

Manejo integral del formaldehído como residuo peligroso generado en petroquímica: un caso práctico

Carlos M. Morales-Bautista, Quirino Torres-Sauret, Marcia E. Ojeda-Morales, Sugely López-Martínez, Juan G. Álvarez-Ramírez, José R. Laines-Canepa, Carlos E. Lobato-García*

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Carretera Cunduacán-Jalpa Km 1
Col. La Esmeralda CP. 86690, Cunduacán, Tabasco, México

(* carlos.lobato@ujat.mx)

Recibido: 06/08/2022

Revisado: 17/08/2022

Aceptado: 29/08/2022

Resumen

Se reporta el manejo integral del formaldehído presente en antiguos tanques de almacenamiento del Complejo Petroquímico Pajaritos, Veracruz, México. Se consideraron aspectos de: muestreo, caracterización y compatibilidad química, así como procedimientos de extracción, trasiego y disposición final. Se encontraron riesgos potenciales por procesos aledaños. Los productos de los estudios de compatibilidad química fueron negativos para autoignición, pero positivos para prueba de chispa con NH_4OH , H_2SO_4 y NaOH a partir de 90°C . El análisis infrarrojo mostró que el residuo es similar al formaldehído patrón. Para el manejo y disposición se considera obligatorio el uso material de seguridad y equipo de detección apropiados.

Palabras claves: manejo y gestión de residuos; residuo industrial tóxico; corrosivo

Abstract

Comprehensive management of formaldehyde as a hazardous waste generated in petrochemicals: a practical case. The comprehensive management of formaldehyde present in old storage tanks of the Pajaritos Petrochemical Complex, Veracruz, Mexico, is reported. Aspects of sampling, characterization and chemical compatibility, as well as extraction, transfer and final disposal procedures were considered. Potential risks were found due to neighboring processes. The products of chemical compatibility studies were negative for autoignition, but positive for the spark test with NH_4OH , H_2SO_4 and NaOH above 90°C . Infrared analysis showed the residue to be like standard formaldehyde. For handling and disposal, the use of appropriate security material and detection equipment is considered mandatory.

Keywords: Waste Management Plan; Toxic and Corrosive Industrial Waste; Corrosive

Introducción

A nivel mundial, diariamente se generan toneladas de residuos que pueden ocasionar efectos negativos en el medio ambiente y, aunque existen diversos reglamentos que coadyuvan a reducirlos, aún existen grandes retos en esta materia^{1,2}. Por ejemplo, en los distintos derrames añejos de hidrocarburos la variabilidad de los componentes es alta, en consecuencia, no existen herramientas específicas para su disposición final y remediar los sitios contaminados^{3,4}. Algunos estudios mencionan que esta variabilidad podría depender de las condiciones ambientales de cada región^{5,6}.

De lo anterior, un caso especial son los derrames de residuos y productos de la industria petrolera, específicamente, porque éstos varían según la fuente de generación y las condiciones a las que son expuestos. Por ejemplo, se ha observado que la concentración y disposición de algunos contaminantes variaban después de su intemperización, encontrándose además que los efectos eran diferentes entre un periodo y otro^{7,8,9}. Algunos reportes mencionan que para reducir estos riesgos, sumado a la concentración del contaminante, las tecnologías a aplicar deben considerar la compatibilidad química y el nivel de toxicidad, así

como el tipo de matriz donde está depositado y las condiciones ambientales a la que fue expuesto^{10,11}.

En México, se han identificado sitios con este tipo de problemas, específicamente en refinerías y activos petroleros que se reactivaron en los últimos años, así como zonas con presencia de derrames relacionados con tomas clandestinas¹². Cabe resaltar que, a pesar de haberse establecido diversas estrategias para la remediación de estas áreas, hasta la fecha la mayoría de la información generada está enfocada en atender derrames de petróleo crudo y combustibles, siendo escasos los estudios de derrames de agua de producción, lodos de perforación y productos secundarios de refinería. Por estas razones, existe la necesidad de crear herramientas específicas que coadyuven en la gestión, evaluación y remediación de sitios contaminados con este tipo de residuos^{13,14}.

En este estudio, se presenta un caso particular dentro del Complejo Petroquímico Pajaritos, ubicado en Veracruz, México^{15,16}. En este lugar, durante los trabajos de restauración y rediseño de las diversas plantas industriales, se generaron varios residuos que formaban parte de infraestructura. Entre ellos, se encontraban diversos tanques de almacenamiento que contenían mate-

riales peligrosos y que estaban sujetos a disposición final. En específico, aquí trataremos de los mecanismos implementados para dos de ellos etiquetados con la leyenda de “formaldehído”, ubicados en la línea de producción de urea, el cual es uno de los procesos más comunes de la industria petroquímica^{17,18}.

Históricamente, en las petroquímicas mexicanas han existido diversos derrames de productos y residuos que han derivado en emergencias ambientales, causando impactos negativos sobre el medio ambiente y la salud; por estas razones, en las instalaciones petroleras se han implementado planes de manejo de sus productos y residuos, pero no se encontraron reportes para formaldehído¹⁹. No obstante, este compuesto es considerado peligroso debido a su bajo punto de ebullición y su incompatibilidad con ácidos y bases fuertes (las cuales son utilizadas dentro de los procesos de tratamiento del hidrocarburo)²⁰, además de ser tóxico y explosivo (al calentarse por encima de los 80-90 °C este compuesto desprende vapores), especialmente en atmósferas confinadas ya que en ellas aumenta el riesgo por contacto e inhalación, a lo que habría que agregarle que, si se presenta calentamiento excesivo, el formaldehído puede descomponerse térmicamente y producir hidrógeno, el cual es altamente explosivo^{21,22}. Lo anterior está especificado en algunas normas mexicanas como la NOM-052-SEMARNAT-2005 y la NOM-018-STPS-2015, así como de otros reglamentos internacionales tales como las regulaciones de la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) de los Estados Unidos de Norteamérica, país que tiene relación comercial directa con las petroquímicas mexicanas²³⁻²⁵.

También, algunos reportes especifican que este compuesto posee incompatibilidad química con sustancias corrosivas (generalmente se hidroliza y polimeriza para formar metilenglicol o polioximetileno), así como con aminas, carbonatos, metales alcalinotérreos, peróxidos orgánicos, sulfuros, alifáticos insaturados y agentes oxidantes fuertes^{26,27}; también, se ha reportado que a ciertas temperaturas reacciona consigo mismo para generar paraformaldehído²⁸.

Conforme a las anteriores especificaciones y las actividades dentro de la planta, se identificaron cuatro factores de riesgo^{29,30}: 1) incompatibilidad del residuo con algunos procesos aledaños que empleaban como materia prima HNO₃, NaOH, estireno, amoniaco y urea; 2) explosión e incendios, ya que adyacente al sitio se encuentran calderas, sistemas de enfriamiento, incineradores de residuos y desfogue de la refinería Lázaro Cárdenas, también en este rubro se encuentran los diversos trabajos de mantenimiento de las obras e infraestructura aledañas, en los que se emplean motores a combustión, esmeriles y soldaduras; 3) intoxicación por contacto o inhalación para los trabajadores y 4) derrames y su posible desplazamiento al alcantarillado.

Diseño experimental

Considerando estas circunstancias, se estableció una metodología para el manejo integral del residuo en cuatro pasos: 1) me-

didias de seguridad para la operación; 2) muestreo, caracterización y análisis de compatibilidad química del residuo peligroso (RP); 3) extracción, trasiego y envío a disposición final y 4) determinación de concentración de formaldehído en los tanques vacíos.

Medidas de seguridad

Aunque se conocía la capacidad volumétrica de cada tanque (470 m³), no se tenía certeza sobre la cantidad de residuo dentro de los mismos. Por estas razones, alrededor de la base de cada tanque se colocó una geomembrana de plástico de alta densidad (10 m de diámetro) que contaba con un borde de 0,2 m de alto hecho con el mismo material cuyo fin era contener los posibles derrames. Seguidamente, se colocó una segunda geomembrana de 5 m de radio y a partir del perímetro de la primera, esta contaba con un borde de 0,1 m y su función era contener el material que pudiera escaparse del primer radio de seguridad, además de servir como barrera para el acceso del residuo al alcantarillado. Por último, una tercera membrana de 3 m de diámetro y con borde de 0,1 m, fue colocada como área de seguridad para el trasiego de material, trabajos de armado de ductos y apertura de bridas.

Es importante mencionar que todas las membranas contaban con una pendiente dirigida hacia un tanque cisterna acoplado con una bomba de alto vacío para que, en el caso de un eventual derrame, se contara con un mecanismo para la recolección del residuo. Además, cada membrana representaba radios de seguridad según los niveles de exposición y contacto.

Con base en estos radios, las infraestructuras adyacentes, caminos de acceso y la dirección del viento, se diseñó un diagrama de operación, estaciones de trabajo y rutas de evacuación, el cual se presenta en la figura 1^{20,31}.

En términos de operación, el primer radio se destinó para el personal capacitado y encargado para el manejo del residuo. En el segundo radio, se ubicó al personal de ayudantía para el manejo de la plataforma elevada, el acceso a los tanques, control de fugas en mangueras y bridas, extinguidores y rociadores de agua manuales. En el tercer perímetro, se ubicaron los operadores de los camiones cisterna con el equipo de bombeo, repuestos de respiradores autónomos, equipo de primeros auxilios, los contenedores IBC (*Intermediate Bulk Container*, por sus siglas en inglés), también aquí se ubicó el personal de seguridad que vigilaba la dirección del viento y el encargado de las alarmas de accidentes e incendios³².

En materia de seguridad en el trabajo, todo el personal dentro de los radios de seguridad contaba con Equipo de Protección Personal (EPP, por sus siglas en español), el cual constaba de Equipo de Respiración Autónoma (ERA, por sus siglas en español) acoplada con un respirador 3M 6800, Equipo de Seguridad para Trabajos Verticales, vestimenta para el manejo de sustancias peligrosas Tipo 1, así como un detector portátil de gases explosivos (Gasman N) y uno de formaldehído (PCE-HFX205 LD > 10 mg/L). El EPP para el personal fuera de los

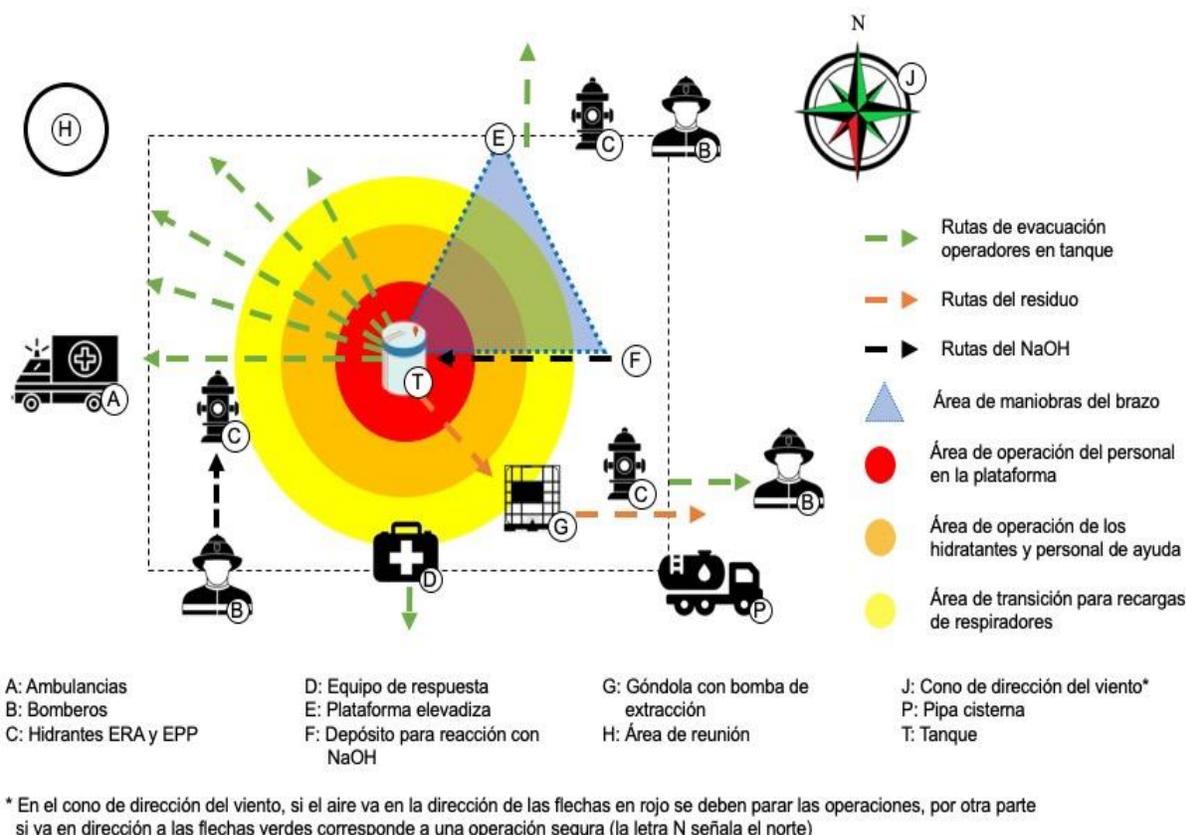


Fig. 1: Diagrama de operaciones para disposición de formaldehído en tanques.

radios de seguridad fueron vestimenta Tipo 2, guantes y botas de nitrilo, mascarilla con doble filtro (3 M 6000 y 6075, respectivamente) y gafas protectoras de policarbonato (SAFEYEAR SG007c). Cabe mencionar que, aunque este personal también portaba ERA, estos estaban desactivados, previéndose su uso solo cuando la alarma de dirección de viento o de derrames así lo indicaran³³⁻³⁵.

Muestreo, caracterización y análisis de compatibilidad química del residuo

Debido a los riesgos asociados, el muestreo se realizó por la noche y se suspendió toda operación en la planta (en el turno nocturno se registró menor temperatura y las actividades son menores con respecto al diurno). Primero, en la plataforma, dos operarios fueron colocados en la parte superior de los contenedores (acompañados de hidratante y extinguidor clase B); apoyados con herramientas, retiraron una brida del domo, en este punto, el detector de formaldehído se activó dentro de los dos primeros perímetros de seguridad; en el caso de gases explosivos, no se obtuvieron lecturas dentro del límite de detección del equipo.

Para la toma de muestra, se introdujo la barrena y se tomaron muestras al azar con respecto al diámetro y a la altura, el residuo obtenido fue depositado en un recipiente de plástico de 20 L, este se homogeneizó con la misma barrena y se construyó una muestra compuesta (por triplicado y por cada tanque), la cual

se preservó en un recipiente de vidrio color ámbar de 1 L. Las muestras se etiquetaron y conservaron en frío para finalmente enviarlas al laboratorio para su análisis²⁰.

Para identificar el formaldehído, las muestras problema fueron analizadas mediante la técnica de infrarrojo con transformada de Fourier (1 g de muestra diluida en 1 mL de diclorometano, equipo Biocompare IRAffinity-1S FTIR Shimadzu), este mismo procedimiento se llevó a cabo tomando como patrón de referencia al formaldehído grado reactivo (Baker, 50-00-00, estabilizado con metanol 15%); las señales en el infrarrojo de todas las muestras se compararon entre sí para estimar diferencias entre patrón y muestras problema^{36,37}.

Posteriormente, se determinaron la peligrosidad y condiciones de manejo, con la finalidad de estimar los riesgos de operación. Para ello, se tomaron alícuotas del residuo (5 g) y se pasaron a sendos tubos de ensayo para realizar por triplicado los ensayos que se describen a continuación^{20,38,39}.

1. Ensayo directo a la ignición: el tubo de ensayo con la muestra problema se sometió a un calentamiento en rampas de 5 °C cada 2 min, partiendo de 15 °C hasta 100 °C, se verificó la presencia de autoignición y si ésta no ocurría, en cada cambio de temperatura se colocaba una chispa eléctrica a la boca del tubo de ensayo para observar si se producía reacción.

2. Reactividad con hidróxido de amonio y ensayo a la ignición: al tubo de ensayo con la muestra problema se añadió 1 mL de una disolución acuosa de NH_4OH (28% Baker 1336-21-6), se observó si existían cambios en la mezcla, para posteriormente proceder al ensayo a la ignición como se describe en el paso 1.
3. Reactividad con ácido sulfúrico y ensayo a la ignición: se agregó 1 mL de H_2SO_4 (98% Baker 7664-93-9) al tubo de ensayo con la muestra problema y se observó si existían cambios en la mezcla de reacción y se procedió al ensayo a la ignición como se describe en el paso 1.
4. Reactividad con NaOH y ensayo a la ignición: se agregaron 0,1 g de NaOH (98% en perlas Baker 1310-73-2) sobre la muestra problema contenida en el tubo de ensayo y se observó si existían cambios en la mezcla de reacción, posteriormente se procedió al ensayo a la ignición como se describe en el paso 1.

Cabe señalar que todas estas pruebas también se realizaron con el formaldehído grado reactivo como referencia.

Extracción, trasiego y disposición final del residuo peligroso

Para la extracción del RP de cada tanque se empleó un camión cisterna equipado con una bomba de alto vacío (NOM-010-SCT2-2009); el sistema incluyó mangueras anticorrosivas, así como una plataforma elevadiza para los trabajos de acceso y control⁴⁰. Para iniciar el proceso, dos operarios colocados en la plataforma ingresaban la manguera conectada a la bomba, ésta era encendida y succionaba el RP redirigiéndolo hacia la cisterna, es importante mencionar que, por debajo del camión, también fue colocada una membrana plástica de alta densidad con los bordes de 25 cm como medida de prevención en caso de derrames⁴¹.

Una de las problemáticas que se encontró al extraer el residuo, fue que en el fondo del tanque el RP se encontraba en estado semisólido (posiblemente paraformaldehído), por lo que se calentó 1 m³ de agua a 50 °C en un IBC y se recirculó al tanque. Con esta medida, inicialmente fue posible extraer entre 7 y 10 m³ de RP por cada ciclo; sin embargo, conforme avanzaba el proceso se recuperaba cada vez menos RP, por lo que se planteó realizar una reacción que permitiera la disgregación del sólido revirtiendo la polimerización del formaldehído mediante tratamiento alcalino³⁹.

Para determinar la concentración adecuada de álcali para la disgregación del sólido, se tomó como base el ensayo de compatibilidad química número 4 descrito previamente ya que con esta prueba se observó la disolución del RP. El ensayo consistió en reacciones directas del RP (10 g) con disoluciones acuosas (1 mL) de NaOH al 1,5%, 2,0%, 2,5%, 3,0% y 3,5% con agitación mecánica y se observó si ocurría la disolución del sólido (cada prueba se realizó por triplicado).

Los resultados de la prueba de álcali mostraron que la disolución de NaOH al 2,5 % generó una mayor solubilización, pero

con reacción exotérmica con el RP y temperatura de 60-70 °C. Debido a que en el ensayo de compatibilidad 4 se encontró que, si la temperatura se elevaba más allá de los 80 °C, la prueba de ignición con chispa era positiva, se decidió no trabajar con motores de combustión interna dentro de los perímetros de seguridad, desplazando el carro cisterna fuera de estos^{31,38}.

A partir de lo anterior, se preparó 1 m³ de disolución acuosa de NaOH al 2,5 % en un recipiente IBC siguiendo las medidas de seguridad referidas en la NOM-007-SCT2-2010⁴², esta disolución se bombeó y recirculó varias veces hasta observar la disolución completa del RP generando una mezcla líquida homogénea de color marrón la cual se bombeó hacia el carro cisterna. En los procesos de adición de la disolución de NaOH al tanque y del tanque al camión cisterna, se cuidó de no exceder una temperatura mayor a los 70 °C, así como la vigilancia de emisión de gases explosivos y de formaldehído en aire, la cual resultó en ambos casos negativa.

El manifiesto de transporte y seguridad fue realizado con base en la NOM-002-SCT2/2011 en lo referente a la disposición de RP como mezcla de alcoholes, aldehídos y ácidos orgánicos⁴³ y las recomendaciones de seguridad referidas descritas en la literatura⁴², el transporte e incineración la realizó un particular autorizado con base en la NOM-098-SEMARNAT-2002 y la NOM-028-SCT2-2010^{44,45}.

Determinación de la concentración de formaldehído en los tanques vacíos

Los tanques vacíos fueron tratados con lavado de 0,5 m³ de agua adicionada con 5% de dispersante de espuma empleando una unidad de lavado de alta presión, según lo refiere la norma NOM-019-SCT2-2015⁴⁶ y adoptando las medidas de seguridad pertinentes^{47,48}; después del lavado, se tomaron muestras de agua residual (1 L, n = 3) para cuantificar la concentración de formaldehído.

La detección de formaldehído en el agua se realizó por cromatografía de líquidos con detector UV-Vis (10 µL de muestra, 70 °C, 360 nm), disolvente A: H_2O (4 mg del RP/mL agua ultrapura), disolvente B: Acetonitrilo (500 mg de RP/mL de acetonitrilo, columna analítica Agilent Zorbax XDB-C18, modo isocrático (equipo Agilent Serio 1200 con límite de detección (LD) = 0,0341 µg/mL). Se utilizó como estándar una mezcla acuosa con concentraciones conocidas de los siguientes aldehídos: formaldehído (15 mg/mL), acetaldehído (15 mg/mL), butanal (15 mg/mL) y hexanal (15 mg/mL), dicho estándar fue analizado en las mismas condiciones cromatográficas que las muestras problemas, la cuantificación se realizó por triplicado^{49,50}.

Resultados y discusión

Identificación de componentes en el residuo

El análisis cualitativo por FTIR indica que todas las muestras presentan espectros de infrarrojos similares (figura 2). Por ejemplo, presentan bandas de tensión simétricas en 2980 cm⁻¹ y

asimétricas en 2910 cm^{-1} y de flexión a 1270 cm^{-1} y 1427 cm^{-1} ; en todos los casos, estas señales han sido asociadas al grupo H-C-H. Así mismo, se observó una banda ancha entre 3371 y 3392 cm^{-1} que se atribuye a la vibración de tensión del enlace O-H del alcohol^{36,37}.

Es importante resaltar que la banda de tensión del grupo carbonilo se encontró desplazada a números de onda menores al intervalo donde se encuentran generalmente las bandas de absorción del grupo aldehído (por arriba de 1700 cm^{-1})^{36,37}. Tanto en el espectro del estándar como en los de las muestras problemas, esta banda se encontró en 1637 cm^{-1} , este efecto de desplazamiento se atribuye a la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares entre el formaldehído y el alcohol⁵¹.

Con respecto a este tema, la hoja de seguridad del formaldehído patrón empleado, menciona en su composición la presencia de alcohol como estabilizante y agua como diluyente (37-38% de

pureza, estabilizado con metanol 10-15%)⁵². Por otro lado, para el caso de los residuos analizados, la preparación se realizó a partir del sólido blanco encontrado en el fondo de los tanques, el cual se diluyó con agua. Dada la polaridad de los sistemas empleados para el registro de los espectros de FTIR, el desplazamiento encontrado en la banda de absorción del carbonilo puede ser explicado por las interacciones tipo puente de hidrógeno que experimenta el formaldehído en sistemas polares⁵¹. Por último, la presencia de bandas en la región de 1000 cm^{-1} , que se atribuyen a vibraciones del enlace C-O^{36,37}, son consistentes con la presencia de metanol en el patrón de referencia y en el caso de la muestra proveniente de los tanques, es posible considerar que parte del formaldehído haya polimerizado a paraformaldehído, por lo que se permitió establecer la hipótesis de que los residuos presentes eran una mezcla de formaldehído, paraformaldehído, alcohol y agua^{28,53,54}.

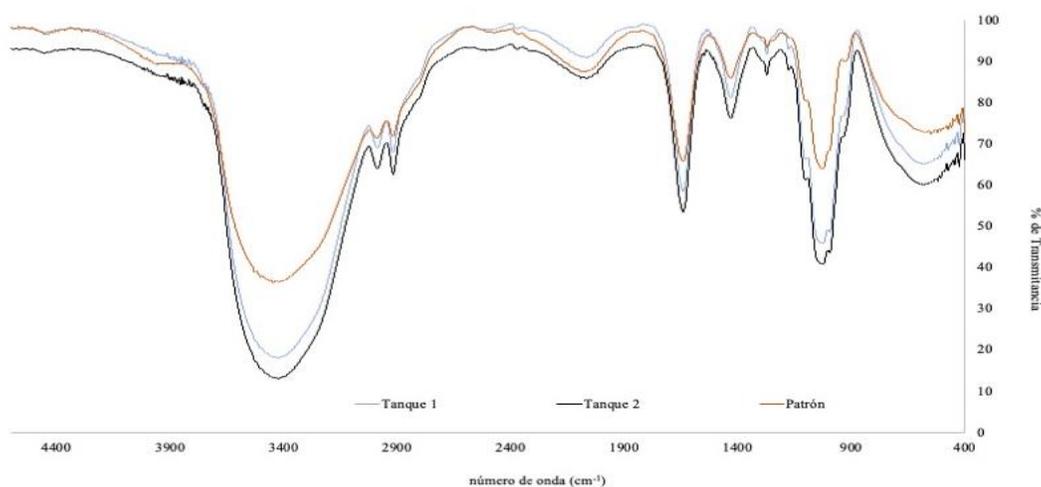


Fig. 2: Espectros de FTIR de las muestras tomadas en los tanques 1 y 2 comparadas contra el formaldehído grado reactivo (patrón).

Tabla 1. Prueba de ignición a diferentes temperaturas para las muestras de los tanques y sus productos de reacción.

	Temperatura (°C)															
	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
1) Ensayo directo a la ignición																
T1	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
T2	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
R	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
2) Reactividad con NH₄OH y prueba a la ignición																
T1	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	P
T2	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	P
R	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	P
3) Reactividad con H₂SO₄ y prueba a la ignición																
T1	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	P
T2	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	P
R	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	P
4) Reactividad con NaOH y prueba a la ignición																
T1	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	P
T2	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	P
R	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	P

T1 y T2 representan los tanques 1 y 2, respectivamente; R es la referencia (formaldehído grado reactivo). En las pruebas N es negativo, P es positivo para ignición por inducción con chispa eléctrica.

En materia de residuos peligrosos, las Normas Oficiales Mexicanas NOM-052-SEMARNAT-2005 y NOM-054-SEMARNAT-1993^{20,55}, enlistan al formaldehído y el paraformaldehído como tóxicos (T), inflamables (I) y reactivos (R). Debido a lo anterior, se procedió a realizar los ensayos de reactividad e inflamabilidad descritos en la metodología para estimar los riesgos de operación.

Pruebas de compatibilidad química

Los resultados de los ensayos de compatibilidad química e ignición realizadas a las muestras de los tanques 1 y 2 (T1 y T2, respectivamente), indican que éstas presentan comportamientos similares con la de referencia (R) ya que todas presentan reacciones negativas en la autoignición y, a partir de 90 °C, todas son positivas para las pruebas de las reacciones con NH₄OH (P2), H₂SO₄ (P3) y NaOH (P4) (ver tabla 1).

Al no encontrarse autoignición en las pruebas realizadas, se coincide con lo reportado con la literatura, la cual menciona que este proceso ocurre a partir de los 430 °C para el formaldehído en 37% alcohol^{52,53}. Por otro lado, la norma mexicana en materia de residuos indica incompatibilidad del formaldehído con NH₄OH, H₂SO₄ y NaOH^{20,38,29}, cuyos productos esperados son CO₂ y H₂O, por lo que se plantea la hipótesis de que podría haber formaldehído remanente que no ha reaccionado y, que debido a su punto de inflamabilidad (50 °C), podría ocasionar que la prueba de chispa sea positiva^{27,28}.

Además, aunque ya se habían establecido áreas de seguridad, condiciones de operación y tipo de vestimenta para realizar los trabajos de extracción del RP, con base en las características de formaldehído, los resultados de compatibilidad química permitieron marcar como margen de operación una temperatura máxima de 90 °C. En este sentido, los reportes de la Comisión Nacional del Agua, mencionan que en el Complejo Petroquímico Pajaritos, la temperatura promedio máxima al exterior de 39 °C, pero en algunos lugares con baja cobertura vegetal se han registrados hasta 50 °C⁵⁶. No obstante, la infraestructura de la planta (concreto, metal) y los procesos aledaños sumado a la radiación solar, podrían provocar aumentos de temperatura más allá de los valores reportados, por estas razones se agregaron detectores de temperatura a los equipos de seguridad de los operadores⁵⁷.

Además, los detectores de formaldehído solo presentaron lectura hasta el segundo radio de seguridad (15 m), por estas razones se realizó un monitoreo con estos equipos en un radio de 500 m posterior al radio mencionado y según la dirección el viento y, en todos los casos, no se detectó presencia del residuo. Algunos reportes señalan la capacidad de difusión del formaldehído y que podría representar menor riesgo, no obstante, otros autores mencionan que en concentraciones por debajo del límite de detección (LD) de equipos de campo, se generan irritaciones en garganta, por lo que se mantiene el uso obligatorio de mascarillas en los primeros dos radios de seguridad^{20,58-60}.

Debido a lo anterior, se optó por agregar un anemoscopio como indicador de la dirección del viento hacia el personal fuera de los radios de seguridad, para que en función de la dirección del viento se hiciera obligatorio del ERA en las estaciones de trabajo. Además, se optó por trabajar en el turno nocturno por las menores temperaturas, menos actividad en la planta y menor presencia de personal. También se consideró la restricción de maquinaria de combustión interna y de lámparas incandescentes dentro de los tres radios de seguridad. En el caso del agregado de la solución oxidante, se hidrataba constantemente la superficie del tanque y se supervisaba que la temperatura no rebasara los 90 °C^{61,62}.

Caracterización del agua de lavado de los tanques

Según los resultados de los análisis realizados al agua residual después de cada lavado de los tanques, se observó que la muestra testigo difiere en diversos componentes de las muestras problemas ya que en estas últimas tanto acetaldehído como butanal o hexanal están por debajo del LD (ver tabla 2).

También se observó que las concentraciones del formaldehído presente en el agua residual van disminuyendo después de cada lavado, de tal modo que de valores iniciales de 11,2 y 17 mg/L llegan hasta 0,7 y 0,5 mg/L (en T1 y T2, respectivamente).

En materia de residuos, la normativa mexicana señala las condiciones de transporte y de disposición final para cada uno de ellos, debido a los resultados presentados en el FTIR y en la cromatografía, para ambas operaciones el residuo de los tanques y el agua residual de lavado se etiquetaron como mez-

Tabla 2. Concentraciones encontradas en agua residual de los tanques T1 y T2

Compuesto	TR (min)	Concentración de Formaldehído (mg/L)								
		T	L1T1	L2T1	L3T1	L4T1	L1T2	L2T2	L3T2	L4T1
Formaldehído	6,1	55 ± 0,59	11,2 ± 0,010	2,1 ± 0,012	1 ± 0,01	0,7 ± 0,002	17 ± 0,01	3 ± 0,02	1,1 ± 0,01	0,5 ± 0,002
Acetaldehído	7,8	37 ± 0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Butanal	16,1	5,1 ± 0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hexanal	25,7	1 ± 0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

TR es tiempo de lavado; T es testigo; LD es límite de detección y L1, L2, L3 y L4 son el número de lavados. Se presenta el promedio de la concentración ± desviación estándar de tres determinaciones.

cla de formaldehídos según lo refieren la NOM-098-SEMAR NAT-2002 y la NOM-028-SCT2-2010^{44,45}. Además, debido a que otros reglamentos como la NOM-52-SEMARNAT-2005²⁰ indican que cualquier material que tenga contacto con un residuo peligroso también debe ser considerado como tal, los tanques deben de disponerse como un RP, por lo que deben establecerse medidas de manejo de estos para reducir los riesgos de trabajo y para el medio ambiente⁵⁸⁻⁶⁰.

En este sentido, para medir la toxicidad del formaldehído existen varios reglamentos, cuyas concentraciones varían, en México la NOM-201-SSA1-2002 considera que el **límite máximo permitido (LMP)** es de 0,9 mg·L⁻¹ de formaldehído en hielo de uso industrial⁶³. Considerando este valor, el cuarto lavado (1 m³ de agua) ya cumple con este parámetro. No obstante, otros reportes encontraron toxicidad aguda en concentraciones por encima de 0,58 mg·L⁻¹ en aire; si bien, esto no representa un riesgo para los trabajadores ya que estos mantienen el uso de los EPP y ERA, las posibles descargas al alcantarillado podrían tener consecuencias, por lo se recomienda colocar un método de extracción que dirija el residuo hacia la cisterna^{61,62}.

Conclusiones

Se estableció un procedimiento para la gestión integral de un residuo industrial potencialmente peligroso (formaldehído), presente en tanques de almacenamiento del Complejo Petroquímico Pajaritos en Veracruz, México. Dentro del procedimiento, se consideraron: medidas de seguridad para la operación, muestreo, caracterización y compatibilidad química del residuo peligroso; manipulación del residuo para disposición final y por último la determinación del formaldehído residual en los tanques vacíos. Las pruebas de identificación y compatibilidad química del residuo mostraron que se encuentra presente formaldehído dentro de la composición del mismo, lo que llevó a proponer esquemas de trabajo y manipulación acordes con los riesgos asociados a éste. El agua de lavados de tanques mostró también la presencia de formaldehído residual, lo que implica la necesidad de establecer métodos de extracción que dirijan las aguas de lavado hacia cisternas de tratamiento, además de que los tanques deben ser considerados también como residuos peligrosos en su manejo y disposición.

Referencias

1. J Zhao, L Huang, DH Lee, Q Peng. Improved approaches to the network design problem in regional hazardous waste management systems. **Transportation Research Part E: Logistics and Transportation Review**, **88**, 52-75 (2016).
2. IMSK Ilankoon, Y Ghorbani, MN Chong, G Herath, T Moyo, J Petersen. E-waste in the international context—A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery. **Waste Management**, **82**, 258-275 (2018).
3. RM Laino-Guanes, R Bello-Mendoza, M González-Espinosa, N Ramírez-Marcial, F Jiménez-Otárola, K Musálem-Castillejos. Concentración de metales en agua y sedimentos de la cuenca alta del río Grijalva, frontera México-Guatemala. **Tecnología y Ciencias del Agua**, **6(4)**, 61-74 (2015).
4. VE Akpan, DO Olukanni. Hazardous waste management: an African overview. **Recycling**, **5(3)**, 15 (2020).
5. EE Cordes, DOB Jones, TA Schlacher, DJ Amon, AF Bernardino, S Brooke, R Carney, *et al.* Environmental impacts of the deep-water oil and gas industry: a review to guide management strategies. **Front. Environ. Sci.**, **4**, 58 (2016).
6. K Sam, F Coulon, G Prpich. Management of petroleum hydrocarbon contaminated sites in Nigeria: Current challenges and future direction. **Land Use Policy**, **64**, 133-144 (2017).
7. S Jafarnejad, Sc Jiang. Current technologies and future directions for treating petroleum refineries and petrochemical plants (PRPP) wastewaters. **J. Environmental Chemical Engineering**, **7(5)**, 103326 (2019).
8. D Vázquez-Luna, E Hernández-Acosta, J Zavala-Cruz, M Vázquez-Luna, DA Lara-Rodríguez. Risk Indicators for Agricultural Use in Oil-contaminated Soils. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, **36(4)**, 813-824 (2020).
9. AY Gómez-Mellado, CM Morales-Bautista, IM De la Garza-Rodríguez, SA Torres-Sánchez, I Sánchez-Lombardo. Evaluation of two remediation techniques applied to a site impacted by petroleum production waters. **Terra Latinoamericana**, **38(1)**, 77-89 (2020).
10. S Jafarnejad. Petroleum waste treatment and pollution control. Elsevier: Butterworth-Heinemann. Oxford (2016).
11. C Hein. "Old Refineries Rarely Die": Port City Refineries as Key Nodes in The Global Petroleumscape. **Canadian Journal of History**, **53(3)**, 450-479 (2018).
12. R González-López, M Giampietro. Relational analysis of the oil and gas sector of Mexico: Implications for Mexico's energy reform. **Energy**, **154**, 403-414 (2018).
13. I Alpizar-Castro, C Rodríguez-Monroy. Review of Mexico's energy reform in 2013: Background, analysis of the reform and reactions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **58**, 725-736 (2016).
14. F Castro-Alvarez, P Marsters, DP Ponce de León-Barido, DM Kammen. Sustainability lessons from shale development in the United States for Mexico and other emerging unconventional oil and gas developers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **82(1)**, 1320-1332 (2018).
15. LI Ruíz-Flores, R Castellanos-Bustamante, JG Calderon-Guizar. Operational Reliability and Modernization of Refineries in Mexico: How?, Why? and Where? En: *Conference Proceedings: ASME Power Conference* (2016). <https://doi.org/10.1115/POWER2016-59146>
16. SH Baker. Mexican energy reform, climate change, and energy justice in indigenous communities. **Natural Resources Journal**, **56 (2)**, 369-390 (2016).

17. A Duhalt. The Urea Value Chain in Mexico: From Natural Gas Supply to Imports of Basic Food Staples. James A. Baker III Institute for Public Policy of Rice University. Issue Brief 09.28.18. Rice University. Houston (2018).
18. JG Speight. Refinery Feedstocks. CRC Press. Boca Ratón (2020). <https://doi.org/10.1201/9780429398285>
19. HM Aquino-Gaspar, CO Díaz-Ovalle, A López-Molina, C Conde-Mejía, LM Valenzuela-Gómez. Incident analysis of the “Pajaritos” petrochemical complex. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, **70**, 104404 (2021).
20. H Reingruber, LB Pontel. Formaldehyde metabolism and its impact on human health. **Current Opinion in Toxicology**, **9**, 28-34 (2018).
21. CM Tseng, M Fushitani, A Matsuda, A Hishikawa. Coincidence momentum imaging of four-and three-body Coulomb explosion of formaldehyde in ultrashort intense laser fields. **J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, **228**, 25-30 (2018).
22. S Nader, F Guzman, R Becar, C Segovia, C Fuentealba, M Peirera, *et al.* Lignocellulosic Micro and Nanofibrillated Cellulose Produced by Steam Explosion for Wood Adhesive Formulations. **J. Renewable Materials**, **10(2)**, 263 (2022).
23. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005. Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. SEMARNAT. México (2005). http://www.economia-noms.gob.mx/normas/noms/2006/052_semarnat.pdf
24. Secretaría del Trabajo y Previsión Social (STPS). Norma Oficial Mexicana NOM-018-STPS-2015. Sistema armonizado para la identificación y comunicación de peligros y riesgos por sustancias químicas peligrosas en los centros de trabajo. STPS. México (2015). <https://www.ilo.org/dyn/natlex/docs/ELECTRONIC/101271/121935/F299513823/NOM-018-STPS-2015.pdf>.
25. Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Occupational Safety and Health Standards. Toxic and Hazardous Substances. Formaldehyde (Standards-eCFR). 1910.1048. OSHA. Estados Unidos de América (2022). <https://www.osha.gov/laws-regs/regulations/standardnumber/1910/1910.1048>
26. L Shuai, MT Amiri, YM Questell-Santiago, F Héroguel, Y Li, H Kim, *et al.* Formaldehyde stabilization facilitates lignin monomer production during biomass depolymerization. **Science**, **354(6310)**, 329-333 (2016).
27. CJ Na, MJ Yoo, DC Tsang, HW Kim, KH Kim. High-performance materials for effective sorptive removal of formaldehyde in air. **Journal of Hazardous Materials**, **366**, 452-465 (2019).
28. CJ Johnston, TR Nielsen T.R., J Toftum. Comparing predictions by existing explicit emission models to real world observations of formaldehyde emissions from solid materials. **Build. Simul.**, **13(1)**, 185-195 (2020).
29. M Santiago. Oil and Environment in Mexico. En: *Oxford Research Encyclopedia of Latin American History*. Eds. LR Derby, B. Elsey y G. Palacios. Oxford University Press (2016). <https://doi.org/10.1093/acrefore/9780199366439.013.319>
30. CS Hsu, PR Robinson. Petroleum Processing and Refineries. En: *Petroleum Science and Technology*. Eds CS Hsu y PR Robinson. Part 3. Springer Nature. (2019). <https://doi.org/10.1007/978-3-030-16275-7>
31. A Mendoza-Cantú, IAR Ize-Lema (2017). Las sustancias químicas en México. Perspectivas para un manejo adecuado. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, **33(4)**, 719-745.
32. W Hogland, J Stenis. Assessment and system analysis of industrial waste management. **Waste Management** **20**, 537-543 (2000).
33. Secretaría del Trabajo y Previsión Social (STPS). Norma Oficial Mexicana NOM-017-STPS-2008. Equipo de protección personal-Selección, uso y manejo en los centros de trabajo. STPS (2008). https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5072773&fecha=09/12/2008#gsc.tab=0
34. A García, G Neaves, J Solís, J Ángel J. Estudio para determinar el uso del equipo de protección personal de acuerdo a la NOM-017-STPS-2008. Ciencias Administrativas y Sociales Handbook T-II. En: *Memorias del Congreso Interdisciplinario de Cuerpos Académicos. Valle de Santiago, Guanajuato*. 2013: 24-36. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4785106>
35. A Oviedo. Compendio de Normas de Organización: Seguridad Industrial. Editorial E-duca, México (2018).
36. E Pretsch, P Bühlmann, M Badertscher. Structure Determination of Organic Compounds 4th. Edition. Berlin: Springer-Verlag (2009).
37. JM Thompson. Infrared spectroscopy. Oxford: CRC Press (2018).
38. RO Gallegos-Jara. Evolución del contenido de etanol, metanol, aldehídos, alcoholes superiores y furfural durante la destilación del Pisco Italia, y su relación con los puntos de corte. **Ñawpa-risun-Revista de Investigación Científica** **2(1)**, 13-24 (2019).
39. M Lewis. Incompatible trends-Hazardous Chemical Usage in Building Products Poses Challenges for Functional Circular Construction. **IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.**, **225**, 012046 (2019). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/225/1/012046>
40. Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT). Norma Oficial Mexicana NOM-010-SCT2/2009. Disposiciones de compatibilidad y segregación para el almacenamiento y transporte de sustancias, materiales y residuos peligrosos. SCT. México (2009). <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/680128/NOM-010-SCT2-2009.pdf>
41. GA Tolentino-Huamán. Medidas de control y preventivas como factores de riesgo de contaminación ambiental en el transporte de sustancias peligrosas de la ciudad de Tacna, 2017. Tesis de Maestría en Ciencias (*Magister Scientieae*) con Mención en Gestión Ambiental y Desarrollo Sostenible. Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann-Tacna, Tacna, Perú (2018).

42. Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT). Norma Oficial Mexicana NOM-007-SCT2/2010. Marcado de envases y embalajes destinados al transporte de sustancias y residuos peligrosos (2010). <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/680153/NOM-007-SCT2-2010.pdf>
43. Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT). Norma Oficial Mexicana NOM-002-SCT/2011. Listado de las sustancias y materiales peligrosos más usualmente transportados. SCT. (2012). <https://www.dof.gob.mx/normasOficiales/4623/SCT2a/SCT2a.htm>
44. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). Norma Oficial Mexicana NOM-098-SEMARNAT-2002. Protección ambiental-Incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes. SEMARNAT. (2004). <http://www.profepa.gob.mx/inovaportal/file/1309/1/nom-098-semarnat-2002.pdf>
45. Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT). Norma Oficial Mexicana NOM-028-SCT2/2010. Disposiciones especiales y generales para el transporte de las sustancias, materiales y residuos peligrosos de la clase 3 líquidos inflamables. SCT. (2010). <https://www.dof.gob.mx/normasOficiales/4044/sct/sct.htm>
46. Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT). Norma Oficial Mexicana NOM-019-SCT2/2015. Especificaciones técnicas y disposiciones generales para la limpieza y control de remanentes de sustancias y residuos peligrosos en las unidades que transportan materiales y residuos peligrosos. SCT. (2016). https://www.dof.gob.mx/normasOficiales/5897/sct14_C/sct14_C.html
47. KT Rim. Reproductive Toxic chemicals at work and efforts to protect workers' health: a literature review. **Safety and Health at Work**, **8(2)**, 143-150 (2017).
48. S Olvera-Lobo. Limpieza de Instalaciones y Equipamientos Industriales. 2da. Ed. Antequera: IC Editorial (2018).
49. AN Alekseenko, OM Zhurba, NV Efimova, VS Rukavishnikov. Headspace gas-chromatographic determination of formaldehyde in urine. **J. Analytical Chemistry**, **72(1)**, 83-86 (2017).
50. FB De Freitas-Rezende, AM de Souza-Santos-Cheibub, AD Pereira-Netto, F Ferreira-de Carvalho-Marques. Determination of formaldehyde in bovine milk using a high sensitivity HPLC-UV method. **Microchemical Journal** **134**, 383-389 (2017).
51. V Lochař. FT-IR study of methanol, formaldehyde and methyl formate adsorption on the surface of Mo/Sn oxide catalyst. **Applied Catalysis A: General**, **309**, 33-36 (2006).
52. Formaldehído. Merck Chemicals. Ficha de datos de seguridad de acuerdo con el Reglamento (CE) No. 1907/2006. Versión 3.0. Merck México (2017).
53. KK Barakoti, P Subedi, F Chalyavi, S Gutierrez-Portocarrero MJ Tucker, MA Alpuche-Aviles. Formaldehyde Analysis in non-Aqueous Methanol Solutions by Infrared Spectroscopy and Electrospray Ionization. **Frontiers in Chemistry**, **9**, 678112 (2021).
54. PH Barros-Zarante, JR Sodré. Comparison of aldehyde emissions simulation with FTIR measurements in the exhaust of a spark ignition engine fueled by ethanol. **Heat and Mass Transf**, **54(7)**, 2079-2087 (2018).
55. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). Norma Oficial Mexicana NOM-054-SEMARNAT-1993. Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Revisión 2021. (2003). <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/680165/NOM-054-SEMARNAT-1993.pdf>
56. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). Norma Oficial Mexicana NOM-054-SEMARNAT-1993. Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Revisión 2021. (2003). <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/680165/NOM-054-SEMARNAT-1993.pdf>
57. Normales Climatológicas por Estado: Veracruz. Comisión Nacional del Agua [en línea]. <https://smn.conagua.gob.mx/es/informacion-climatologica-por-estado?estado=ver>
58. M Marqués, JL Domingo, M Nadal, M Schuhmacher. Health risks for the population living near petrochemical industrial complexes. 2. Adverse health outcomes other than cancer. **Science of The Total Environment**, **730(15)**, 139122 (2020).
59. A Brand, KE McLean, SB Henderson, M Fournier, L Liu, T Kosatsky, *et al.* Respiratory hospital admissions in young children living near metal smelters, pulp mills and oil refineries in two Canadian provinces. **Environment International**, **94**, 24-32 (2016).
60. M Yamada, S Funaki, S Miki. Formaldehyde interacts with RNA rather than DNA: Accumulation of formaldehyde by the RNA-inorganic hybrid material. **Int. Journal of Biological Macromolecules**, **122**, 168-173 (2019).
61. T Salthammer. Formaldehyde sources, formaldehyde concentrations and air exchange rates in European housings. **Building and Environment**, **150**, 219-232 (2019).
62. JDCJ Morales, KP Díaz, CAS Sierra. Riesgos toxicológicos por la exposición ocupacional al formaldehído en sala de anatomía patológica. **Ciencia y Salud Virtual**, **6(2)**, 141-152 (2014).
63. LA Herrera, JCS Calvo. Formalina: características y mecanismos de control ante la exposición del personal en los servicios de anatomía patológica a nivel hospitalario. **Revista Médica de Costa Rica y Centroamérica**, **69(602)**, 235-239 (2012).
64. Secretaría de Salud (SSA). Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2015. Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados ya granel. Especificaciones sanitarias. SSA (2015). https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5420977&fecha=22/12/2015#gsc.tab=0