1532/06.

En resumen:

- No existió efecto tóxico en la mayoría de las semillas de *Lactuca sativa L* regadas con el lixiviado de arenas descartadas de fundición.
- Dos muestra de las 96 estudiadas presentaron efecto tóxico, una por inhibición y otra estimulación. El efecto de inhibición se relaciona principalmente con el estrés osmótico debido a la fuerte salinidad del lixiviado y/o en menor medida a la presencia de compuestos orgánicos de los aglomerantes y sus productos de degradación.

Capítulo 7. EVALUACIÓN PARA LA DISPOSICIÓN FINAL ADECUADA DE ARENAS DE FUNDICIÓN. PROGRAMA IWEM

Como ya se mostró en el apartado 3.3. resulta complejo relacionar los resultados de los ensayos de lixiviación en laboratorio con las concentraciones de agua subterránea aguas debajo de las áreas sometidas al relleno con ADFs (Ham and Boyle, 1988). Es por ello que la USEPA desarrolló el modelo de evaluación de gestión de residuos industriales (IWEM) para definir la modalidad de disposición más adecuada de residuos industriales a fin minimizar o evitar efectos adversos al agua subterránea. El programa es una herramienta para la toma de decisión y la prevención de la contaminación del recurso hídrico subterráneo (USEPA, 2002). El mismo simula el aporte de elementos desde una masa de residuos al recurso hídrico subterráneo a diferentes distancias a partir de la advección y dispersión del contaminante en zona no saturada y saturada en estado estacionario.

7.1. Materiales y métodos

Como datos de ingreso al programa IWEM versión 2.0 se corrieron las concentraciones máximas para cada analito estudiado en los lixiviados extraídos de las 96 ADFs bajo los procedimientos de ASTM, EP y TCLP. También se corrieron aquellas concentraciones medias y percentil 0,95 superiores a los límites del Código Alimentario Argentino (CAA). Procediendo de igual manera, pero con limitaciones en la cantidad de muestras, se corrieron las concentraciones de lixiviados EP de fenoles totales y HAPs para lo cual se efectuó un análisis diferenciado. Se utilizaron condiciones hidrogeológicas arbitrarias aportadas por el programa por defecto (tabla 29), y como aporte de contaminante se utilizó un relleno de 10.000 m³ de residuo, dimensiones de áreas de disposición final relevadas en campo (Miguel et al. 2009). Se evaluaron las concentraciones esperadas a 1, 10, 50, 100 y 500 metros desde el límite del relleno para diferentes recargas en condiciones de clima húmedo, subhúmedo y seco. Las concentraciones en lixiviado se corrieron en primera instancia para un relleno sin protección. En caso que la concentración resultante del analito en estudio fuese mayor a los límites del CAA en alguna de las distancias estudiadas, se procedió a correr el modelo considerando un relleno con protección simple –barrera de arcilla. De superar en estas nuevas condiciones

los valores del CAA se lo corrió nuevamente, esta vez, para un relleno de barrera compuesta –geomembrana y barrera de arcilla.

Tabla 29. Parámetros del relleno, medio físico-natural y condición climática

Parámetros del relleno			
Volumen de material dispuesto	10.000 m ³		
Altura del relleno	1 m		
Profundidad del relleno bajo subsuelo	1 m		
Permeabilidad del residuo	Alta permeabilidad		
Parámetros subsuperficiales			
pH de agua subterránea	7,0		
Profundidad del nivel freático (m)	5,18 m		
Gradiente hidráulico	0,0057		
Conductividad hidráulica (m.año ⁻¹)	1,89E4		
Espesor del acuífero (m)	10,1		
Suelo (peor condición)	Franco arenoso		
Recarga según modalidad de disposición m.año⁻¹			
Condición climática	Sin barrera	Barrera simple	Barrera compuesta
Seco (Pheonix, AZ)	1,0E-5	1,7E-5	
Subhúmedo (Indianápolis, IN)	0,186	0,044	Monte Carlo
Húmedo (Seattle, WA)	0,453	0,043	
Coef. de partición suelo-agua: modelo de especiación MINTEQA2 (USEPA, 2002)			

7.2. Resultados

Las concentraciones máximas y mínimas de Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn en lixiviados de las 96 ADFs obtenidas en los procedimientos ASTM, EP y TCLP fueron corridas en el programa IWEM bajo diferentes condiciones climáticas y distancias del límite del relleno aportando la concentración esperada en agua subterránea a percentil 0,90. Para el analito Pb, se corrió adicionalmente la concentración media y percentil 0,95 debido a que superaban los límites de potabilidad del C.A.A (tabla 30).

Tabla 30. Límites para calidad de agua potable del Código alimentario Argentino

	Concentración (mg L⁻¹)[†]
Ag ^{‡96}	0,05
Ba ⁶	1
Cd ⁹⁶	0,005
Cr ⁸⁴	0,05
Cu ⁷³	1
Ni ⁹⁶	0,02
Pb ⁷²	0,05
Zn ²⁶	5

Las tablas completas se muestran en el Anexo II y aquí sólo se presentan los resultados de los analitos que superan el límite de potabilidad del CAA.

7.2.1. Lixiviados extraídos en el procedimiento ASTM

Como ya hemos reportado en el apartado 5.4., el método ASTM es el procedimiento menos agresivo para extraer los metales desde las ADFs hacia el líquido extractante. Recordemos que utiliza sólo agua bidestilada y el pH queda definido por las características de las ADFs. Por lo tanto, el procedimiento ASTM representa el lixiviado liberado desde una masa de ADFs dispuesta en un vertedero separadamente de otras corrientes de residuos, como residuos sólidos urbanos domiciliarios, que pudieran afectar el pH. En la tabla 31 se presentan las concentraciones calculadas por el programa IWEM aguas debajo de un vertedero en agua subterránea para clima húmedo, subhúmedo y seco bajo diferentes barreras de protección.

Las concentraciones de Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni y Zn se hallaron por debajo del límite máximo del CAA. Solamente Pb superó el estándar de calidad de agua, por lo tanto se corrieron las concentraciones máximas, percentil 0,95 y media. Recordemos que Pb estuvo presente solamente en las muestras de ADFs de origen alquídico uretánico.

Tabla 31. Concentraciones mg L^{-1} de Pb esperadas aguas debajo de un vertedero en agua subterránea para diferentes condiciones de clima y barreras de protección. Método ASTM

ASTM D 3987							
Concentraciones esperadas para condiciones de clima húmedo (mg L^{-1})							
	Lixiviado	1 m	5 m	10 m	50 m	100 m	500 m
Sin barrera	0,539 ^{max}	0,494	0,486	0,478	0,375	0,292	0,126
	0,306 ^{0,95th}	0,280	0,276	0,271	0,214	0,166	0,072
	0,065 ^{med}	0,060	0,059	0,058	0,046	0,035	0,015
Barrera simple	0,539 ^{max}	0,126	0,105	0,092	0,056	0,036	0,011
	0,306 ^{0,95th}	0,073	0,059	0,052	0,032	0,020	0,006
	0,065 ^{med}	0,016	0,013	0,011	--	--	--
Barrera compuesta	0,539 ^{max}	0	0	0	0	--	--
	0,306 ^{0,95th}	0	0	0	--	--	--
Concentraciones esperadas para condiciones de clima subhúmedo (mg L^{-1})							
	Lixiviado	1 m	5 m	10 m	50 m	100 m	500 m
Sin barrera	0,539 ^{max}	0,348	0,332	0,318	0,241	0,187	0,077
	0,306 ^{0,95th}	0,196	0,186	0,186	0,136	0,011	0,043
	0,065 ^{med}	0,042	0,040	0,039	0,0293	0,029	0,009
Barrera simple	0,539 ^{max}	0,127	0,109	0,098	0,069	0,051	0,020
	0,306 ^{0,95th}	0,071	0,061	0,055	0,039	0,029	--
Barrera compuesta	0,539 ^{max}	0	0	0	0	0	--
	0,306 ^{0,95th}	0	0	0	--	--	--
Concentraciones esperadas para condiciones de clima seco (mg L^{-1})							
	Lixiviado	1 m	5 m	10 m	50 m	100 m	500 m
Sin barrera	0,539 ^{max}	0	0	0	0	0	0

Max, Concentración máxima detectada; 0,95th, concentración a percentil 0,95; med, concentración media
Concentraciones $< 1,0\text{E-}6$ han sido consideradas como 0

Los resultados advierten que para un relleno sin protección localizado en una zona húmeda o subhúmeda las concentraciones máximas y percentil 95 de Pb superaron hasta los 500 metros de distancia del relleno la concentración de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ para considerar el agua potable. La concentración media en cambio fue superior al límite de regulación sólo para condiciones de recarga de clima húmedo.

Para rellenos con barrera simple en condiciones húmedas y subhúmedas las concentraciones máximas, percentil 95 y media se reducen respecto a los rellenos sin protección.

Para rellenos con barrera compuesta en regiones húmedas y subhúmedas se advierten concentraciones muy bajas de Pb menores al límite de potabilidad, por lo que el recurso hídrico estaría protegido.

Para la condición de clima seco, la concentración máxima de Pb no genera concentraciones superiores al límite del CAA para los rellenos sin barrera.

7.2.2. Lixiviados extraídos en el procedimiento EP

El método EP es estipulado por la Ley de Residuos Peligrosos para determinar la especialidad o no de un residuo. Este método utiliza agua bidestilada a un pH $5 \pm 0,2$ ajustado con ácido acético 0,5 N por lo tanto es más agresivo para extraer metales que el método ASTM. La acidificación se efectúa a fin de simular el lixiviado que se generaría si el residuo estuviese en contacto con residuos orgánicos, es decir, en condiciones similares a los de un relleno sanitario de residuos sólidos urbanos domiciliarios. Sin embargo, los ADFs usualmente se disponen separadamente de la fracción de residuos sólidos urbanos y utilizar las concentraciones de este método para correr el programa IWEM es aplicarlo en un escenario poco frecuente. En la tabla 32 se presentan las concentraciones calculadas por el programa aguas debajo de un vertedero en agua subterránea para clima húmedo, subhúmedo y seco bajo diferentes barreras de protección.

Al igual que para el procedimiento ASTM, las concentraciones de Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni y Zn se hallaron por debajo del límite máximo del CAA. Solamente Pb, detectado en las muestras alquídico uretánico, superó el estándar de calidad de agua por lo tanto se corrieron las concentraciones máximas, percentil 0,95 y media solo para el Pb.

Tabla 32. Concentraciones mg L⁻¹ de Pb esperadas aguas debajo de un vertedero en agua subterránea para diferentes condiciones de clima y barreras de protección. Método 1310B

Extraction Procedure EPA 1310B							
Condiciones de clima húmedo							
		1 m	5m	10 m	50 m	100 m	500 m
Sin barrera	7,77 ^{max}	7,12	6,99	6,89	5,45	4,23	1,82
	0,532 ^{0,95th}	0,487	0,479	0,471	0,370	0,288	0,125
	0,219 ^{med}	0,200	0,197	0,194	0,154	0,119	0,052
Barrera simple	7,77 ^{max}	1,71	1,45	1,25	0,797	0,520	0,161
	0,532 ^{0,95th}	0,120	0,101	0,088	0,055	0,036	0,011
	0,219 ^{med}	0,050	0,042	0,038	0,023	0,015	0,005
Barrera compuesta	7,77 ^{max}	0	0	0	0	0	0
	0,532 ^{0,95th}	0	0	0	0	--	--
	0,219 ^{med}	0	--	--	--	--	--
Condiciones de clima subhúmedo							
		1 m	5 m	10 m	50 m	100 m	500 m
Sin barrera	7,77 ^{max}	5,04	4,85	4,65	3,49	2,71	1,10
	0,532 ^{0,95th}	0,343	0,327	0,313	0,237	0,184	0,076
	0,219 ^{med}	0,141	0,135	0,130	0,098	0,077	0,031
Barrera simple	7,77 ^{max}	1,71	1,51	1,38	0,991	0,731	0,282
	0,532 ^{0,95th}	0,124	0,106	0,098	0,068	0,050	0,019
	0,219 ^{med}	0,056	0,045	0,040	0,028	0,021	--
Barrera compuesta	7,77 ^{max}	0	0	0	0	0	0
	0,532 ^{0,95th}	0	0	0	0	0	0
	0,219 ^{med}	0	--	--	--	--	--
Condiciones de clima seco							
		1 m	5 m	10 m	50 m	100 m	500 m
Sin barrera	7,77 ^{max}	0	0	0	0	0	0
	0,532 ^{0,95th}	0	0	0	0	0	0
	0,219 ^{med}	0	0	0	0	0	0

Max, Concentración máxima detectada; 0,95th, concentración a percentil 0,95; med, concentración media
Concentraciones < 1,0E-6 han sido consideradas como 0

Los resultados advierten que para un relleno sin protección o con barrera simple localizado en una zona húmeda o subhúmeda las concentraciones máximas, percentil 95 y media de Pb superaron en algunas de las distancias estudiadas la concentración límite de 0,05 mg L⁻¹ para considerar el agua potable.

Al igual que para el método ASTM, en los rellenos con barrera compuesta en regiones húmedas y subhúmedas, se detectan concentraciones de Pb en agua subterránea por debajo del límite del CAA, por lo que el recurso hídrico subterráneo estaría protegido.

Para la condición de clima seco la concentración máxima de Pb no genera concentraciones superiores al límite del CAA para los rellenos sin barrera.

7.2.3. Lixiviados extraídos en el procedimiento TCLP

El método TCLP es estipulado por la EPA para determinar la especialidad o peligrosidad de un residuo o no y reemplazó el uso del procedimiento EP. Como hemos descripto, este

procedimiento utiliza una solución buffer a un pH de 4,93 y pretende, al igual que el EP, simular el lixiviado que se generaría si el residuo estaría en contacto con residuos sólidos urbanos domiciliarios. En la tabla 33 se presenta concentraciones calculadas aguas debajo de un vertedero en agua subterránea para clima húmedo, subhúmedo y seco bajo diferentes barreras de protección de los analitos Cr y Pb.

Al igual que para el procedimiento ASTM y EP las concentraciones de Ag, Ba, Cd, Cu, Ni y Zn se hallaron por debajo del límite máximo del CAA.

Tabla 33. Concentraciones mg L⁻¹ de Cr y Pb aguas debajo de un vertedero en agua subterránea para diferentes condiciones de clima y barreras de protección. Método 1311

Toxicity Characteristic Leachate Procedure EPA 1311							
Condiciones de clima húmedo							
Elemento	Lixiviado	Sin barrera					
		1 m	5 m	10 m	50 m	100 m	500 m
Cr	0,085 ^{max}	0,077	0,076	0,075	0,058	0,044	0,019
	11,04 ^{max}	10,1	9,95	9,80	7,76	6,01	2,59
Pb	3,26 ^{0,95th}	2,99	2,94	2,89	2,29	1,78	0,767
	0,757 ^{med}	0,693	0,682	0,671	0,529	0,411	0,177
Barrera simple							
Cr	0,085 ^{max}	0	0	0	0	--	--
	11,04 ^{max}	2,36	2,08	1,89	1,14	0,739	0,231
Pb	3,26 ^{0,95th}	0,720	0,609	0,526	0,335	0,218	0,068
	0,757 ^{med}	0,182	0,149	0,130	0,078	0,051	0,016
Barrera compuesta							
Pb	11,04 ^{max}	0	0	0	0	0	0
	3,26 ^{0,95th}	0	0	0	0	0	0
	0,757 ^{med}	0	0	0	0	0	--
Condiciones de clima subhúmedo							
Elemento	Lixiviado	Sin Barrera					
		1 m	5 m	10 m	50 m	100 m	500 m
Cr	0,085 ^{max}	0	0,001	0,045	0,049	0,016	0,010
	11,04 ^{max}	7,76	6,81	6,62	4,95	3,86	1,57
Pb	3,26 ^{0,95th}	2,12	2,03	1,95	1,46	1,14	0,464
	0,757 ^{med}	0,480	0,463	0,448	0,339	0,263	0,107
Barrea simple							
Pb	11,04 ^{max}	1,45	2,12	1,85	1,41	1,04	0,401
	3,26 ^{0,95th}	0,777	0,653	0,578	0,416	0,308	0,118
	0,757 ^{med}	0,17	0,149	0,132	0,098	0,072	0,027
Barrera Compuesta							
Pb	11,04 ^{max}	0	0	0	0	0	0
	3,26 ^{0,95th}	0	0	0	0	0	0
	0,757 ^{med}	0	0	0	0	0	--
Condiciones de clima seco							
Elemento	Lixiviado	Sin barrera					
		1 m	5 m	10 m	50 m	100 m	500 m
Cr	0,085 ^{max}	0	0	0	0	0	0
	11,04 ^{max}	0	0	0	0	0	0
Pb	3,26 ^{0,95th}	0	0	0	0	0	0
	0,757 ^{med}	0	0	0	0	0	0

Max, Concentración máxima detectada; 0,95th, concentración a percentil 0,95; med, concentración media
Concentraciones < 1,0E-6 han sido consideradas como 0

El analito Pb, detectado en las muestras alquídico uretánicas, superó el estándar de calidad de agua por lo tanto se corrieron las concentraciones máximas, percentil 0,95 y media. Para Cr, se corrió solamente el valor máximo correspondiente a una muestra Shell moulding ya que el percentil 0,95 y media para el total de ADFs se halló por debajo del límite del CAA de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$.

Los resultados muestran que para un relleno sin protección o con barrera simple localizado en una zona húmeda o subhúmeda las concentraciones máximas, percentil 95 y media de Pb superaron para la mayoría de las distancias estudiadas la concentración de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ para considerar el agua como potable.

Al igual que para el método ASTM y EP, en los rellenos con barrera compuesta en regiones húmedas y subhúmedas se detectan concentraciones de Pb en agua subterránea por debajo de lo normado en el CAA, por lo que el recurso hídrico estaría protegido.

Para la condición de clima seco, la concentración máxima de Pb no genera concentraciones superiores al límite del CAA para los rellenos sin barrera.

Respecto al Cr, la concentración máxima corrida arrojó que sólo la disposición en un vertedero sin barreras en regiones húmedas afectaría el recurso en alguna de las distancias estudiadas –de 1 a 50 m.

7.2.4. Concentración de fenoles corridas en el IWEM

El análisis de las concentraciones de fenoles totales merece un análisis particular ya que si bien no se encuentra normado en el CAA sí lo está como nivel guía de agua para consumo humano en la Tabla 1 del Anexo II Dto. 931/93 de la Ley de Residuos Peligrosos 24.051 con una concentración de $0,002 \text{ mg L}^{-1}$. Como ya hemos discutido, esta concentración difiere sensiblemente de los 2 mg L^{-1} de fenoles en agua para consumo humano que no causa efecto en la salud en caso de ser bebida de por vida (ATSDR, 1998).

Como consecuencia del uso de una técnica para determinar fenoles con un LDM alto ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) en comparación con el nivel guía para agua de bebida citado ($0,002 \text{ mg L}^{-1}$), se corrieron en el modelo concentraciones de fenoles totales (tabla 34) que incluye el valor máximo determinado, el valor medio, el límite de detección del método utilizado y, a modo comparativo, la concentración del nivel guía.

Tabla 34. Concentraciones mg L⁻¹ de fenoles esperadas aguas debajo de un vertedero en agua subterránea para diferentes condiciones de clima y barreras de protección

Fenol extraído por Extraction Procedure EPA 1310B						
Condiciones de clima húmedo						
	Sin barrera					
	1 m	5 m	10 m	50 m	100 m	500 m
0,2 ^{max}	0,1828	0,1769	0,1771	0,1262	0,0964	0,0469
0,1 ^{LDM}	0,0914	0,0884	0,0885	0,0631	0,0482	0,02345
0,05 ^{med}	0,0457	0,0442	0,0442	0,0315	0,0241	0,01173
0,002 ^{LRP}	0,0018	0,0018	0,0018	0,0013	0,0009	0,0004
	Barrera Simple					
0,2 ^{max}	0,0522	0,0421	0,0368	0,0208	0,0133	0,0043
0,1 ^{LDM}	0,0261	0,0210	0,0184	0,0104	0,0066	0,0021
0,05 ^{med}	0,0130	0,0105	0,0092	0,0052	0,0033	0,0011
	Barrera Compuesta					
0,2 ^{max}	0	0	0	0	0	0
0,1 ^{LDM}	0	0	0	0	0	0
0,05 ^{med}	0	0	0	0	0	--
Condiciones de clima subhúmedo						
	Sin barrera					
	1	5	10	50	100	500
0,2 ^{max}	0,1296	0,1260	0,1210	0,0865	0,0657	0,0250
0,1 ^{LDM}	0,0648	0,0630	0,0600	0,0429	0,0326	0,0125
0,05 ^{med}	0,0324	0,0315	0,0300	0,02145	0,0163	0,0063
0,002 ^{LRP}	0,0013	0,0013	0,0012	0,0008	0,0006	0,0002
	Barrera Simple					
0,2 ^{max}	0,055	0,0436	0,0392	0,026	0,0188	0,0064
0,1 ^{LDM}	0,0275	0,0218	0,0196	0,013	0,0094	0,0032
0,05 ^{med}	0,0138	0,0109	0,0098	0,0065	0,0047	0,0016
	Barrera Compuesta					
0,2 ^{max}	0	0	0	0	0	0
0,1 ^{LDM}	0	0	0	0	0	0
0,05 ^{med}	0	0	0	0	0	--
Condiciones de clima seco						
	Sin barrera					
	1	5	10	50	100	500
0,2 ^{max}	3,02E-04	2,66E-04	2,42E-04	1,93E-04	1,44E-04	7,07E-05
0,1 ^{LDM}	1,51E-04	1,33E-04	1,21E-04	9,65E-05	7,20E-05	3,54E-05
0,05 ^{med}	0	0	0	0	0	0
0,002 ^{LRP}	0	0	0	0	0	0

Max, Concentración máxima detectada; LDM, límite de detección del método; med, concentración media
Concentraciones < 1,0E-6 han sido consideradas como 0

En condiciones de clima húmedo en rellenos sin protección, las concentraciones en lixiviados mayores a 0,002 mg L⁻¹ aportan al agua subterránea valores superiores a lo establecido en la Ley 24.051 para agua de bebida en las distintas distancias estudiadas. De manera similar ocurre para disposiciones efectuadas con barrera de protección simple. Las concentraciones para un relleno con protección compuesta se encuentran por debajo del nivel guía para todas las concentraciones estudiadas. Los resultados de concentraciones de fenoles totales para clima subhúmedo fueron similares a los

determinados por el modelo para clima húmedo. Por otro lado, las concentraciones de fenoles totales esperadas aguas abajo del relleno sin protección, para un clima seco, se hallan por debajo del límite del CAA, y por lo tanto no se evaluaron las modalidades de disposición con barrera simple y compuesta.

No obstante, si se considera la concentración de fenoles en agua para consumo humano que no causa efecto en la salud en caso de ser bebida de por vida, 2 mg L^{-1} , ninguna de las muestras generaría concentraciones aguas debajo de los límites del relleno superior a lo recomendado.

7.2.5. Concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos corridas en el IWEM

Para correr las concentraciones de HAPs en el IWEM se seleccionaron inicialmente aquellos valores regulados en alguna de las legislaciones disponibles en Argentina.

Bajo este criterio se corrió el analito benzo(a)pireno, que es considerado un fuerte toxico (ver tabla 9), y que se encuentra regulado en el C.A.A. y en la Ley 24.051 con un límite para agua de bebida de $0,00001 \text{ mg L}^{-1}$. Fluoranteno es el otro HAP regulado, en este caso sólo por la Ley 24.051 con un límite para agua de bebida de $0,190 \text{ mg L}^{-1}$, muy por encima de los valores encontrados, por debajo del LDM ($0,0002 \text{ mg L}^{-1}$) razón por la cual no fue corrido en el modelo. En la tabla 35 se presentan las concentraciones esperadas de benzo(a)pireno en agua subterránea para diferentes condiciones de clima y barreras de protección al considerar la mitad de la concentración del LDM ($0,0001 \text{ mg L}^{-1}$).

La concentración de benzo(a)pireno en agua subterránea superó en clima húmedo todas las distancias estudiadas para rellenos sin barrera, en cambio, para rellenos con barrera simple, el recurso hídrico se encontró protegido. Para clima subhúmedo, con la diferencia de que a 500 m el recurso se encuentra protegido para rellenos sin barrera, no así en distancias menores. En clima seco no se encontraron concentraciones por encima de los límites de regulación en ninguna de las distancias estudiadas para un relleno sin barrera.

Es necesario contar con LDM más bajos para benzo(a)pireno a fin de conocer su potencial efecto hacia el recurso, no obstante estudios antecedentes no reportaron concentraciones de benzo(a)pireno en ADFs (Dungan, 2008).

Tabla 35. Concentraciones mg L⁻¹ de benzo(a)pireno esperadas aguas debajo de un vertedero en agua subterránea para diferentes condiciones de clima y barreras de protección

Benzo (a)pireno extraído por Extraction Procedure EPA 1310B						
Condiciones de clima húmedo						
0,0001 mg L⁻¹	Sin barrera					
	1 m	5 m	10 m	50 m	100 m	500 m
	9,05 E-05	8,7E-05	7,7E-05	2,82E-05	4,0E-05	1,77E-05
Barrera simple						
0	0	0	0	0	0	
Condiciones de clima subhúmedo						
0,0001 mg L⁻¹	Sin barrera					
	1 m	5 m	10 m	50 m	100 m	500 m
	3,26E-05	2,94E-05	2,82E-05	1,88E-05	1,29E-05	4,92E-07
Barrera simple						
0	0	0	0	0	--	
Condiciones de clima seco						
0,0001 mg L⁻¹	Sin barrera					
	1 m	5 m	10 m	50 m	100 m	500 m
0	0	0	0	0	0	

Concentraciones < 1,0E-8 han sido consideradas como 0

7.2.6. Síntesis de resultados del apartado

A continuación se presentan los resultados del IWEM corridos para las condiciones de relleno, medio físico-natural y clima presentadas en la tabla 29.

- Los elementos Ag, Ba, Cd, Cu, Ni, Zn por las concentraciones halladas no representan un peligro de contaminación hacia el recurso hídrico subterráneo independientemente del tipo de disposición que se efectuó de las ADFs para las diferentes condiciones climáticas estudiadas.
- El Cr lixiviado desde las muestras de ADFs no representa un peligro para el recurso hídrico subterráneo considerando los lixiviados ASTM, EP y TCLP. Sólo la concentración máxima de Cr extraída bajo el método TCLP demostró que una muestra debe disponerse bajo condiciones de relleno con barrera simple en regiones húmedas.
- Las muestras de arenas descartadas de origen alquídico uretánicas, es decir, aquellas que poseen Pb como constituyentes, deben disponerse en rellenos con barreras compuestas de arcilla y geomembranas –sistema habitualmente utilizado en rellenos sanitarios– en climas húmedos y subhúmedos a fin de evitar impactar sobre el recurso hídrico subterráneo.

- Las arenas descartadas pueden disponerse en rellenos sin barreras de protección en áreas secas –baja recarga– sin afectar la calidad del recurso.
- Más allá de los resultados alcanzados por el IWEM, las arenas descartadas con concentraciones en el método EP por encima de los límites de regulación deben disponerse en rellenos de seguridad o valorizarse de acuerdo a lo estipulado por la legislación ambiental vigente en Argentina.
- El analito fenol es un punto a revisar en la legislación debido a que no se encuentra normado en el Código Alimentario Argentino pero sí en la Tabla 1 Anexo II de la Ley 24.051 para agua de consumo humano con un límite de $0,002 \text{ mg L}^{-1}$. Este valor es sensiblemente más bajo que los 2 mg L^{-1} de fenol para agua de bebida que no causa efecto en la salud en caso de ser consumida de por vida (ATSDR, 1998).
- Respecto a benzo(a)pireno es necesario contar con un LDM más bajo a fin de conocer su potencial efecto hacia el recurso. No obstante considerando la mitad del LDM ($0,0001 \text{ mg L}^{-1}$) un relleno con barrera simple protegería el recurso en zonas húmedas y subhúmedas. Los antecedentes no reportan concentraciones de este HAP.

Capítulo 8. LINEAMIENTOS PARA LA GESTIÓN INTEGRAL DE ARENAS DESCARTADAS DE FUNDICIÓN

8.1. Análisis de la gestión de arenas descartadas

Como ya hemos desarrollado, en Argentina las ADFs son dispuestas como material de relleno sin conocerse las implicancias ambientales de tales disposiciones o en menor medida enviadas a rellenos sanitarios con importantes costos para las industrias de fundición debido a los volúmenes generados. Esta situación se encuentra lejos de un sistema de gestión integral y sustentable de residuos donde la reducción en origen y recuperación de residuos en otros procesos productivos constituyen los pilares a fin de evitar tratamientos de residuos y disposición final en rellenos controlados.

Sin embargo, para intervenir en la actual gestión hay que conocer su estado y proponer lineamientos que permitan gestionarlas adecuadamente desde el origen hasta la disposición final.

A lo largo de las salidas de campo donde se entrevistó a fundidores y se tomaron muestras de ASVs y ADFs se ha advertido que son pocos los fundidores que conocen las características químicas de sus residuos, en tal sentido el desarrollo de esta investigación y sus resultados constituyen aportes de importancia que han sido extendidos a los generadores. La gran mayoría de las industrias aquí estudiadas son pequeñas y medianas empresas de las cuales muy pocas tienen un conocimiento acabado del funcionamiento de los aglomerantes y sólo algunas efectúan una dosificación controlada. La mayoría de los fundidores desconocen la composición química de los aglomerantes y el mayor temor se asocia al fenol, el cual ha sido considerado siempre el analito crítico –pero pocas veces determinado– sin considerarse otros elementos, como por ejemplo el Pb en las arenas alquídico uretánicas.

En el mercado se han efectuado modificaciones al aglomerante alquídico uretánico a fin de reemplazar el octoato de Pb por octoato de Zr, similarmente a lo que se hace en pinturas y barnices, sin embargo el alto costo de mercado de el Zr se traslada al producto final haciendo que el fundidor opte por utilizar el aglomerante a base de Pb. En muchos casos, el aglomerante alquídico uretánico podría reemplazarse por otros, por ejemplo

fenólico uretánicos, pero el arraigo a la tecnología por parte de los fundidores es muy alto. En adición, la necesidad de reducir los volúmenes de ADFs, en especial en sistema químicos, ha conllevado a prácticas de recuperación que implican añadir nuevas cargas de aglomerantes generando luego de sucesivas recuperaciones un residuo especial o peligroso. Esta falta de conocimiento sobre los aglomerantes y sus efectos en las características de las ADFs debe ser modificada con mayor capacitación y control por parte de fundidores, asesores ambientales y las autoridades de aplicación. La generación de espacios de diálogo e intercambio de experiencia y conocimientos entre fundidores, profesionales del ambiente, autoridades de control ambiental y ámbito científico académico propiciará la democratización de este saber. Paralelamente, es necesario tender a la gestión adecuada de ADFs implementando desde las autoridades de control ambiental mecanismos técnico-administrativos sistematizados y documentados que acompañen a la toma de decisión de fundidores y de las propias autoridades de aplicación.

Respecto a las alternativas de gestión de ADFs por fuera de la industria en Argentina –en base a informantes calificados– sólo algunas fundiciones de grandes dimensiones han logrado que las autoridades de aplicación consideren formalmente sus ADFs como residuos no especiales o no peligrosos viabilizando aplicaciones específicas o aceptando incluso su uso como material de relleno en cavas. Sin embargo, otras tantas fundiciones en el ámbito de la provincia de Buenos Aires han presentado estudios químicos y ensayos biológicos a fin de que sus ADFs sean consideradas como residuos industriales no especiales sin recibir respuesta de la autoridad de aplicación. Ante éste “silencio negativo”, las ADFs continúan siendo residuos especiales a pesar de informes sobre estudios que indican lo contrario.

Las reglamentaciones en la provincia de Buenos Aires, que a priori se establecen para controlar la gestión de los residuos, parecen no promover su gestión integral. Esto se sustenta en varios hechos, por ejemplo en la Res. OPDS 188/12 se obliga a las empresas generadoras de residuos industriales no especiales a trasladar sus residuos por transportistas habilitados para tal fin utilizando como documento el manifiesto de transporte. Hacia finales del año 2013, existen menos de 10 empresas habilitadas para ser operadores y transportistas de residuos industriales no especiales en la provincia de

Buenos Aires; y todas estas empresas habilitadas se localizan en el gran Buenos Aires no existiendo otras en el interior de la provincia situación que dificulta sobremanera la adecuada gestión, en términos económicos y administrativos, de los residuos no especiales hacia el interior del territorio. En adición, en la Res. OPDS 146/2012 se determina que “los residuos industriales no especiales no podrán ser enviados a la Coordinación Ecológica Área Metropolitana Sociedad del Estado (CEAMSE) sin tratamiento previo a partir de la notificación de la presente resolución”. Esta resolución posee dos aspectos muy contradictorios; primero, si el residuo es industrial no especial y se enmarca dentro de la Ley 13.592, ¿Cuál es el justificativo para evitar su disposición final en el CEAMSE?, y en caso de que existiese un argumento –como la saturación de los rellenos sanitarios del área metropolitana–, ¿Qué alternativa existe para su disposición final? ¿Qué sucede con los rellenos sanitarios hacia el interior de la provincia? Segundo, queda en evidencia un “error” conceptual incomprensible, si el residuo es no especial – con todo lo que ello implica–, entonces ¿Cuál es el justificativo para efectuar obligatoriamente un tratamiento previo para disponerlo en un relleno sanitario?.

A priori estas preguntas, de las cuales no se tienen respuesta, advierten sobre un sistema que no posee una visión integral en gestión y que no tiene en cuenta la diversidad de residuos especiales y no especiales existentes en las diferentes corrientes de industrias.

Surge aquí la necesidad de que la autoridad de aplicación se comprometa y promueva estudios e investigaciones de diferentes corrientes de residuos y así generar mecanismos que contribuyan a la gestión integral de residuos de origen industrial, atendiendo a la dinámica y particularidades de cada sector industrial y a sus problemáticas específicas.

En este contexto es importante destacar que la Cámara de Industriales Fundidores de la República Argentina (CIFRA), institución que nuclea a fundidores de todo el país, efectuó en el año 2011 un Convenio con el Centro de Investigaciones y Estudios Ambientales (CINEA, UNCPBA), Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT-CIC), Laboratorio de Tecnología Vial (LEMaC-UTN) y Laboratorio de Ingeniería Sanitaria (LIS-UNLP) en pos de tender al uso beneficioso de ADFs en hormigones y mezclas asfálticas en caliente. Los resultados de este trabajo fueron alentadores en pos de la valorización del residuo como materia prima en estos procesos

productivos. Con posterioridad al cierre del informe, el 13 de noviembre de 2012 representantes de la CIFRA junto a investigadores participantes en el convenio y aprovechando la presencia en el país del PhD. Robert S. Dungan –disertante en el Congreso Latinoamericano de Fundición y profesional de vasta experiencia en el tema– solicitaron una reunión con los representantes del área de residuos de OPDS a fin de presentar el estudio, comentar nuevos avances y lograr compromisos tendientes a colaborar en una reglamentación específica para el uso de ADFs en otros procesos productivos. En la reunión no estuvieron presentes autoridades del área de residuos del organismo y sólo participaron tres técnicos del área. De la reunión surgió nuevamente la principal preocupación que limita la viabilización del uso de ADFs por parte de las autoridades de aplicación, el desconocimiento de sus características químicas. Por ejemplo, uno de los técnicos y asesores del área remarcó el carácter “tóxico y carcinogénico” de las arenas debido a la presencia de fenol en lixiviado. Esto denota el desconocimiento de los diferentes tipos de arenas descartadas existentes así como la confusión de considerar al fenol como un componente tóxico y carcinogénico. A un año de la reunión no han existido acercamientos y avances desde el OPDS en pos de trabajar conjuntamente en una reglamentación específica.

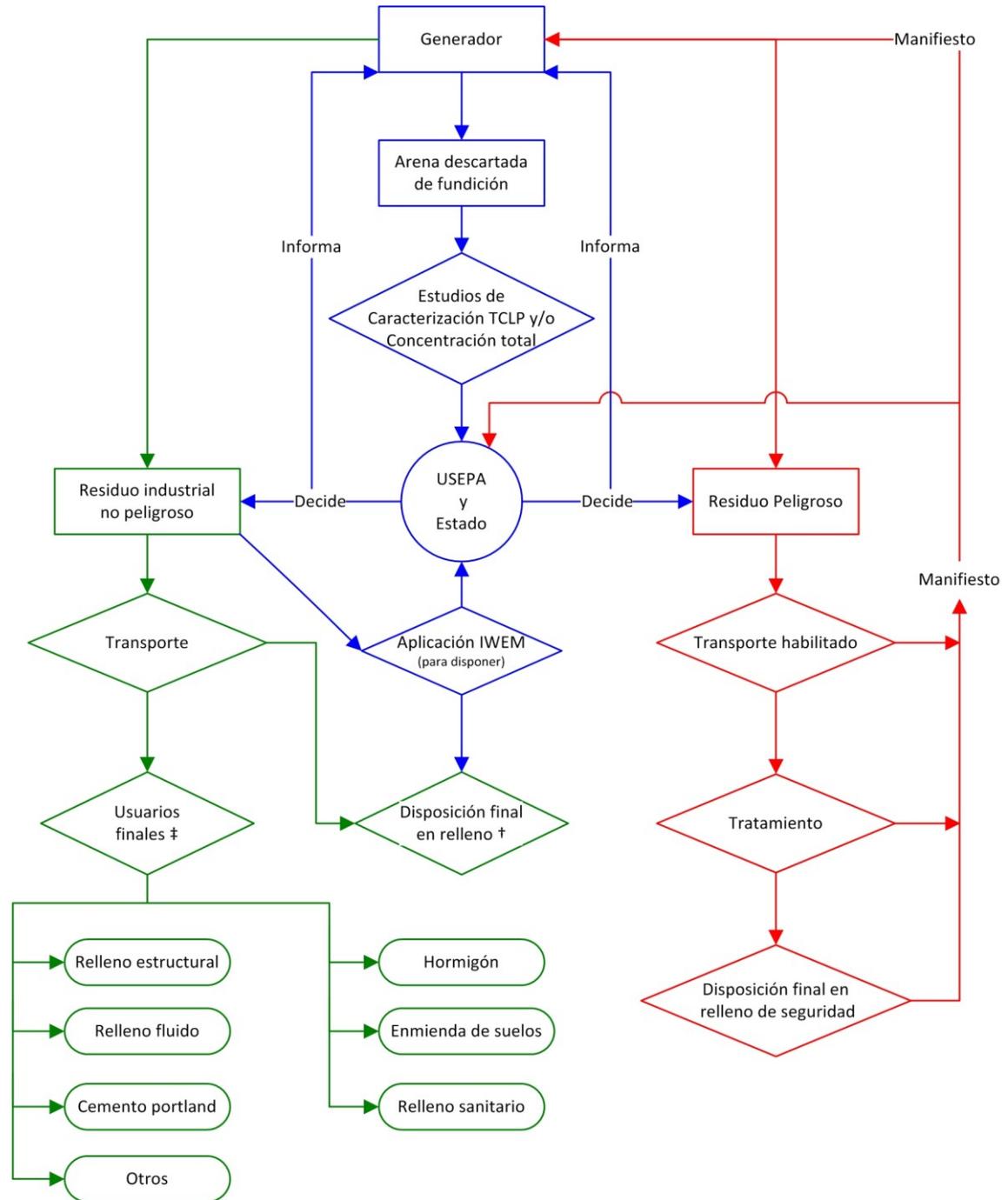
En el ámbito del Municipio de Tandil, a través de la Secretaría de Obras Públicas y el Departamento de Medio Ambiente, se conoce de la existencia de rellenos actuales de ADFs y también de la posibilidad de utilizar las ADFs como materia prima en otros procesos productivos. En el año 2009 se efectuó un Convenio entre el Municipio de Tandil, Cámara Empresaria de Tandil y el CINEA a fin de estudiar los residuos de dos fundiciones de Tandil y efectuar un tramo de prueba de hormigón en el área industrial de Tandil. Los resultados, también alentadores en cuanto al uso de ADFs en hormigones de cemento portland, no fueron suficientes para viabilizar la obra ya que el Municipio de Tandil comprometido por convenio a efectuarlo no lo realizó aduciendo –informalmente– temor ante sanciones por parte del OPDS.

En el año 2013 el CINEA junto al LIS, LEMIT y LEMaC se encuentran concluyendo un proyecto PICTO CIN (PICTO CIN 2010-0004) a fin de demostrar la factibilidad técnica y ambiental de incorporar ADFs como agregados en hormigones, mezclas asfálticas en caliente y suelos de uso vial. Este trabajo junto al efectuado con la CIFRA y el Municipio de Tandil serán un gran

aporte para viabilizar el uso de ADFs en Tandil, en la provincia de Buenos Aires y en Argentina.

Existen países como Estados Unidos y Brasil que han avanzado en reglamentaciones específicas para caracterizar y favorecer el uso de ADFs, razón por la cual existe información y un camino recorrido en otros países que es posible utilizar como referencias para Argentina. Por ejemplo, la USEPA ha generado instancias que permiten al fundidor viabilizar el uso de sus residuos como subproductos en otros procesos productivos. En primera instancia, el fundidor necesita organizar su producción para separar las ADFs del resto de las corrientes de residuo y garantizar así la calidad del material. Luego, debe efectuar una caracterización química del material que dependiendo del Estado será más o menos rigurosa. La mayoría de los Estados requieren efectuar periódicamente el ensayo de lixiviación (TCLP) y la determinación de sustancias para demostrar si las ADFs poseen características de toxicidad, otros en cambio requieren además del ensayo TCLP analizar la concentración total de elementos (en matriz). Las concentraciones de elementos detectadas se comparan con los niveles máximos de regulación para considerar si el material es tóxico o no. Si el material es tóxico, las ADFs se considera un residuo peligroso y deberá transportarse, tratarse y disponerse como tal utilizando un manifiesto, al igual que sucede en Argentina. Si el material no es tóxico, el residuo puede utilizarse en diferentes aplicaciones las cuales deben ser autorizadas por los Estados. Algunos de ellos han avanzado y efectuado escalas de concentraciones por debajo de los niveles TCLP a fin de viabilizar diferentes usos beneficiosos. Los usos de ADFs en procesos como cemento portland, hormigones, mezclas asfálticas en caliente son menos exigentes que los usos en horticultura o relleno en terraplenes, donde el material no se encuentra encapsulado. Por otro lado, en caso de no ser posible la valorización del residuo debido a causas ajenas a las características químicas del residuo, la USEPA promueve el uso del programa IWEM a fin de determinar la modalidad de disposición final adecuada para no afectar la calidad del recurso hídrico subterráneo y evitar el envío a rellenos sanitarios y gastos innecesarios para la empresa generadora. En la figura 31 se presenta el diagrama de gestión de arenas descartadas en Estados Unidos de acuerdo a la legislación existente.

Figura 31. Diagrama de la gestión de ADFs en Estados Unidos



†La modalidad de disposición dependerá de los resultados del modelo IWEM

‡El tipo de uso dependerá de los tipos de uso aceptados de cada Estado

Fuente: Elaboración propia

8.2. Propuesta de gestión integral

Los resultados de los estudios de caracterización química y del ensayo biológico indican que la mayoría de las ADFs estudiadas deben considerarse residuos no especiales o no peligrosos y que a excepción de las alquídico uretánico y casos puntuales de origen fenólico podrían disponerse como material de rellenos sin afectar la calidad de recurso hídrico subterráneo.

No obstante, existe un gran número de potenciales usos alternativos de las ADFs como materia prima en otros procesos productivos, razón por la cual y más aún desde la perspectiva de la gestión integral de residuos, resultaría contradictorio disponer este subproducto de alta calidad como un mero material de relleno.

En este apartado se pretenden generar directrices para la gestión integral de las ADFs. El propósito es que dicha base se utilice como plataforma para constituir una reglamentación específica plausible de aplicarse en el ámbito nacional, provincial o local.

Como hemos definido, la gestión integral de residuos (GIR) se constituye a partir de la selección y aplicación de técnicas, tecnologías y programas de gestión idóneos para lograr las metas y objetivos específicos. Para lograr la GIR de ADFs se deben previamente proponer las metas y los objetivos. En base a los antecedentes internacionales y a los resultados de esta tesis se propone:

Metas:

- Eliminar la generación de ADFs peligrosas o especiales.
- Eliminar la disposición final no controlada de ADFs.
- Evitar la disposición de ADFs en rellenos controlados.
- Valorizar las ADFs no especiales o no peligrosas incorporándola como materia prima o insumos en otros procesos productivos o usos.
- Aumentar la vida útil de rellenos sanitarios y reducir el consumo de recursos no renovables.

Para alcanzar las metas, es necesario fijar los objetivos que permitan cumplirlas.

Objetivos:

- Elaborar procedimientos de:
 - ✓ Gestión de interna –en la fundición– de ADFs.
 - ✓ Gestión externa –transporte y usuarios– de ADFs.
- Determinar límites de regulación de analitos en lixiviado para definir las ADFs factibles de ser valorizadas.
- Definir tecnologías para usos de ADFs en base a antecedentes probados a nivel nacional e internacional.
- Diseñar el sistema técnico - administrativo de control y seguimiento de ADFs en las distintas instancias de gestión.

A continuación se desarrollan brevemente las técnicas, tecnologías y programas de gestión en base a cada uno de los objetivos planteados anteriormente.

- *Elaborar procedimientos de gestión de interna.*
 - 1- Analizar el proceso productivo de la industria de fundición y efectuar un balance de masas de todas las instancias que intervienen en la generación de ADFs.
 - 2- Explicitar el/los tipo/s de aglomerante/s utilizado/s y el porcentaje en peso del aglomerante sobre el total de arena.
 - 3- Se prohíbe la mezcla de diferentes corrientes de ADFs.
 - 4- Las fundiciones podrán triturar o desagregar la ADF a fin de que sea utilizada en otro proceso productivo.
 - 5- Se deberá reutilizar el mayor porcentaje de ADF dentro del proceso productivo siempre que no implique la generación de ADF especial o peligroso.
 - 6- Los finos separados por ciclones o filtros mangas –si los hubiese– no podrán unirse a la corriente de ADFs factibles de ser reutilizadas y deberán ser analizados separadamente.
 - 7- Las ADFs o finos considerados residuos especiales o peligrosos deberán almacenarse internamente de acuerdo a lo especificado en la legislación vigente.

- *Elaborar procedimientos de gestión de externa.*
 - 1- Las ADFs deberán transportarse por transportistas autorizados con uso de manifiesto de residuo industrial no especial donde se explicita (Res. OPDS 188/12):
 - ✓ Industria generadora
 - ✓ Transportista
 - ✓ Industria o usuario receptor
 - ✓ Toneladas de residuos transportados
 - 2- Los usuarios receptores de ADFs deberán tener autorizado su uso ante la autoridad de aplicación.
 - 3- Los transportistas no podrán mezclar ADFs provenientes de distintos procesos de fundición consideradas no especiales.
 - 4- Los usuarios receptores podrán mezclar ADFs provenientes de distintos procesos de fundición consideradas no especiales siempre que esto no afecte la calidad del material a utilizar y producto a elaborar.
 - 5- Las ADFs con concentraciones de elementos por encima de lo normado deberán gestionarse como residuos especiales acatando las normas existentes.
 - 6- Cuando las fundiciones no puedan viabilizar la valorización de sus ADFs deberán demostrar por intermedio del software IWEM nivel de análisis 2 la inocuidad de la disposición propuesta utilizando como datos de entrada los resultados de ensayos de lixiviación.
- *Determinar límites de regulación de analitos en lixiviado para definir las ADFs factibles de ser valorizadas.*
 - 1- Se utilizará como ensayo de lixiviación el método TCLP en reemplazo de método EP actualmente en vigencia en la Ley de Residuos Peligrosos 24.051, Anexo VI.
 - 2- El límite para considerar a un residuo especial o peligroso se define al multiplicar por 100 la concentración límite para agua potable según el CAA de los analitos As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Se, Zn. Sería razonable excluir los analitos Ag y Ni establecidos en la Ley 24.051 ya que los resultados de este estudio muestran

concentraciones por debajo del LDM. Se deberá evaluar a futuro la necesidad de determinar As, Hg y Se aquí no estudiados.

En cuanto a HAPs, no se recomienda efectuarlos debido al hecho que no han sido reportadas concentraciones por encima del LDM y que además el benzo(a)pireno – HAP de mayor toxicidad– no ha sido reportado en los antecedentes de caracterización. En el caso de fenoles totales, el límite para considerar a un residuo especial o peligroso debe ser redefinido, en especial al considerar –como ya se ha detallado en el apartado 2.1.5.2.– que una exposición de fenol en agua para consumo con una concentración de 6 mg L⁻¹ durante 10 días en niños no generará efectos adversos mientras que una exposición de 2 mg L⁻¹ de por vida no generará efectos en la salud humana. A ello hay que sumar el tiempo de vida bajo del fenol y compuestos fenólicos cuando son liberados al ambiente. El límite actual para considerar a un residuo especial es de 0,1 mg L⁻¹ de fenoles totales, se sugiere modificarlo a 1,5 mg L⁻¹, límite más restrictivo utilizado en el Estado de Wisconsin, Estados Unidos. En definitiva, se sugiere efectuar las determinaciones y límites de regulación para ADFs presentado en la tabla 36.

Tabla 36. Límites de regulación para lixiviados TCLP sugeridos comparados con actuales EP de la Ley de Residuos Peligrosos

Analito	Límite en lixiviado EP Residuos Peligrosos (mg L ⁻¹)	Límite en lixiviado TCLP para ADFs (mg L ⁻¹)
As [†]	1	5
Ba	100	100
Cd	0,5	0,5
Cr	5	5
Cu	100	100
Hg [†]	0,1	0,1
Pb	1	5
Se [†]	1	1
Zn	500	500
Fenoles totales	0,1	1,5

[†] Analitos no estudiados a evaluar a futuro

- 3- Como ensayos de ecotoxicidad se considerarán aquellos aplicables a residuos de matrices sólidas, *Lactuca sativa L* o *Eisenia foetida* en base a la Res. OPDS 1532/06. Un residuo será considerado tóxico si genera una inhibición o estimulación respecto al control mayor al 30 %.

- *Definir tecnologías para usos de ADFs en base a antecedentes probados a nivel nacional.*

1- Las ADFs podrán ser utilizadas en:

- ✓ Elaboración de hormigones de cemento portland (Sota et al. 2007)
- ✓ Elaboración de cemento portland (Elizalde et al. 2010)
- ✓ Mezclas asfálticas en caliente (Marcozzi et al. 2008)
- ✓ Industria cerámica (Quaranta et al. 2009)
- ✓ Suelo vial (Appolloni et al, 2010)

2- Podrán considerarse nuevas aplicaciones previos estudios de Universidad o Centros de Investigación reconocidos. No será necesario que cada industria de fundición efectúe estudios que avalen la potencialidad de aplicación de sus ADFs en aplicaciones ya estudiadas.

3- Los usuarios receptores de ADFs deberán utilizarla en proporciones que aseguren el cumplimiento de las normas de calidad exigidas a los productos que elaboren.

- *Diseñar el sistema técnico - administrativo de control y seguimiento de ADFs en las distintas instancias de gestión.*

1. De las industrias generadoras:

- ✓ Deberán inscribirse como industrias generadoras de ADFs. Para ello tendrán que presentar ante la autoridad de aplicación un manual de procedimientos de gestión de arenas descartadas y los resultados de análisis químicos y ensayos biológicos.
- ✓ Deberán presentar anualmente un registro de los tipos y cantidades generadas de ADFs y su destino.
- ✓ Las industrias de fundición deberán presentar a la autoridad de aplicación el análisis de caracterización de las diferentes corrientes de ADFs con una determinada frecuencia en función de las toneladas generadas mensualmente.

Esta medida se adopta a fin de favorecer el cumplimiento de PYMES y pequeños generadores al considerar los costos de análisis de laboratorio.¹

- Menos de 5 toneladas/mes: 1 análisis por año.
 - Entre 5 y 20 toneladas/mes: 1 análisis cada ocho meses.
 - Entre 20 y 100 toneladas/mes: 1 análisis cada seis meses.
 - Mayor a 100 toneladas: 1 análisis cada tres meses.
- ✓ Luego de los dos primeros años, las industrias de fundición deberán presentar anualmente los resultados de los analitos detectados por encima de los límites de detección del método.
- Menos de 5 toneladas/mes: 1 análisis cada dos años.
 - Entre 5 y 20 toneladas/mes: 1 análisis cada dieciocho meses.
 - Entre 20 y 100 toneladas/mes: 1 análisis por año.
 - Mayor a 100 toneladas: 1 análisis cada seis meses.
- ✓ Se deberá efectuar durante el primer muestreo un ensayo biológico en *Lactuca sativa L* o *Eisenia foetida*. Se utilizará el extracto obtenido en el ensayo de lixiviación ASTM D 3987 sin diluir. Un residuo será considerado no tóxico si no genera una inhibición o estimulación respecto al control mayor al 30 %.
- ✓ Las ADFs que durante el primer muestreo no presenten analitos por encima de los límites de regulación en el extracto obtenido en el ensayo de lixiviación TCLP y no sean consideradas ecotóxicas podrán ser usadas como materia prima en otro proceso productivo.
- ✓ Si durante los siguientes estudios de caracterización alguno de los analitos determinados en ADF supera los límites de regulación la empresa dispondrá de dos meses para efectuar un nuevo muestreo bajo cadena de custodia. Si las concentraciones superan nuevamente los límites de regulación la arena no

¹ A diciembre de 2013, un análisis completo de los analitos requeridos en la propuesta de estudio tiene un costo aproximado de 320 US\$ a lo que deben sumarse los costos de cadena de custodia. Si esta propuesta no se acepta, el análisis de acuerdo a la Ley 24.051 As, Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn, fenoles totales e HAP tiene un costo de US\$ 490, pudiendo ser una limitante para las pequeñas y micro empresas.

podrá utilizarse como materia prima en otros procesos y se suspenderá la autorización de uso.

2. De los transportistas

- ✓ Quienes desean ser habilitados como transportistas de ADFs deberán inscribirse en un registro de transportistas de residuos industriales no especiales.
- ✓ El transporte de ADF desde la industria generadora a la receptora podrá efectuarse a granel en camiones volcadores o contenedores con lonas o equivalentes a fin de evitar la voladura del material.
- ✓ El transportista no podrá mezclar arenas descartadas provenientes de distintas corrientes de una misma empresa o de diferentes industrias.

3. De los usuarios receptores

- ✓ Deben inscribirse como usuarios de ADFs aquellas empresas elaboradoras de hormigón de cemento portland, cementeras, usinas asfálticas, industria cerámica y empresas viales.
- ✓ Las potenciales empresas receptoras podrán recibir anualmente arena descartada de fundición a fin de reemplazar el consumo de arena silíceo virgen o agregados de sílice en sus procesos productivos.
- ✓ Deberán contar con un registro de cantidad de arenas descartadas utilizadas.

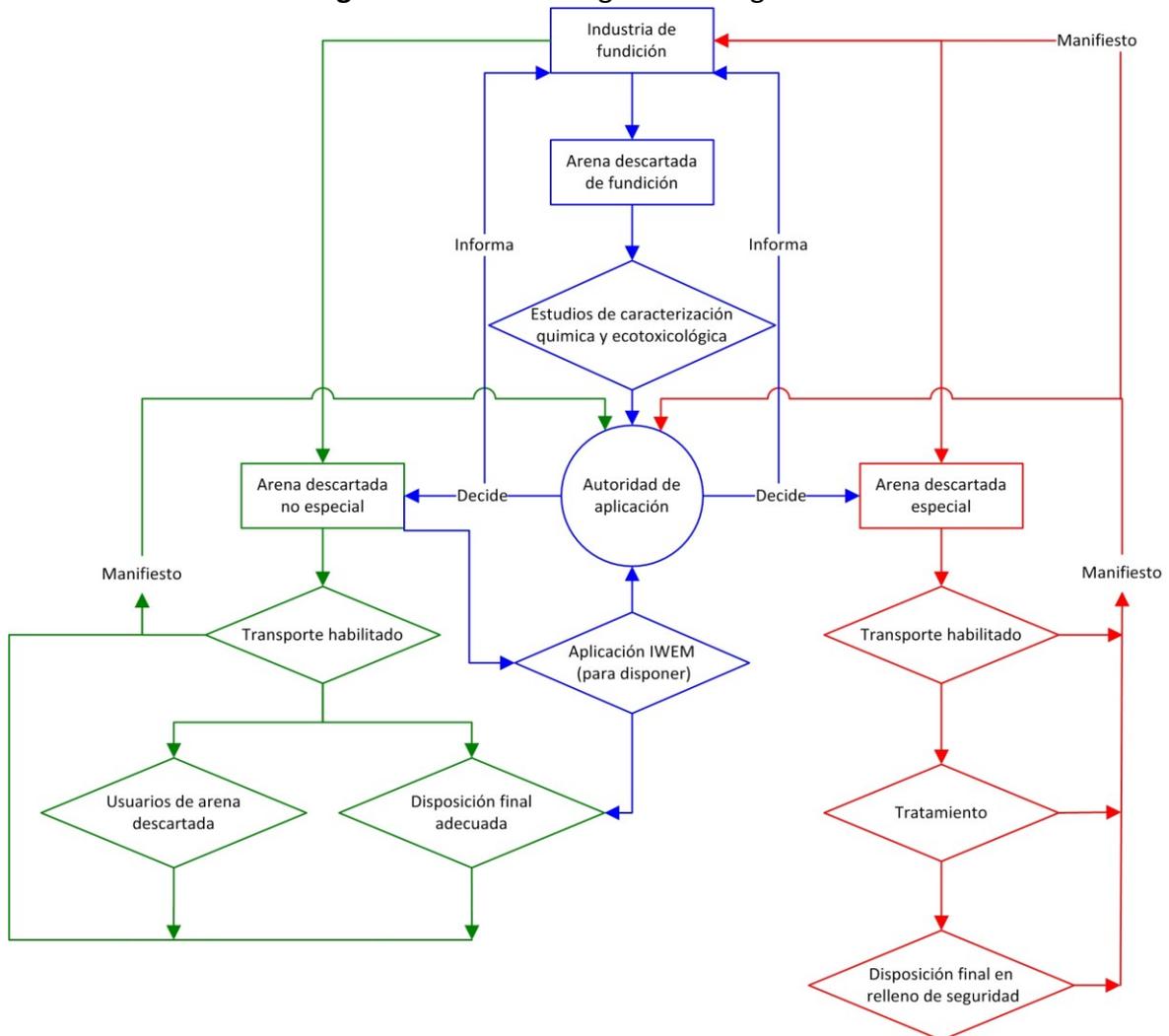
4. De la autoridad de aplicación

- ✓ Deberá controlar la generación y gestión de ADFs y propiciar los mecanismos que faciliten su valorización.
- ✓ Tendrá la capacidad de sancionar a aquellas industrias generadoras que no cuenten con manuales de gestión, que no caractericen sus residuos o que dispongan sus residuos de manera no controlada.
- ✓ Tendrá la capacidad de exigir a usuarios potencialmente receptores que incorporen en sus procesos obligatoriamente un porcentaje de ADFs en reemplazo de arena silíceo.

- ✓ Deberá crear un banco de generadores y receptores de ADFs.

En la figura 32 se resume el sistema de gestión de ADFs propuesto.

Figura 32. Sistema de gestión integral de ADFs



Fuente: Elaboración propia

Si bien los lineamientos para la gestión integral aquí presentados pueden profundizarse, son una base que permitirá continuar trabajando en pos de la gestión integral de las arenas descartadas que tienda hacia la sustentabilidad ambiental.

CONCLUSIONES

A lo largo de este trabajo se ha logrado dar respuesta al objetivo general de caracterizar químicamente las arenas descartadas generadas por industrias de fundición del partido de Tandil y desarrollar propuestas para su gestión integral.

Las arenas descartadas de fundición estudiadas (96) fueron colectadas en su mayoría de fundiciones ferrosas (72) y en menor medida no ferrosas de aluminio (12) y bronce (3) las cuales utilizan el moldeo con arena verde (14) o con aglomerantes químicos de origen alquídico uretánico (28), fenólico uretánico y furfural (23), shell moulding (17) o aglomerantes naturales (9). Una fracción menor de las muestras (5) no pudo ser identificada debido a que proceden de descarte que contiene una miscelánea de corrientes de arenas descartadas. En adición se colectaron muestras de arena sílicea virgen (14), es decir aquella que ingresa al proceso productivo sin sufrir modificación o usos más allá de su almacenamiento, con fines comparativos y para conocer la variabilidad natural de este insumo.

En el estudio químico inicial de las arenas síliceas vírgenes y arenas descartadas se evaluó el pH y conductividad en extractos. Se advirtió un cambio en el pH entre las arenas síliceas vírgenes y en arenas descartadas aunque la mayoría están en el rango de 6,5 -8,5. Respecto a la conductividad eléctrica se reportó un aumento en todas las muestras de arenas descartadas respecto a las arenas vírgenes, en particular una muestra fenólico uretánica que presentó alta concentración de sales disueltas.

Posteriormente se determinó la concentración de carbono y nitrógeno total –como indicador de componentes orgánicos– donde las arenas descartadas presentan concentraciones superiores a las arenas vírgenes. De todos los sistemas, el de arena verde –por el uso de carbón mineral– y el sistema shell moulding –por su el porcentaje de resina utilizado– presentaron las mayores concentraciones de carbono total. Adicionalmente se observó que la concentración de carbono total disminuye sensiblemente a medida que aumenta la temperatura del metal colado.

En cuanto a los elementos Ag, Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Te, Tl, V, y Zn, la concentración total en arenas descartadas fue similar a las halladas en suelos nativos de Estados Unidos y arenas vírgenes. Es de destacar que las elevadas concentraciones de Cr, Mo, Ni y Tl en arenas descartadas se asocian a la presencia de

estos elementos en la matriz de la arena silíceo virgen. Como particularidad, las arenas descartadas de origen alquídico uretánico presentaron concentraciones de Co y Pb elevadas, situación que se acentuó en cinco muestras con alta tasa de reciclado antes de su descarte y que superaron los niveles guía para suelo agrícola. Las arenas verdes presentaron elevadas concentraciones de Al, Ba, Fe, Mg y Mn, pero ninguno superó los niveles guía de suelos de la Ley 24.051.

Respecto a los ensayos de lixiviación, los métodos TCLP y EP son más efectivos que el procedimiento ASTM para extraer los metales Ba, Cd, Cr, Cu, Pb y Zn de arenas vírgenes y descartadas. Las diferencias se deben al bajo pH de los métodos TCLP y EP respecto al método ASTM. Los extractos de arenas descartadas demuestran, en comparación con las arenas vírgenes, que las concentraciones de metales derivan de los componentes orgánicos e inorgánicos (por ejemplo, arcillas, carbón, resinas) que se añaden a los moldes y noyos. Cuatro de las 96 muestras deberían considerarse residuos especiales o peligrosos debido a que superan los límites de regulación de la Ley Nacional 24.051 y el Código de Regulaciones Federales de Estados Unidos en los procedimientos EP y TCLP. Estas muestras de origen alquídico uretánico también presentaron concentraciones totales Pb por encima de los niveles guía para suelo agrícola.

Respecto a fenoles totales, si bien no se analizó el total de arenas descartadas y se utilizó el método EP como extractante, la mayoría de las muestras estudiadas no poseen concentraciones de fenoles totales en lixiviado por encima del límite de regulación de 0,1 mg L⁻¹. Es necesario rever la concentración de regulación de fenoles en la Ley de Residuos Peligrosos ya que es excesivamente rigurosa al compararla con otras legislaciones y estudios de exposición, situación que puede limitar la gestión de las arenas descartadas de fundición.

Las concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos, determinadas al igual que fenoles totales en lixiviado EP y en parte de las arenas descartadas, se encontraron por debajo del límite de detección del método y de la regulación de la Ley de Residuos Peligrosos.

Al analizar el efecto toxicológico del lixiviado en arenas descartadas de fundición se determinó que no existió efecto tóxico en *Lactuca sativa L* para la mayoría de las muestras. Sólo una muestra de origen fenólico uretánico presentó efecto tóxico por inhibición con diferencias significativas respecto a los lixiviados de arenas vírgenes, de

otras arenas de fundición y de blancos. Este efecto tóxico se relaciona principalmente con el estrés osmótico debido a la fuerte salinidad del lixiviado en la muestra o en menor medida a la presencia de compuestos orgánicos de los aglomerantes y sus productos de degradación. Una muestra de arena verde resultó tóxica, con elongación mayor al 30 %, aunque no presentó diferencias significativas respecto al resto de las muestras, arenas silíceas y blancos.

En síntesis, y considerando las concentraciones de elementos en la matriz (arena) – obviando las concentraciones aportadas naturalmente en la arena virgen de Cr, Mo, Ni y Tl– en lixiviados y en el ensayo con *Lactuca sativa L.*, nueve de las 96 muestras estudiadas deberían ser considerados como residuos especiales o peligrosos. Cinco arenas descartadas de origen alquídico uretánico son residuos especiales debido a las concentraciones de Pb y dos por las concentraciones de Cu (asociadas a fundición de bronce) al superar los niveles guía de suelo agrícola. Cuatro de las cinco muestras que superan los límites de Pb en matriz fallaron los requerimientos de lixiviación en los procedimientos EP y TCLP. Por último sólo dos muestras presentaron efectos tóxicos en *Lactuca sativa L.*

Vale aquí resaltar la necesidad de buscar un reemplazo de los octoatos de Pb con los cuales se elabora el aglomerante alquídico uretánico por otros menos tóxicos, se conocen desarrollos de nuevos aglomerantes alquídico uretánicos libres de Pb, sin embargo el costo del producto final en el mercado y la resistencia al cambio de los fundidores limita su difusión y aplicación.

Al analizar modalidades adecuadas de disposición final de arenas descartadas de fundición aplicando el modelo USEPA IWEM 2.0., donde se utilizaron las condiciones hidrogeológicas aportadas por el programa por defecto, se determinó que Ag, Ba, Cd, Cu, Ni, Zn no representan un peligro para la contaminación hacia el recurso hídrico subterráneo independientemente de la disposición que se efectuó de las arenas descartadas de fundición en las diferentes condiciones climáticas estudiadas. Sólo dos muestras de origen fenólico uretánico poseen concentraciones de Cr –obtenidas bajo método TCLP– que hacen recomendable su disposición en relleno con barrera simple de arcilla en áreas húmedas y subhúmedas.

Por otro lado, las muestras de origen alquídico uretánicas, es decir aquellas que poseen Pb como constituyente, deben disponerse en rellenos con barreras compuestas –arcilla y geomembranas– en climas húmedos y subhúmedos a fin de evitar impactar al recurso

hídrico subterráneo. Las arenas descartadas, de acuerdo a los cálculos del programa IWEM, pueden disponerse en rellenos sin barreras de protección en áreas secas –baja recarga– sin afectar la calidad del recurso bajo las condiciones antes mencionadas.

En cuanto a los resultados del analito fenol, el límite de detección del método no permitió conocer el efecto de las arenas descartadas de fundición sobre el recurso hídrico, se reitera aquí la necesidad de reconsiderar el valor de fenol en el nivel guía de agua potable y en lixiviados.

Respecto a los hidrocarburos aromáticos policíclicos –hallados por debajo del límite de detección del método– un relleno con barrera simple protegería el recurso en zonas húmedas y subhúmedas al considerar el analito crítico para la salud benzo(a)pireno. No obstante, los antecedentes en arenas descartadas no reportan presencia de este compuesto orgánico.

Los lineamientos de gestión integral de arenas descartadas propuestos pretenden eliminar la disposición final no controlada de arenas descartadas de fundición; evitar la disposición de arenas descartadas de fundición en rellenos controlados y aumentar así la vida útil de estos; valorizar el total de arenas descartadas de fundición caracterizadas como no especiales o peligrosas en otros procesos productivos o usos lo que minimizará el consumo de recursos no renovables. Así las arenas descartadas de fundición serán consideradas un subproducto de la industria de fundición generando un nuevo desarrollo que beneficiará económicamente a las empresas de fundición y a las usuarias de este producto al reducir sus costos. También se tiende a eliminar el impacto de la disposición de arenas descartadas al recurso hídrico subterráneo y se garantiza la calidad del recurso para consumo humano. Por último, y no por ellos menos importante, la autoridad de aplicación ambiental garantizará la correcta gestión de un residuo que ha sido y continúa gestionándose inadecuadamente.

La hipótesis planteada en esta investigación se corrobora ya que la mayoría de las arenas descartadas de fundición generadas por las industrias del partido de Tandil poseen compuestos y elementos en concentraciones por debajo de los parámetros de calidad ambiental. Estas arenas de descarte pueden gestionarse integralmente como residuos industriales no especiales –no peligrosos.

COMENTARIOS FINALES

En el año 2000, mientras cursaba mi carrera de grado en ciencias ambientales, un empleado del Municipio de Tandil labró un acta a la empresa de fundición familiar donde trabajaba por generación de “residuos peligrosos de arenas de fundición”. Desde ese día, nació en mí el interés de trabajar en la problemática de las arenas descartadas de fundición y efectuar estudios que permitan caracterizarla y gestionarla adecuadamente. Desde esos años cuando las arenas descartadas eran llamadas “arenas fenólicas” sin diferenciar el tipo de proceso, tipo de metales o porcentajes de reutilización interna, a la actualidad se han efectuado numerosos avances no sólo en el ámbito nacional sino también internacional.

Los resultados aquí presentados demuestran que la mayoría de las arenas descartadas no constituyen residuos especiales o peligrosos, y aquellas que sí lo son pueden evitarse sustituyendo algunos insumos o utilizando otros con prestaciones semejantes.

Las arenas descartadas de fundición pueden utilizarse como materia prima en otros procesos productivos en reemplazo de arena silíceo virgen, ello será un gran aporte para la industria de fundición y solucionará una problemática de décadas que se acrecienta con la reducción de áreas de disposición final y costes asociados.

Es apremiante rever el límite legal de concentración de fenoles totales en lixiviados reglamentado en la Ley 24.051 de Residuos Peligrosos ya que es excesivamente exigente si se consideran los valores de exposición para aguas de consumo humano y límites de regulación de residuos de otros países. Esto puede obstaculizar en sobremanera e innecesariamente la gestión de arenas descartadas de fundición en Tandil, en la Provincia de Buenos Aires y en la Argentina.

Queda aún un largo camino por recorrer, pero gran parte ya se ha transitado. En lo personal, con este trabajo se cierra una etapa de mi vida profesional que otros podrán a fin de viabilizar una ley que estimule la valorización de las arenas descartadas. Finalmente, y aunque la vida me lleve hacia otros lugares, con otras problemáticas y otros actores, siempre estaré dispuesto a colaborar en ésta temática que ha provocado en mí un profundo interés.

Bibliografía

- Adriano, D.C., 2001. Trace elements in the terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability, and risks of heavy metals. 2nd Edition. Springer-Verlag, New York.
- Alonso-Saturde R., Coz A., Quijorna N., Viguri J., Andrés, A. 2010. Valorization of foundry sand in clay bricks at industrial scale. *Journal of Industrial Ecology*. 14:217-230.
- Appolloni O., Morano P., Paredes A., Palaverccich P., Buechele O., Sartori M, Astrolog M, Almada M. 2010. Arenas de fundición, se reaprovechamiento como mejorar de suelos en calles y caminos. Reducción del impacto ambiental, sistema económico y ecológico. Congreso Latinoamericano de Fundición. Buenos Aires, Argentina.
- ASTM International. 2004. Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water. Designation: D 3897-85. West Conshohocken, PA, USA.
- ATSDR (Agencia para sustancias toxicas y enfermedades registradas) 2002. ToxFAQ for Beryllium. Disponible en: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts4.pdf [Acceso 23 de noviembre de 2013].
- ATSDR (Agencia para sustancias toxicas y enfermedades registradas) 2007. ToxFAQ for Arsenic. Disponible en: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts2.pdf [Acceso 23 de noviembre de 2013]
- ATSDR (Agencia para sustancias toxicas y enfermedades registradas) 2008. ToxFAQ for Phenol. Disponible en: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=147&tid=27> [Acceso 25 de octubre de 2013]
- ATSDR (Agencia para sustancias toxicas y enfermedades registradas) 2012. ToxFAQ for Cadmium and Chromium. Disponible en: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts5.pdf and http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts7.pdf [Acceso 23 de noviembre de 2013]
- Basar H.M. y Aksoy N. 2012. The effect of waste foundry sand (WFS) as partial replacement of sand on the mechanical, leaching and micro-structural characteristics of ready-mixed concrete. *Construction and Building Materials*, 35:508-515.

- Bastian K.C.; Alleman J.E. 1998. Microtox(TM) characterization of foundry sand residuals. Waste Management, 18: 227 - 234
- Carey P. 2002. Sand/binders/sand preparation/ & coremaking. Foundry Management & Technology January. pp. 39-52.
- Carnin R.L.P., Valadares Folgueras M., Luvizão R.R., Correia S.L. da Cunha C.J., Dungan, R.S. 2012. Use of an integrated approach to characterize the physicochemical properties of foundry green sands. Thermochemica Acta, 543: 150-155.
- Castillo Morales G. (ed.). 2004. Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. IDRC, IMTA, Canadá. 202 pp.
- CEPA (Canada Environmental Protection Acts) 1999. Priority substances list assessemets report for phenol. Disponible en: <http://www.hcsc.gc.ca/ewhsemt/pubs/contaminants/psl2-lsp2/phenol/index-eng.php> [Acceso 25 de octubre de 2013]
- CIFRA (Cámara de Industriales Fundidores de la República Argentina) 2013. Petitorio entregado en Reunión CIFRA y Ministerio de Industria. Disponible en: <http://www.fundidores.org.ar/noticias/reuni%C3%B3n-cifra-ministerio-de-industria>. [Acceso 25 de octubre de 2013]
- Connel D.W. 1997. Basic concepts of environmental chemistry. Lewis Publishers. Printed in U.S.A. Second edition. 506 pp.
- CONSEMA (Consejo Estatal de Medio Ambiente - Santa Catarina, Brasil) 2013. Resolución CONSEMA N^{ro} 26. Diretrizes para a autorização ambiental de procesos decorrentes da utilização da ADF como insumo ou materia prima em outros procesos industriais e obras. Disponible en http://www.sds.sc.gov.br/index.php?option=com_content&task=view&id=1342&Itemid=1&lang= [Acceso 25 de octubre de 2013]
- Davis M.L., Masten, S.L. 2004. Ingeniería y ciencias ambientales. McGraw-Hill. Tercera edición. Impreso en México. 750 pp.
- Dayton E.A., Whitacre S.D., Dungan R.S. y Basta N.T. 2010. Characterization of physical and chemical properties of spent foundry sands pertinent to beneficial use in manufactured soils. Plant Soil. 329:27-33.

- Deng A. y Tikalsky P.J. 2008. Geotechnical and leaching properties of flowable fill incorporating waste foundry sand. *Waste Management* 28, 2161-2170.
- Deng A. 2009. Contaminants in waste foundry sands and its leachate. *International Journal Environment and Pollution* 38, 425-443.
- Dungan R.S., Reeves III J.B. 2005. Pyrolysis of foundry sand resins: A determination of organic products by mass spectrometry. *Journal of Environmental Science and Health* 40, 1557-1567.
- Dungan R.S. 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons and phenolics in ferrous and non-ferrous waste foundry sands. *Journal of Residual Science and Technology* 3, 203-209.
- Dungan R.S. y Dees N.H. 2006. Metals in waste foundry sands: Assessment with earthworms. *Journal of Residuals Science and Technology* 3:177-184.
- Dungan R.S., Reeves III J.B. 2007. Pyrolysis of carbonaceous foundry sand additives: Seacoal and gilsonite. *Thermochimica Acta* 460, 60-66.
- Dungan R.S. y Reeves III J.B. 2007. Near infrared spectroscopic analysis of foundry moulding and core sands. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 15, 189-194.
- Dungan R.S. y Dees N.H. 2007. Use of spinach, radish, and perennial ryegrass to assess the availability of metals in waste foundry sands. *Water Air Soil Pollution* 183:213-223.
- Dungan R.S. 2008. The characterization of trace metals and organics in spent foundry sands over one year period. *Residual Science & Technology*. 5:111-125
- Dungan R.S. y Dees N.H. 2009. The characterization of total and leachable metals in foundry molding sands. *Journal of Environmental Management* 90, 539-548.
- Dungan R.S. 2012. Cuantificación de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos y Fenólicos en Arenas Descartadas de Fundición. Congreso Latinoamericano de fundición COLFUN 2012. Octubre de 2012. Buenos Aires. Argentina. En CD.
- El Fundidor, 2009. Estadísticas de producción y consumo 2004-2008. *El fundidor* 127:83-85.
- El Fundidor, 2013. Estadísticas de fundición 2007-2011. *El fundidor* 136:83-85.

- Elizalde, S. (2009). Incorporación de los residuos de arena de fundición en el proceso productivo del cemento y su influencia en el sistema ambiental. Tesis de grado de Licenciatura en Diagnóstico y Gestión Ambiental. Facultad de Ciencias Humanas UNCPBA. Tandil, Buenos Aires, Argentina. pp. 131.
- Enkerlin EC, Cano G, Garza RA, Vogel E, Treviño B, Caceres E. 1997. Ciencia Ambiental y Desarrollo Sustentable. Editorial International Thomson.
- EQM (Environmental Quality Management) 1998. Survey of Oily Waste Leaching Procedures: Technology Overview and Suggested Protocols, Final Report, EPA Contract 68-W6-0068, WA#4
- Esquivel Herrera, A. 2010, Desarrollo de un aglutinante orgánico para la fabricación de moldes y corazones de arena. Doctorado de Ingeniería de los Materiales. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Universidad Autónoma de Nuevo León. México.
- Fiore S., Zanetti M.C. 2007. Foundry Wastes Reuse and Recycling in Concrete Production American Journal of Environmental Sciences 3:135-142.
- FIRST (Foundry Industry Recycling Starts Today) 2004. Foundry Sand Facts for Civil Engineers. Report No. FHWA-IF-04-004. Fall River, MA.
- Furlani E., Tonello G., Aneggi E., Maschio S. 2012. Preparation and characterization of sintered ceramics made with spent foundry olivine sand and clay. Ceramics International, Volume 38:2619-2625.
- Gardziella A., Pilato L.A., Knop A. 1999. Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology. 2nd Edition. Springer, New York.
- Guney Y., Aydilek A.H., Demirkan M.M. 2006. Geoenvironmental behavior of foundry sand amended mixtures for highway subbases. Waste Management 26:932-945.
- Guney Y., Dursun Sari Y., Yalcin M., Ahmet Tuncan A., Donmez S. 2010. Re-usage of waste foundry sand in high-strength concrete Original Research Article Waste Management, 30:1705-1713.
- Ham R.K., Boyle W.C., Kunes T.P. 1981. Leachability of foundry process solid wastes. Journal of Environmental Engineering 107:155-170.

- Ham R.K., Boyle W.C., Blaha F.J., Oman D., Trainer D., Kunes T.P, Nichols D.G., Stanforth R.R. 1986. Leachate and groundwater quality in and around ferrous foundry landfill and comparison to leach test results. *American Foundry Society Transactions* 94:935-942.
- Ham R.K., Boyle W.C., Fero R.L. 1987. Evaluation of organic compounds in groundwater at ferrous foundry waste landfills. *American Foundrymen's Society* 95, 693-694.
- Ham R.K., Boyle W.C., Engroff E.C., Fero R.L. 1993. Organic compounds in ferrous foundry process waste leachates. *Journal of Environmental Engineering* 119:34-55.
- IHOBE, 1998. Libro Blanco para la Minimización de Residuos y Emisiones en Arenas de Moldeo en Fundiciones Férrreas. Departamento de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente del Gobierno Vasco. País 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.
- Ji S., Wan L., Fan Z. 2000. The Toxic Compounds and Leaching Characteristics of Spent Foundry Sands" Department of Materials Engineering, Brunel University, Uxbridge, Middlesex, UB8 3PH, U.K.; Department of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China.
- Kendall D.S., 2003. Toxicity characteristic leaching procedure and iron treatment of brass foundry waste. *Environmental Science & Technology*. 37, 367-371.
- Khatib J.M., Herki B.A., Kenai S. 2013. Capillarity of concrete incorporating waste foundry sand. *Construction and Building Materials*, 47:867-871.
- Krueger R.C., Ham R.K., Boyle W.C. 1989. The variability of ferrous foundry waste leaching characteristics and comparison to landfill unsaturated zone leachate quality. 43rd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings. Chelsea, MI: Lewis Publishers, Inc.
- Lindsay B.J. y Logan T.G. 2005. Agricultural reuse of foundry sand. *Journal of Residuals Science and Technology* 2:3-12.
- MacCoy E.L. 1998. Sand and organic amendment influences on soil physical properties related to turf establishment. *Agronomy Journal* 90:411-419.

- Mackay M.H. 1994. Use of sand in asphalt concrete. ASF Transaction. Panel of External beneficial reuse of spent foundry sand. pp 240-243.
- MacRunnels Z.D. 1994. Use of sand in clay bricks. ASF Transaction. Panel of External beneficial reuse of spent foundry sand. pp 238-239.
- Marcozzi R.G., Miguel R.E., Sota J.D. 2008. Gestión Integral de Residuos de Arenas de Fundición. Valorización en Mezclas Asfálticas en Caliente. Paper presentado en el 2º Congreso de Infra-Estructura de Transportes Del 25 al 28 de Junio de 2008. San Pablo. Brasil.
- Mazzone V.N., Nario H. 2008 *“Recuerdos de un Fundidor”* Ediciones del Manantial. pp. 124.
- McKenzie, R.C. 1988. Tolerance of plants to soil salinity. Pages 246-251 in Proceedings of the Dryland Salinity Control Workshop, Calgary, Alberta. Alberta Agriculture, Food and Rural Development, Conservation and Development Branch. Disponible en: [http://www1.agric.gov.ab.ca/\\$department/deptdocs.nsf/all/agdex3303/\\$file/51817.pdf?OpenElement](http://www1.agric.gov.ab.ca/$department/deptdocs.nsf/all/agdex3303/$file/51817.pdf?OpenElement) [Acceso 25 de octubre de 2013]
- Metalurgia. 2008 *“Curso de Tecnología de la Fundición”* Material del Curso, 22 y 23 de Julio de 2008, Cámara Empresaria. Tandil, Buenos Aires, Argentina.
- Miguel R.E. 2004. Arenas de fundición en clave ambiental. Tesis de grado de Licenciatura en Diagnóstico y Gestión Ambiental. Facultad de Ciencias Humanas UNCPBA. Tandil, Buenos Aires, Argentina. pp. 102.
- Miguel R.E. 2009. Gestión de residuos de arenas de fundición en Tandil y su impacto en sistema hídrico subterráneo. Tesis de Maestría. Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional La Plata. La Plata, Buenos Aires, Argentina. pp 129.
- Miguel R.E., Ruiz de Galarreta V.A., Banda Noriega R.B. 2009. Impact to groundwater resources by landfill foundry industries waste in Tandil, Buenos Aires, Argentina: A preliminary study. Boletín Geológico y Minero 120:583-594.
- Modern Casting. 2011. 45th Census of World Casting Production. Modern Casting, Diciembre 2011. pp 16-19

- Municipio de Tandil. 2005. Ordenanza 9. 865 Plan de Ordenamiento Territorial del Partido de Tandil. Disponible en: <http://www.tandil.gov.ar/> [Acceso 25 de octubre de 2013]
- Naik R.T., Patel V.M., Parikh D.M., Tharaniyil M.P. 1994. Utilization of used foundry sand in concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering* 6:254-263.
- Navarro-Blasco Í., Fernández J.M., Duran A., Sirera R. Álvarez J.I. 2013. A novel use of calcium aluminate cements for recycling waste foundry sand (WFS). *Construction and Building Materials* 48:218-228.
- NEN 7343. 1995. Leaching characteristics of solid earth and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test. Nederlandse Normalisatie-instituut, Delft, Netherlands.
- Novakowski M. 1994. Use of sand in cement production. ASF Transaction. Panel of External beneficial reuse of spent foundry sand. pp 235-237.
- Observatorio PyME. (Observatorio Regional Centro de la Provincia de Buenos Aires. 2008). *Industria Manufacturera*, 2008. Facultad de Ciencias Económicas, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.
- 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> [Acceso 25 de octubre de 2013]
- 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> [Acceso 25 de octubre de 2013]
- OPDS (Organismo Provincial para el Desarrollo Sostenible). 2006. Resolución 1532/06 Residuos Tóxicos. Disponible en <http://www.opds.gba.gov.ar/index.php/leyes/ver/236> [Acceso 25 de octubre de 2013]
- Orozco Barrenetxea C., Pérez Serrano A., Gonzalez Deldado M.N., Rodriguez Vidal R.J., Alfayate Blanco J.M. 2003. Contaminación ambiental. Una visión desde la química. Paraninfo Thomson Editores Spain. Primera edición. Impreso en España. 682 pp.

- Partridge B.K., Patrick J.F., Alleman J.E., Mast D.G. 1999. Field Demonstration of Highway Embankment Construction Using Waste Foundry Sand. Journal of the Transportation Research Board. 1670:98-105.
- Penkaitis G. y Sígolo J.B., 2012. Waste foundry sand: Environmental implication and characterization. Geol. USP, Sér. cient. vol.12, 3:57-70.
- Pohlman D. 1994. Use of sand in flowable fill and concrete. ASF Transaction. Panel of External beneficial reuse of spent foundry sand. pp 237-238.
- Quaranta N., Caligaris M., López H., Unsen J., Pasquini N., Lalla N., Boccaccini N. 2009. Recycling of foundry sand residuals as aggregates in ceramic formulations for construction materials". VII International Conference on Ecosystems and Sustainable Development. Chianciano Terme, Italia.
- Roa T.V. 2003. Metal Casting: Principles and Practice. New Age International (P) Ltd. Publishers, New Delhi, India.
- Secretara de Ambiente y Desarrollo Sustentable. 1993. Ley Nacional de Residuos Peligrosos 24.051 y Decreto Reglamentario 831/93. Disponible en: <http://www.ambiente.gov.ar/?aplicacion=normativa&IdNorma=538&IdSeccion=0> [Acceso 25 de octubre de 2013]
- Secretara de Ambiente y Desarrollo Sustentable. 2002. Ley Nacional de Presupuestos Mínimos 25.612 de Gestión de Residuos Industriales y Actividades de Servicio. Disponible en: <http://www.ambiente.gov.ar/?aplicacion=normativa&IdNorma=89&IdSeccion=0> [Acceso 25 de octubre de 2013]
- Secretara de Ambiente y Desarrollo Sustentable. 2004. Ley Nacional de Presupuestos Mínimos 25.916 de Protección Ambiental para la Gestión Integral de Residuos Domiciliarios. Disponible en: <http://www.ambiente.gov.ar/?aplicacion=normativa&IdNorma=117&IdSeccion=0> [Acceso 25 de octubre de 2013]
- Shacklette, H.T., Boerngen, J.G. 1984. Element Concentrations in Soils and Other Surficial Materials of the Conterminous United States. U.S. Geological Survey, professions paper. 1270. U.S. Gov. Printing Office, Washington, DC.

- Siddique R. y Noumowe A. 2008 Utilization of spent foundry sand in controlled low-strength materials and concrete. *Resources, Conservation and Recycling*, 53:27-35.
- Siddique R; Schutter G., Noumowe A. 2009. Effect of used-foundry sand on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*. 23:976-980 .
- Skaland, T. 2005. Nucleation mechanisms in ductile iron. *Proceedings of the AFS Cast Iron Inoculation Conference*. Schaumburg, Illinois.
- Sobrero M.C., Ronco, A. 2004. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa L.* Capitulo 4. Castillo (ed.). 2004. *Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones*. IDRC. IMTA, Canadá. 55-67.
- Sota J.D., Barreda M.F., Monzón D., Banda Noriega R.B.; Miguel R.E. 2007. Hormigones de Cemento Pórtland con Arenas de Fundición. *Revista Técnica Cemento Hormigón* 900:46-55.
- Tchobanoglous G., Theisen H., Vigil S.A. 1994. *Gestión integral de residuos sólidos*. McGraw-Hill. Segunda edición. Impreso en España. 1107 pp.
- USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos). 1976. *Resources Conservation and Recovery Act (RCRA)*. Disponible en <http://www.epa.gov/epawaste/inforesources/online/index.htm>. [Acceso 25 de octubre de 2013]
- USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos). 1992. *Test Method for Evaluation of Solid Waste, Physical/Chemical Methods SW 846. Method 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure*. Disponible en: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf> [Acceso 25 de octubre de 2013]
- USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos). 1994. *Test Method for Evaluation of Solid Waste, Physical/Chemical Methods SW 846. Method 1312, Synthetic Precipitation Leaching Procedure*. Disponible en: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1312.pdf> [Acceso 25 de octubre de 2013]

- USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos). 1999. Guide for Industrial Waste Management. Chapter 2. Characterizing waste. Disponible en: <http://www.epa.gov/epawaste/nonhaz/industrial/guide/pdf/chap2.pdf> [Acceso 25 de octubre de 2013]
- USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos). 2002. Industrial Waste Management Evaluation Model (IWEM) User's Guide. EPA530-R-02-013. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC. August. Disponible en: <http://www.epa.gov/epawaste/nonhaz/industrial/tools/iwem/index.htm> [Acceso 25 de octubre de 2013]
- USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos). 2002. Beneficial use of Foundry Sand: a review of State Practices and Regulations. Disponible en: <http://www.epa.gov/sectors/sectorinfo/sectorprofiles/metalcasting/reuse.pdf> [Acceso 25 de octubre de 2013]
- USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos). 2002. Industrial Waste Management Evaluation Model (IWEM) Technical Background Document. EPA530-R-02-012. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC. August. Disponible en: <http://www.epa.gov/epawaste/nonhaz/industrial/tools/iwem/index.htm> [Acceso 25 de octubre de 2013]
- 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. Disponible en: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1310b.pdf> [Acceso 25 de octubre de 2013]
- USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos). 2009. Human Health Criteria - Phenol. Disponible en http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/health/phenol_index.cfm [Acceso 25 de octubre de 2013]
- USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos). 2007. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils (Method 3051A). SW-846 On-

line. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf> [Acceso 25 de octubre de 2013]

USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos). 2007. Foundry Sands Recycling EPA530-F-07-01. Disponible en: <http://www.epa.gov/wastes/conserve/imr/foundry/foundry-st.pdf> [Acceso 25 de octubre de 2013]

USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos) - NATA (National-Scale Air Toxics Assessment). 2010. Overview: The 33 Pollutants. Glossary. Disponible en: <http://www.epa.gov/ttn/atw/nata/gloss.html#polycyclic> [Acceso 23 de Noviembre de 2013]

Winkler E.S. y Bol'shakov A.A. 2000. Characterization of Foundry Sand Waste. Technical Report No. 31. Chelsea Center for Recycling and Economic Development, University of Massachusetts, Lowell, MA. pp 155. Disponible en: <https://fortress.wa.gov/ecy/publications/publications/0309107.pdf> [Acceso 25 de octubre de 2013]

WSDE (Departamento de Ecología del Estado Washington). 2003. An assessment of laboratory leaching tests for predicting the impacts of fill material on ground water and surface water quality - A report of literature. Washington State Department of Ecology. Disponible en: <https://fortress.wa.gov/ecy/publications/publications/0309107.pdf> [Acceso 25 de octubre de 2013]

Yu W., He H., Cheng N., Gan B., Li X., 2009. Preparation and experiments for a novel kind of foundry core binder made from modified potato starch. *Materials and Design* 30, 210- 213.

Zanetti M. y Godio A. 2006. Recovery of foundry sands and iron fractions from an industrial waste landfill. *Resources, Conservation and Recycling*. vol.48, 4:396-411

Zdzisław P. 2013. Evaluation of potential applications of recycled moulding and core sands to production of ceramic building materials. *Ceramics International*, In Press.

ANEXO 1

Publicaciones con referato efectuadas en el marco de la tesis doctoral

ANEXO 2

Tablas completas de resultados del modelo IWEM