

**DETERMINACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS
EMISIONES DE DIOXINAS Y FURANOS
EN LA PRODUCCIÓN DE CEMENTO
EN ESPAÑA**

M^a LUISA RUIZ LORENZO

Es propiedad:

EDITORIAL CIEMAT
Avda. Complutense, 22
28040-MADRID
2009

Catálogo general de publicaciones oficiales
<http://www.060.es>

Depósito Legal: M-11115-2009
ISBN: 978-84-7834-606-6
NIPO: 471-09-011-1

El CIEMAT no comparte necesariamente las opiniones y juicios expuestos en este documento, cuya responsabilidad corresponde únicamente a los autores.

*A “mis inestimables amigos”,
y en especial a mis amados Jesús, Carla y Nacho.*

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación ha sido realizada en el Marco del “Inventario Nacional de Dioxinas y Furanos” gracias a la colaboración de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental del Ministerio de Medio Ambiente, el Sector Cementero español, representado por la agrupación de fabricantes de cemento en España (OFICEMEN), el CSIC, y el Departamento de Medio Ambiente del Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas de Madrid (CIEMAT) en donde desarrollo mi carrera investigadora desde hace “...” años.

Agradezco al Organismo CIEMAT la oportunidad de haber podido desarrollar la Tesis Doctoral, y especial mención a Dña. M Rosa de Vidania Vicesecretaria General Técnica.

Quiero expresar primeramente mi agradecimiento a Pedro Mora que puso la primera simiente en el planteamiento de esta tesis.

Mi más sincero agradecimiento a los miembros del equipo de trabajo que han hecho posible la obtención de los datos, con los cuales se ha realizado este estudio: personal de las instalaciones muestreadas, aquellas personas pertenecientes a las asociaciones ENICRE que han realizado el muestreo de las dioxinas y furanos y se han subido a las chimeneas, y por supuesto, a los técnicos del laboratorio del Instituto de Química Ambiental de Barcelona (CSIC) que han realizado el análisis de las muestras atmosféricas.

De manera significativa quiero agradecerle a mi Co-Director Francisco R. Somolinos por creer en mi trabajo, por su asesoramiento, apoyo y disponibilidad que han hecho posible la presentación de esta tesis doctoral.

Mi más sincero y entrañable agradecimiento a mi amiga y Co-Directora de esta tesis Yolanda Benito, que siempre me ha apoyado y me ha animado a trabajar en este empeño. Ella siempre ha fomentado en mí el desarrollo de mis mejores capacidades y aptitudes investigadoras, y le agradezco su “persistente” constancia en dicha labor.

De el mismo modo, agradezco a un gran número de personas que desinteresadamente y sin que ellos hayan sido consciente en muchos casos, me han ayudado a afrontar el desarrollo de este trabajo: Jesús Sierra mi “acompañante” que con su paciencia y amor me ha animado y ofrecido el tiempo necesario para realizar esta tesis, Jordi Ribas (mi fisioterapeuta), Mª José Blanco y Carmen Martín (inculcándome ganas de luchar), David Larrazabal (por su amistad y su colaboración en este trabajo de investigación como integrante del grupo de investigadores del proyecto de COP's del CIEMAT), a los servicios de documentación del CIEMAT y de OFICEMEN (por su profesionalidad), a mi segunda familia de Málaga “Enrique, Conchita, Mamen, Mariló” (por sus palabras de aliento), Pablo y Juan Manuel (por sus oraciones), María y Pepa (incondicionales), Javier Merle (por su conciencia medio ambiental), Alberto Quejido (por instruirme en temas de quimiometría), a mi gran amigo y compañero Rafael Hidalgo que me ha acompañado siempre en las “duras y las maduras”, y al resto de personas a las que les debo alcanzar esta meta.

Aunque parezca inusual, quiero agradecerle a la montaña haberme enseñado el secreto de la vida: se camina sólo, pero nunca hay que perder de vista que tus compañeros de viaje dependen de ti, y llegar a la meta es un logro que le debes a todos los que te han acompañado, y te han ido dando cuerda, animo, comida, conversación, Nunca se hace cima sólo.

Conste también mi agradecimiento al Claustro de Profesores de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, a quien debo mi formación científica y técnica. Especialmente a aquellos profesores que fui conociendo a lo largo de los años como alumna en dicha Facultad, que fomentaron en mí la curiosidad científica...

Y por supuesto, a mis padres Pepe y Marisa, que han hecho posible mi vida y el poder llegar a alcanzar el honor de ser DOCTOR.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. OBJETIVO Y ALCANCE DEL TRABAJO	9
1.2. PRINCIPALES RESULTADOS OBTENIDOS.....	11
1.3. REFERENCIAS	13
2. DIOXINAS Y FURANOS.....	17
2.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE DIOXINAS Y FURANOS.20	20
2.2. TOXICIDAD Y EVALUACIÓN DEL RIESGO	24
2.3. FORMACIÓN Y EMISIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS AL MEDIO AMBIENTE	31
2.4. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE PCDD/PCDFs EN PROCESOS DE COMBUSTIÓN	34
2.4.1. REACCIONES CATALÍTICAS DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES SOBRE LA SUPERFICIE DE LAS CENIZAS VOLANTES	36
2.4.2. FORMACIÓN CATALITICA Y DESCOMPOSICIÓN EN FASE GAS.....	38
2.4.3. “SÍNTESIS DE NOVO”	40
2.5. CONTROL DE LOS MECANISMOS DE FORMACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS EN UN PROCESO DE COMBUSTIÓN	41
2.5.1. DISPOSITIVOS DE CONTROL.....	43
2.5.1.1. Reducción catalítica selectiva (SCR)	45
2.5.1.2. Filtros de manga catalíticos	46
2.5.1.3. Procesos de sorción	47
2.6. EMISIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS EN EL MEDIO AMBIENTE	48
2.7. DISTRIBUCIÓN Y MOVILIDAD DE LAS DIOXINAS EN EL MEDIO AMBIENTE	49
2.8. INVENTARIOS DE DIOXINAS Y FURANOS	52
2.8.1. SISTEMÁTICA DEL “INSTRUMENTAL NORMALIZADO PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LIBERACIONES DE DIOXINAS Y FURANOS” (PNUMA)	53
2.8.2. INVENTARIO GLOBAL DE PCDD/PCDFs. DATOS DEL PNUMA	56

2.8.3. INVENTARIO EUROPEO. DATOS DE LA UNIÓN EUROPEA. INICIATIVAS DE LA DG XI.....	62
2.8.4. CASO DE ESPAÑA. INVENTARIO NACIONAL.....	66
2.9. REFERENCIAS.....	70
3. LA INDUSTRIA DEL CEMENTO.....	81
3.1. PROCESO DE FABRICACIÓN DEL CEMENTO	84
3.2. ASPECTOS MEDIO AMBIENTALES EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO	94
3.2.1. CONSUMO DE ENERGÍA	96
3.2.2. EMISIONES ATMOSFÉRICAS	101
3.3. LEGISLACIÓN BÁSICA	108
3.3.1. COMBUSTIBLES CONVENCIONALES.....	109
3.3.1.1. Mejores Técnicas Disponibles (MTD)	111
3.3.2. COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS.....	115
3.3.2.1. MTD en hornos de cimenteras que realizan prácticas de valorización de residuos	120
3.4. VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS.....	125
3.5. APLICACIÓN DEL CONVENIO DE ESTOCOLMO AL SECTOR CEMENTERO.....	131
3.6. LA PRODUCCIÓN DEL CEMENTO COMO FUENTE POTENCIAL DE PCDD/PCDFs.....	133
3.6.1. ANTECEDENTES: EL SECTOR CEMENTERO Y LAS EMISIONES DE PCDD/PCDFs	138
3.6.1.1. <i>Inventario Europeo de Dioxinas</i>	138
3.6.1.2. <i>Reino Unido y Dinamarca</i>	142
3.6.1.3. <i>Datos norteamericanos: Estados Unidos y Canadá</i>	143
3.6.1.4. <i>Datos de Australia</i>	145
3.6.2. INFLUENCIA DE LA CO-COMBUSTIÓN DE RESIDUOS EN LA EMISIÓN DE PCDD/PCDFs.....	148
3.6.3. ANÁLISIS DEL FACTOR DE EMISIÓN EN EL SECTOR DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO	153
3.6.4. SITUACIÓN GLOBAL DEL SECTOR DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO	158
3.7. MINIMIZACIÓN Y/O ELIMINACIÓN DE LAS EMISIONES DE PCDD/PCDFs.....	160
3.7.1. OTRAS CONSIDERACIONES	165
3.8. SITUACIÓN DEL SECTOR CEMENTERO ESPAÑOL	167

3.9. REFERENCIAS	170
4. METODOLOGÍA DE LA EXPERIMENTACIÓN.....	181
4.1. PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL.....	183
4.1.1. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL PROGRAMA DE MEDIDAS.....	187
4.2. DETERMINACIÓN DE PCDD/PCDFs EN EL SECTOR CEMENTERO..	190
4.2.1. MUESTREO (UNE-EN 1948-1)	191
4.2.2. EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN	193
4.2.3. ANÁLISIS.....	194
4.3. METODOLOGÍA DE LOS MUESTREOS Y ANÁLISIS DE PCDD/PCDF	195
4.3. REFERENCIAS	203
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES. INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN.	207
5.1. EMISIONES A LA ATMÓSFERA DE PCDD/PCDFs.....	208
5.1.1. FACTORES DE EMISIÓN	212
5.1.2. EMISIÓN TOTAL.....	214
5.2. USO DE COMBUSTIBLES FÓSILES	216
5.2.1. EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DE LOS DATOS DE EMISIÓN DE PCDD/PCDFs.	223
5.2.2. INFLUENCIA DEL TIPO DE PROCESO.....	229
5.2.2.1. Hornos de Vía Seca	229
5.2.2.2. Hornos de Vía Semi-seca	232
5.2.2.3. Hornos de Vía Húmeda	234
5.2.2.4. Estudio conjunto.....	236
5.2.3. EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DE LOS DATOS DE EMISIÓN DE PCDDs/Fs DE LOS HORNOS DE VÍA SECA.....	238
5.2.4. CORRELACIONES ENTRE CONGÉNERES TÓXICOS Y TOXICIDAD DE LA EMISIÓN..	241
5.2.4.1. Correlación en procesos de vía seca	247
5.3. USO DE COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS.....	253
5.3.1. MEZCLA DE DISOLVENTES.....	259
5.3.2. HARINAS ANIMALES	262
5.3.3. NEUMÁTICOS FUERA DE USO (NFU)	265
5.3.4. ACEITE USADO	268
5.3.5. ACEITE USADO/NFU	271
5.3.6. ACEITE USADO /NFU/DISOLVENTES	275
5.3.7. NEUMÁTICOS FUERA DE USO (NFU)- HARINAS ANIMALES	278
5.3.8. ACEITE USADO Y DISOLVENTES.....	280

5.3.9. ACEITE USADO Y FRACCIÓN LIGERA DE VFU	283
5.3.10. SERRÍN / ASTILLAS + CELULOSA.....	286
5.3.11. NFU-DISOLVENTES-GRASA ANIMAL.....	289
5.3.12. NFU-DISOLVENTES-HARINAS ANIMALES-GRASA ANIMAL.....	292
5.3.13. CONGÉNERES MAYORITARIOS SEGÚN EL COMBUSTIBLE ALTERNATIVO EMPLEADO.	295
5.4. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA FORMACIÓN DE PCDD/PCDFs.....	305
5.4.1. TEMPERATURA A LA ENTRADA DE LOS SISTEMAS DE LIMPIEZA DE GASES	305
5.4.2. TIPO DE SISTEMA DE LIMPIEZA DE GASES.....	308
5.4.3. TIPO DE SISTEMA DE INTERCAMBIO DE CALOR MATERIA PRIMA-GAS DE SALIDA	309
5.5. COMBUSTIBLES FÓSILES FREnte A COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS.....	313
5.6. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES. IDENDIFICACIÓN DE FUENTES	321
5. 7. REFERENCIAS	328
6. CONCLUSIONES.....	335
6. 1. REFERENCIAS.....	341

ANEXOS	343
INDICE DE TABLAS	345
ANEXO 1. INDICE DE TABLAS	347
INDICE DE FIGURAS.....	353
ANEXO 2. INDICE DE FIGURAS.....	355
NOMENCLATURA	365
ANEXO 3. NOMENCLATURA.....	367

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos denominados policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) y policlorodibenzo-furanos (PCDFs) son dos grupos de sustancias cloradas de estructura y propiedades similares, que engloban un total de 210 compuestos. Su estructura básica está constituida por dos anillos bencénicos unidos entre sí por uno o dos átomos de oxígeno. Ambos anillos bencénicos pueden presentar diferentes grados de cloración, de manera que a estas moléculas se pueden incorporar entre 1 y 8 átomos de cloro. Según el número de átomos de cloro se establecen diferentes congéneres o familias de homólogos: monoclorados, diclorados, triclorados, etc. A su vez, para un mismo grado de cloración o familia de homólogos, los átomos de cloro pueden encontrarse unidos a diferentes átomos de carbono, dando lugar a un buen número de combinaciones no equivalentes, cada una de las cuales corresponderá a un isómero dado.

De todos los PCDD/PCDFs, los 17 isómeros con átomos de cloro en las posiciones 2,3,7 y 8 son los más tóxicos y, concretamente, la 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-paradioxina (2,3,7,8-TCDD) es la más peligrosa, constituyendo, de hecho, una de las sustancias más tóxicas conocidas por el hombre.

Dada la similitud estructural entre PCDDs y PCDFs, ambos tipos de compuestos presentan también propiedades físico-químicas análogas. Son muy estables térmicamente y sólo se descomponen a temperaturas bastante elevadas. Esta estabilidad térmica, anormalmente alta para tratarse de compuestos orgánicos, es la razón por la cual son difícilmente destruidos en los procesos de combustión y su formación se ve favorecida termodinámicamente en procesos térmicos donde intervengan compuestos clorados.

Las dioxinas y furanos están clasificados como compuestos orgánicos persistentes (COPs), resisten la degradación fotolítica, química y biológica. Se caracterizan por una baja solubilidad en agua y una alta solubilidad en lípidos, resultando bioacumulativos en los tejidos grasos de los organismos vivos. Son semivolátiles, lo que les permite moverse a grandes distancias a través de la atmósfera y por consiguiente distribuirse ampliamente por todo el globo y condensarse sobre las regiones más frías de la tierra, incluyendo zonas vírgenes, donde nunca se han empleado este tipo de compuestos. Los COPs son también transportados hasta aguas marinas y continentales. Una vez depositados en los ecosistemas terrestres o acuáticos, los COPs pueden fijarse en el suelo, en sedimentos o en la materia particulada, permanecer disueltos en agua o entrar en el compartimento biótico. Por consiguiente, pueden re-volatilizarse a la atmósfera o moverse entre compartimentos ambientales. Debido a estas características, tanto los humanos como los seres vivos en general están expuestos a los COPs, en muchos casos por períodos

prolongados de tiempo. Así pues, dado que el problema es transfronterizo, resulta indispensable tomar medidas a escala internacional.

Sus propiedades bioacumulativas permiten su magnificación en los niveles tróficos más altos de las cadenas alimentarias. La biomagnificación debido a su incorporación a través de la dieta es uno de los factores de mayor importancia en cuanto a los niveles de exposición a estos compuestos. En particular, los alimentos de origen animal son los principales responsables de su ingesta diaria; están presentes en productos grasos como leche y productos lácteos, huevos, pescado y carne, así como en todo tipo de alimentos que contengan altas proporciones de lípidos.

Las dioxinas y furanos muestran los efectos biológicos que comúnmente se asocian a las sustancias químicas organocloradas. La exposición a las dioxinas y furanos se vincula con un riesgo aumentado de graves lesiones cutáneas, alteraciones de la función hepática y del metabolismo de los lípidos, debilidad general con drástica pérdida de peso, modificaciones en la actividad de diversas enzimas hepáticas, depresión del sistema inmunitario y anormalidades de los sistemas endocrino y nervioso.

Las emisiones de PCDDs y PCDFs pueden ser originadas tanto por fuentes difusas como por focos puntuales, incluyendo usos agrícolas, procesos de combustión, fabricación metalúrgica, producción química, incineración de residuos, re-emisiones de suelos contaminados, aguas superficiales, residuos, etc. Los PCDD/PCDFs se generan mayoritariamente como subproductos no deseados en determinadas actividades industriales. Existen dos fuentes de generación de dioxinas y furanos claramente diferenciadas; por un lado, los procesos químicos, que implican la síntesis de compuestos orgánicos clorados tales como clorobencenos, clorofenoles o PCBs entre otros (PNUMA, 2003; Hutzinger y Fiedler 1993, 1988) y, por otro, los procesos térmicos (Fiedler H., 1998; Gullett et al. 1997, 1999, 2003). Mientras que en el pasado la industria química era considerada la principal fuente emisora de dioxinas y furanos, hoy en día son los procesos térmicos los responsables del mayor aporte de estos compuestos al medio ambiente.

En general, se considera que un proceso térmico es "previsiblemente" generador de estos contaminantes cuando coexistan: carbón, átomos de halógenos, oxígeno e hidrógeno en un intervalo de temperaturas de entre 200 y 650°C (Toolkit, 2005). Su presencia está favorecida cuando existe además materia carbonosa y metales que catalizan su formación. Como puede observarse, estas condiciones hacen que las fuentes de este tipo de contaminantes sean más numerosas de lo que en un principio se había considerado, ya que en muchos procesos productivos y domésticos pueden darse situaciones térmicas con esas características.

En la actualidad, las dioxinas y furanos son dos de los doce Contaminantes Orgánicos Persistentes sometidos a regulación por el Convenio de Estocolmo sobre

COPs (POP's en nomenclatura inglesa). El objetivo global de este tratado es "proteger la salud humana y el medioambiente de los COP's". Los PCDD/PCDFs, junto con los bifenilos policlorados (PCBs) y el hexaclorobenceno (HCB), están listados en el anexo C del Convenio de Estocolmo e identificados como compuestos generados de forma no intencional; se denominan comúnmente como "productos secundarios".

En el Convenio se especifica que todos los COPs listados en el Anexo C requieren "minimización continua y, en los casos que sea viable, eliminación definitiva". En el párrafo (a) del Artículo 5 del Convenio se indica que es necesario el desarrollo y la implementación de un plan de acción para "identificar, caracterizar y combatir las liberaciones de los productos químicos incluidos en el anexo C"; el sub-párrafo (i) especifica que el plan de acción deberá incluir "la preparación y el mantenimiento de inventarios de fuentes y estimaciones de liberaciones". Es en este contexto donde tiene cabida el trabajo planteado en la presente Tesis.

Las dioxinas y los furanos pueden detectarse en casi todos los compartimentos del ecosistema global. En contra de lo que sucede con otros productos químicos inquietantes desde el punto de vista ambiental, como son los bifenilos policlorados (PCB), los naftalenos policlorados (PCN) y plaguicidas policlorados como el DDT, el pentaclorofenol (PCP) y otros, los PCDDs y PCDFs nunca se han fabricado como tales, son productos que se forman como compuestos secundarios no deseados en actividades industriales y procesos de combustión, incrementándose su presencia en los últimos tiempos.

Aunque las emisiones de dioxinas y furanos que pueden proceder de diversos procesos no han sido bien cuantificadas, ni desde una base nacional ni mundial, es conocido de manera generalizada que las cargas al medio ambiente de dioxinas pre-industriales constituyen sólo una pequeña fracción de las cargas actualmente presentes. Mientras que la mejora en la tecnología de la incineración ha reducido las emisiones de los subproductos de la combustión, en muchos casos, el incremento de la población, combinado con la rápida e intensiva industrialización mundial, ha contribuido a incrementar significativamente las cantidades y tipos de emisiones contaminantes procedentes de procesos incompletos de combustión, incluyendo la quema al aire libre de residuos domésticos. Es por lo que la problemática de las dioxinas y furanos ha suscitado un especial interés en la comunidad científica en particular y en la opinión pública en general. En el Documento denominado "La estrategia Comunitaria sobre las dioxinas, los furanos y los policlorobifenilos" se indica la especial relevancia de estos contaminantes y la urgente necesidad de llevar a cabo actuaciones destinadas a evaluar la situación actual del medio ambiente y del ecosistema y a disminuir la exposición humana a estos contaminantes a corto plazo y mantenerla segura a medio y largo plazo (UE, 2001).

La primera actuación recomendada por el Convenio de Estocolmo para reducir las emisiones totales de PCDDs y PCDFs de fuentes antropogénicas es la realización de inventarios descriptivos y específicos de las posibles fuentes de PCDDs y PCDFs en cada país, de tal manera que se puedan establecer tecnologías y estrategias globales para minimizar y/o eliminar estos contaminantes, las cuales se recogen en el Convenio de Estocolmo.

El Convenio de Estocolmo sobre Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs) adoptado en mayo de 2001 y ratificado por 59 países en mayo del 2004, entre los que se encuentra España, entró en vigor el 26 de agosto de 2006.

En el caso de España, la primera cita sobre datos españoles de emisión de dioxinas se encuentra en 1995 dentro del marco del Inventario Europeo de Emisiones al Aire (CORINAIR, 2001) y hace referencia al año 1990. El estudio lo realizó la institución holandesa TNO sobre la base de los factores de emisión calculados en otros países o de los procedentes del informe PARCOM-ATMOS (P.F.J. Van der Most and C. Veldt., 1992). Los resultados de este estudio se recogen en el Inventario Europeo de Dioxinas y Furanos publicado en 1997 (LUA, 1997). Las fuentes que se consideraron en este informe fueron: producción de energía (3,9 g I-TEQ/a), procesos de combustión no industrial (43,9), procesos de combustión de uso industrial (67,5), procesos de producción del acero (18) e incineración de residuos urbanos (0,6). De acuerdo con esta estimación la aportación de España al Inventario Europeo de dioxinas y furanos fue de 134 g I-TEQ para ese año.

Por otro lado, los datos del Inventario Europeo sobre metales pesados y COPs prácticamente coinciden con el anteriormente referido (TNO/UBA, 1997). En ninguno de los dos documentos se han tenido en cuenta datos o medidas realizadas en España.

La posterior evaluación de las estimaciones que efectuó la LUA, con referencia al período 1993-1995, en las que se consideró un mayor número de posibles fuentes de emisión y en las que se utilizó factores de emisión para un determinado proceso dio como resultado una emisión de 327 g I-TEQ/a como valor máximo, casi tres veces la reseñada en el año 1990 por el TNO.

Ante la urgente necesidad de establecer valores reales españoles, en 1998, la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental del Ministerio de Medio Ambiente inicia un inventario nacional de fuentes de emisiones de dioxinas y furanos de una manera más sistemática. Esta iniciativa se pone en marcha en colaboración con el CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas) y el CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas). Sus objetivos fueron identificar y caracterizar las principales fuentes de emisión de dioxinas y furanos en España, establecer factores de emisión experimentales y correlacionar parámetros operacionales y de generación de estos subproductos.

Mediante este Inventario se pretendía obtener factores de emisión reales, representativos de la actividad industrial y productiva española. No se trataba de disponer de datos individuales de ciertas instalaciones, sino de establecer la importancia de cada sector y, sobre todo, de estudiar los procesos industriales y sus parámetros de funcionamiento para establecer una posible optimización de los mismos.

Uno de los sectores nacionales evaluados como fuente potencial de emisión de dioxinas y furanos es el cementero español, cuyo estudio es el tema central del presente trabajo de investigación. Este sector se define en el Convenio de Estocolmo, Anexo C, como una posible fuente no intencionada de PCDD/PCDFs sujeta a los requisitos de su Artículo 5.

El proceso de producción de clíker, por sus características intrínsecas: hornos rotativos con temperaturas de operación superiores a 1400°C en su extremo más caliente -donde se forma la escoria-, largos tiempos de residencia (5-7 s), atmósfera alcalina, tipo de combustible utilizado, etc., raramente constituye una fuente significativa de emisiones de PCDD/PCDFs (UNEP, 2005). Según el Inventario CORINAIR (EMEP/CORINAIR, 2003) y considerando un total de 39 países, la actividad de producción de cemento contribuye en un 0,2% a las emisiones atmosféricas totales de PCDD/PCDFs, incluyendo las de origen natural.

El mecanismo de formación de dioxinas y furanos en los hornos de cemento no ha sido totalmente descrito. Algunos estudios sugieren que se forman en la zona del precalentador y en los dispositivos de tratamiento de gases a partir de precursores tales como clorobencenos y clorofenoles, que se generan en la zona de alta temperatura del precalentador (Gev Eduljee, 1999). El régimen de temperaturas en esas zonas (filtros de mangas o electrofiltros) parece ser crucial en el control de la formación de PCDD/PCDFs. Por tanto, para minimizar la posibilidad de formación de dioxinas es importante que los gases procedentes del horno sean enfriados lo más rápidamente posible hasta el intervalo de temperaturas de 450-200°C (EIPPC, 2001).

En comparación con otras fuentes potenciales de PCDD/PCDFs, el sector cementero no se considera un emisor importante, como así lo reflejan los inventarios de EE.UU. y Reino Unido (USEPA, 2006; Eduljee y Dyke, 1996), en los que se establece una contribución al total de emisiones de alrededor de un 1%. No obstante, la posibilidad de incorporar residuos como combustible alternativo a los tradicionalmente utilizados (principalmente carbón y coque de petróleo) con objeto de reducir costes (recuperación de energía y sustitución por combustibles fósiles) ha despertado la preocupación pública y suscitado un creciente interés por esta actividad. Una de las conclusiones que se han alcanzado en el primer inventario europeo de dioxinas es que existe falta de información sobre la influencia de la incineración de ciertos tipos de residuos en las plantas cementeras en el balance global de las emisiones. Por ello, se recomienda realizar medidas en las plantas cementeras que incineran residuos, en

particular en aquellas que utilizan residuos peligrosos que contienen compuestos clorados.

En el caso de España, la aportación del sector de producción de cemento al Inventario Nacional en el año 2000 (y su estimación en el año 2005) presenta un valor de 3,6 g I-TEQ/a, referido al 10% de O₂, gas seco según datos del “II Inventario Europeo de Dioxinas y Furanos” (LUA, 2000). Dicha estimación corresponde a un porcentaje del 2,68% de la aportación global de PCDD/PCDFs a la atmósfera. La estimación de este valor se realizó sobre la base de un factor de emisión de 0,150 µg I-TEQ/tonelada de clínker, obtenido a partir de datos anteriores a 1997 aportados por 8 países europeos, considerando medidas en plantas que operaban con y sin co-combustión de residuos como combustibles alternativos. El factor de emisión utilizado para realizar la estimación de la contribución del sector cementero en el Inventario Nacional presenta un intervalo de incertidumbre de 0,005-5 µg I-TEQ/tonelada de clínker. Por ello, se considera que dicha estimación, aplicada a España, presenta una elevada incertidumbre.

A partir del año 2000, mediante un acuerdo de colaboración entre el sector cementero, representado por la agrupación de las empresas dedicadas a la fabricación del cemento con producción propia de clínker (OFICEMEN), y el Ministerio de Medio Ambiente, se plantea evaluar cuál es la aportación real de la emisión de PCDD/PCDFs en ese sector y estimar el factor de emisión representativo de la actividad en España a fin de poder calcular la contribución del mismo al Inventario Nacional de PCDD/PCDFs.

Una primera evaluación del sector fue efectuada en el año 2001 sobre 22 medidas de emisiones de PCDD/PCDFs en hornos de clínker, en donde intervinieron 20 hornos (40% del sector) que operaban con combustibles fósiles convencionales, fuel y coque principalmente. Se estimó una emisión de PCDD/PCDFs de 0,578 g I-TEQ/año (B. Fabrellas et al. 2002).

Con el objetivo de realizar una evaluación más fiable de la situación actual en el sector cementero español, en donde se opera en condiciones de co-combustión de residuos en algunos de sus hornos y en los que se han realizado modificaciones, se han considerado para el desarrollo de esta investigación los muestreos efectuados en las diversas campañas que han tenido lugar durante los años 2000, 2001, 2002 y 2003.

La metodología de trabajo para caracterizar al sector fue la siguiente: la propia Asociación de las empresas productoras de cemento (OFICEMEN) ha sido la que ha suministrado información a los interesados en la evaluación, facilitando la comunicación con el personal de las instalaciones y el acceso a los responsables del muestreo (CIEMAT). Una vez elegida la fábrica en donde se va a realizar el muestreo, de común acuerdo con todas las partes (CIEMAT en representación del MMA y OFICEMEN), la empresa acreditada para tal fin –una Entidad de Inspección y Control Reglamentario (ENICRE)- realiza el muestreo en la chimenea de salida de gases del horno de clínker

correspondiente. ENICRE elabora el informe final, subcontratando el análisis de PCDD/PCDFs a un laboratorio acreditado, que cumple con los criterios de calidad que establece la norma UNE 1948-2 y UNE 1948-3, en este caso el Instituto de Química Ambiental de Barcelona, perteneciente al CSIC.

Las concentraciones de PCDD/PCDFs se midieron en condiciones normales de funcionamiento (régimen estacionario) de cada una de las instalaciones. La toma de muestras y su análisis se llevaron a cabo de acuerdo con el método UNE-EN 1948 (1,2,3) descrito en el capítulo 4 de este trabajo. La distribución de temperaturas y la descripción de los sistemas de limpieza de gases se recogen en un cuestionario cumplimentado por los responsables técnicos de cada instalación.

1.1. OBJETIVO Y ALCANCE DEL TRABAJO

El objetivo y alcance del trabajo que se presenta como Tesis Doctoral ha consistido en:

- Cuantificar la emisión total de dioxinas y furanos debidas al sector del cemento en España.
- Evaluar las emisiones de PCDD/PCDFs, estableciendo el perfil típico de dichas emisiones en el caso de un horno convencional que quema combustibles fósiles (coque de petróleo fundamentalmente).
- Especificar cuáles son los factores de emisión de PCDD/PCDFs (reales) de esta actividad productiva.
- Establecer la idoneidad de la utilización de factores de emisión teóricos en España.
- Conocer y definir la influencia cualitativa (perfiles de emisión) y cuantitativa de las emisiones de dioxinas respecto a la utilización de diferentes tipos de residuos como combustibles alternativos.
- Estudiar la influencia de los parámetros de operación en la formación de dioxinas y furanos.
- Analizar cuáles son los factores que influyen sobre la formación de estos contaminantes y qué medidas preventivas pueden llevarse a cabo para la reducción de las liberaciones a la atmósfera, minimizando el impacto medioambiental de dicha actividad.

Para alcanzar estos objetivos se han realizado campañas de medidas en los diferentes hornos de clínker existentes a lo largo del territorio nacional, evaluando una situación real en la cual se opera con y sin co-combustión de residuos. Entre los residuos estudiados se encuentran: aceites usado, neumáticos fuera de uso, mezcla de disolventes,

a fracción ligera de vehículos fuera de uso, serrín y astillas de celulosa, harinas cárnica, grasa animal y por otro lado mezclas de dichos residuos.

Esta información permite a su vez analizar la incidencia que presenta el hecho de quemar residuos en hornos de cementeras desde el punto de vista de las emisiones de PCDD/PCDFs, es decir, atendiendo a perfiles de homólogos, concentración de contaminantes y condiciones de operación.

Respecto a los hornos que han sido considerados en este estudio y en busca de la representatividad del sector, se ha tenido en cuenta por un lado el tipo de proceso (vía seca, semi-seca y vía húmeda) y por otro, dentro de lo que es el marco europeo, el hecho de realizar prácticas de coincineración de residuos, tendencia al alza en España.

Se ha tomado como partida la situación del sector cementero en el año 2003, con 59 hornos operativos en el ámbito nacional, situación que se mantiene en la actualidad. El presente estudio recoge datos del 69,5% de los hornos operativos durante el año 2003, es decir, 41 hornos, de los cuales 2 operan por vía húmeda (40% del total vía húmeda), 2 vía semi-seca (33,3% del total vía semi-seca) y 37 vía seca (77,08% del total vía seca). En los 41 hornos muestreados se han realizado 89 muestreos; el número de muestreos con combustibles convencionales (fuel, coque de petróleo...) fue de 59 y los realizados en hornos que utilizaban combustibles alternativos (aceites usados, neumáticos, harinas,...) fueron 30. En el caso de los hornos muestreados (10) que realizan prácticas de valorización energética de residuos mediante su coincineración en horno de clíker, todos operaban mediante proceso seco.

En la siguiente figura se representa un esquema simplificado del plan de muestreo llevado a cabo en los hornos de cemento españoles dentro de este trabajo de investigación.

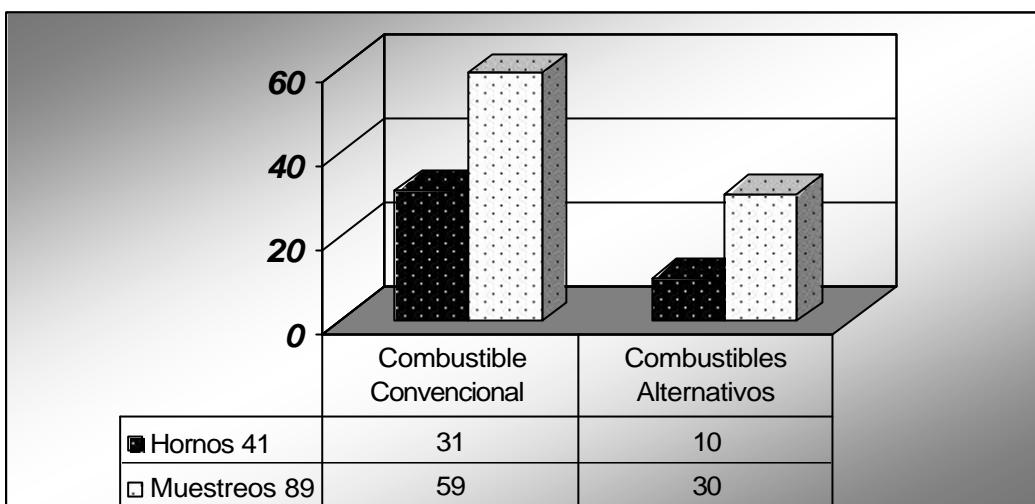


Figura 1.1. Hornos y muestreos realizados

Una vez calculados los factores de emisión correspondientes al sector cementero (ng I-TEQ de PCDD/PCDFs/t de clínker), se realiza la estimación de la emisión anual de PCDD/PCDFs del sector cementero español. Los últimos datos se obtuvieron tomando como referencia el año 2002.

En este trabajo se han actualizado los datos para el año 2005, pudiéndose analizar de esta manera dichos resultados frente a las estimaciones que presenta la UE a través del Inventario Europeo, estado 2 (LUA, 2000), quien le adjudicó un valor de 3,6 g I-TEQ/año.

1.2. PRINCIPALES RESULTADOS OBTENIDOS

Como resultado del trabajo llevado a cabo en esta Tesis se puede destacar que:

- Las emisiones de PCDD/PCDFs procedentes del sector cementero español se encuentran muy por debajo del límite de emisión de dioxinas y furanos para hornos de cemento en los que se co-incineran residuos, que asciende a 0,1 ng I-TEQ/m³ referido al 10% de O₂, gas seco.
- Se sabe que la temperatura a la entrada del dispositivo de retención de partículas es un factor que afecta directamente a la formación de PCDD/PCDFs (Toolkit, 2005; USEPA, 1997; Karstensen, 2004). En el caso de los hornos de clínker españoles, los sistemas de retención de polvos instalados para limpiar los gases

trabajan en unos intervalos de temperaturas tales que no favorecen la emisión de PCDD/PCDFs, independientemente de que se empleen residuos o no.

■ Se ha observado que la variable más significativa en la posible formación de PCDD/PCDFs es la velocidad de enfriamiento de los gases de salida del horno. Existe una relación entre el número de etapas en los sistemas de intercambio de calor multiciclónicos presentes en las instalaciones y la formación de PCDD/PCDFs.

■ Desde el punto de vista de las emisiones de PCDD/PCDFs, la influencia que presenta la sustitución del combustible convencional por residuos se traduce únicamente en una modificación del perfil de los isómeros tóxicos de la emisión global, es decir, esta práctica no influye sobre los niveles de emisión de estos contaminantes en relación con los que se producen en un horno de clíker que quema combustibles fósiles (coque de petróleo fundamentalmente).

■ Respecto a la estimación de la emisión anual de PCDD/PCDFs para el sector cementero español, el valor resultante es de 1,07-1,16 g I-TEQ/año, muy por debajo de las estimaciones presentadas en el Inventario Europeo Estado 2 para el año 2005, que se cifraba en 3,6 g I-TEQ/año.

■ El factor de emisión de PCDD/PCDFs para el sector cementero español basado en datos reales presenta un valor promedio de 0,0288 µg I-TEQ por tonelada de cemento. Si se compara este valor con el factor de emisión extraído del documento “Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques” (EIPPC, 2001), en donde al sector cementero mundial se le adjudica un valor promedio de 0,2 µg I-TEQ por tonelada de cemento (EMEP/CORINAIR, 2003), se puede decir que la emisión nacional de PCDD/PCDFs es como diez veces más baja.

1.3. REFERENCIAS

- CORINAIR, 2001: "The Core Inventory of Air Emissions in Europe, 3rd Edition". Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe. European Environment Agency, Denmark, November 2001.
- Eduljee G. H. y Dyke P., 1996. "An updated inventory of potential PCDD and PCDF emission sources in the UK". The Science of the Total Environment 177, 303.
- EIPPC, 2001: European Commission: Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries; EIPPCB December 2001. <http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>.
- EMEP/CORINAIR, 2003: Emission Inventory Guidebook. Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe (EMEP) and The Core Inventory of Air Emissions in Europe (CORINAIR). September 2003 UPDATE.
- Fabrellas et al., 2002: "First Evaluation of PCDD/PCDFs releases to the atmosphere from the manufacture of Cement in Spain". B. Fabrellas; M.L. Ruiz; Esteban Abad; Josep Rivera and P. Sanz. 22nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs. Organohalogen Compounds Vol. 56. (pp 139.142). 2002
- Fiedler H., 1998: Thermal Formation of PCDD/PCDF - A Survey. Environ. Eng. Sci. 15/1, 49-58
- Gev Eduljee, 1999: "Waste Disposal in Cement Kilns: a review of Dioxin Formation and Control". Environmental & Waste Management, 2 (1).
- Gullett B.K. y A. Touati, 2003: PCDD/PCDF from Agricultural Field Burning. Organohalogen Compd. 56, 135-138.
- Gullett et al., 1997: On-road Sampling of Diesel Engine Emissions of Polychlorinated Dibenz-p-dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran. Gullett, B.K. y J.V. Ryan. Organohalogen Compd. 32, 451-456 (1997).
- Gullett et al., 1999: PCDD/PCDF Emissions from Uncontrolled Domestic Waste Burning. Gullett B.K., P.M. Lemieux, C.C. Lutes, C.K. Winterrowd, y D.L. Winters. Organohalogen Compd. 41, 27-30 (and 157-160) (1999).
- Hutzinger O. y H. Fiedler, 1993: From source to exposure: some open questions. Chemosphere, 27: 121-129 (1993).
- Hutzinger O. y H. Fiedler, 1988: Formation of Dioxins and Related Compounds in Industrial Processes. Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, NATO/CCMS Report No. 173
- Karstensen K.H., 2004: Formation and release of POP's in the Cement Industry. Organohalogen Compounds. Vol. 66 (2004) pp1301-1304. Karstensen K.H , SINTEF.

- LUA, 1997: Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe (The European Dioxin Inventory). Final report. Materialien nº 43. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 1997.
- LUA, 2000: The European Dioxin Emission Inventory – Stage II. Final Report December 2000. Materialien No. 59, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, Germany, 2001. (DG ENV.96/771/3040/DEB/E1, 2000)
- P.F.J. Van der Most y C. Veldt, 1992: Emission factors manual Parcom-Atmos: Emission factors for air pollutants 1992, 92-235, TNO, NL (1992)
- PNUMA, 2003: Formation of PCDD and PCDF-an overview. Report prepared by the Interim Secretariat of the Stockholm Convention on POPs for the First session of the Expert Group on BAT and BEP, March 10-14, 2003.
- SC, 2001: Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, 2001. http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf;
- TNO/UBA, 1997: The European Atmospheric Emission Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants for 1990. TNO Institute of Environmental Sciences, Energy and Process Innovation. Forschungsbericht 104 02 672/03 im Auftrag des Umweltbundesamtes Berlin, junio de 1997.
- Toolkit, 2005: Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, PNUMA Productos Químicos, Geneva, Switzerland Febrero 2005.
- UE, 2001: Estrategia comunitaria sobre las dioxinas, los furanos y los policlorobifenilos (PCB). Comunicación de la Comisión al Consejo, al Parlamento Europeo y al Comité Económico y Social de 24 de octubre de 2001.  <http://ec.europa.eu/scadplus/leg/es/lvb/l21280.htm>
- UNE-EN 1948-1:1996: Emisiones en fuentes estacionarias. Determinación de la concentración mísica de PCDD/PCDFs. Parte 1. Muestreo.
- UNE-EN 1948-2:1996: Emisiones en fuentes estacionarias. Determinación de la concentración mísica de PCDD/PCDFs. Parte 2. Extracción y purificación.
- UNE-EN 1948-3:1996: Emisiones en fuentes estacionarias. Determinación de la concentración mísica de PCDD/PCDFs. Parte 3. Identificación y cuantificación.
- UNEP, 2005: Directrices sobre Mejores Técnicas Disponibles y orientación provisoria sobre Mejores Prácticas Ambientales según el Artículo 5 y el Anexo C del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. Enero 2005. UNEP/POPS/COP.1/INF.7
- USEPA, 1997: U.S. Environmental Protection Agency. Draft technical support document for hazardous waste combustors MACT standards (NODA). Volume I: MACT evaluations based on revised database. Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response. April 1997.
- USEPA, 2006: An Inventory of Sources and Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds in the United States for the Years 1987, 1995, and 2000. EPA/600/P-03/002F, November 2006. National Center for Environmental Assessment Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency.

2. DIOXINAS Y FURANOS

2. DIOXINAS Y FURANOS

A lo largo de la segunda mitad de este siglo se ha producido un auge espectacular en las capacidades tecnológicas de los países más desarrollados y de los sectores químico-industriales de manera que han ido apareciendo miles de nuevos productos sintéticos. Si bien han hecho nuestra vida más fácil (pesticidas) y fueron diseñados para conseguir mejoras en los productos finales (plastificantes, retardantes de llama, lubricantes, productos dieléctricos...), presentan unas características físico-químicas que han dado lugar a que a partir de los años sesenta se pusiera de manifiesto su gran dispersión y acumulación en el medio ambiente y la poca capacidad de éste para hacerlos desaparecer. La preocupación ha ido en aumento cuando se han observado los efectos tóxicos que se han ido presentando en las especies naturales y en el hombre como consecuencia de la exposición prolongada a estos productos denominados “compuestos orgánicos persistentes ó COPs”.

La historia moderna de los compuestos orgánicos persistentes comenzó en 1945 con la producción a gran escala del DDT como insecticida para erradicar los desastres en los campos producidos por los insectos y para controlar los mosquitos. Al cabo de 20 años comenzó a crecer la preocupación de los biólogos debido a las evidencias de muertes en animales salvajes, especialmente en aves de presa. Pronto se encontró que el DDT estaba ampliamente distribuido por todo el medio. Alrededor de 1970 se detectó en la grasa de mamíferos marinos del Ártico, a miles de kilómetros de su fuente de origen. La preocupación sobre los COPs ha ido en aumento desde entonces.

Los COPs resisten la degradación fotolítica, química y biológica. Se caracterizan por una baja solubilidad en agua y una alta solubilidad en lípidos, resultando bioacumulativos en tejidos grasos de los organismos vivos. Son semivolátiles, lo que les permite moverse a grandes distancias a través de la atmósfera y por consiguiente distribuirse ampliamente por todo el globo y condensarse sobre las regiones más frías de la tierra, incluyendo zonas donde nunca se han empleado este tipo de compuestos. Los COPs son también transportados en el medio ambiente a bajas concentraciones junto a las aguas marinas y continentales. Una vez depositados en los ecosistemas terrestres o acuáticos, los COPs pueden fijarse en el suelo, en sedimentos o en la materia particulada, permanecer disueltos en agua o entrar en el compartimento biótico. Por consiguiente, pueden re-volatizarse a la atmósfera o moverse entre compartimentos, como se muestra en la Figura 2.1. Por tanto, los humanos como los organismos medio ambientales están expuestos a los COPs alrededor del mundo, en muchos casos por períodos prolongados de tiempo. Así pues, dado que el problema es transfronterizo, resulta indispensable tomar medidas a escala internacional.

Sus propiedades bioacumulativas permiten su magnificación en los niveles tróficos más altos de las cadenas alimentarias. Cuanto más larga sea la cadena, mayor será la acumulación en la cúspide, dejando a los mayores predadores especialmente sensibles a los efectos de estas sustancias. Estas propiedades han motivado una gran preocupación por los efectos tóxicos que pueden ocasionar en el medio ambiente, incluso a niveles extremadamente bajo. Dichos efectos incluyen el desarrollo de cánceres, defectos de nacimiento, disrupción en el sistema inmune, daños en el sistema nervioso, disrupción en los sistemas hormonales de los humanos y animales y transferencia de estos contaminantes a través de la placenta y de la leche materna a los bebés. El daño que causan no suele expresarse en la población adulta expuesta a ellos, sino en la generación siguiente: los COPs presentes en el cuerpo de la madre son transferidos a través de la placenta al feto en desarrollo y a través de la leche materna al lactante, provocando daños en etapas vulnerables del desarrollo que pueden expresarse cuando el niño alcanza la pubertad o la edad adulta. Quizá, también pueden ser causa de otras enfermedades como demencias, Parkinson o diabetes.

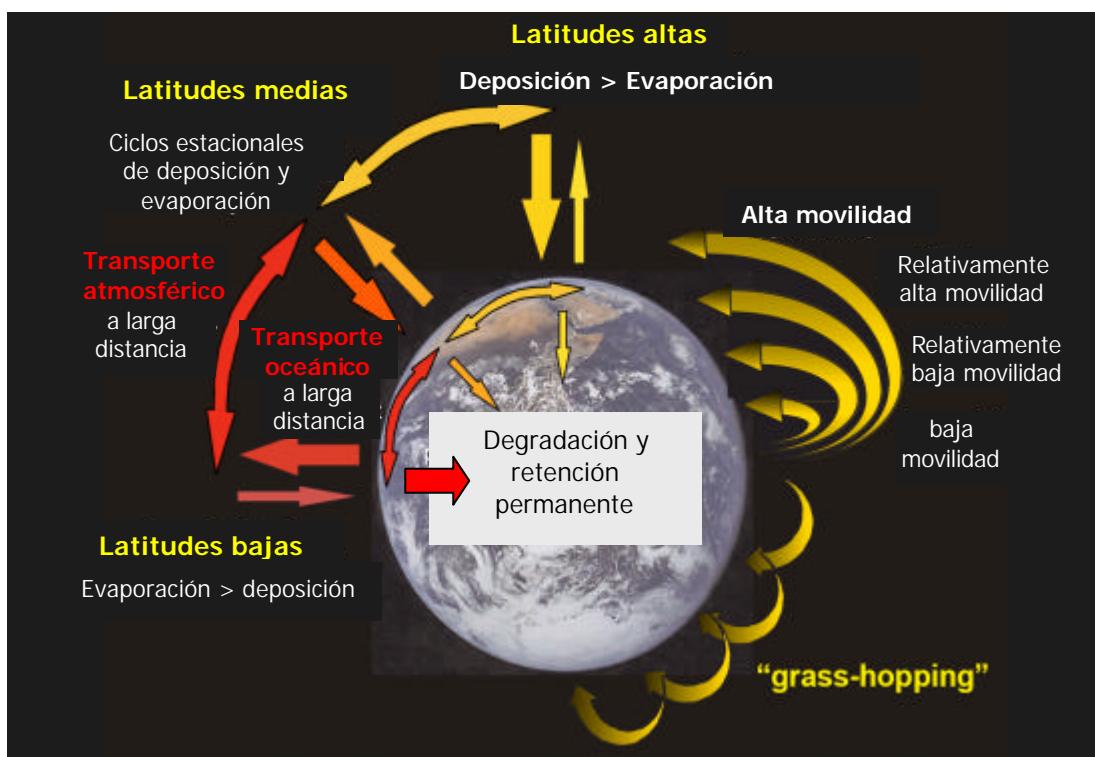


Figura 2.1. Movimiento de los Compuestos Orgánicos Persistentes entre diversas latitudes. (UNEP, 2003. Global Report)

Debido a dichas características, los COPs son considerados como unos de los contaminantes ambientales más peligrosos, actuando la mayoría de ellos como disruptores hormonales.

En la actualidad la lista de los COPs sometidos a regulación por el denominado Convenio de COPs o Convenio de Estocolmo está integrada por doce sustancias a las que se les denomina “docena sucia”, clasificadas como *pesticidas organoclorados*: aldrín, clordano, DDT, dieldrín, endrín, heptacloro, mirex, toxafeno, *productos industriales*: policlorobifenilos (PCBs), y *los subproductos o productos de producción no intencionada*: las dioxinas y furanos y el hexaclorobenceno. En una primera fase, el Convenio tenía por objeto prohibir la producción y uso de los PCBs y de los pesticidas, excepto para el DDT, donde se pretendía reducir su producción y uso. Por lo que respecta a los subproductos, se trata de reducir su emisión accidental y su vertido al medio ambiente. Las emisiones pueden ser originadas tanto por fuentes difusas como por fuentes puntuales, incluyendo usos agrícolas, combustiones, fabricación metalúrgica, producción química, incineración de residuos y reemisiones de suelos contaminados, aguas superficiales y residuos, etc.

La producción, uso y emisión al medio ambiente de los pesticidas y productos químicos industriales del convenio alcanzaron su nivel máximo durante las décadas de los 60 y 70. El uso de los pesticidas ha descendido desde entonces en la mayoría de los países desarrollados, a los cuales puede atribuirse la creciente preocupación sobre los impactos adversos en la salud humana y el medio ambiente asociados a su uso y la ejecución de las restricciones legales. En muchos países en vías de desarrollo todavía se está comerciando con estas sustancias y son utilizadas en cantidades significativas.

Los subproductos inintencionados, sin embargo, se han incrementado. Aunque el grado de emisiones de dioxinas y furanos que pueden presentarse desde diversos procesos no ha sido bien cuantificado, ni desde una base nacional ni mundial, es conocido de manera generalizada que las cargas al medio ambiente de dioxinas pre-industriales constituyen sólo una pequeña fracción de las cargas actualmente presentes. Mientras la mejora en la tecnología de la incineración ha reducido las emisiones de los subproductos de la combustión, en muchos casos el incremento de la población, combinado con la rápida e intensiva industrialización mundial, han contribuido a incrementar significativamente las cantidades y tipos en emisiones contaminantes procedentes de procesos incompletos de combustión, incluyendo la quema al aire libre de residuos domésticos.

Las dioxinas (PCDD) y los furanos (PCDF) como contaminantes ambientales pueden detectarse en casi todos los compartimientos del ecosistema global. Al revés de lo que sucede con otros productos químicos inquietantes desde el punto de vista ambiental como son los bifenilos policlorados (PCB), los naftalenos policlorados (PCN) y plaguicidas policlorados como el DDT, el pentaclorofenol (PCP) y otros, las PCDDs y PCDFs nunca se han fabricado como tales, son productos que se forman como compuestos secundarios no deseados en actividades industriales y procesos de combustión (Fiedler et al., 1990).

Es por ello que la problemática de las dioxinas y furanos ha suscitado un especial interés en la comunidad científica y en el Documento denominado “La estrategia Comunitaria sobre las dioxinas, los furanos y los policlorobifenilos” se indica la especial relevancia de estos contaminantes y la urgente necesidad de llevar a cabo actuaciones destinadas a evaluar la situación actual del medio ambiente y del ecosistema, disminuir la exposición humana a estos contaminantes a corto plazo y a mantenerla segura a medio y largo plazo, así como disminuir los efectos medioambientales de las dioxinas y los dioxin-like PCBs (PCBs semejantes a las dioxinas).

Una vía reconocida internacionalmente encaminada a reducir las emisiones de dioxinas y furanos al medio ambiente es el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). El PNUMA ha desarrollado el informe “Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos” (Toolkit, 2003) que sirve como Guía para la realización de los inventarios nacionales. El principio básico consiste en reunir “estadísticas de actividad” que describan la cantidad producida de un proceso (por ejemplo, toneladas de un producto producidas cada año), y “factores de emisión”, que definen la liberación de PCDD/PCDF a cada medio por unidad de actividad (por ejemplo, μg de I-TEQ/t). Multiplicando ambos factores se obtienen las liberaciones anuales. Se aplica el sistema y se elabora el inventario, de manera que los inventarios resultantes sean comparables. Los inventarios de PCDD/PCDFs realizan la identificación y cuantificación de las fuentes de liberación de estos contaminantes, de esta manera se podrán establecer tecnologías y estrategias globales para la minimización y/o eliminación de estos contaminantes, las cuales se recogen en el Convenio de Estocolmo.

2.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE DIOXINAS Y FURANOS

Las policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) y policlorodibenzofuranos (PCDFs), conocidos respectivamente como dioxinas y furanos son dos grupos de éteres aromáticos policlorados de estructura y propiedades similares que engloban a un total de 210 compuestos. También están incluidos algunos policlorobifenilos (PCBs), llamados "PCBs semejantes a las dioxinas" (dioxin-like), que muestran una actividad y una estructura química similar a las dioxinas con mecanismos de actuación y efectos sobre la salud parecidos. Los PCBs tuvieron una amplia aplicación industrial, principalmente en transformadores eléctricos, en cambio las dioxinas y los furanos son contaminantes sin ninguna aplicación industrial.

Su estructura básica está constituida por dos anillos bencénicos unidos entre sí por uno o dos átomos de oxígeno. A esta estructura se pueden incorporar entre 1 y 8

átomos de cloro por molécula, según el número de átomos de cloro se establecen diferentes congéneres o familias de homólogos: monoclorados, diclorados, triclorados, etc.... A su vez, para un mismo grado de cloración o familia de homólogos, los átomos de cloro pueden encontrarse unidos a diferentes átomos de carbono dando lugar a un buen número de combinaciones no equivalentes, cada una de las cuales corresponderá a un isómero, obteniéndose según el número o posición de los átomos de cloro, 75 congéneres de las dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) y a 135 congéneres de los dibenzofuranos policlorados (PCDF) (Figura 2.2).

Los distintos isómeros se distinguen mediante una nomenclatura sistemática que indica la posición en la que se encuentran los átomos de cloro en los anillos bencénicos. De los 210 compuestos, 17 congéneres tienen átomos de cloro al menos en las posiciones 2,3,7 y 8 de la molécula matriz. Estos 17 congéneres 2,3,7,8-clorosustituidos son tóxicos para muchos animales de laboratorio, resisten a los ataques químicos, biológicos y físicos y, por consiguiente, pueden acumularse en el medio ambiente y en organismos animales y humanos. La 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-Cl₄DD), denominada también "Dioxina de Seveso" es considerada como el más tóxico de los productos fabricados por el hombre. Además de las fuentes antropogénicas, se ha demostrado *in vitro* la formación de PCDD y PCDF con mediación de enzimas a partir de 2,4,5- y 3,4,5-triclorofenol (Öberg et al. 1990, Wagner et al. 1990).

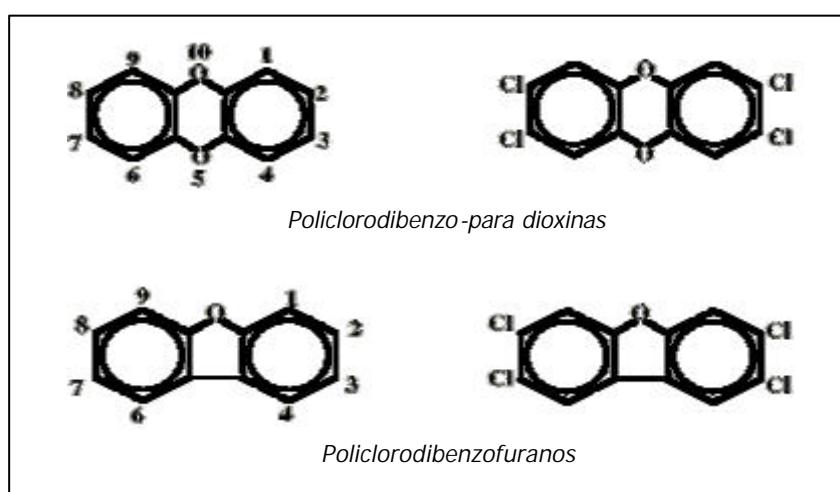


Figura 2.2. Estructura molecular de PCDDs y PCDFs.

Sus propiedades físico-químicas más relevantes son: presentan estructura cristalina, son sólidos de color blanco con puntos de fusión y ebullición relativamente elevados (305°C, 2x10⁻⁷ Pa respectivamente en el caso de la 2,3,7,8-TCDD); elevada estabilidad térmica anormalmente alta para compuestos orgánicos, sólo se descomponen a temperaturas bastante elevadas (por encima de los 750°C en el caso de la 2,3,7,8-TCDD (Sthel et al., 1973)), esta es la razón por la cual son difícilmente destruidos en los

procesos de combustión y su formación está favorecida termodinámicamente en procesos térmicos donde intervienen compuestos clorados; alto coeficiente de partición agua/octanol y liposolubilidad. Algunos son relativamente sensibles a la luz UV y luz solar, e incluso en algunos casos presentan reacciones fotoquímicas de degradación (Samchai et al., 1990). Son muy insolubles en agua pura (0,019 µg/l para la 2378-TCDD (Friesen et al., 1985)), aunque debe tenerse en cuenta que la cantidad real de PCDDs y PCDFs contenidos en agua residual puede superar ampliamente la solubilidad en agua pura y esto es debido a la lipofilia y la fuerte tendencia de estos compuestos a ser adsorbidos por partículas sólidas, de manera que un agua con partículas en suspensión puede llegar a tener mucha más cantidad de PCDFs y PCDDs adsorbidas que disueltas.

La característica fundamental de las dioxinas y furanos es que, aunque nunca se hayan sintetizado y no tengan ningún valor comercial, están ampliamente distribuidos en el medio ambiente. Esto es debido a que aparecen como subproductos en una serie de procesos y actividades que las generan. Presentan una serie de características comunes a todos los contaminantes considerados como Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs): Persistencia, Bioacumulación, Biomagnificación y Semivolatilidad.

-Persistencia-

Una vez incorporados, pueden actuar sobre los organismos vivos, interfiriendo en sus procesos bioquímicos durante prolongados períodos de tiempo debido a su gran estabilidad química. Son muy resistentes a la degradación física, biológica y química, lo que les hace difícilmente biodegradables y metabolizables. Su alta estabilidad les convierte en contaminante persistentes cuando son liberados en el medio ambiente. Su larga persistencia significa no sólo que la sustancia en cuestión presente efectos a largo plazo, sino que durante el tiempo en que permanecen estables tienen posibilidades de dispersarse a grandes distancias y depositarse en zonas lejanas a su emisión. Se considera que un compuesto es persistente cuando tiene una vida media en el medio atmosférico superior a dos días o que su biodegradación en el suelo o agua es superior a 28 días.

-Bioacumulación-

El peligro de una sustancia persistente con efectos a nivel biológico se ve aumentado por su capacidad de almacenamiento en los tejidos vivos. Para ser bioacumulable una sustancia debe ser biodisponible, es decir presentarse en una forma tal que los organismos puedan incorporarla a través de la dieta o de su presencia en el ambiente. En el caso de los COPs, su liposolubilidad los predispone a la bioacumulación. En efecto, las estructuras químicas de estos compuestos los hacen ser liposolubles e hidrófobos en la mayoría de los casos, lo que permite que se acumulen en los tejidos grasos de los organismos vivos.

-Biomagnificación-

Los animales depredadores situados en niveles altos de las cadenas tróficas suelen presentar mayores concentraciones de COPs que sus presas u organismos inferiores. La

biomagnificación debido a la incorporación de COPs por la dieta es uno de los factores considerados de mayor importancia en cuanto a los niveles de exposición a estos compuestos.

-Semivolatilidad-

Este término es utilizado a menudo para describir las propiedades que permite a los COPs estar presentes tanto en la fase vapor como adsorbidos sobre las partículas atmosféricas, lo que les permiten viajar a largas distancias a través de la atmósfera, su medio de transferencia primario, y llegar a precipitarse sobre el suelo cuando se encuentran con zonas de menos temperatura, produciendo lo que se ha llamado "condensación fría". Este efecto explica las altas concentraciones de COPs encontradas en latitudes árticas, Norte de Europa y Canadá, frente a las menores concentraciones de los mismos en zonas del sur, más cálidas.

Las dioxinas y furanos se han visto involucrados en diferentes accidentes de contaminación ambiental con amplia repercusión pública: intoxicaciones masivas por consumo de aceite de arroz contaminado en Yusho (1.968) y Yu-Cheng (1.979), la utilización de herbicidas contaminados con 2,3,7,8-TCDD en la guerra del Vietnam (1962-70), el incendio de transformadores en Bighampton (EEUU 1.981) y en especial el accidente de Seveso (1.976), seguramente el más conocido por su incidencia y repercusión publica. A todo esto hubo que añadir otro elemento de controversia y trasfondo social como fue el que en 1977 se descubriera la formación de dioxinas en los procesos de incineración de residuos sólidos urbanos (Olite et al., 1997). Este hecho constituye actualmente una de las principales causas del rechazo social actual a las incineradoras.

Básicamente, este fue el hecho del relanzamiento definitivo del estudio e interés hacia este tipo de compuestos, relativamente olvidados hasta entonces. Hoy en día y tras las crisis alimentarias en las que se han visto involucradas, básicamente por una mala gestión de residuos, se han convertido en la familia de COPs más estudiados (Martínez et al., 2006). En los países industrializados ya se han emprendido las medidas encaminadas a disminuir los niveles de emisión y generación de los mismos y por lo tanto los riesgos que puedan comportar para la salud humana.

Por su continuo uso a lo largo del trabajo, se definen los términos siguientes:

- Congéneres: cualquiera de los 210 compuestos conocidos como dioxinas y furanos: 75 congéneres de PCDDs y 135 congéneres de PCDFs.
- Isómeros: PCDDs o PCDFs con idéntica composición química pero diferente estructura, es decir, todos los congéneres que tienen la misma fórmula

estructural. i.e. 22 isómeros tetraclorados de dioxinas, 28 isómeros tetraclorados de furanos..., que componen las familias de homólogos.

- Perfiles: Representación gráfica de la suma de las concentraciones de los isómeros de las PCDDs y PCDFs. Se pueden diferenciar dos tipos: de los 17 congéneres 2,3,7,8 substituidos de tetras a octa-clorados, que son los congéneres más tóxicos y aquellos caracterizados por los isómeros correspondientes a las familias de homólogos (tetras, pentas, hexas, heptas y octacloradas).

2.2. TOXICIDAD Y EVALUACIÓN DEL RIESGO

Las PCDD y los PCDF producen toda una serie de efectos tóxicos en animales; pero la información disponible se refiere sobre todo al congénere más tóxico, la 2,3,7,8-Cl₄DD (TCDD). La mayor parte de los datos de toxicidad de las TCDD se han obtenido mediante la exposición de animales a altas dosis administradas por vía oral (Sparchu et al., 1971; Kociba et al., 1982)). Son muy diversas las sensibilidades de los animales en cuanto a la dosis letal de TCDD. Además de su carácter letal, también se ha demostrado en diferentes estudios, la capacidad para producir cáncer, mutaciones y malformaciones fetales en diferentes especies animales (OMS, 1989).

Por lo que respecta al efecto tóxico sobre los seres humanos, la información disponible es el resultado de la observación y estudio de aquellas personas que han estado expuestas accidentalmente a estas sustancias. Los signos y síntomas de envenenamiento por productos químicos contaminados con TCDD son similares a los que se observan en el animal, se asocia a determinadas alteraciones funcionales (OMS, 1989) y, en especial, cloro acné (Crow K.D., 1978), y en ningún caso se conoce muerte alguna producida por intoxicación directa.

La extrapolación de los resultados de toxicidad de la TCDD obtenidos en animales, en el caso del ser humano, hizo que se considerara a ese congénere como extremadamente peligroso, y en Febrero de 1.997, la Organización Mundial de la Salud recalificó la 2,3,7,8-TCDD denominada también “Dioxina de Seveso”, como agente cancerígeno en humanos, y por lo tanto a partir de esa fecha, este contaminante forma parte del Grupo 1 de la Clasificación de Compuestos Tóxicos y Cancerígenos.

Posteriormente, según se ha ido avanzando en las investigaciones se constató que el grado de toxicidad de una dioxina/furano varía no sólo en función del grado de cloración sino que también viene influenciado por la posición de los átomos de cloro en la molécula, es decir, el isómero correspondiente. Se demostró que los isómeros más

tóxicos son aquellos que tienen ocupadas simultáneamente las posiciones 2,3,7,8. De todos los 210 posibles PCDFs y PCDDs, sólo existen un total de 17 isómeros (10 PCDFs y 7 PCDDs), estos son altamente tóxicos dependiendo no sólo del congénere investigado, sino de la especie, raza, edad, sexo y de otros factores.

La exposición humana a la contaminación ambiental por PCDD/PCDF se puede realizar por diversas vías: inhalación de aire y captación de partículas a partir de la atmósfera, ingestión de suelo contaminado, absorción cutánea, consumo de alimentos. Pero excluyendo las exposiciones ocupacionales o las accidentales, la mayor parte de la exposición humana a las dioxinas se debe a la dieta, con un 95% estimado de la exposición total. En particular son los alimentos de origen animal los responsables de la ingesta diaria, en concreto están presentes en los productos grasos: leche y los productos lácteos, huevos, el pescado y la carne, así como en todo tipo de alimentos que contengan altas proporciones de lípidos. La importancia de determinados alimentos para la exposición de poblaciones específicas puede variar, por ejemplo, el consumo de pescado contaminado parece ser más importante para los alemanes y los nórdicos que para otros europeos debido a la alta contaminación del mar Báltico y al elevado contenido de lípidos en el pescado consumido por estas poblaciones.

Las PCDDs y PCDFs, en particular los isómeros con las posiciones 2,3,7,8 clorosustituidas, se pueden detectar en los tejidos de todos los individuos, especialmente en aquellos que viven en ciudades industrializadas. En mayo de 1998 la OMS estableció que la Ingesta Diaria Tolerable (IDT) para dioxinas en humanos adultos no debería sobrepasar los límites de 1-4 pg I-TEQ por kg de peso corporal y por día, añadiendo que deberían realizarse todos los esfuerzos necesarios para reducir los niveles de ingesta en los humanos hasta situarlos por debajo de 1 pg I-TEQ por kg de peso corporal y por día. Esta cifra fue deducida a partir de la dosis más pequeña que causa efectos adversos en animales de laboratorio, dividida por un coeficiente de seguridad de 10. La IDT, debe entenderse como una media para toda la vida, este valor puede ser ocasionalmente sobrepasado durante cortos períodos sin que sean de esperar consecuencias para la salud. En 2001, el Comité Conjunto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA) estipuló una ingesta mensual tolerable provisoria (IMTP) de 70 pg/kg peso corporal/mes, que se aproxima a 2,3 pg/kg peso corporal/día.

Otra de las recomendaciones a tener en cuenta es que los límites fijados para la 2,3,7,8-Cl4DD deberían ser aplicables a un equivalente tóxico (EQT) que incluyera los diecisiete PCDD y PCDF 2,3,7,8-clorosustituidos, así como a los PCB coplanar y mono-ortho sustituidos (OMS, 1998; van Leeuwen y Younes, 1998).

Actualmente, un porcentaje importante de la población de los países industrializados recibe una exposición por encima de la ingesta diaria tolerable (IDT), se sitúa en 1 a 3 pg I-TEQ/kg peso corporal y por día, a pesar de haberse reducido en casi un 50% en comparación con principios de los 90. La reaparición de las dioxinas en la

prensa internacional, cuando estalló la crisis belga de los alimentos contaminados, mostró graves deficiencias en los controles de las cadenas alimentarlas.

En el ámbito laboral y en los accidentes industriales pueden hallarse exposiciones mucho más altas que las recibidas por la población en general, como en el caso de Seveso, Italia, donde en 1976 tuvo lugar una explosión en una industria productora de herbicidas triclorofenolados que contaminó una gran área cercana. En el pasado, algunos trabajadores de incineradoras de residuos o plantas químicas también estuvieron muy expuestos a las dioxinas.

En los últimos años, la investigación sobre los posibles impactos de las dioxinas en los humanos se ha centrado en los efectos que aparecen en los niños debido a su elevada exposición. Los embriones están expuestos a las dioxinas a través de la placenta durante el embarazo, y además, reciben una exposición a altas dosis de dioxinas durante la lactancia, dado que la leche materna tiene un alto contenido de lípidos. Una lactancia de 6 meses representa un 12% de la exposición total a las dioxinas durante los 25 primeros años de vida. Los análisis de dioxinas en la leche materna, realizados en España, indican unos niveles alrededor de 20 pg TEQ/g de materia grasa.

La vida media de estos compuestos es larga, en el caso de la TCDD está entre 7 y 8 años. Las dioxinas se van acumulando en el tejido adiposo y se calcula que en aproximadamente 40 años, lo que supone cinco vidas medias, se llega a un equilibrio dinámico entre la ingesta y la eliminación fecal. En un adulto, la dosis de dioxinas por ingestión diaria es, aproximadamente, 5.000 veces menor que la carga corporal (cantidad total de dioxinas acumuladas en el tejido adiposo). Por ello, los pequeños aumentos de la ingesta diaria durante breves períodos de tiempo no tienen ninguna repercusión en la dosis corporal total.

La biodisponibilidad de estos contaminantes una vez ingeridos por vía oral depende de la dosis, del portador y del congénere. Se introducen en la sangre ligados a las lipoproteínas y se acumulan principalmente en tejidos grasos, hígado, y leche materna y son capaces de atravesar la barrera placentaria.

La toxicidad del 2,3,7,8-Cl₄DD se asocia a nivel molecular y en el modelo de mecanismo aceptado, con el hecho que una vez atraviesan la membrana celular se une inicialmente a un receptor proteico específico de hidrocarburos aromáticos que se encuentra en el citoplasma celular, llamado Aryl Hidrocarbonasa (Ah-R) (Figura 2.3). Se considera que la mayor parte, o incluso todos los efectos biológicos de la 2,3,7,8-Cl₄DD y otras PCDD, proviene de su elevada afinidad inicial para interactuar con el Ah-R, relacionada con el hecho de tener por lo menos 3 átomos coplanares laterales de cloro. Parece que las consecuencias bioquímicas y toxicológicas de la exposición a PCDFs son el resultado de un modo de acción similar. La abundancia de receptores Ah-R en un órgano de una especie condiciona la susceptibilidad a las PCDD/PCDFs, así las

células de algunos tejidos, como en el hígado abundan los receptores proteínicos Ah-R, mientras que en otros tejidos las concentraciones son inferiores (MOPTMA, 1999).

Uno de los efectos más importantes de estos contaminantes es la reducción del número de linfocitos T, haciendo al organismo más proclive a las infecciones, en tanto que baja las defensas, lo que facilita la aparición de tumores. Estos son inducidos también al ser inhibidas las conexiones célula-célula y la capacidad de intercambiar sustancias químicas entre ellas. También se han manifestado como modificadores de la función del hígado y alteradores del metabolismo de la Vitamina A (retinol) y como disruptores endocrinos, en especial de las hormonas tiroideas y esteroideas. A nivel de órganos se han demostrado: alteraciones en el sistema reproductor, endometriosis, infertilidad, alteraciones hepáticas, dérmicas, cloro acné, diabetes, alteraciones neurológicas, atrofias testiculares. Existen infinidad de referencias bibliográficas de los últimos años en relación con estos extremos.

Los individuos que se han visto expuestos de forma ocupacional o accidental muestran normalmente en su organismo un perfil de contaminación dominado por los congéneres que son característicos de la respectiva fuente o proceso de contaminación, mientras que la simple exposición ambiental a estos contaminante origina un patrón de contaminación más uniforme. El principal problema a este respecto es conocer la contaminación de fondo que afecta a todo el mundo y que tiene lugar durante la vida del individuo.

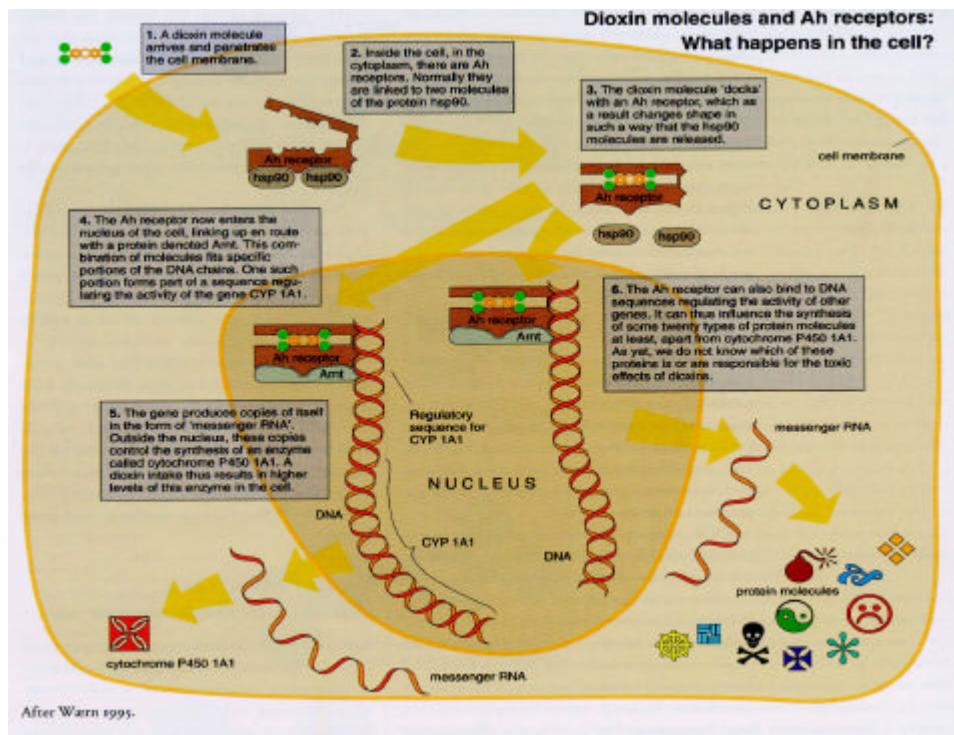


Figura 2.3. Mecanismo celular a través del Receptor Ah. Fuente: Persistent Organic Pollutants. Swedish Environmental Protection Agency, Bernes C. Stockholm 1998.

2.2.1. EL CONCEPTO DE FACTOR DE EQUIVALENCIA TÓXICA

Para poder realizar la medida del riesgo a una exposición hay que cuantificar la toxicidad de la muestra. Para ello se utiliza el concepto de unidades de tetraequivalentes tóxicos (TEQs).

En emisiones de procesos térmicos e industriales las PCDD/PCDFs se encuentran como mezclas de distintos congéneres en las matrices a estudio: suelos, sedimentos, atmósfera, plantas, animales inferiores, leche, tejidos, etc. Normalmente no se halla nunca exclusivamente un sólo isómero de estos compuestos, sino que existen varios en diferentes cantidades y cada uno de ellos con distintas propiedades toxicológicas; el conocimiento de la concentración absoluta de cada isómero no proporciona mucha información sobre el conjunto. Por ello, diversos organismos de reglamentación han establecido los llamados Factores de Equivalencia de Toxicidad (TEF) para la evaluación del riesgo de mezclas complejas de PCDD/PCDF (Kutz et al., 1990). Se basa en la observación de que todos estos compuestos tienen un mecanismo de acción común y permite convertir datos analíticos cuantitativos sobre congéneres individuales de

PCDD/PCDFs en un solo Equivalente de Toxicidad (TEQ). De esta forma con un solo valor de TEQ se puede expresar las toxicidades acumulativas de mezclas complejas de PCDD/PCDF.

El método de medida de la toxicidad de una mezcla de PCDD/PCDFs es el siguiente:

De todos los isómeros la 2,3,7,8-TCDD es la que se considera más tóxica, y es la molécula sobre la cual se tienen más datos toxicológicos y bioquímicos. Es por ello que para poder expresar la toxicidad de cualquier isómero o de una mezcla de ellos, se hace en términos de cantidad equivalente de la 2,3,7,8-TCDD. Se introduce entonces el concepto de Factor de Equivalencia Tóxica (TEF). A cada isómero o molécula considerada como tóxica se le asigna un factor de ponderación en relación a la 2,3,7,8-TCDD que tiene un valor de 1. Al multiplicar cada una de las cantidades absolutas de isómero por el correspondiente factor se obtiene un valor de TEQ (Tetraequivalente tóxico). La suma de todos los TEQs calculados de todos los congéneres dará el Tetraequivalente tóxico de la mezcla (TEQ), con lo cual, la suma de todas las cantidades equivalentes de 2,3,7,8-TCDD obtenidas para cada uno de los isómeros dará la cantidad total de 2,3,7,8-TCDD (TEQ total) que, toxicológicamente es equivalente a la mezcla estudiada.

De todos los sistemas de ponderación de la toxicidad de PCDD/PCDFs propuestos por los diferentes organismos a través de factores de equivalencia tóxica de cada isómero, el más ampliamente aceptado es el que se denomina Factor de Equivalencia Tóxica Internacional (I-TEF). Este método se basa en estudios a corto plazo *in vivo* e *in vitro*, para comparar los presuntos efectos tóxicos de los compuestos individuales de los congéneres de PCDD y PCDF con la toxicidad del 2,3,7,8-TCDF, del cual se tiene más información. Al hacer esta comparación se asume que todos los congéneres de PCDD/PCDF dados como mezclas son absorbidos por igual y que los efectos tóxicos de los compuestos individuales en la mezcla son aditivos (UNE-EN 1948-1:1996). Los expertos de la Organización Mundial de la Salud (OMS) consideran que estas asunciones son simplistas y recomiendan utilizar los factores I-TEF como una aproximación para la evaluación del riesgo, hasta que se dispongan de otros factores más adecuados. La aproximación I-TEF se considera que sobreestima el riesgo. Este método solo asigna TEFs a los 17 isómeros 2,3,7,8 substituidos, los más tóxicos; no asigna ningún TEF al resto de los 193 PCDD/PCDFs, considerados toxicológicamente no significativos.

En el caso de los PCBs, la mayor toxicidad se da en los compuestos donde la molécula puede asumir una conformación coplanar, análoga a la de los PCDD/PCDF, y en estos casos se les asigna un factor de equivalencia tóxica.

En la Tabla 2.1 se relacionan los diferentes factores de equivalencia tóxica asignados a cada uno de los 17 isómeros tóxicos.

Tabla 2.1. Factores de equivalencia tóxica.

CONGENERES	1998 WHO-TEF	1989 I-TEF (International)	1988 Nordic-TEF	1985 BGA-TEF (Alemania)
2,3,7,8-TCDD	1	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	0.5	0.5	0.1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01	0.01	0.01
OCDD	0.0001	0.001	0.001	0.001
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.05	0.01	0.1
2,3,4,7,8-HxCDF	0.5	0.5	0.5	0.1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1	0.01
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1	0.01
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1	0.01
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	0.1	0.01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01	0.01	0.01
OCDF	0.0001	0.001	0.001	0
3,3',4,4'-TCB (77)	0.0001	---	---	---
3,4,4',5-TCB (81)	0.0001	---	---	---
3,3',4,4',5-PeCB (126)	0.1	---	---	---
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	0.01	---	---	---
2,3,3',4,4'-PeCB (105)	0.0001	---	---	---
2,3,4,4',5-PeCB (114)	0.0005	---	---	---
2,3',4,4',5-PeCB (118)	0.0001	---	---	---
2',3,4,4',5-PeCB (123)	0.0001	---	---	---
2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	0.0005	---	---	---
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	0.0005	---	---	---
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	0.00001	---	---	---
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	0.0001	---	---	---

En la actualidad, está en uso otro nuevo planteamiento establecido por el grupo de trabajo OMS/IPCS¹ que ha reevaluado los factores internacionales de equivalencia de toxicidad (I-TEF) habiendo disminuido el factor de equivalencia tóxica a los dioxinas y furanos octaclorado concediéndole un valor de 0,0001. También ha incluido entre los FET a los bifenilos policlorados non-ortho y mono-ortho sustituidos (PCB) y ha establecido unos FET independientes para peces y aves (van Leeuwen y Younes, 1998).

¹ IPCS Programa Internacional en Seguridad en Sustancias Químicas (de la Organización Mundial de la Salud) (International Programme on Chemical Safety)

2.3. FORMACIÓN Y EMISIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS AL MEDIO AMBIENTE

Se han realizado un gran número de estudios para conocer aspectos importantes en la formación y posibles fuentes de estos compuestos. Aunque es posible su formación *in vitro* a través de la oxidación de clorofenoles (el 2,4,5-triclorofenol) con la mediación de enzimas (lactoperoxidásas bovinas y peroxidásas de rábano) y por la acción del cultivo del hongo de la putrefacción, (Öberg et al., 1990; Wagner et al., 1990), reacción que puede tener lugar bajo condiciones naturales en fangos y durante el compostaje de residuos, estas cantidades son insignificantes. Se considera que estas sustancias son de origen antropogénico y que no existían antes de que se produjeran o quemaran compuestos químicos halogenados sintéticos.

Las policlorodibenzo-p-dioxinas y los policloro dibenzofuranos (PCDD/PCDFs) como se ha indicado anteriormente, se forman como sub-productos no deseados en numerosos procesos químicos industriales y térmicos (SC BAT/BEP, 2004; PNUMA, 2003a; NATO/CCMS, 1992a; Hutzinger y Fiedler, 1988a). Pueden estar presentes en los procesos de producción, ya sea como contaminante de las materias primas o en los productos finales. Consecuentemente, la emisión o transferencia de dioxinas a materiales y medio ambiente en un proceso en concreto, puede ocurrir aún cuando las dioxinas y furanos no se formen en dicho proceso.

En general, se considera que un proceso térmico es "previsiblemente" generador de estos contaminantes cuando coexistan: carbón, átomos de halógenos, oxígeno e hidrógeno presentes dentro de un rango de temperatura entre 200°C y 650°C (Toolkit, 2005). La formación queda favorecida cuando existe además presencia de materia carbonosa y metales que catalizan su formación (Figura 2.4).

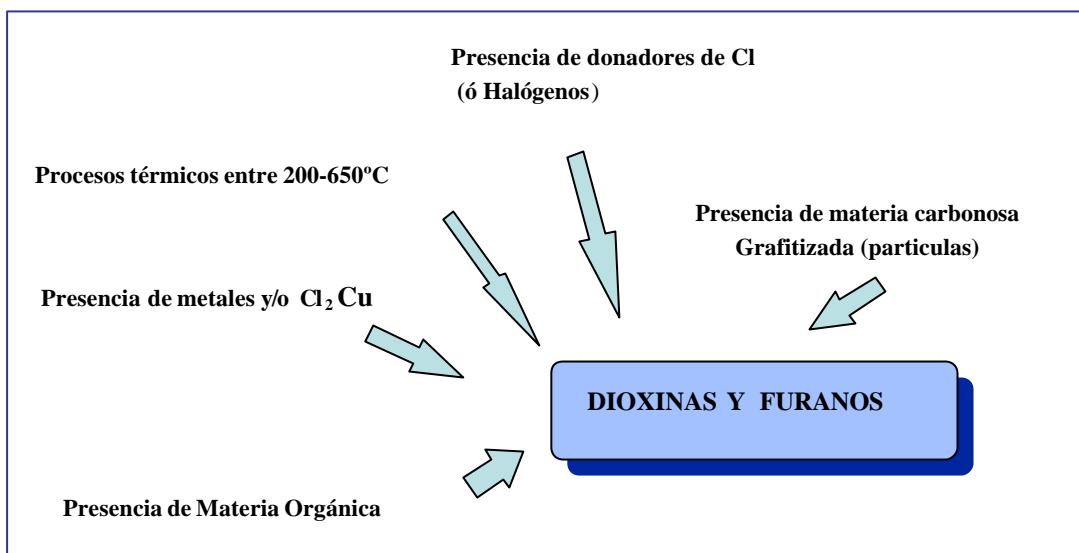


Figura 2.4. Condiciones para la generación de PCDD/PCDFs y compuestos relacionados.

Como puede observarse, estas condiciones hacen que las fuentes de este tipo de contaminantes sean mucho más numerosas de lo que en principio se había considerado, ya que muchos procesos productivos y domésticos, pueden darse situaciones térmicas con esas características.

Al igual que con los procesos térmicos, en los procesos químicos industriales se necesita carbón, hidrógeno, oxígeno y cloro para la generación de las PCDDs y PCDFs pero además, se favorece su generación si se dan una o varias de las condiciones a continuación (NATO/CCMS, 1992b; Hutzinger y Fiedler, 1988b):

- Altas temperaturas (> 150°C)
- Condiciones alcalinas (especialmente durante la purificación)
- Catálisis de metales;
- Radiación ultravioleta (UV) u otras sustancias que generen radicales.

En la manufactura de los productos químicos que contienen cloro se han identificado los siguientes procesos como fuentes de PCDD y PCDF, con una probabilidad decreciente de generación de arriba hacia abajo. Manufactura de:

- Fenoles clorados y sus derivados,
- Aromáticos clorados y sus derivados,
- Sustancias químicas alifáticas cloradas,
- Catalizadores y sustancias químicas inorgánicas clorados

En base a las dos rutas de formación mencionadas anteriormente, los focos de emisión de PCDD y PCDF se pueden clasificar en cuatro tipos distintos, tres están relacionadas a procesos:

* **Procesos químicos**, donde puedan producirse como subproductos indeseados de ciertos procesos de producción tales como el blanqueado de la pulpa de papel utilizando cloro, síntesis de pentaclorofenol, PCBs, herbicidas, (2,4,5,-T), compuestos clorados alifáticos y catalizadores clorados. El uso de colorantes en la industria textil, tintorerías y limpiezas en seco.

* **Procesos térmicos** y de combustión donde existan precursores que contengan carbono, cloro, oxígeno y halógenos: incineración de residuos municipales, hospitalarios, peligrosos, combustión de fangos, carbón, madera y productos derivados de petróleo, combustiones domésticas, combustiones a altas temperaturas como cementeras y procesos o actividades que conlleven combustiones incontroladas, tales como fuegos de edificios, fuegos forestales, (presencia de herbicidas halogenados, oxidación de lignina a grupos fenólicos y uso de retardantes de llama bromados), fuegos incontrolados en vertederos, crematorios y tráfico, entre otros; por otro lado, el procesamiento térmico de metales: tanto en operaciones primarias como secundarias, donde existan procesos de refinado, fundición o reprocesado y temperaturas superiores a 200°C y presencia de precursores: producción secundaria de Al, Cu, Zn, sinterización de mineral de hierro, producción de acero y recuperación de metales procedentes de chatarra.

* **Procesos biogénicos: biológicos y fotoquímicos**. Los PCDD/PCDFs pueden ser formados a partir de ciertas condiciones medioambientales o naturales, tales como el compostaje, mediante la acción de microorganismos en los compuestos fenólico-clorados. De manera similar los PCDD/PCDFs se pueden formar durante la fotólisis de fenoles altamente clorados.

La cuarta se relaciona con una formación previa:

* **Fuentes reservorio**: Considerados como fuentes secundarias, son materiales o lugares que contienen PCDD/PCDFs o DLCs previamente formados y que tienen un riesgo potencial de redistribución y puesta en circulación de estos compuestos dentro de alguno de los compartimentos ambientales. Estos “almacenamientos” incluyen suelos, sedimentos, vegetación, maderas tratadas con PCP, vertederos e incluso se han detectado en depósitos arcillosos. Riesgo especial presentan la aplicación de lodos de depuradoras en suelos de uso agrícola y por supuesto los pesticidas aplicados a los mismos.

2.4. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE PCDD/PCDFs EN PROCESOS DE COMBUSTIÓN

Actualmente no se conoce en su totalidad el mecanismo por el cual se forman los PCDD/PCDFs durante los procesos de combustión. La Figura 2.5 muestra una representación esquemática de las posibles localizaciones de la formación de estos compuestos en una caldera.

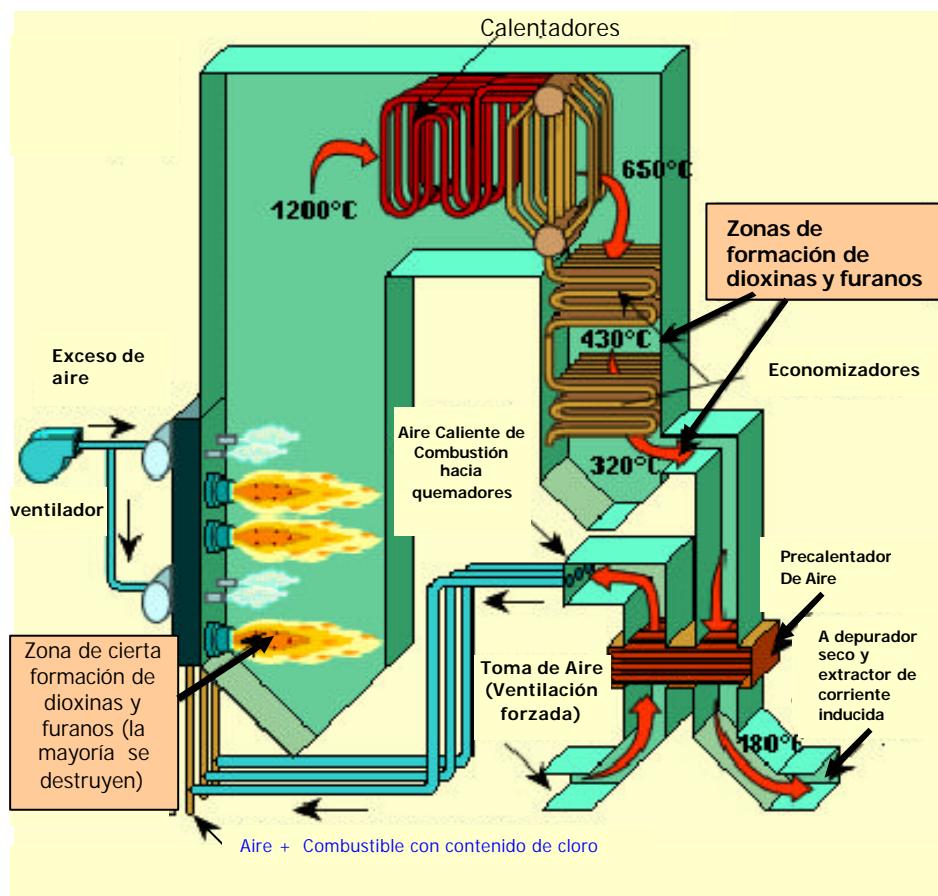


Figura 2.5. Localización de las posibles formaciones de PCDD/PCDFs en una caldera de combustión. Fuente SC BAT/BEP, 2004.

Las observaciones realizadas en las instalaciones de incineración de residuos sólidos urbanos y en estudios de laboratorio, han aportado datos considerando los rangos de temperatura en los que se forman estos contaminantes, para establecer parámetros y condiciones clave para explicar la generación de estos subproductos. Estas permiten postular que la presencia de dioxinas y furanos en las emisiones procedentes de procesos de combustión se explica a través de tres mecanismos (Hutzinger et al., 1985; Williams,

1994; Edulgee, 1994; Lemieux, 1998; Zevenhoven y Kilpinen, 2001). Estas 3 vías de formación son:

1. Los PCDD/PCDFs ya se encuentran presentes en el combustible, y se destruyen o transforman de manera incompleta debido condiciones inadecuadas como bajas temperaturas de combustión en ciertas zonas de la caldera -"zonas frías"-, o ineficacia en los dispositivos de combustión, teniendo como consecuencia que las PCDD/PCDFs sobrevivan al proceso de combustión. Pero esta vía ha sido descartada como una fuente significativa de PCDD/PCDFs, dado que a menudo se excede el rango de emisión calculado en base a las concentraciones presentes en la alimentación, sugiriéndose que existen mecanismos genuinos para la formación de compuestos precursores asociados al combustible (Edulgee, 1994).
2. Los PCDD/PCDFs se generan a partir de precursores clorados que guardan cierta relación con ellos (comúnmente denominados precursores de dioxinas), tales como PCBs, fenoles clorados y compuestos bencénicos clorados. Las temperaturas de estos procesos están entre los 300-800°C y suelen desarrollarse en fase gas.
3. Los PCDD/PCDFs se forman vía síntesis de novo, a partir de compuestos que químicamente no guardan ninguna relación con ellos, tales como cloruro de polivinilo (PVC) u otros compuestos orgánicos clorados, y/o a partir de la combustión de materia orgánica no-clorada tal como poliestireno, celulosa, lignina, carbón o materia carbonada particulada en presencia de grupos donantes de cloro. En este caso las reacciones se producen en la superficie de las materias sólidas presentes a temperaturas menores de 500°C, en el intervalo 250-400°C.

El mecanismo asociado con la síntesis de PCDD/PCDF puede ser:

- Reacciones homogéneas en fase gas en la zona de combustión (800-1200°C y/o en la de post-combustión a temperaturas por debajo de 800°C).
- Reacciones heterogéneas sobre la superficie de las partículas:
 - Dentro de la zona de combustión,
 - En la zona de post-combustión
 - En presencia de cenizas volantes que actúan como un reactivo y catalizador
 - Sobre las partículas de carbón presentes en las cenizas volantes

Se considera que el principal motivo que explica la presencia de PCDD/PCDFs en las emisiones de los sistemas de combustión son las reacciones heterogéneas

catalizadas que tienen lugar en la superficie de las cenizas volantes. A continuación, se abordan estas reacciones con mayor detalle.

El esquema de la formación térmica de PCDD/PCDF sería el siguiente, Figura 2.6.

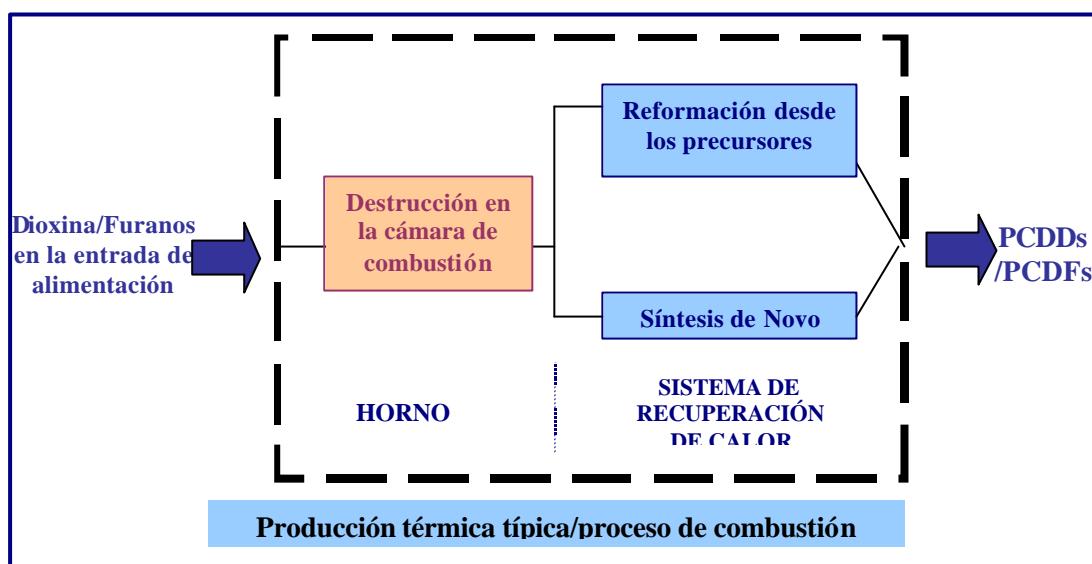


Figura 2.6. Representación esquemática de las 3 vías o mecanismos de formación de PCDD/PCDFs en un proceso de combustión.

2.4.1. REACCIONES CATALÍTICAS DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES SOBRE LA SUPERFICIE DE LAS CENIZAS VOLANTES

Este mecanismo de reacción comienza con la formación de precursores orgánicos en la zona de combustión como resultado de la pirólisis incompleta de la materia prima. Los compuestos precursores comprenden la fracción in quemada de los hidrocarburos orgánicos principales (POHCs) de la corriente de alimentación, así como nuevos compuestos que se forman como producto de una combustión incompleta (PCIs). A continuación, los compuestos precursores experimentan las reacciones catalíticas que tienen lugar sobre la superficie de las cenizas volantes en el enfriador y en la zona de post-combustión, dando lugar a la formación de PCDDs y PCDFs (Hutzinger O. y Fiedler H., 1993). Un esquema de este comportamiento se representa en la Figura 1.7.

Se ha comprobado que el cobre (II), en forma de cloruro cúprico, actúa como el más potente catalizador de las reacciones que tienen lugar sobre la superficie de las cenizas volantes.

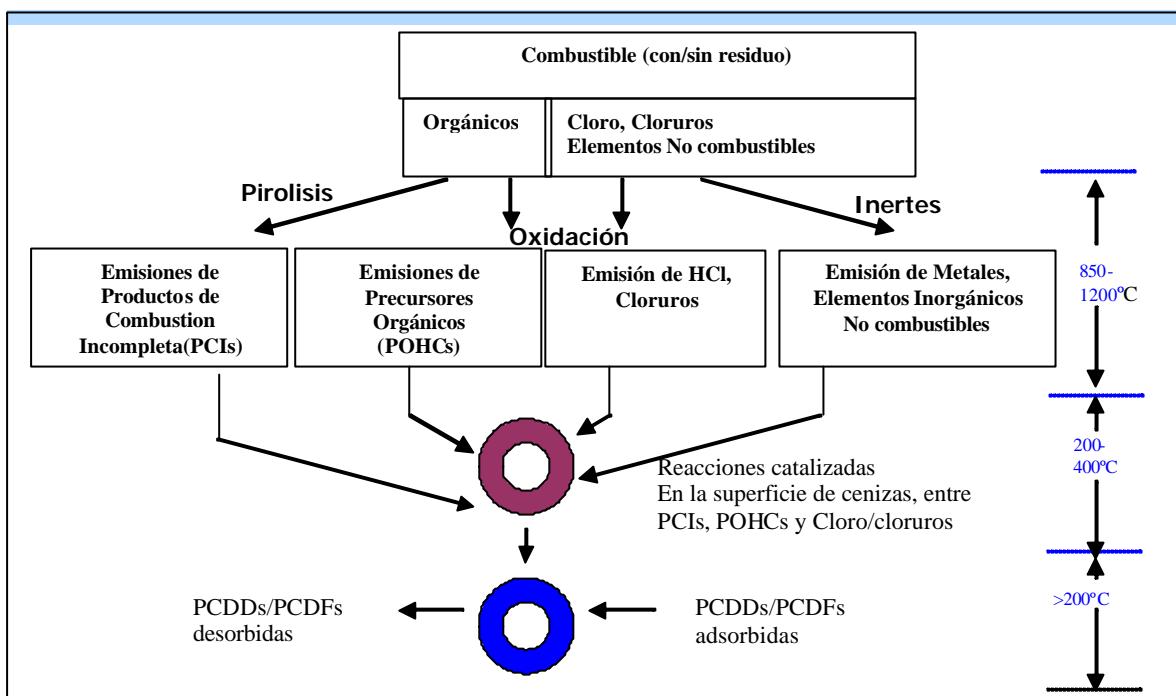


Figura 2.7. Representación esquemática del mecanismo de formación de PCDD/PCDFs por reacciones catalizadas en la superficie de las cenizas volantes. Fuente SC BAT/BEP, 2004.

La ceniza volante no es una sustancia inerte, sino que más bien favorece las reacciones gas-sólido sobre su superficie (Rghei y Eiceman, 1985a). Las dibenzodioxinas que se adsorben sobre la superficie de la ceniza volante reaccionan fácilmente con HCl y NO₂ para formar dioxinas cloradas y nitradas (Eiceman y Rghei, 1984; Rghei y Eiceman, 1985a; Rghei y Eiceman, 1985b). Se ha observado que tiene lugar la adsorción selectiva de determinados compuestos orgánicos. El proceso de adsorción irreversible de PCDDs sobre la ceniza volante puede deberse a la ruptura de enlaces así como su descomposición, dando lugar a productos que no se detectan (Rghei y Eiceman, 1985a).

El concepto de que las reacciones inducidas catalíticamente sobre la superficie de la ceniza volante producen PCDDs y PCDFs a partir de una gran variedad de precursores explica la mayoría de las observaciones realizadas para este tipo de compuestos en estudios realizados en plantas de incineración de residuos. Se ha comprobado que los fenoles constituyen, sin ninguna duda, la especie más reactiva cuando se hacen pasar a través de un lecho fijo de ceniza volante, con vapor de agua que contiene aire y HCl, condensando fácilmente a 350°C para dar PCDDs junto con

cantidades despreciables de PCDFs (de Graaf et al., 1993). Los experimentos han demostrado que la oxicloración del 2,3-dimetil-1-buteno, en contacto con la ceniza volante, da lugar a la formación de PCDDs y PCDFs en un intervalo de temperaturas de entre 352 y 550°C. La formación de PCDFs está más favorecida que la de PCDDs, observándose una relación de formación de PCDF:PCDD 4:1 a 5:1.

Algunos de los experimentos llevados a cabo por Dickson confirmaron que se trata de un mecanismo básico que forma parte del proceso de generación de PCDD/PCDFs (Dickson y Karasek, 1987; Karasek y Dickson, 1987). Sus resultados confirman que los cloruros inorgánicos presentes en la superficie de la ceniza pueden llegar a producir la cloración de anillos aromáticos, y consecuentemente dar lugar a la formación de PCDD/Fs.

Asimismo, también se evaluó el efecto de la temperatura sobre la cantidad y distribución de los PCDDs generados a partir del pentaclorofenol a través de la catálisis sobre la ceniza. A 150°C, sólo se detectó el OCDD congénere, pero en cantidad no cuantificable. A 250°C, el congénere predominante fue el OCDD. Tras un aumento de la temperatura de sólo 50°C, se formaron grandes cantidades de TCDD, PeCDD y HxCDD. A 340°C, las cantidades de PCDDs disminuyeron aproximadamente al 25% de los niveles encontrados a 300°C. También se observó que con tiempos de residencia más cortos (9 segundos) la distribución de PCDDs cambió hacia los congéneres con grado de cloración más alto, en comparación con los 90 segundos del tiempo de residencia habitual. El tiempo de residencia más corto no fue suficiente para generar cantidades detectables de TCDD y PeCDD. En el caso de los precursores de 2,4,5 y 3,4,5-triclorofenol, la distribución de homólogos de PCDD fue distinta a la que se obtuvo a partir de pentaclorofenol. El experimento con 2,4,5-triclorofenol dio lugar principalmente a HxCDD, mientras con 3,4,5-triclorofenol se obtuvieron OCDD y HpCDD como productos mayoritarios.

2.4.2. FORMACIÓN CATALITICA Y DESCOMPOSICIÓN EN FASE GAS

La formación de dioxinas/furanos en fase gaseosa se produce en un rango de temperaturas entre 300-800°C. Este mecanismo resulta de la conversión de precursores tales como bifenilos policlorados (PCBs), bencenos clorados, y pentaclorofenoles. La síntesis *in situ* de PCDDs y de PCDFs resulta de la recombinación, condensación de radicales libres, decloración, y otras reacciones moleculares. Estos compuestos pueden estar presentes en los residuos, particularmente en residuos peligrosos, o pueden formarse por la combustión de plásticos tales como PVC .

No hay una relación directa entre la combustión del PVC y la formación de PCDD y de PCDF. En particular, la presencia o ausencia de plásticos que contienen cloro o HCl no correlaciona con variaciones en niveles de PCDD y de PCDF. (Eduljee y Cains, 1996). Aunque algunas pruebas de laboratorio han demostrado bajo ciertas condiciones, una correlación entre la presencia de Cl y PCDD/PCDFs.

De manera paralela a la formación de PCDD/PCDFs, también se ha comprobado la destrucción catalítica de PCDD/PCDFs a temperaturas por encima de 300°C estudiándose los efectos catalíticos del cobre en polvo y la ceniza volante sobre la dechloración/hidrogenación de PCDDs y PCDFs (Hagenmaier et al., 1987a; Hagenmaier et al., 1987b; Vogg, 1993).

En ensayos en laboratorios, al calentar 100 µg de una mezcla de OCDD y OCDF en un tubo abierto a 280°C durante 5 minutos, se generaron desde los congéneres de CDD/Fs desde los tetra a los heptaclorados. La cantidad de congénere clorado producido aumentó al disminuir el grado de cloración. Alrededor del 99% del material de partida se descompuso o se convirtió en los congéneres de menor grado de cloración. Transcurridos 5 minutos, tan sólo se recuperó el 0,15% de OCDD y el 0,75% de OCDF. Después de 15 minutos, todos los niveles de PCDD y PCDFs estaban por debajo de los límites de detección.

Cuando se calientan OCDD en presencia de cobre y agua deuterada, se observa la presencia de los congéneres deuterados desde la tetra hasta la heptadioxina, lo que indica que probablemente la humedad es la principal fuente de hidrógeno. No se observa inter-conversión de PCDDs a PCDFs o de PCDFs a PCDDs.

En ensayos en laboratorio, al calentar ceniza volante procedente de una incineradora de RSU en una corriente de aire, los niveles de PCDD/PCDFs aumentaron. Por el contrario, se apreció que los niveles disminuían cuando la ceniza se calentaba en una corriente de nitrógeno o en el interior de un tubo sellado. La adición de HCl a la corriente de aire elevó los niveles de PCDD y PCDF con respecto al aire sólo, y favoreció la formación de los homólogos con grado de cloración más alto. Esto sugiere que la formación de cloro puede afectar a la producción de PCDD/PCDFs en la ceniza volante. Al calentar la ceniza en una corriente de aire y posteriormente en un tubo sellado se encontró que se producía una cantidad importante de PCDDs y PCDFs. Se sugirió que la actividad catalítica de la ceniza había disminuido durante el calentamiento en aire, dando como resultado un proceso de dechloración más lento. Pudiéndose pensar que el experimento favorecía la producción de los PCDDs y PCDFs con menor grado de cloración.

En otro caso se llevó a cabo un experimento simple para investigar el papel de los precursores en la formación de PCDDs y PCDFs durante el calentamiento de la ceniza volante. Se calentó la ceniza volante en un tubo sellado para eliminar, vía dechloración,

los PCDD/PCDFs y los precursores. Después del tratamiento, se calentó la ceniza volante en una corriente de aire. Se encontraron mayores de PCDD y PCDF en la ceniza tratada, lo que supone que éstos se formaron vía síntesis de novo y no a partir del precursor en la ceniza volante desde el principio. Este proceso de síntesis de novo puede incluir cloruros metálicos presentes en la matriz de ceniza.

2.4.3. "SÍNTESIS DE NOVO"

Algunos estudios han confirmado que las dioxinas se producen como resultado de reacciones a partir de sus elementos: carbón, hidrógeno, oxígeno y cloro. Estas reacciones, llamadas de *síntesis de novo* de PCDD/PCDFs tienen lugar en el plasma de la combustión o a la salida en el tren de extracción de gases después de la misma. (Stieglitz L. y Vogg H., 1987). La presencia de HCl, a través de la reacción de Deacon, genera el Cl₂ necesario, así mismo la presencia de O₂ y H₂O a temperaturas entre 250 y 400°C garantizan la formación de las dioxinas (Buerkens y Huang, 1998). La reacción está catalizada por varios metales, como hierro, cobre, óxidos metálicos, silicatos y la presencia de cenizas volantes (Williams, 1994; Lohmann y Jones, 1998). La viabilidad del mecanismo de la síntesis de novo está soportada por la observación de los bajos niveles de PCDD/PCDFs en el horno y su alta presencia, 100 veces mayor en algunos casos, en las cenizas de los precipitadores electrostáticos de las plantas muestreadas. (Hagenmaier et al., 1988). La importancia de la contribución del mecanismo de la síntesis de novo depende de:

- La velocidad de enfriamiento de los gases de salida del horno, especialmente a temperaturas alrededor de los 300°C
- La cantidad de cenizas volantes
- La presencia de elementos traza, especialmente hierro y cobre
- El contenido de carbón y cloro en la ceniza volante
- La presencia de oxígeno libre

Las investigaciones han concluido que este proceso de síntesis de novo de compuestos organohalogenados es la fuente principal de los PCDD/PCDFs que se generan durante la incineración de residuos sólidos urbanos (Stieglitz, L et al., 1989a, 1989b). Sin embargo, establecer estimaciones a priori sobre concentraciones o cantidades de dioxinas formadas y emitidas es especialmente difícil ya que sus tasas de formación dependen de las condiciones de proceso, diseño y funcionamiento.

Como resumen y a partir de los experimentos llevados a cabo con procesos de incineración de residuos sólidos urbanos se llega a la conclusión de que los PCDD/PCDFs pueden formarse en procesos térmicos en los que sustancias que

contienen cloro entran en contacto con carbono y un catalizador apropiado (en particular cobre) a temperaturas por encima de 300°C, en presencia de un exceso de aire u oxígeno. A sido establecido generalmente que la formación de PCDD/PCDF vía síntesis de novo tiene lugar en la zona en la que los gases de combustión se enfrian, siendo la ventana de temperaturas óptimas entre 400 a 250°C (Eduljee Gev, 1999). La ceniza volante presente en la zona de pos-combustión favorece en gran medida la producción de PCDD/PCDFs vía un mecanismo de reacción heterogéneo gas-sólido.

2.5. CONTROL DE LOS MECANISMOS DE FORMACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS EN UN PROCESO DE COMBUSTIÓN

Las condiciones de combustión, la calidad del combustible, el diseño de la planta y las condiciones de operación pueden tener una gran influencia en la generación y emisión de PCDD/PCDFs. Se ha demostrado (Williams, 1994; Edulgee y Cains, 1996) que ciertas condiciones de combustión tienen un efecto directo en la reducción de las emisiones. Lemieux (Lemieux, 1998) resume, en orden decreciente en importancia, los parámetros que, una vez bajo control, disminuyen las emisiones de PCDD/PCDFs:

1. Calidad de la combustión, indicada por:
2. CO, Hidrocarburos totales, generación de hollín
3. Generación de nubes particuladas e inquemados
4. Velocidad de enfriamiento y temperaturas del sistemas de tratamiento de gases
5. Parámetros de Combustible/Residuo
 - Azufre
 - Metales
 - Cloro

Para controlar los parámetros anteriores ha de trabajarse bajo las siguientes condiciones (Lemieux, 1998):

- Uniformidad de las altas temperaturas del combustor
- Turbulencia y exceso de oxígeno adecuado
- Minimización de partículas inquemadas
- Uniformidad en la tasa de alimentación al combustor
- Control y monitoreo de CO y/o hidrocarburos totales

En relación con los sistemas de tratamientos de gases, se han identificado una serie de condiciones que minimizan la generación de dioxinas y furanos:

- Bajas temperaturas en la entrada de los sistemas de captación de partículas/tratamiento de gases
- Minimización de los tiempos de residencia de gases/partículas en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200-450°C.
- Enfriamiento rápido de los gases procedentes del horno hacia los sistemas de tratamiento de gases, que aseguren que el tiempo en el que atraviesan el intervalo entre 200 y 450°C es menor de un segundo (evitando la síntesis de novo).

Se ha observado que la presencia de azufre inhibe la formación de dioxinas, tal y como se recoge de la baja tasa de emisión de dioxinas procedentes de las plantas de combustión de carbón y de los sistemas de incineración de residuos donde se incluye el carbón como combustible (Tsai M-Y et al., 2002). Asimismo se ha observado que la relación Cl:S cercana a 0,1 (Luthe et al., 1997) resulta beneficiosa para la emisión de dioxinas, aunque, en estos casos, con el uso de combustibles con altas concentraciones de azufre, habría que controlar especialmente los problemas de contaminación por derivados sulfurados presentes en los gases de combustión.

Los PCDD/PCDFs también pueden ser destruidos al incinerarlos a suficiente temperatura con un adecuado tiempo de residencia y un apropiado mezclado en la zona de combustión. Las buenas prácticas de combustión incluyen la presencia de las “3 T”-temperatura, turbulencia, y tiempo de residencia. Es necesario el enfriamiento brusco después de la cámara de combustión para evitar la re-formación de PCDD/PCDF en la zona de post combustión.

Resumiendo: las variables que se sabe afectan la formación de PCDD/PCDF en los procesos térmicos incluyen (SC BAT/BEP, 2004):

* Tecnología: La formación de PCDD/PCDF puede ocurrir ya sea por combustión deficiente o en cámaras de post-combustión y equipos de control de contaminación atmosférica manejados deficientemente. Las técnicas de combustión varían desde las muy simples y muy deficientes, tales como quema a cielo abierto, hasta las muy complejas y mejoradas, como la incineración mediante utilización de las mejores técnicas disponibles.

* Temperatura: Se ha informado que la formación de PCDD/PCDF en la zona de post-combustión y en los equipos de control de contaminación atmosférica se encuentra en un rango entre 200°C y 650°C. Existe consenso general de que el rango de mayor formación está entre 200°C y 450°C, con un máximo cerca de 300°C (UNEP, 2004a).

* Metales: Se sabe que el cobre, hierro, zinc, aluminio, cromo y manganeso catalizan la formación de PCDD/PCDF.

* Azufre y Nitrógeno: Las sustancias químicas que contienen azufre y nitrógeno inhiben la formación de PCDD/PCDF pero pueden generar otros subproductos.

* Cloro: El cloro puede estar presente en forma orgánica, inorgánica o elemental. Su presencia en las cenizas volantes o como forma elemental en la fase gaseosa puede ser de especial importancia.

La investigación ha demostrado que otras variables y combinación de condiciones también resultan importantes. Experimentos de quema de desechos bajo condiciones no controladas ha mostrado que la cantidad de PCDD/PCDF generada no depende de un único parámetro (Gullet et al., 2003). Se han detectado altas concentraciones de PCDD/PCDF cuando se queman desechos domésticos “normales” a cielo abierto. Las concentraciones se incrementaban ya sea cuando el contenido de cloro aumentaba (independientemente de su origen, orgánico o inorgánico), o cuando lo hacia la humedad o la carga, o cuando estaban presentes metales catalíticos.

2.5.1. DISPOSITIVOS DE CONTROL

En principio, la reducción de emisiones de dibenzo-p-dioxinas policlorados (PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF) puede lograrse mediante los siguientes procesos de limpieza y tratamiento de gases de salida (UNEP, 2005):

- Post-quemadores
- Sistemas de enfriamiento brusco
- Separación de polvos
- Procesos de depuración
- Procesos de sorción
- Oxidación catalítica

Los dispositivos de control de contaminación atmosférica pueden ser húmedos, secos o semi-secos, dependiendo del papel que juegue el agua en el proceso. Los húmedos y, hasta cierto punto, los semi-secos, requieren procesos adicionales para tratar cualquier efluente generado antes que éste deje la instalación.

Si comparamos las técnicas de control de PCDD/PCDF, las más efectivas en materia de reducción de contaminantes orgánicos persistentes en gases de salida son las que utilizan control de partículas y adsorbentes y las que emplean catalizadores. La

Tabla 2.2 resume las eficacias de captación de las técnicas seleccionadas para el control de PCDD/PCDF.

Tabla 2.2. Comparación entre sistemas de captación de PCDD/PCDF

Opción de control	Eficiencia de captación PCDD/PCDF	Costos indicativos
Ciclones (solo para pre-eliminación de polvos en los gases de salida)	Baja eficiencia	
Uso de precipitadores electrostáticos	Eficiencia media	
Oxidación catalítica (reducción catalítica selectiva)	95-99%	Alta inversión, bajos costos operativos
Filtros de manga catalíticos	Alta eficiencia	
Reactor de lecho fijo, adsorción con carbón activado o polvo de coque de lignito	> 98%	Alta inversión, costos operativos medios
Reactor de lecho fluidizado con flujo entrante o circulante con adición de carbón activado o cal o soluciones de piedra caliza y filtros de tela subsecuentes	> 90%	Baja inversión, costos operativos medios

Fuente: Documento presentado por los delegados de EEUU al EGB1², Marzo 2003 (UNEP. 2005).

Los costos correspondientes al control de PCDD/PCDF en instalaciones existentes pueden reducirse mediante la utilización de sinergias con dispositivos de control de contaminación atmosférica existentes:

* Un filtro de tela existente puede ampliarse a reactor de inyección de flujo para la reducción de PCDD/PCDF mediante la inyección de coque activado. Los costos adicionales para la reducción de PCDD/PCDF surgen del almacenamiento, transporte, inyección y disposición final del coque activado, empleado como adsorbente adicional.

* Se puede destruir a los PCDD/PCDF mediante un catalizador de oxidación, pudiendo emplearse para este propósito un catalizador existente para la captación selectiva de NOx (óxidos de nitrógeno). Los costos adicionales surgen, en este caso, de la ampliación de la superficie del catalizador.

De manera complementaria a la captación o destrucción de PCDD/PCDF, se reducirán otros contaminantes como metales pesados, aerosoles, y otros contaminantes orgánicos.

² Expert Group on Best Available Techniques and Best Environmental Practices.

A continuación se describen las técnicas más eficaces que permiten reducir las concentraciones de dioxinas hasta el valor límite de 0,1 ng de I-TEQ/Nm³:

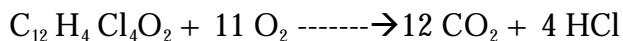
2.5.1.1. Reducción catalítica selectiva (SCR)

Reducción catalítica selectiva (SCR) utilizando un catalizador TiO₂-DENOX es decir, el material del catalizador consiste en un portador, generalmente el TiO₂, con sustancias activas agregadas (V₂O₅ y WO₃).

Los procesos de oxidación catalítica selectiva, normalmente empleados para reducir emisiones de óxidos de nitrógeno, resultan también aplicables para la destrucción de PCDD/PCDF (Marcel Goemans et al., 2004, 2003; Kurt B Carlsson, 1992; R. Boos et al., 1991).

Para eliminar solamente PCDD/PCDF (por ejemplo, con el proceso DeDiox), no es necesaria una inyección de amoníaco. En este caso las temperaturas de operación varían entre los 130º y los 350ºC. Las dioxinas y furanos después del filtro de mangas pueden ser reducidas de < 0,05 ng/m³ a < 0,01ng/m³ a través de SCR-DeDiox catalizador (UNEP, 2004b).

Las principales ventajas de este proceso consisten en una fácil operación sin ningún residuo, excepto pequeñas cantidades de catalizador usado. Por tal motivo, la oxidación catalítica no presenta problemas de disposición final. La reacción de descomposición del Cl₄DD es la siguiente:



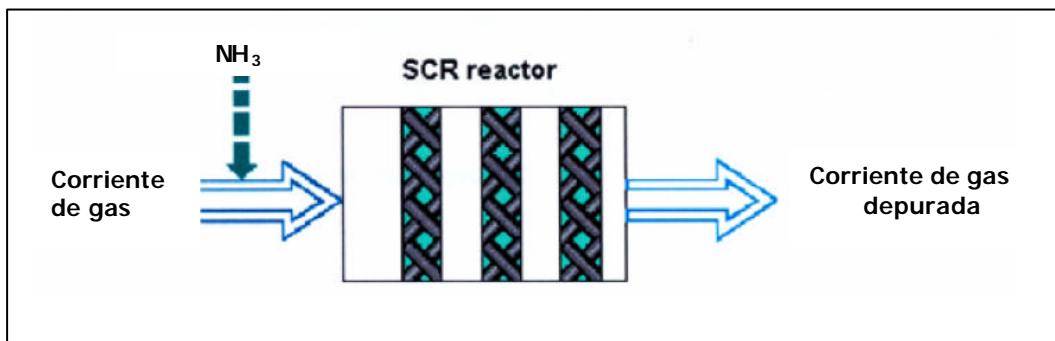
En general, se operan las instalaciones en circuitos de gas limpio, es decir, se separan el polvo y los metales pesados antes del catalizador, a fin de prevenir el rápido desgaste y desactivación de los catalizadores por venenos o sustancias dañinas.

Si bien con este proceso sólo puede capturarse la fracción de PCDD/PCDF en fase gaseosa, pueden lograrse reducciones de emisiones del 93 al 99% (Marcel Goemans et al., 2004; Moo Been Chang et al., 2007) en plantas de incineración de RSU, 95-99% en Plantas de Sinterización (Moo Elisabetta Finocchio et al., 2006) y 52,3% en plantas de fundición (Moo Been Chang et al., 2007). La tasa de reducción de PCDD/PCDF depende del volumen de catalizador instalado, de la temperatura de la reacción y de la velocidad espacial de los gases de salida a través del catalizador. Las pruebas con PCDD/PCDF mostraron valores de emisión por debajo de 0,01 ng I-TEQ/Nm³ (base seca, 11% O₂).

En el proceso de reducción catalítica selectiva (SCR) para la eliminación de NOx, se inyecta una mezcla de aire-amoníaco a la corriente de gases de salida y se pasa por un catalizador monolítico (Figura 2.8). El amoníaco y los NOx reaccionan formando agua y N₂ (Comisión Europea, 2004; Hübner et al., 2000; Hartenstein, 2003). La reacción que describe el proceso es la siguiente:



En este mismo proceso se ha comprobado que el catalizador es activo hacia la eliminación (mediante un proceso de oxidación) de PCDD/PCDFs.



Fuente: EU BREF, 2004

Figura 2.8. Reducción Catalítica Selectiva (SCR).

2.5.1.2. Filtros de manga catalíticos

Estos filtros de bolsa catalíticos con membrana PTFE hacen posible que las concentraciones de polvos en los gases limpios de salida sean de alrededor de 1-2 mg/Nm³. Se conoce su aplicación actual en incineración de desechos, crematorios, industrias metálicas y hornos de cemento. Se han utilizado filtros bolsa impregnados con un catalizador, o que contienen un catalizador en polvo directamente mezclado durante la producción de la fibra, en la reducción de emisiones de PCDD/PCDF. Este tipo de filtro bolsa es empleado generalmente sin la adición de carbón activado, de manera tal que los PCDD/PCDF puedan ser destruidos en el catalizador en vez de ser absorbidas por el carbón y descargadas como residuos sólidos. Operan a temperaturas que oscilan entre los 180 y los 250°C.

2.5.1.3. Procesos de sorción

En el proceso de lecho fijo. los gases de escape prelavados son conducidos a través de un lecho de carbón activado a temperaturas de 110-150°C. Los dispositivos necesarios incluyen: suministro de adsorbente fresco, reactor de lecho fijo y sistema para el adsorbente gastado. El lecho de carbón activado separa al polvo residual, los aerosoles y los contaminantes gaseosos. Se mueve a contracorriente y en forma transversal a la corriente a fin de prevenir el bloqueo del lecho como consecuencia, por ejemplo, del polvo residual. Habitualmente, se efectúa la disposición final del coque cubierto con PCDD/PCDF mediante combustión interna. Los contaminantes orgánicos son destruidos en gran parte, mientras que los inorgánicos son liberados vía escoria o separados nuevamente en el lavado fino de los gases de escape. Este proceso logra reducciones de PCDD/PCDF del 99,9% (Hübner et al., 2000; Hartenstein, 2003).

En el proceso de inyección de flujo. y para mejorar la eficacia de separación de los filtros de tela, se inyectan a la corriente de gases de escape adsorbentes con elevadas capacidades de captura de PCDD/PCDF. En general, se usa carbón activado común o coque tipo solera como adsorbentes, conjuntamente con cal hidratada. La separación se lleva a cabo en un filtro de tela ubicado al final del proceso, separándose los adsorbentes y el polvo, y formándose un estrato filtrante. Debe asegurarse la disposición final adecuada del polvo de filtro que contiene los PCDD/PCDF. Las temperaturas convencionales de operación oscilan entre los 135 y los 200°C. Con este proceso se logran eficacias de filtrado del 99%. La retención de PCDD/PCDF depende de la calidad de la inyección de adsorbente, de la efectividad del sistema de mezcla adsorbente-gas de salida, del tipo de filtro de partículas y de la operación del sistema. Otro parámetro crítico resulta ser la velocidad de flujo máscio del adsorbente inyectado. Para aplicar esta tecnología de la manera más eficaz debe emplearse un filtro de mangas (Hübner et al., 2000; Hartenstein, 2003).

Caso de reactor de flujo incorporado. En esta tecnología se aplican los mismos adsorbentes que en el proceso de inyección de adsorbentes de flujo. No obstante, el adsorbente es aplicado habitualmente en una mezcla con cal hidratada u otros materiales inertes como piedra caliza, cal viva o bicarbonato de sodio. Para efectuar una limpieza final de los gases de salida se requiere, corriente arriba del reactor de flujo incorporado, un sistema de limpieza de gases convencional para remover la mayor parte de las cenizas volantes y de los gases ácidos. Los dispositivos necesarios son iguales a los descritos para el proceso de lecho fijo y las temperaturas de operación convencionales oscilan entre los 110° y los 150°C (Hartenstein, 2003).

2.6. EMISIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS EN EL MEDIO AMBIENTE

La emisión de dioxinas y furanos al medioambiente se produce como consecuencia de la actividad cotidiana y productiva de la sociedad actual, son muy numerosas las situaciones en las que se producen dichas liberaciones:

* Las liberaciones a la atmósfera. Se producen ya sea a partir de fuentes fijas o de fuentes difusas/dispersas. Las fuentes fijas están mayoritariamente asociadas a actividades industriales tales como la producción y la manufactura; las difusas o dispersas, en la mayoría de los casos, se relacionan con el uso y aplicación de productos que contienen PCDD/PCDF. Los PCDD/PCDF emitidos a partir de cualquiera de estos dos grandes grupos pueden ser transportados a largas distancias, de forma que pueden ser detectados en la atmósfera en lugares muy distantes de aquéllos donde fueron originalmente liberados.

* Las liberaciones al agua. Pueden producirse mediante la descarga de efluentes, la escorrentía desde lugares contaminados, lixiviados de basurales a cielo abierto, vaciaderos de desechos, la aplicación de sustancias químicas contaminadas con dioxinas (por ejemplo, la aplicación de plaguicidas), etc. Los PCDD/PCDF pueden hallarse en una descarga siempre que se hayan formado en procesos de producción industrial, hayan ingresado en procesos industriales junto con los materiales de entrada o hayan lixiviado a partir de un depósito.

* Las fuentes que liberan PCDD/PCDF a la tierra se pueden dividir en tres clases: productos contaminados con PCDD/PCDF “aplicados” directamente a la tierra, residuos de un proceso abandonado o aplicado a la tierra, o PCDD/PCDF depositado en la tierra a través de procesos ambientales. En todos los casos, la tierra sirve de sumidero para los PCDD/PCDF y, a partir de éste, pueden liberarse para pasar a la cadena alimentaria cuando son captados por las plantas y/o animales.

* Liberación a través de desechos o residuos (mayoritariamente sólidos) que están contaminados. La posibilidad de que los residuos causen contaminación ambiental o la exposición a PCDD/PCDF depende en gran medida de cómo se los trate y disponga finalmente. Aunque la movilidad de los PCDD/PCDF dentro de los residuos es generalmente bastante baja, como la exposición a las partículas de PCDD/PCDF da como resultado típico un alto impacto sobre el hombre y el ambiente, es un comportamiento medioambiental a considerar de forma importante.

2.7. DISTRIBUCIÓN Y MOVILIDAD DE LAS DIOXINAS EN EL MEDIO AMBIENTE

Las dioxinas una vez formadas y liberadas al medio se distribuyen en el ambiente vía aire, agua y suelo, experimentando procesos de volatilización, sedimentación, bioconcentración, transporte, degradación, etc., de tal manera que pueden transferirse inalterados o con leves modificaciones hasta sustratos muy alejados de su lugar de origen.

Las dioxinas después de su emisión a la atmósfera, se depositan sobre el agua o la tierra, cerca o lejos de las fuentes de la emisión dependiendo del tamaño de las partículas a las que van asociadas y de la climatología. En el agua, se adhieren a pequeñas partículas, materia orgánica o al plancton. En tierra, se depositan sobre las plantas o se unen a las partículas del suelo, de manera que, en general, no llegan a contaminar las aguas subterráneas. La mayoría de las dioxinas encontradas en plantas vienen del aire y del polvo y/o del uso anterior de pesticidas o de herbicidas. Los animales, a través de su comida, acumulan las dioxinas en su grasa; las concentraciones aumentan así en cada nivel de la cadena alimentaria.

De esta manera son transferidas y movilizadas a través de los diferentes compartimentos ambientales. Dichas transferencias pueden llegar a ser muy importantes en lo que se refiere a la exposición humana a las dioxinas, aunque la cuantificación de las llamadas fuentes secundarias o “reservorios” (almacenamientos) resultan muy difíciles de estimar. Estos reservorios y su movilización están básicamente relacionados por los factores medioambientales de los emplazamientos involucrados, por lo que su valoración depende de factores geográficos locales y no tanto de actividades industriales o de acciones directas de las fuentes de emisión. Una vez que las dioxinas y furanos se incorporan al suelo cabe destacar los siguientes procesos:

- a) **Volatilización.** Es un proceso bastante lento debido a la pequeña presión de vapor de los isómeros. Sin embargo, en ausencia de otras vías de transporte este mecanismo puede llegar a ser importante (Thibodeaux L.J., 1984). En función de la baja presión de vapor, de una forma pasiva, pasan a la atmósfera aquellos isómeros de baja cloración. Los menos volátiles (mayor cloración) pueden ser transportados en la atmósfera como consecuencia de la desintegración de las partículas y posterior aglomeración de las micropartículas, agregados que presentan, por tanto, mayor vida media en suelos.
- b) **Biodegradación.** La mayoría de los estudios se han llevado a cabo sobre el 2,3,7,8 -TCDD, que ofrece una resistencia relativamente grande al ataque microbiano, por lo que se considera a las dioxinas como compuestos altamente persistentes, con una vida media en suelos que sobrepasa los 10 años. (Kimbrough et al., 1984). Se ha visto que los microorganismos no pueden

contribuir rápida o eficientemente a la descontaminación del 2,3,7,8-TCDD en suelo, aunque podría tener lugar una degradación lenta.

- c) **Fotodegradación.** La fotodegradación constituye una vía importante de degradación de estos compuestos en el medio ambiente y de gran trascendencia sobre todo para los PCDD/PCDFs contenidos en la atmósfera; en suelos y aguas la degradación fotolítica es menor y sólo afecta a las capas superficiales. En general, a medida que disminuye el grado de cloración de los isómeros, la fotodegradación se ve favorecida (Crosby D.G. et al., 1971). La vida media de la 2,3,7,8-TCDD en fase vapor es aproximadamente de 200 horas (Podoll R. et al., 1986), mientras que la de OCDD se estima en aproximadamente 20 días (Choudry G.G. y Webster G.R., 1986). En los isómeros hexaclorados se produce una degradación preferencial en las posiciones laterales 2,3,7 y 8 (Buser H.R., 1979). De esta manera es probable que las dioxinas con sustituciones en 2,3,7 y 8 se fotodegraden más rápidamente que las que no tienen esas posiciones cloradas. Como consecuencia de esto no parece probable que el 2,3,7,8-TCDD se pueda formar por la fotólisis de dioxinas más cloradas. Así, se han llegado a medir vidas medias de hasta 47 h para compuestos con esas sustituciones expuestos en disolución a la luz. Respecto a la 2,3,7,8-TCDD y como consecuencia de ensayos en laboratorio se puede decir que en superficies desnudas como el suelo o el agua su degradación no está favorecida (Crosby D.G. et al., 1971).
- d) **Movilidad vertical.** Los primeros estudios de migración mostraron que estos compuestos penetraron hasta 40 cm. en suelos ricos en materia orgánica y hasta 100 cm. en suelos arenosos. La movilidad vertical del 2,3,7,8-TCDD disminuye cuanto mayor es el contenido de materia orgánica. Se ha comprobado que el 80% del 2,3,7,8-TCDD aplicado en suelo permaneció en los 2 primeros cm. de su superficie, encontrándose trazas en profundidades de 8-15 cm. (Belli G. et al., 1982). En estudios posteriores se vio que este contaminante puede penetrar hasta 20 cm. durante los primeros 10-15 meses (Young A.L., 1983).

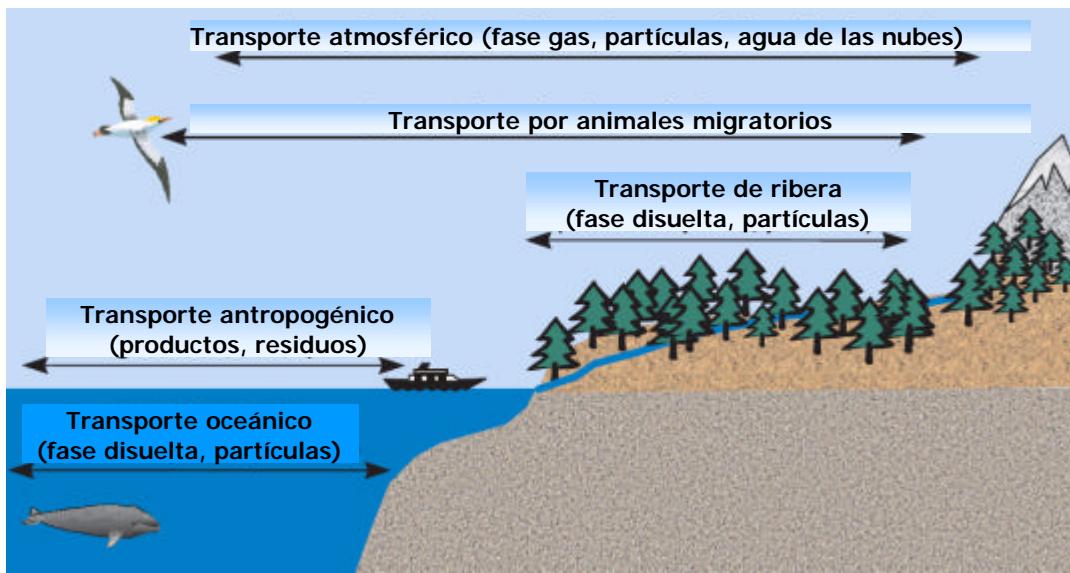
Estudios realizados sobre 1 cm. de profundidad en un área de control de suelo rural y suelo urbano demostraron niveles de TCDD por debajo de pg/g (no detectados) en ambas muestras, siendo mayores los niveles en suelos urbanos respecto a los isómeros HxCDD (0,02-1,2 ng/g), HpCDD (0,03-3,3 ng/g) y OCDD (0,05-22 ng/g). Los datos indican que las dioxinas y furanos están presentes en cantidades traza tanto en suelo urbano como rural (Ministry of the Environment, Ontario, 1988).

Como ya se ha comentado con anterioridad, los PCDD/PCDF como compuestos orgánicos persistentes presentan un elevado potencial de transporte a largas distancias, migraciones transfronterizas. Dadas su semi-volatilidad, baja presión de vapor y baja solubilidad en agua, el transporte puede realizarse en la atmósfera o en entornos

acuáticos y tienden a repartirse sobre todo en medios que contienen carbono orgánico y lípidos, como suelos, sedimentos, biota o aerosoles. Su grado de volatilidad suele ser suficiente para permitir el transporte a grandes distancias en una forma que ha sido descrita como “efecto saltamontes” (Wania y Mackay 1993, 1996). Esto significa que la sustancia química es atrapada en una fase orgánica sin ser degradada, para luego ser devuelta en la atmósfera o en el agua, donde puede recorrer cortas distancias antes de ser atrapada de nuevo. El procedimiento continúa hasta que la sustancia química finalmente se degrada. Este efecto saltamontes permite que las sustancias químicas persistentes de baja presión de vapor sean transportadas a grandes distancias hacia zonas donde nunca se habían utilizado, lo cual es factor de evidente preocupación. Los peces y las aves migratorios también pueden contribuir al transporte de estas sustancias

En la Figura 2.9 se representa un esquema de posibles mecanismos de transportes a larga distancia.

- Como vapor, adsorbido a las partículas suspendidas o disuelto en agua de la nube.
- Disuelto en agua o adsorbido sobre las partículas suspendidas en los océanos.
- Disuelto en agua y adsorbido en los sedimentos de las riberas.
- En los tejidos de animales migratorios.
- Transporte de origen antropogénico, en forma de productos y de basura.



Fuente: UNEP, 2003

Figura 2.9. Mecanismos de transporte de PCDD/PCDF a largas distancias.

Resumiendo, los compartimentos y matrices que se ven involucrados por las liberaciones es de dioxinas y furanos al medioambiente son:

- Aire
- Agua (fluvial, oceánica, estuarios y sedimentos)
- Suelos
- Residuos (incluidos efluentes líquidos, lodos y residuos sólidos, que son manipulados y almacenados o principalmente reciclados)
- Productos acabados, como formulaciones químicas o bienes de consumo como papel, textiles, etc.
- Los emplazamientos altamente contaminados y que aparecen como reservorios.

Todas estas fuentes y las relaciones entre sí deberían de evaluarse y cuantificarse, de manera que, una vez conocidos los mecanismos que les permiten llegar a las cadenas tróficas en forma y cantidad, pueda evitarse su incorporación a las mismas y con ello, su destino final: el ser humano.

2.8. INVENTARIOS DE DIOXINAS Y FURANOS

Los PCDD/PCDF, junto con los bifenilos policlorados (PCB) y el hexaclorobenceno (HCB) están listados en el anexo C de los COP del Convenio de Estocolmo, se forman y se liberan de forma no intencionada a partir de fuentes antropogénicas, por tanto, es imposible eliminar las dioxinas y los furanos prohibiendo simplemente su producción y uso. Todos los COP listados en el Anexo C requieren "minimización continua y, en los casos que sea viable, eliminación definitiva" (CS, 2001). El párrafo (a) del Artículo 5 del Convenio plantea como requisito el desarrollo y la implementación de un plan de acción para "identificar, caracterizar y combatir las liberaciones de los productos químicos incluidos en el anexo C" y el sub-párrafo (i) especifica que el plan de acción deberá incluir "la preparación y el mantenimiento de inventarios de fuentes y estimaciones de liberaciones".

Para reducir las emisiones de PCDD/PCDF al medio ambiente y llevar al mínimo la exposición humana a los mismos habrá de recurrirse a medidas indirectas. Esto sólo se podrá conseguir si se identifican y cuantifican las fuentes de PCDD y PCDF. Sólo así podrán establecerse tecnologías y estrategias que faciliten la reducción al mínimo o la eliminación de las emisiones de contaminantes "secundarios".

La realización de inventarios es un paso esencial para que pueda ponerse en práctica un instrumento internacionalmente aplicable a la problemática de las dioxinas y al resto de los contaminantes orgánicos persistentes. Hasta hace poco, los conocimientos

sobre fuentes de dioxinas se basaban en la experiencia de un número reducido de países industrializados del hemisferio norte.

La cuantificación de las emisiones y las transferencias producidas desde las diferentes fuentes primarias se realiza a través del estudio y análisis de los compartimentos medioambientales potencialmente implicados y susceptibles de contaminación (suelos, atmósfera, residuos producidos, productos acabados, aguas, sedimentos...). En el caso de fuentes secundarias o reservorios, conocer las liberaciones y las transferencias y estimar su cuantificación resulta difícil, ya que están determinadas por los factores ambientales del emplazamiento, es decir, su entorno específico, sus factores geográficos, orográficos y climatológicos.

Una vez identificadas las fuentes de liberación de dioxinas y evaluados los compartimentos medioambientales probablemente afectados, se lleva a cabo la cuantificación de las emisiones en cada uno de dichos compartimentos en unidades de toxicidad (I-TEQ).

La evaluación global de las emisiones de dioxinas al medioambiente se realiza mediante los inventarios nacionales de liberaciones de dichos contaminantes, identificando y cuantificando las fuentes posibles de PCDD/PCDFs en el medio acuoso, la atmósfera y el suelo (vía residuos).

El protocolo internacionalmente aceptado para establecer inventarios se encuentra recogido en el documento “Instrumental normalizado para la identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos” desarrollado por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, PNUMA (en inglés United Environment Program, UNEP), del año 2001. Se trata de un método sistematizado, especialmente recomendable para aquellos países donde no existen datos de emisiones de dioxinas (países en desarrollo). A partir de un sistema de cuantificación de riesgos de generación y emisión y con la aplicación de factores de emisión se consigue estimar los niveles de emisión total que presenta el país.

2.8.1. SISTEMÁTICA DEL “INSTRUMENTAL NORMALIZADO PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LIBERACIONES DE DIOXINAS Y FURANOS” (PNUMA)

El objetivo fundamental de este método es llegar a estimar la liberación anual media a los diferentes medios (atmósfera, agua y tierra, a través de productos y residuos)

para cada uno de los procesos identificados como fuentes de dioxinas y furanos. La estimación se realiza sobre la base de la ecuación básica:

Intensidad de la fuente (emisiones de dioxinas por año)	=	factor de emisión	X	“tasa de actividad”
--	---	-------------------	---	---------------------

La emisión de PCDD/PCDF se calculará y presentará en gramos de equivalentes de toxicidad (TEQ) por año. La intensidad de la fuente anual se calcula multiplicando la liberación de PCDD/PCDF (por ejemplo, en μg de I-TEQ) por unidad de material de entrada procesado o de producto producido (por ejemplo, toneladas o litros) -lo que se denomina factor de emisión- por la cantidad de material de entrada procesado o producto producido (toneladas o litros al año), también llamado tasa de actividad.

El procedimiento normalizado dirigido a obtener inventarios de fuentes coherentes y comparables se basa en cinco etapas:

- 1) La primera etapa consiste en identificar las principales categorías de fuentes de PCDD/PCDF existentes en un país y las principales vías de liberación para cada categoría. La matriz de selección aproximada (Ver Tabla 2.3) facilita una evaluación preliminar de actividades (industrias, utilizaciones de productos, actividades domésticas, etc.) que pueden liberar PCDD/PCDF a uno o más de los cinco compartimientos y/o medios.
- 2) La segunda etapa detalla esas categorías principales de fuentes, dividiéndolas en subcategorías, con miras a identificar aquellas actividades concretas que pueden liberar PCDD/PCDF.
- 3) En la tercera etapa se utiliza una información específica de proceso para caracterizar, cuantificar y, en último término, clasificar las fuentes de liberación de PCDD/PCDF identificadas en un determinado país o región.
- 4) En una cuarta etapa se calculan las emisiones sobre la base de la información obtenida en las etapas anteriores a través de la ecuación básica.
- 5) La última etapa consiste en compilar el inventario normalizado de PCDD/PCDF utilizando los resultados obtenidos en las etapas 1 a 4.

Tabla 2.3. Principales fuentes posibles de emisión de PCDD/PCDFs (Toolkit, 2001).

Principales fuentes	Atmósfera	Agua	Tierra	Productos	Residuos
Incineración de desechos	X				X
Producción de metales ferrosos y no ferrosos	X				X
Generación de energía y calefacción	X		X		X
Productos minerales	X				X
Transportes	X				
Procesos de Combustión incontrolados	X	X	X		X
Producción y uso de sustancias químicas y bienes de consumo	X	X		X	X
Varios	X	X	X	X	X
Generación de residuos	X	X	X		X
Identificación de posibles puntos calientes	Registro probable que irá seguido solamente de una evaluación específica de lugar				

Las diez principales categorías de fuentes de liberaciones de PCDD/PCDFs incluyen gran variedad de industrias, procesos y/o actividades industriales y no industriales, así como reservorios y lugares contaminados.

La obtención de la información detallada sobre los procesos depende de cada país. En muchos casos basta con los datos estadísticos centrales. En otros, se puede requerir la realización de cuestionarios planta por planta. Si se dispone de estadísticas sobre actividad, se pueden calcular los límites de liberaciones potenciales aplicando los factores de emisión más altos y más bajos a la actividad general. Esta información puede contribuir a la fijación de prioridades con el objeto de conseguir datos más precisos.

El Instrumental está diseñado de manera que sea aplicable a todos los países. El Protocolo establece la actualización de los resultados a medida que se disponga de datos medidos experimentalmente o se establezcan programas nacionales que permitan aportar nueva información sobre factores de emisión para las fuentes emisoras de dioxinas. La utilización de factores de emisión por defecto junto a datos medidos localmente contribuirá a refinar y mejorar el Instrumental para su uso en otros países.

La información contenida en el Instrumental y los resultados obtenidos en la realización de los inventarios pueden servir como punto de partida para la identificación de fuentes de PCDD/PCDF que son de especial importancia y para la asignación de prioridades entre las fuentes, las que deben ser tratadas en principio a fin de cumplir con las obligaciones emergentes del Convenio. Esta información puede constituir una primera orientación para el plan de acción y para la identificación y aplicación de las MTD y MPM para reducir las liberaciones de estas fuentes prioritarias.

2.8.2. INVENTARIO GLOBAL DE PCDD/PCDFs. DATOS DEL PNUMA

En el mundo entero no hay más que un pequeño número de inventarios nacionales que informan acerca de las liberaciones de dibenzo-p-dioxinas policloradas y dibenzofuranos policlorados (PCDD/PCDF). En 1999, PNUMA Productos Químicos revisó los pocos inventarios nacionales de PCDD/PCDF existentes en ese momento (PNUMA, 1999); sólo identificó 15 inventarios, casi todos ellos de países desarrollados del hemisferio Norte, en donde la mayor parte se refieren a las emisiones a la atmósfera, no incluyendo otras fuentes ni compartimentos (suelo, agua, productos, residuos). Lamentablemente, estos inventarios no fueron recopilados de manera comparable. La mayoría de ellos resultan incompletos, incluyen emisiones de la incineración de residuos pero otros sectores significativos como las industrias de hierro y de metales no ferrosos no son considerados. Tampoco había ninguna lista de fuentes establecida internacionalmente (aún se están descubriendo nuevas fuentes y en diferentes países predominan fuentes distintas) y la intensidad de las fuentes puede variar con la nueva información y los cambios tecnológicos. Varios inventarios no se ocuparon de fuentes potencialmente importantes de PCDD/PCDF (al poseer información insuficiente, lo que puede conducir a la conclusión errónea de que se trata de fuentes no significativas).

A partir de 1999 y a lo largo de los años 2000-2003, PNUMA Productos Químicos llevó a cabo talleres de formación con el fin de ayudar a los países a preparar sus propios inventarios y puso en circulación un “Instrumental normalizado para la identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos” (Toolkit, 2001). Mediante el uso de esta herramienta estandarizada de identificación y cuantificación de emisiones de dioxinas y furanos muchos países que no tenían la capacidad técnica y financiera para poder realizar las mediciones de PCDD/PCDFs en las fuentes potenciales de emisión, en base a factores de emisión estimados en otros países, han llegado a realizar sus propias estimaciones de emisión y definir sus inventarios nacionales (Fiedler H. 2003, 2004). Este procedimiento ha sido utilizado especialmente por los países en vías de desarrollo y países con economías de transición, en donde no se dispone de datos medidos. Algunos de estos inventarios nacionales se recogen en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Inventarios de liberaciones de PCDD/PCDF realizados según la normativa de PNUMA.

País	Referencia
Argentina	SAyDS, 2004
Australia	DEH, 2004
Brunei Darussalam	DEPR, 2003; en PNUMA 2003b
Camboya	PNUMA, 2004a
Cuba	CITMA-CIGEA, 2004
Chile	PNUMA/GTZ/CONAMA, 2004
Ecuador	PNUMA/GTZ/CONAMA, 2004
Estonia	Lassen <i>et al.</i> , 2003
Filipinas	ITDI, 2003; en PNUMA 2003b
Jordania	MoE Jordan, 2003; en PNUMA 2003b
Latvia	Lassen <i>et al.</i> , 2003
Líbano	MoE, Lebanon, 2003; en PNUMA 2003b
Lituania	Lassen <i>et al.</i> , 2003
Mauricius	PNUMA, 2004b
Nuevos Estados Miembros UE	Quass <i>et al.</i> , 2004
Paraguay	SEAM, 2003
Polonia	Lassen <i>et al.</i> , 2003
Sri Lanka	PNUMA, 2004a
Tailandia	PNUMA/PCD/BMZ/BMU/UBA/GTZ, (2002)
Uruguay	DINAMA, 2002
Vietnam	NEA, 2003; en PNUMA 2003b
Zambia	PNUMA, 2004b

Fuente: Toolkit, 2005.

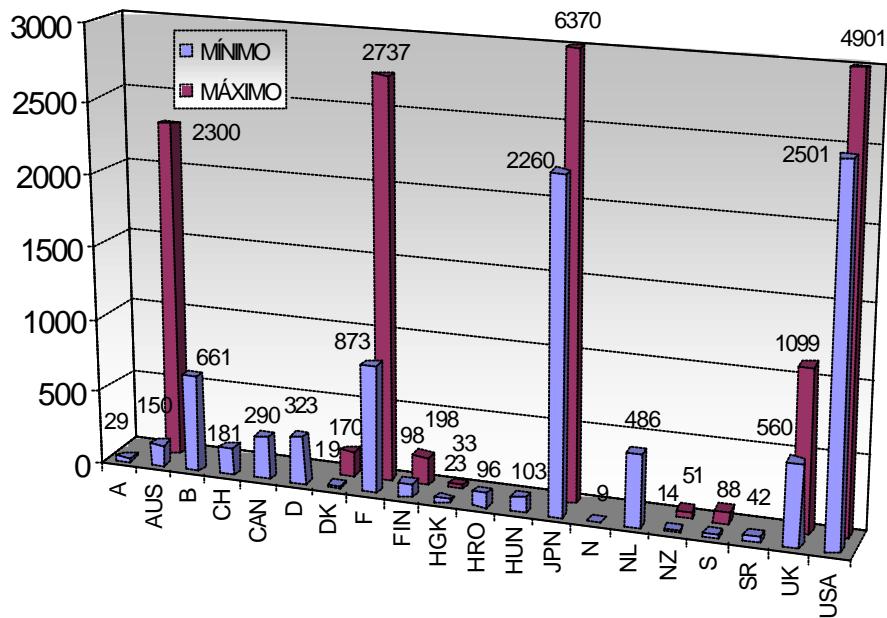
Para considerar estos nuevos inventarios está pendiente la actualización del informe de 1999 “Inventarios de Dioxinas y Furanos, Emisiones Nacionales y Regionales de PCDD/PCDF” (PNUMA, 1999).

Por otro lado, desde la entrada en vigor del Convenio de Estocolmo, y dentro de sus objetivos, numerosos países se encuentran identificando y cuantificando sus fuentes de dioxinas y furanos a partir de medidas reales, caracterizando sus emisiones a los diferentes compartimentos medioambientales, e identificando los factores de emisión reales correspondientes a cada proceso, actualizaciones que han sido recopiladas por el PNUMA (Toolkit, 2005), y de esta manera, actualizando los valores que habían sido aportados en estudios anteriores (MoE Japan, 2003; US-EPA, 2004; Lassen C. et al., 2003). El fin es alcanzar una estimación más aproximada de la emisión global de PCDD/PCDFs, lograr la reducción de las emisiones de estos contaminantes, y establecer estrategias que conduzcan a cumplir los objetivos del Convenio de Estocolmo sobre COPs.

Respecto a la valoración del inventario global de PCDD/PCDFs, en este momento se basa en las siguientes aportaciones:

- En el año 1999 se disponía de un inventario global de emisiones de dioxinas a la atmósfera a partir de fuentes conocidas, basado en los inventarios nacionales existentes referidos al año 1995 (PNUMA, 1999). La mayor parte de los datos procedían de países de Europa Occidental y América del Norte, si bien el inventario de Estados Unidos estaba aún en fase de proyecto. En Asia sólo aporta datos Japón, cuyo inventario se refiere a un pequeño número de fuentes de emisión. En cuanto al Hemisferio Sur, Australia estimó sus emisiones anuales basándose en la revisión bibliográfica de estudios internacionales de inventarios de dioxinas y estableciendo una lista de sectores industriales potencialmente contaminantes con los factores de emisión correspondientes a cada actividad industrial. Adicionalmente, se disponía en esta fecha de información de una estimación de las emisiones procedentes de la incineración de residuos de Corea del Sur (Chang et al., 1998). Además se aportan datos preliminares de 3 países más: Finlandia, Croacia (referencia año 1996) y Noruega.
- En el 20º Congreso Internacional sobre Contaminantes Orgánicos Halogenados celebrado en California, Nueva Zelanda aportó su inventario nacional (NZ, 2000).
- En el 2001 Hong Kong incorpora su inventario nacional de PCDD/PCDFs (HK, 2000).
- Se actualizaron inventarios nacionales ya existentes: Japón actualizó en 2001 su inventario con referencia al año 1999, además de Alemania (referencia año 1997), Francia (referencia año 1997) y Reino Unido (referencia año 1997).

En la Figura 2.10 se representa la emisión en el año 2001 de PCDD/PCDFs a la atmósfera (g TEQ/año) de las fuentes de los 20 países identificados por el PNUMA.



A Austria, AUS Australia, B Bélgica, CH Suiza, CAN Canadá, D Alemania, DK Dinamarca, F Francia, FIN Finlandia, HGK Hong Kong, HRO Croacia, HUN Hungría, JPN Japón, N Noruega, NL Países Bajos, NZ Nueva Zelanda, S Suecia, SR Repùblica de Eslovaquia, UK Reino Unido, USA Estados Unidos.

Figura 2.10. Flujos anuales de PCDD/PCDF a la atmósfera (g TEQ/a), para los 20 países que disponen de Inventario Nacional de Dioxinas. Fuente: PNUMA “Asia Dioxin Toolkit Project, Kick-off Workshop”, 2001.

Con objeto de comparar las fuentes más importantes de emisiones que figuran en los inventarios nacionales, éstas se clasificaron según los nueve sectores principales siguientes:

- 1) Hierro y acero: Plantas siderometalúrgicas, incluidas las fundiciones y las plantas de sinterización y coquerías (en muchos países se produce el coque únicamente para las acerías).
- 2) Metales no ferrosos: Plantas primarias y secundarias para la producción de cobre, aluminio, zinc y plomo.
- 3) Centrales productoras de energía: Alimentadas con carbón, gas, fuel-oil, madera (y biomasa) o residuos.
- 4) Plantas de combustión industrial: Unidades industriales alimentadas con carbón, gas, fuel-oil, lodos y biomasa para su uso en el lugar.
- 5) Pequeñas unidades de combustión: Se trata sobre todo de calentadores domésticos y chimeneas alimentados con carbón, petróleo y gas.

- 6) Incineración de residuos: Se incluye la incineración de residuos municipales sólidos, residuos peligrosos, lodos de depuración, residuos de hospitales, residuos de madera y crematorios.
- 7) Transportes por carretera: Automóviles, autobuses, camiones que utilizan gasolina con/sin plomo o diesel.
- 8) Producción de minerales: Producción de cemento, cal, vidrio, ladrillos, etc.
- 9) Otros: Plantas de reciclado de materiales, secado térmico de piensos, industria química, fuegos accidentales y quemas voluntarias de rastrojos, etc.

El sector de la incineración de residuos era el principal emisor de PCDD/PCDFs en los inventarios disponibles, siendo el proceso más evaluado en todos los países. La incineración de residuos participa con casi el 50% en el inventario global establecido en el año de referencia 1995 sobre la base de 15 países.

En la Figura 2.11 se representa la contribución porcentual por sectores y países al total del inventario de emisiones de PCDD/PCDF a la atmósfera, año 2001.

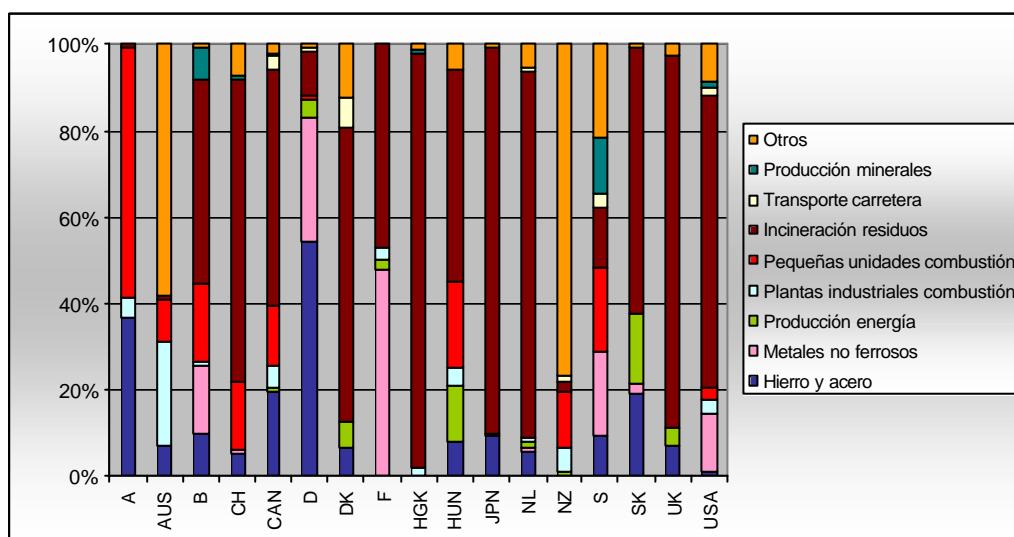


Figura 2.11. Contribución porcentual por sectores y países al total del inventario de emisiones de PCDD/PCDF a la atmósfera; Año 2001. Fuente: PNUMA “Asia Dioxin Toolkit Project, Kick-off Workshop”, 2001.

En cantidades absolutas, la proporción principal de las emisiones de PCDD/PCDF procedentes del sector de la incineración de residuos procede de las incineradoras de residuos municipales ubicadas en Japón. Sólo este sector es responsable de casi el 40% del total del inventario de PCDD/PCDF en la atmósfera procedente de fuentes identificadas hasta la fecha. Por otra parte, en países donde se han reglamentado estrictamente las emisiones de PCDD/PCDF procedentes de la incineración de residuos

municipales y peligrosos, por ejemplo en los Estados miembros de la Unión Europea (Directiva Europea 94/67/CE sobre Incineración de Residuos Peligrosos), que empezaron a implantar esta legislación a principios de los años noventa, la incineración de estos residuos contribuye en muy pequeña medida a todos los inventarios nacionales.

De los inventarios existentes hasta esa fecha, las conclusiones que los expertos del PNUMA extrajeron son las que a continuación se enumeran:

- Entre los sectores de las diferentes fuentes la mejor cobertura es la que se refiere a la incineración de residuos sólidos municipales, tanto mediante medidas de emisiones en chimenea como por tasas de actividad. Como es este sector el que está experimentando los más espectaculares cambios tecnológicos, los factores de emisión y las emisiones de PCDD/PCDF están observando fuertes tendencias descendentes.
- El sector de la incineración de residuos peligrosos es relativamente homogéneo y no representa una fuente importante en ningún país.
- Es escasa la información disponible con respecto al sector de la producción de hierro y acero. Sin embargo, algunos países europeos han identificado este sector como el principal en sus inventarios nacionales de dioxinas. Estados Unidos y Canadá no han realizado ningún tipo de medida. Por consiguiente, se considera urgente y necesario la obtención de más datos experimentales.
- De los pocos ejemplos disponibles de emisiones de dioxinas y furanos al agua y al suelo a través de productos finales puede concluirse que las emisiones al agua se refieren únicamente a los efluentes acuosos de las industrias de la pasta y del papel. Algunos países deberán actualizar su inventario de manera que puedan estimar más exactamente su situación actual, sobre todo si se han establecido reglamentos más estrictos.
- En la actualidad no existen métodos armonizados que permitan generar y evaluar datos destinados a los inventarios nacionales de PCDD/PCDF. Además, la cobertura de fuentes varía de unos países a otros. Ciertos países, como el Reino Unido y los Estados Unidos, incluyen algunas liberaciones de PCDD/PCDF en vertederos y suelos. Algunos países presentan intervalos de estimación mientras que otros utilizan valores medios/medianos para calcular las emisiones anuales de dioxinas de una determinada fuente. Resulta evidente la necesidad de armonizar la obtención y evaluación de datos, lo que facilitará la comparación de los inventarios nacionales de estos contaminantes.
- Por último, se recomienda la armonización de los protocolos utilizados para la toma de muestras y los métodos de análisis.

Ha de tenerse en cuenta que los factores de emisión pueden no ser aplicables de manera general y que es posible que en la actualidad no exista una cobertura suficiente para poder calcular las emisiones globales de PCDD/PCDF. En estos últimos años se ha observado una fuerte tendencia descendente en varios países industrializados de Europa y América del Norte. La aplicación de tecnologías dirigidas a la reducción de dioxinas en

los sectores industriales y las técnicas más avanzadas de combustión permiten pensar que los inventarios han de actualizarse continuamente.

Referido a datos del año 2001, sobre la base de los datos disponibles sobre 20 países, se puede estimar que el total anual de emisiones de PCDD/PCDFs se aproxima a 8.900 g I-TEQ más 20.000 g I-TEQ procedentes de fuentes pocos caracterizadas (PNUMA, 2001a).

2.8.3. INVENTARIO EUROPEO. DATOS DE LA UNIÓN EUROPEA. INICIATIVAS DE LA DG XI.

En febrero de 1993, en el marco del 5º Programa Europeo de Política y Acción, el Consejo de Ministros de la UE definió la meta política de reducir, como medida de precaución, la liberación de PCDD/PCDF al medio ambiente y a la cadena alimentaria humana. La meta final consistiría en reducir las emisiones de PCDD/PCDF en un 90% para el año 2005 tomando como referencia los datos de 1985.

La Dirección General (DG) XI encargó un proyecto de investigación a la Agencia Estatal del Medio Ambiente del Rhin Septentrional-Westphalia (LUA) para identificar las fuentes de emisión de dioxinas y cuantificar las liberaciones totales de PCDD/PCDF en los Estados Miembros. El programa se inició en 1994 y se desarrolló en dos fases (LUA, 1997):

1) Fase I: Acopio de datos sobre liberación de dioxinas con referencia al período 1993-1995. Además de las emisiones a la atmósfera, se incluirían las liberaciones de PCDD/PCDF al agua, suelo y materias residuales.

2) Fase II: sus objetivos eran ampliar la información tanto respecto a otros países, sobre los que hasta ese momento no se disponía de información o era escasa, como a los procesos que deberían quedar mejor caracterizados.

En 1997, LUA publicó los resultados de la Fase I. El informe incluía a 15 Estados Miembros de la Unión Europea, Noruega y Suiza.

Uno de los principales resultados del estudio de esta fase fue que si bien habían progresado considerablemente los conocimientos sobre emisiones de dioxinas en los países europeos, los inventarios nacionales estaban aún muy lejos de ser completos. No se disponía de información sobre Grecia, Irlanda, Luxemburgo y Portugal. Faltaban datos, en particular, sobre la incineración de residuos sólidos municipales en Italia,

España y en gran número de pequeñas instalaciones en Francia. En cuanto a las emisiones no atmosféricas, eran muy escasos los países que habían comunicado algún tipo de información. En general, no se presentaban factores de emisión.

Los valores estimados por la LUA, sobre la base de los valores de emisión en cada país y a los factores de emisión utilizados, presentan grandes diferencias frente a los valores establecidos en los inventarios nacionales (Tabla 2.5), lo cual era de esperar, ya que para algunos países apenas se dispone de información o ésta es muy limitada. Además, las fuentes de información varían desde informes muy completos basados en gran número de medidas de emisiones hasta breves cálculos basados en datos de otras publicaciones. Asimismo, en los últimos años se han introducido considerables mejoras técnicas en diversas áreas, de manera que las estimaciones de emisión no resultan representativas con el paso del tiempo. Por ello se consideró necesario establecer una nueva evaluación que disminuyera la incertidumbre de los datos publicados en el informe.

Tabla 2.5. *Emisiones de PCDD/PCDF a la atmósfera en la Comunidad Europea. Comparación de los resultados que figuran en los informes nacionales con la nueva estimación de LUA; años de referencia 1993-1995 (g I-TEQ/a) (Quaß et al., 1998).*

País	Informes Nacionales	Nueva estimación de LUA
Austria	29	121
Bélgica	727	484
Dinamarca	43	50
Finlandia	25	69
Francia	621	1119
Alemania	600	840
Grecia	No hay datos	122
Irlanda	No hay datos	33
Italia	No hay datos	1050
Luxemburgo	29	50
Países Bajos	89	117
Noruega	45	41
Portugal	No hay datos	127
España	134	327
Suecia	36	89
Suiza	182	183
Reino Unido	715	928
TOTAL	3273	5750

En la Fase II del Programa, año 2000, se realiza la re-evaluación de los 17 inventarios nacionales considerados en la Etapa I que habían sido elaborados por instituciones nacionales o a través de proyectos internacionales. Se utilizó la información relativa a los inventarios publicados en la etapa I y al documento realizado por el Instituto de Medioambiente del TNO (TNO/UBA, 1997), y en muchos casos también

se ha contado con información adicional propia de cada país. Con ello, se realiza una estimación de emisiones de PCDD/PCDFs para los años 2000 y 2005, teniendo en cuenta el grado de desarrollo de las diferentes tecnologías y de la actividad de cada sector evaluado. En la Tabla 2.6 se presentan los datos resumidos del Inventario Europeo de PCDD/PCDFs, Fase II, Informe final, correspondiente a las estimaciones de las emisiones de PCDD/PCDFs (en g I-TEQ/a) para los años 1995, 2000 y 2005 sobre la base de las evaluaciones relacionadas en los 17 países europeos que participan en dicho inventario.

Tabla 2.6. Estimaciones de las emisiones de PCDD/PCDFs (en g I-TEQ/a) para los años 1995, 2000 y 2005 sobre la base de las evaluaciones de los 17 países europeos que participan en el Inventario Europeo de PCDD/PCDFs, Estado II (DG ENV.96/771/3040/DEB/E1, 2000).

INVENTARIO EUROPEO DE DIOXINAS Y FURANOS (g I-TEQ/a)			
Sector	1995 (min-max)	2000 (min-max)	Estimación 2005
Plantas de producción de Energía	59-122	55-72	50-67
Plantas de combustión no industriales (carbón, madera)	636-1.397	618-1.341	605-1.306
Calderas Industriales	32-83	34-81	39-78
Plantas de Sinterizado	671-864	447-554	383-467
Producción Zn, Cu, Al	314-360	64-114	56-97
Cemento	14-50	13-49	14-50
Recuperación de metal en cables	42-52	40-50	40-50
Fundición de acero, arco eléctrico	115-162	120-153	141-172
Fundición de metales no ferreos	36-78	40-74	38-72
Sinterizado, instalaciones de reciclado	115-200	1-86	1-86
Preservación de la madera	145-388	131-349	118-310
Transporte por carretera	57-138	37-82	41-60
Incineración de residuos municipales (legal)	973-1.213	412-506	178-232
Incineraciones ilegales de residuos	129-2.211	126-200	116-187
Incineración de residuos industriales	149-183	131-166	16-45
Incineración de residuos hospitalarios	133-530	96-392	51-161
Crematorios	11-46	9-19	13-22
Fuegos	54-382	60-371	60-371
TOTAL	3.685-6.470	2.435-4.660	1.959-3.834
Fuentes Industriales	2.823-4.110	1.619-2.461	1.135-1.786
Fuentes no Industriales	892-2.305	846-2.144	824-2.048

La Figura 2.12 representa la contribución porcentual para las 9 principales categorías que se evalúan en el Inventario Europeo en el año 2000 (información relacionada en la Tabla 2.5).

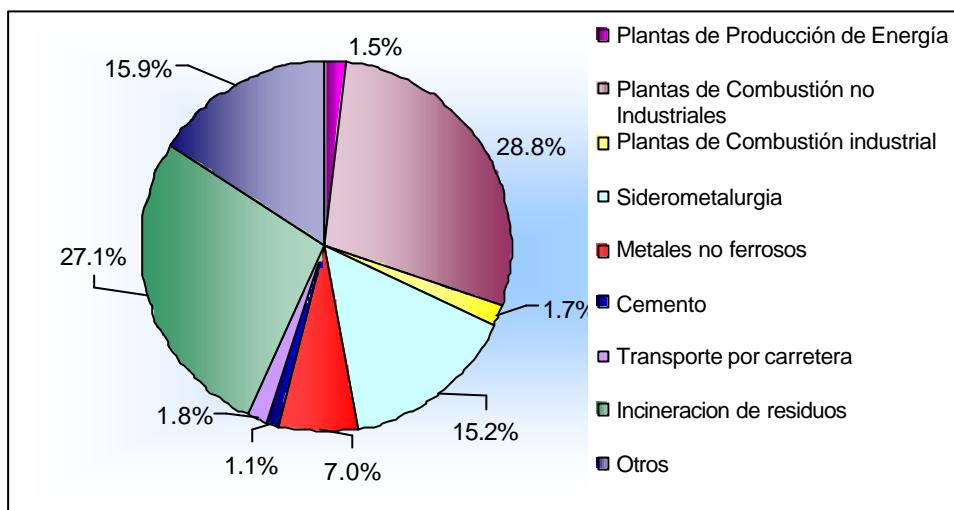


Figura 2.12. Contribución porcentual para las 9 categorías principales de fuentes al total del Inventario Europeo de emisiones de PCDD/PCDFs a la atmósfera; año de referencia 2000. (DG ENV.96/771/3040/DEB/E1, 2000).

A continuación, se describen las conclusiones principales que se alcanzaron en esta evaluación (Ulrich Quaß et al., 2004):

- En la actualidad, la sinterización del mineral de hierro es probablemente la más importante fuente de emisión existente seguido por el nº 1 del inventario anterior, la incineración de basura municipal.
- No se tiene información de un número considerable de instalaciones, sobre todo respecto a la industria del metal en España e Italia.
- Todavía existe un número desconocido de incineradores de la basura proveniente de hospitales con concentraciones de emisión de PCDD/PCDF sobre 100 ng I-TEQ/m³, las cuales han de ser consideradas como fuentes locales importantes.
- En general, existe una reducción importante de las emisiones de origen industrial, mientras que las emisiones de fuentes no industriales no han disminuido apenas.
- Por lo tanto, en un futuro cercano, las emisiones de fuentes no industriales serán probablemente más significativas que las de origen industrial.
- El objetivo de la reducción de la emisión de PCDD/PCDF en un 90%, planteado por el 5º Programa de Acción de la Unión Europea, será alcanzado sólo por algunas fuentes de emisión.

2.8.4. CASO DE ESPAÑA. INVENTARIO NACIONAL

La primera cita sobre datos españoles de emisión de dioxinas se encuentra en 1995 dentro del marco del Inventario Europeo de Emisiones al Aire (CORINAIR, 2001) y hace referencia al año 1990. El estudio lo realizó la institución holandesa TNO sobre la base de los factores de emisión calculados en otros países o en los procedentes del informe PARCOM-ATMOS (P.F.J. Van der Most and C. Veldt., 1992). Los resultados de este estudio se recogen en el Inventario Europeo de Dioxinas y Furanos publicado en 1997 (LUA, 1997). Las fuentes que se consideraron en este informe fueron: producción de energía (3,9 g I-TEQ/a), procesos de combustión no industrial (43,9), procesos de combustión de uso industrial (67,5), proceso de producción del acero (18) e incineración de residuos urbanos (0,6). De acuerdo con esta estimación la aportación de España al Inventario Europeo de dioxinas y furanos es de 134 g I-TEQ/a. Por otro lado, los datos del Inventario Europeo sobre metales pesados y POPs prácticamente coinciden con el anteriormente referido (TNO/UBA, 1997). En ninguno de los dos documentos se ha tenido en cuenta datos o medidas realizadas en España.

La reevaluación de las estimaciones que efectúa la LUA, con referencia al período 1993-1995, considerando un mayor número de posibles fuentes de emisión existentes en España y utilizando factores de emisión para un determinado proceso (teóricos o procedentes de otros países con diferentes tecnologías) da como resultado una emisión de 327 gr I-TEQ/a como valor máximo, casi tres veces la reseñada en el año 1990 por el TNO.

Ante la urgente necesidad de establecer valores reales españoles, en 1998, la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental del Ministerio de Medio Ambiente inicia un inventario nacional de fuentes de emisiones de dioxinas y furanos de una manera más sistemática. Esta iniciativa se pone en marcha en colaboración con el CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas) y el CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas). Sus objetivos fueron identificar y caracterizar las principales fuentes de emisión de dioxinas y furanos en España, establecer factores de emisión experimentales y correlacionar parámetros operacionales y generación de estos subproductos. El programa de trabajo se encuentra enmarcado dentro de la estrategia comunitaria de minimización de la exposición humana a estos contaminantes que se viene adoptando tanto a escala europea como mundial.

Mediante el Proyecto del Inventario Nacional se pretende obtener factores de emisión reales, representativos de la actividad industrial y productiva española. No se trata de disponer de datos individuales de ciertas instalaciones, sino de establecer la importancia del sector, como dato global en la liberación de estos contaminantes, y

sobre todo, estudiar los procesos industriales y sus parámetros de funcionamiento para establecer una posible optimización de los mismos.

Para la elaboración del Inventario se han llevado a cabo numerosas campañas de muestreos de emisiones gaseosas, vertidos, residuos y productos finales en los procesos e instalaciones estudiadas, así como un intenso programa de análisis de muestras, realizadas por los laboratorios implicados, y el desarrollo de procedimientos y metodologías específicas.

En una primera etapa, el estudio comenzó por la evaluación de las instalaciones de incineración de residuos municipales (Fabrellas et al., 2001). Durante el período de análisis (Enero 1997-Noviembre 1999), los datos procedentes de este sector revelaron la eficacia de los sistemas de control de la contaminación (SCC) y una reducción significativa de las emisiones con respecto a los niveles observados en 1996.

En el Inventario Europeo de Dioxinas y Furanos, estado dos (DG ENV.96/771/3040/DEB/E1, 2000), se establecen para el caso de España unos mínimos, haciendo uso de las estimaciones del Inventario Nacional Español, presentado en el 19º Congreso Internacional sobre Contaminantes Orgánicos Halogenados celebrado en Venecia (Fabrellas B. et al., 1999), y como valor máximo las estimaciones aportadas en la etapa I del estudio de la LUA.

En la Tabla 2.7 se muestra la información correspondiente al Inventario europeo de dioxinas y furanos para todos los sectores considerados como potencialmente productores de PCDD/PCDF en España. En este documento se realiza también la previsión de las emisiones para el año 2005, siempre sobre la base de los factores de emisión teóricos, calculados en otros países.

Tabla 2.7. Resumen de los datos correspondientes al *Inventario nacional de PCDD/PCDF de 2000 y estimación de las emisiones de PCDD/PCDFs en España para 2005 (emisión anual en g I-TEQ/a). Inventario Europeo de Dioxinas y Furanos. Estado II. (Final Report Vo. III).*

INVENTARIO EUROPEO DE DIOXINAS (g I-TEQ/a). ESPAÑA						
SECTOR	Datos Año 2000			Previsión Año 2005		
	Min.	Prom.	Max.	Min.	Prom.	Max.
Plantas de producción de Energía		4,0			4,0	
Plantas de combustión no industriales: madera	25,4		70,3	25,4		70,3
Plantas de combustión no industriales: carbón, lignitos	8,3		38,3	7,5		34,5
Calderas Industriales	2,2		5,7	2,2		5,7
Plantas de Sinterizado	2,0		5,0			
Producción secundaria de Zn		0,8			0,8	
Producción secundaria de Cu		2,1			2,1	
Producción secundaria de Al	2,2		11,6	2,2		11,6
Cemento		3,6			3,6	
Recuperación de metal en cables						
Fundición de acero, arco eléctrico		24,5			32,2	
Fundición de metales no ferreos		0,2			0,2	
Sinterizado, instalaciones de reciclado		ne			ne	
Preservación de la madera	3,5		35,5	3,1		31,3
Transporte por carretera		11,3			11,3	
Incineración de residuos municipales (legal)		1,0*			0,5	
Incineraciones ilegales de residuo		16,4			16,4	
SECTOR	Datos Año 2000			Previsión Año 2005		
TOTAL	117-327			122-323		
Fuentes Industriales	64-132			71-137		
Fuentes no Industriales	53-195			51-187		

(*): sobre la base de datos experimentales. Estudio presentado en el Congreso Dioxin'99

Actualmente, los cálculos de emisión/generación de dioxinas a los compartimentos ambientales se llevan a cabo utilizando factores de emisión obtenidos a partir de datos procedentes de muestrazos reales.

Hasta el momento, los sectores que han participado activamente en la elaboración del Inventario Nacional de emisión de PCDD/PCDFs han sido:

- Durante el período 1998-1999 las incineradoras de RSU, pero debido a los cambios efectuados en el Parque de Incineradoras en España en los últimos años, se propondrá actualizar las estimaciones aportadas al Inventario Europeo Estado II.
- Las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales. En este caso se han analizado los lodos generados en dichas instalaciones. En un principio (años 1999-2000) se seleccionaron 5 estaciones depuradoras representativas de las 5 categorías en función del origen de las aguas que trataban, analizando 30 muestras de lodos con objeto de ver la influencia de este factor en la emisión de PCDD/PCDFs y al llegar a la conclusión que no era determinante, en el año 2002 se seleccionaron 15 Estaciones Depuradoras grandes y consolidadas. Estas instalaciones producen,

en cantidad y tipo, los lodos más representativos de España. Los datos obtenidos demuestran el bajo contenido de PCDD/PCDF, en general, en estos residuos, aunque se observan diferencias entre los distintos tipos de depuradoras. Los datos disponibles no permiten establecer aún factores de emisión suficientemente representativos del Sector. Se deberá esperar a la obtención de los resultados de nuevas campañas.

- c) El sector de Producción de Cemento se han realizado análisis durante los años 2000, 2001, 2002 y 2003. Se han analizado 41 hornos de los 59 existentes en el ámbito nacional, lo que supone un 69,5% del total de los mismos (Fabrellas B. et al., 2004). El factor de emisión experimentalmente calculado en base a los resultados de dicha evaluación es de 36,53 ng I-TEQ/t clínker (Ruiz M. Luisa et al., 2005).
- d) El sector de Galvanización en Caliente. Se ha colaborado con la asociación ATEG (Asociación Técnica Española de Galvanización) durante el año 2002; dicha asociación ha definido 10 instalaciones como representativas del sector (35 en total). Se han muestreado cenizas, polvos del sistema de limpieza de los gases de salida de las instalaciones y las emisiones de los gases a la salida de chimenea. De esta manera quedan recogidas las posibles fuentes de PCDD/PCDFs. Se ha determinado el factor de emisión correspondiente (Fabrellas B. et al., 2003).
- e) El sector de Producción de Cloro-Álcali, en donde, durante el año 2002, nueve empresas han participado en una primera campaña de muestreo. Se han analizado 5 muestras de producto final, sosa e hipoclorito sódico, los efluentes producidos en las 9 empresas y 8 emisiones de la salida de los gases de sus instalaciones. Los efluentes son el único compartimento medioambiental implicado.
- f) El Sector de Producción de energía. Once instalaciones de generación de energía con capacidades de producción entre 125 y 800 MWh fueron evaluadas durante los años 2003-2005. Estudiándose la influencia de los combustibles más representativos del sector, gas natural y fuel-oil. Los valores de emisión alcanzados en todos los casos son muy bajos, del orden de unidades de picogramo, con perfiles de PCDD/PCDF tanto en las cenizas como en las emisiones análogas, predominando en todas las muestras, los congéneres octa y hepta: OCDD (2.67 - 34.49 pg/Nm³), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (con valores entre 1.86 y 30.30 pg/Nm³), OCDF (3.20 - 49.42 pg/Nm³) y 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (0.10 - 19.75 pg/Nm³). El resto de congéneres se encontraban en una proporción de menor importancia o por debajo del límite de detección del equipo. (Martinez M.A et al., 2006).

A su vez, la producción de compost, por el riesgo de contaminación al suelo, ha sido evaluada en muestreos realizados bajo estricto conocimiento de las condiciones del residuo de origen y tipo de tratamiento realizado. Se prevé mantener estas campañas de manera que se conozca su calidad, en cuanto al contenido de estos contaminantes en el compost generado en diversas condiciones y tecnologías.

2.9. REFERENCIAS

- Belli G. et al., 1982: Belli G., Bressi G., Calligarich E., Cerlesi S. and Ratti S.P., Chlorinated Dioxins and Related Compounds. Impact on the Environment, Pergamon Press, Oxford, 1982
- Buekens A y Huang H, 1998: Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration Journal of Hazardous Materials, 62:1-33.
- Buser H.R., 1979: Chemosphere, 8 (1979) 251.
- Chang Y.-S. et al., 1998: Chang Y.-S., J.-E. Oh, and D.-C. Sin, 1998: The Evaluation of Emission and Environmental Levels of PCDD/PCDFs in Korea. Organohalogen Compd. 36, 11-15
- Choudry G.G. and Webster G.R., 1986: Chemosphere, 15, pp 1935.
- CITMA/CIGEA, 2004: Inventario nacional de fuentes y liberaciones de dioxinas y furanos - Cuba 2000. Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente - Centro de Información, Gestión y Educación Ambiental, La Havana, Cuba.
- Comisión Europea, 2004. Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration. Documento de referencia sobre MTD (BREF), 2º Borrador, marzo 2004. Oficina Europea del IPPC, Sevilla, España. eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm.
- CORINAIR, 2001: "The Core Inventory of Air Emissions in Europe, 3rd Edition". Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe. European Environment Agency, Denmark, November 2001.
- Crosby D.G. et al., 1971: Crosby D.G., Wong A.S., Plimmer J.R. and Woolson E.A. Science, 173 (1971) 748.
- Crow K.D., 1978: Chloracne: the chemical disease, New Scientist, April 13th, (1978) 78-80.
- De Graaf E. J. et al., 1993. De Graaf E. J., van Bavel B., Rappe C. and Louw R., "Fly ash mediated oxychlorination of 2,3-dimethyl-1-butene; formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans". Organohalogen Compounds, 11: 363-366 (1993).
- DEH, 2004: Inventory of Dioxin Emissions in Australia – National Dioxins Program, Technical Report No. 3. Prepared by Kelsey Bawden, Pacific Air & Environment for Australian Government, Department of Environment and Heritage
- DEPR, 2003: Department of Environment, Parks and Recreation of the Ministry of Development, Brunei Darussalam, in: UNEP 2003b
- DG ENV.96/771/3040/DEB/E1, 2000: The European Dioxin Emission Inventory, Stage II. Volume 1. Final Report- Ulrich Quass, Michael Fermann, Gunter Broker, December 2000

- Dickson L.C. and Karasek F. W., 1987: Mechanism of formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins produced on municipal incinerator fly ash from reactions of chlorinated phenols. *J. Chromatog.*, 389:127.
 - DINAMA, 2002: *Inventario Nacional de liberaciones de dioxinas y furanos*. UNEP and Uruguay 2002. Dirección Nacional de Medio Ambiente del Ministerio de Vivienda, Ordenamiento Territorial y Medio ambiente.
 - Eduljee GH, 1994: Organic micropollutant emissions from waste incineration in Waste Incineration and the Environment ed R.E. Hester and R.M. Harrison, pub Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp71-94.
 - Eduljee GH. y Cains P. 1996: "Control of PCDD and PCDF emissions from waste combustors" in ed. RE Hester and RM Harrison *Chlorinated Organic Micropollutants*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp 155-179.
 - Eiceman G. A. y Rghei h. O., 1984: Presence of Nitro-chlorinated Dioxins on fly ash from municipal incinerators and laboratory production through reactions between NO₂ and T4cdd on fly ash. *Chemosphere*, 13: 1025
 - Fabrellas B. et al., 1999: Fabrellas, B., Sanz, P., Abad, E. and Rivera, J., The Spanish Dioxin Inventory: Proposal and Preliminary Results from Municipal Waste Incinerator Emissions., *Dioxin'99*, Venice, Italy, Sept.12-17. *Organohalogen Compounds* 41, pp. 491-494 (1999).
 - Fabrellas B. et al., 2003: B. Fabrellas, **M. L Ruiz**, M. A. Martínez, J. Rivera, E. Abad y P. Sanz. TÍTULO: PCDD/PCDF emissions in hot-dip galvanising facilities. Evaluation in the frame of Spanish dioxin inventory. PUBLICADO en: Proceedings of the 23rd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Boston, Estados Unidos. *Organohalogen Compounds* 63 (2003) 5-8. ISBN: 3-928379-17-8.
 - Fabrellas B. et al., 2003: B. Fabrellas Rodríguez, **M. L Ruiz**, M. A. Martínez, P. Sanz Chichón, y D. Larrazabal. Evaluación de la generación de dioxinas y furanos en el sector de galvanización en caliente durante el año 2002. Ed. CIEMAT. ISBN: 84-7834-462-4 (2003).
 - Fabrellas B. et al., 2004: B. Fabrellas, D. Larrazabal, **M. L. Ruiz**, M. A. Martínez, P. Sanz, E. Abad y J. Rivera. TÍTULO: Global assessment of PCDD/PCDF emissions from the Spanish Cement Sector. Effect of conventional/alternative fuels. PUBLICADO EN: Proceedings of the 24th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Berlin .*Organohalogen Compounds* 66 (2004) 905-911. ISBN: 3-928379-30-5.
 - Fabrellas, B. et al., 2001: Fabrellas, B., Sanz, P., Abad, E. and Rivera, J., The Spanish dioxin inventory. Par I: incineration as municipal waste management system. *Chemosphere*, Vol. 43, Issues 4-7, May 2001 683-688 (2001).
 - Fiedler H. et al., 1990: Dioxins: Sources of Environmental Load and Human Exposure. *Toxicol.* Fiedler H., O. Hutzinger, C. Timms. *Environ. Chem.* 29, 157-234. 1990
 - Fiedler H. y O. Hutzinger, 1993: From source to exposure: some open questions. *Chemosphere*, 27: 121-129.
-

- Fiedler H., 2003: First Results of Release Inventories of PCDD/PCDF under the Stockholm Convention. *Organohalogen Compd.* 63, 1-4.
- Fiedler H., 2004: PCDD/PCDF Release Inventories, *Organohalogen Compd.* 66, 962-967
- Friesen K.J. et al., 1985: Friesen K.J., Sarna L.P., Webster G.R., *Chemosphere*, 14 (1985) 1267.
- Gullett B. y A. Touati, 2003: PCDD/PCDF from Agricultural Field Burning. *Organohalogen Compd.* 56, 135-138.
- Hagenmaier et al., 1988: Hagenmaier H, Kraft M, Haag R and Brunner H (1988) in eds. A. Brown, P. Evemy and GL Ferrero, *Energy recovery through waste combustion*, Elsevier Applied Science, 1998 p. 154 as cited in Williams 1994.
- Hagenmaier H et al., 1987a: Hagenmaier H., Brunner H., Haag R. and Kraft M., 1987. Copper catalyzed dechlorination/hydrogenation of Polychlorinated Dibenz-p-dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans, and other chlorinated aromatic compounds. *Environ Sci. Technol.*, 21: 1085-1088.
- Hagenmaier H. et al., 1987b: Hagenmaier H., Kraft M., Brunner H. and Haag R. and., 1987. Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated Dibenz-p-dioxins and Polychlorinated dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.*, 21: 1080-1088
- Hartenstein H.U., 2003. "Dioxin and Furan Reduction Technologies for Combustion and Industrial Thermal Process Facilities." En: *The Handbook of Environmental Chemistry* Vol. 3, Parte O: Persistent Organic Pollutants (ed. H. Fiedler). Springer-Verlag, Berlin y Heidelberg.
- HK, 2000: An Assessment of Dioxin Emissions in Hong Kong: Final Report. Environmental Resources Management, Kwoloon, Hong Kong, March 2000.
- Hübner C et al., 2000: State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria. Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. y Wiesenberger H., Vienna 2000. www.ubavie.at/publikationen/Mono/M116s.htm.
- Hutzinger O. et al., 1985. Sources and fate of PCDDs and PCDFs: an overview. Hutzinger O., Blümich M.J., van den Berg M., and Olie K. *Chemosphere*, 14. 581-600 (1985).
- Hutzinger O. y H. Fiedler, 1988a: Emissions of Dioxins and Related Compounds from Combustion and Incineration Sources. Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, NATO/CCMS Report No. 172
- Hutzinger O. y H. Fiedler, 1988b: Formation of Dioxins and Related Compounds in Industrial Processes. Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, NATO/CCMS Report No. 173
- Hutzinger O. y H. Fiedler, 1993. From source to exposure: some open questions. *Chemosphere*, 27: 121-129 (1993).
- ITDI, 2003: Industrial Technology Development Institute of the Department of Science and Technology, the Philippines, in: UNEP 2003b
- Karasek F. W. y Dickson L.C., 1987: Model studies of Polychlorinated Dibenz-p-dioxins formation during municipal refuse incineration. *Science*, 237: 754-756.

- Kimbrough R.D. et al., 1984: Kimbrough R.D., Falk H., Stenz P. and Fries G., *J. Toxicol. Environ. Health*, 4 (1984).
- Kociba R.J et al., 1982: Kociba R.J., Schwertz B.A., *Drug Metab. Rev.*, 13 (1982) 387-406.
- Kurt B Carlsson, 1992. Dioxin destruction in catalysts for NOx-reduction (SCR-DENOx). *Chemosphere*, Volume 25, Issues 1-2, July 1992, Pages 135-138.
- Kutz F.W. et al., 1990: Kutz F.W., D.G. Barnes, E.W. Brethauer, D.P. Bottimore, H. Greim. The International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) Method for Estimating Risks Associated with Exposures to Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds. *Toxicol. Environ. Chem.* 26, 99-110 (1990).
- Lassen C. et al., 2003: Survey of Dioxin Sources in the Baltic Region – Extended Summary. Lassen C., E. Hansen, A.A. Jensen, K. Olendrynski, W. Kolsut, J. Zurek, I. Kargulewics, B. Debski, J. Skoskiewicz, M. Holtzer, A. Grochowalski, E. Brante, H. Poltimae, T. Kallste, and J. Kapturauskas *Environ. Sci. & Pollut. Res.* 10, 49-56 (2003).
- Lemieux PM, 1998: Polychlorinated dioxins and furans: sources, emissions, formation and control. Presented at UNEP Regional Awareness Raising Workshop on POPs, Puerto Iguazu, Argentina, April 1-3, 1998, 14.
- Lohmann R y Jones KC, 1998: Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes, *The Science of the Total Environment*, 219:53-81.
- LUA, 1997: Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe (The European Dioxin Inventory). Final report. Materialien nº 43. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 1997.
- Luthe C et al., 1997: Luthe C, Karidio I and Uloth V. Towards controlling dioxins emissions from power boilers fuelled with salt-laden wood waste, *Chemosphere*, 35, 3, pp557-574 (1997).
- Marcel Goemans et al., 2003: Catalytic NOx reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation. Marcel Goemans, Patrick Clarysse, Joseph Joannès, Petra De Clercq, Silvia Lenaerts, Karel Matthys and Kris Boels. *Chemosphere*, Volume 50, Issue 4, January 2003, Pages 489-497.
- Marcel Goemans et al., 2004: Catalytic NOx reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation • Marcel Goemans, Patrick Clarysse, Joseph Joannès, Petra De Clercq, Silvia Lenaerts, Karel Matthys and Kris Boels. *Chemosphere*, Volume 54, Issue 9, March 2004, Pages 1357-1365
- Martinez M.A. et al., 2006: Martinez M.A., Sanz P., Ruiz M. L., Torre A., Concejero M.A., Navarro I., Fabrellas B. Los compuestos orgánicos persistentes. Problemática y situación de estos peligrosos contaminantes ambientales. *Tecnoambiente* (2006) 163, pp. 40-44
- Martinez M.A., 2006: Martinez M.A., Sanz P., Fabrellas B., Ribera J., Abad E. PCDD/PCDF emissions in Power Generation Plants: Evaluation in the frame of Spanish dioxin inventory. Congreso Dioxin 2006, Oslo, Noruega. Agosto 2006.

- Ministry of the Environment, Ontario, 1988: Scientific criteria Document for Standard Development Nº 4-84, Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs), Ministry of the Environment, Ontario, 1988
- MoE Japan, 2003: The Ministry of the Environment: Inventory of PCDDs/Fs Emissions (Emissions Inventory); <http://www.env.go.jp/air/report/h15-05/index.htm>
- MoE Jordan, 2003: Ministry of Environment, Jordan, in: PNUMA 2003b
- MoE Lebanon, 2003: Ministry of Environment Lebanon, in: PNUMA 2003b
- Moo Been Chang et al., 2007: Destruction of PCDD/Fs by SCR from flue gases of municipal waste incinerator and metal smelting plant .Moo Been Chang, Kai Hsien Chi, Shu Hao Chang and Jhy Wei Yeh. Chemosphere, Volume 66, Issue 6, January 2007, Pages 1114-1122
- Moo Elisabetta Finocchio et al., 2006. A review of catalytic processes for the destruction of PCDD and PCDF from waste gases. Elisabetta Finocchio, Guido Busca and Maurizio Notaro. Applied Catalysis B: Environmental, Volume 62, Issues 1-2, 10 January 2006, Pages 12-20.
- MOPTMA, 1996: Dioxinas y Furanos. Problemática ambiental y metodología analítica. Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente. Secretaría de Estado de Medio Ambiente y Vivienda. Dirección General de Política Ambiental. 1996. ISBN: 84-498-1989-X
- NATO/CCMS, 1992a: Dioxin Perspectives – A Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds; Chapter 3.1: Formation of Dioxins and Related Compounds in Combustion Processes. Edited by E.W. Bretthauer, H.W. Kraus, and A. di Domenico; coordinating editors: F.W. Kutz, D.P. Bottimore, O. Hutzinger, H. Fiedler, and A.E. Radwan. NATO/CCCMS Volume 16, 1992
- NATO/CCMS, 1992b: Dioxin Perspectives – A Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds; Chapter 3.3: Formation of Dioxins and Related Compounds in Industrial Processes. Edited by E.W. Bretthauer, H.W. Kraus, and A. di Domenico; coordinating editors: F.W. Kutz, D.P. Bottimore, O. Hutzinger, H. Fiedler, and A.E. Radwan. NATO/CCCMS Volume 16, 1992
- NZ, 2000: New Zealand Inventory of Dioxin Emissions to Air, Land and Water, and Reservoir Sources. S.J. Buckland, H.K. Ellis, and P.H. Dyke. Organochlorines Programme, Ministry for the Environment, Wellington, NZ, March 2000.
- Oberg L.G. et al., 1990: Öberg L.G., B. Glas, S.E. Swanson, C. Rappe, and K.G. Paul (1990): Peroxidase-Catalyzed Oxidation of Chlorophenols to Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 19, 930-938
- Olie K. et al., 1997: Olie K., Vermeulen P., Hutzinger O., Chemosphere, 6 (1997)455
- OMS, 1989: Organización Mundial de la salud. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans Environmental Health Criteria Document No. 88, Geneva (1989).
- OMS, 1998: Organización Mundial de la Salud. Los Expertos de la OMS Reevalúan los Riesgos de las Dioxinas para la Salud. Nota de Prensa OMS/45, 3 de junio de 1998.

- P.F.J. Van der Most and C. Veldt, 1992: Emission factors manual Parcom-Atmos: Emission factors for air pollutants 1992, 92-235, TNO, NL (1992)
- PNUMA (2004a): Sub-regional Workshop “Action Plans for PCBs and Dioxins/Furans under the Stockholm Convention on POPs”, Siam City Hotel, Bangkok, Thailand, 9-13 July 2004.
http://www.chem.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/coverpgs/procovers.htm
- PNUMA, 1999: Dioxin and Furan Inventories, National and Regional Emissions of PCDD/PCDF, PNUMA Productos Químicos, Geneva, Switzerland
- PNUMA, 1999: Inventarios de Dioxinas y Furanos. Emisiones nacionales y regionales de PCDD/PCDF. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. Mayo 1999
- PNUMA, 2001: Asia Dioxin Toolkit Project, Kick-off Workshop, celebrado en Hanoi, Vietnam, Octubre 2001.
- PNUMA, 2003a: Formation of PCDD and PCDF – an overview. Report prepared by the Interim Secretariat of the Stockholm Convention on POPs for the First session of the Expert Group on BAT and BEP, March 10-14, 2003
- PNUMA, 2003b: Asia Dioxin Toolkit Project - National PCDD/PCDF Release Inventories from Brunei Darussalam, Jordan, Lebanon, Philippines, and Vietnam. UNEP Chemicals, Geneva
- PNUMA, 2004b: Sub-regional Workshop for SADC Countries to Conclude Their PCB Inventory Project and Receive Training on Action Plans for PCBs, Dioxins and Furans, Maputo, Mozambique, 8-12 November 2004.
http://www.chem.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/coverpgs/procovers.htm
- PNUMA/GTZ/CONAMA, 2004a: Taller sub-regional “Planes de Acción para PCBs y Dioxinas/Furanos en el Marco del Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo”, Santiago de Chile, Chile, 19-23 de julio de 2004.
http://www.chem.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/coverpgs/procovers.htm
- PNUMA/PCD/BMZ/BMU/UBA/GTZ, 2002: Presentation of the PCD/PNUMA/GTZ Inventory in Thailand by Ms. Mingquan Wichayarangsaridh, Thailand, pp. 78-85. In: National action on measures to reduce or eliminate the releases of by-products from unintentional production as requested by the Stockholm Convention on POPs (Article 5 and Annex C). Proceedings of the Regional Workshop, March 13-15, 2002, Bangkok, Thailand; prepared jointly by Government of the Kingdom of Thailand, PNUMA Productos Químicos, Government of the Federal Republic of Germany
- Podoll R.T et al., 1986: Podoll R.T., Jaber H.M., Mill T., Environ. Sci. Technol., 20 (1986) 490.
- Quaß U. et al., 1998 : Quaß U., M.W. Fermann, and G. Bröker. Steps Towards an European Emission Inventory. Organohalogen Compd. 36, 7-10 (1998).
- Quass U. et al., 2004: Quass U., T. Pulles, and H. Kok. The DG Environment Project “Dioxin Emissions in Candidate Countries”: Scope, Approach and First Results. Organohalogen Compd. 66, 864-868 (2004).

- R. Boos et al., 1991. Reduction of PCDD/PCDF emissions from a waste incineration facility by a full scale DeNox-unit. R. Boos, K. Scheidl, T. Prey, F. Wurst and R. P. Kuna. *Chemosphere*, Volume 22, Issues 5-6, 1991, Pages 569-575.
- Rghei H.O. y Eicemen G.A., 1985a: Reactions of 1,2,3,4-TCDD on fly ash in mixed gases of H₂O, NO₂, HCl, and SO_x in air. *Chemosphere*, 14: 259 (1985).
- Rghei H.O. y Eicemen G.A., 1985b. Effect of matrix on heterogeneous phase chlorine substitution reactions for dibenzo-p-dioxin and HCl in air. *Chemosphere*, 14: 16 (1985).
- Ruiz M. Luisa. et al., 2005. Estudio y resultados de la Participación del Sector Cementero Español en el Inventario Nacional de Dioxinas y Furanos (2000-2003). Ruiz M. Luisa (Autora), Martinez M.A. y Torre A. (Colaboradores.), Fabrellas B. (Ed.). Editorial CIEMAT 2005. ISBN: 84-7834-506-X
- Samchai K. et al., 1990: Samchai K., Nguyen L.V., Hebert V.R., *Environ. Sci. Technol.*, 24 (1990) 1575-1580.
- SAyDS, 2004: Inventario nacional de liberaciones de dioxinas y furanos: Argentina – 2001. Ministerio de Salud, Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Buenos Aires, Argentina
- SC BAT/BEP, 2004: Draft Guidelines on Best Available Techniques and Provisional Guidance on Best Environmental Practices Relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. URL: <http://www.pops.int>
- SC, 2001: Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, 2001. http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf;
- SEAM, 2003: Inventario nacional de liberaciones de dioxinas y furanos: Paraguay 2002. Secretaría del Medio Ambiente, Asunción, Paraguay, December 2003.
- Sparchu G.L. et al., 1971: Sparchu G.L., Dunn F.L., Rowe V.K., *Food Cosmet. Toxicol.*, 9 (1971) 405
- Sthel R.H. et al., 1973: Sthel R.H., Papenfuss R.R., Bredewey R.A., Roberts R.W., *Adv. Chem. Ser.*, 120 (1973) 119-125
- Stieglitz L. y Vogg H., 1987: On formation conditions of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators. *Chemosphere*, 16:1917.
- Stieglitz, L et al., 1989a: Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., Roth, W., Vogg, H., 1989a. "On the De-Novo Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash of Municipal Waste Incinerators." *Chemosphere*, 18, 1219.
- Stieglitz, L et al., 1989b: Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., Roth, W. 1989b. "Carbonaceous Particles in Fly Ash - A Source for the De-Novo-Synthesis of Organochloro Compounds" *Chemosphere*, 19, 283.
- Thibodeaux L.J., 1984: A fate and Transport Model for 2,3,7,8-TCDD in fly ash on soil and urban surfaces, Tesis Doctoral.
- TNO/UBA, 1997: The European Atmospheric Emission Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants for 1990. TNO Institute of Environmental Sciences, Energy and Process Innovation. Forschungsbericht 104 02 672/03 im Auftrag des Umweltbundesamtes Berlin, junio de 1997.

- Toolkit, 2001: Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases Draft. PNUMA Productos Químicos, Geneva, January 2001.
- Toolkit, 2003: Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases, First edition, May 2003. PNUMA Productos Químicos, Geneva, <http://www.pops.int/documents/guidance/>
- Toolkit, 2005: Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, PNUMA Productos Químicos, Geneva, Switzerland Febrero 2005.
- Tsai M-Y et al., 2002: Tsai M-Y, Wu K-T, Huang C-C and Lee H-T. Co-firing of Paper Mill Sludge and Coal in an Industrial Circulating Fluidized Bed Boiler, Waste Management, Volume 22, Issue 4, July 2002, pp 439-442 (2002).
- Ulrich Quaß et al., 2004: The European Dioxin Air Emission Inventory Project. Final Results. Ulrich Quaß, Michael Fermann and Günter Broker. Chemosphere, Volume 54, Issue 9, March 2004, Pages 1319-1327.
- UNEP, 2003b: Draft Guidelines on BAT and BEP for Municipal Waste Incineration. United Nations Environment Programme. http://www.pops.int/documents/meetings/bat_bep/2nd_session/inf10/EGB2_INF10_mun_waste_incineration.pdf
- UNEP, 2004a: Directrices sobre Mejores Técnicas Disponibles y orientación provisoria sobre Mejores Prácticas Ambientales según el Artículo 5 y el Anexo C del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. Diciembre, 2004. UNEP/POPS/COP.1/INF.7
- UNEP, 2004b: Compilation of Comments on the draft guidelines on BAT and guidance on BEP received by the Secretariat of the Stockholm Convention. June 2004. UNEP/POPS/EGB.3/INF/3. 27 July 2004
- UNEP, 2005: Directrices sobre Mejores Técnicas Disponibles y orientación provisoria sobre Mejores Prácticas Ambientales según el Artículo 5 y el Anexo C del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. Enero 2005. UNEP/POPS/COP.1/INF.7
- US-EPA, 2004: Dioxin Data. Reports of PCDD/PCDF releases under TRI (Toxics Release Inventory). http://www.trifacts.org/dioxin_data/index.html
- van Leeuwen F.X.R. y M. Younes, 1998: WHO Revises the Tolerable Daily Intake (TDI) for Dioxins. Organohalogen Compd. 38, 295-298 (1998).
- Vogg H., 1993: "Formation Mechanisms and Technical Reduction Measures for Dioxins/Furans in waste Incineration Plants" in Current Views on the Impact of Dioxins and Furans on Human Health and the Environment, Berlin, Germany, November 9-11, 1992. The Toxicology Forum, pp 459-465. 1993.
- Wagner H.C. et al., 1990: Wagner H.C., K.-W. Schramm, O. Hutzinger Biogenes polychloriertes Dioxin aus Trichlorphenol. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 2, 63-65 (1990).
- Wania F y Mackay D, 1993: Global fractionation and cold condensation of low volatility organo-chlorine compounds in polar regions. Ambio 22, 10-18.

- Wania F y Mackay D, 1996: Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol* 30, 390A-396A.
- Williams PT, 1994: Pollutants from Incineration: An Overview in eds R.E. Hester and R.M. Harrison *Waste Incineration and the Environment*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp27-49
- Young A.L., 1983: *Human and Environmental Risks of Chlorinated Dioxins and Related Compounds*, Young A.L. Plenum press, New York 1983
- Zevenhoven R y Kilpinen P., 2001: Control of Pollutants in Flue Gases and Fuel Gases. <http://www.hut.fi/~rzevenho/gasbook>

3. LA INDUSTRÍA DEL CEMENTO

3. LA INDUSTRIA DEL CEMENTO

El cemento es un material inorgánico, no metálico, finamente molido que al mezclarse con agua y áridos forma una pasta que fragua y endurece (morteros y hormigones). Este endurecimiento hidráulico se debe principalmente a la formación de silicatos cárnicos hidratados como resultado de una reacción entre el agua y los constituyentes del cemento. Esta propiedad de conglomerante hidráulico le ha convertido en un material básico de construcción, imprescindible para la edificación y la realización de infraestructuras.

Los egipcios utilizaron un cemento fabricado con yeso impuro calcinado que sirvió para unir los bloques de piedra en la construcción de las pirámides. El secreto de la durabilidad del cemento se perdió y en la Edad Media tan solo fue posible fabricar cemento de mediana calidad. En 1756, Smeaton descubrió que los mejores cementos se obtenían al mezclar caliza con un 20- 25% de materia arcillosa. En 1824, Joseph Aspdin, un albañil de Wake-eld realiza una patente para el cemento que produce, cemento que afirma ser tan duro como la piedra de Portland (éste es el origen del llamado "cemento Portland", nombre actualmente dado al cemento corriente, ya que la naturaleza y características de este último son muy diferentes). L.C. Johnson descubrió que el clínker, obtenido por fusión parcial de los elementos constitutivos de la primera materia sobrecalentada y que hasta entonces había sido eliminado como desecho inutilizable, presentaba unos resultados mucho mejores que el cemento usual, a condición de ser finamente molido.

Lo que actualmente denominamos cemento "Portland" es el producto que procede de la molienda del clínker obtenido por calcinación a unos 1.450°C, adicionándole una pequeña cantidad de yeso.

La exposición universal de 1891 permitió una demostración del nuevo producto y le proporcionó una gran publicidad. A partir de ese momento, la mayor parte de los fabricantes de conglomerantes practica la calcinación a alta temperatura, de manera que la cal fue, cada vez más, reemplazada por el cemento.

Desde finales del siglo XIX los principios generales de la fabricación del cemento "Portland" no han sufrido cambios. No obstante, han experimentado una evolución técnica y científica muy importante. El aumento de los conocimientos científicos básicos han permitido descubrir una gama de conglomerantes derivados del Portland (Portland especiales), conglomerantes de mezcla (cementos puzolánicos, metalúrgicos, etc.) y

conglomerantes especiales (de aluminio), lo que mejora ciertas propiedades del cemento Pórtland.

La producción mundial de cemento ha crecido progresivamente desde comienzos de los años 50, en especial en Asia, que cuenta con la mayor parte del crecimiento en la producción mundial de cemento en los años 90. Dicha evolución se describe en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Evolución de la producción mundial de cemento desde 2000 a 2004.

PRODUCCIÓN MUNDIAL DE CEMENTO									
						(Cifras en millones de toneladas)			
	2000	2001	2002	2003	2004	% Variación		% S/Total Año	
ASIA	1035,3	1083,0	1209,4	1371,9	1495,2	9,0	44,4	68,3	62,2
China	586,0	620,0	720,0	863,0	964,0	11,7	64,5	44,0	35,2
Japón	83,3	79,5	76,4	73,8	70,5	-4,5	-15,4	3,2	5,0
India	94,2	93,6	114,6	121,4	129,6	6,8	37,6	5,9	5,7
Resto Europa	103,3	103,3	111,1	120,4	130,1	8,0	25,9	5,9	6,2
Ex U.R.S.S	32,4	35,3	37,7	41,0	44,0	7,3	35,8	2,0	1,9
(25) UNION EUROPEA	227,1	222,1	221,1	225,8	233,2	3,3	2,7	10,7	13,6
España	38,2	40,5	42,5	44,8	46,6	4,1	22,2	2,1	2,3
AMÉRICA	215,3	218,4	211,6	211,9	225,5	6,4	4,7	10,3	12,9
USA.	83,5	88,8	85,3	88,1	93,5	6,2	12,0	4,3	5,0
ÁFRICA	75,3	78,4	84,1	86,4	94,7	9,6	25,7	4,3	4,5
OCEANÍA	9,3	8,7	9,0	9,5	10,0	5,5	8,2	0,5	0,6
TOTAL	1665,4	1713,8	1846,3	2025,9	2188,6	8,0%	31,4%	100%	100 %

Sobre la base de los datos aportados por la Asociación CEMBUREAU, la producción mundial de cemento en el año 2005 se incrementó aproximadamente un 6% después del incremento del 9% que se registró en el año 2004 respecto al año anterior, presentando una producción de 2.270 millones de toneladas. (CEMBUREAU, 2005)

La Figura 3.1 muestra la distribución de la producción de cemento por regiones geográficas en el Año 2005.

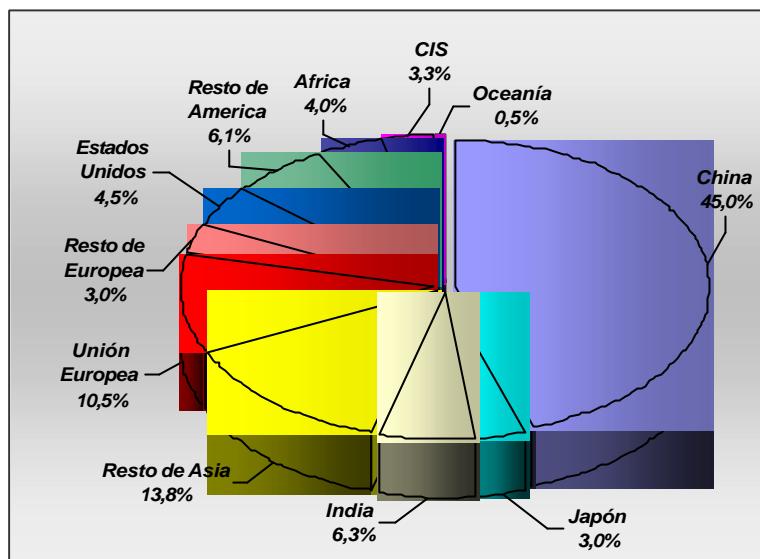


Figura 3.1. Producción mundial de Cemento por regiones en 2005.
Fuente: CEMBUREAU.

Asia es el mayor productor. Este continente alcanza el 68,1% de la producción mundial y de este porcentaje el 45% corresponde a China. India fue en el 2005, el segundo productor del mundo con 143 millones de toneladas, habiendo incrementado un 9% su producción respecto al año anterior.

En el año 2005, y sobre la base de datos de la oficina CEMBUREAU, Europa representa un 13,5% de la producción mundial, con un 10,5% correspondiente a la Unión Europea. En los 25 países de la unión europea la producción alcanzó 239 millones de toneladas, un crecimiento de solamente 2% comparado al año 2004. Dos países incrementaron de forma importante su producción España (8%) y Turquía (10%).

El consumo de cemento en España alcanzó un nuevo techo en 2005, creciendo un 6% respecto al año anterior, correspondiendo a un volumen de 51.5 millones de toneladas. Esto es debido a la construcción residencial y de ingeniería civil. Las expectativas para el año 2006 son que siga aumentando pero de forma moderada (CEMBUREAU, 2005).

Un estudio de la tendencia de dicha actividad en la unión europea se describe en la Tabla 3.2, en la cual se recoge la evolución de la producción y el comercio exterior del cemento en la Unión Europea en los años 2003-2004. Los valores se expresan en miles de toneladas.

Tabla 3.2. Evolución de la producción y el comercio exterior del cemento en la Unión Europea. Unidades expresadas en miles de toneladas. (OFICEMEN, 2004).

		Alemania	Austria	España	Francia	Italia	Reino Unido	Benelux	TOTAL U.E.
Producción	2004	32.823	4.034	46.602	21.541	45.478	12.012	11.304	233.217
(incluido exportación de clíker)	2003	33.409	3.941	44.758	20.352	43.511	11.716	11.001	225.750
	%Variación 04/03	-1,8 %	2,4 %	4,1 %	5,8 %	4,5 %	2,5 %	2,8 %	3,3 %
Importaciones	2004	1.717	1.186	8.197	2.561	4.996	2.390	4.936	32.548
(Importaciones de clíker y cemento)	2003	1.509	1.160	8.154	2.450	4.525	2.400	4.327	30.498
	%Variación 04/03	13,8 %	2,2 %	0,5 %	4,5 %	10,4 %	-0,4 %	14,1 %	6,7 %
Exportaciones	2004	5.942	214	1.529	1.760	2.010	359	4.106	29.386
(Exportaciones de clíker y cemento)	2003	4.663	190	1.252	1.710	2.256	350	3.826	26.333
	%Variación 04/03	27,4 %	12,6 %	22,1 %	2,9 %	-10,9 %	2,6 %	7,3 %	11,6 %

Fuente: CEMBUREAU:

-Las cifras correspondientes a 2004 de todos los Estados miembros, excepto las de España, son provisionales

En el año 2004, España, Italia y Alemania aparecen como los mayores productores con una cuota del 53,55% del total producido. En el caso de España las cifras de producción de cemento en el Año 2004 se situaron en 46,6 millones de toneladas, siendo la mayor de la Unión Europea, con un incremento en producción del 4,1% respecto al año 2003. Dicha evolución se justifica por la influencia de la coyuntura económica del país.

3.1. PROCESO DE FABRICACIÓN DEL CEMENTO

Como se ha comentado en el apartado anterior, el cemento es un conglomerante hidráulico resultante de moler una roca artificial conocida como clíker con un determinado porcentaje de sulfato cálcico y otras adiciones. Es un material que se presenta en forma pulverulenta y con color grisáceo o blanco, que, en contacto con el agua forma estructuras sólidas a través de un proceso que se conoce con el nombre de fraguado. Las propiedades del cemento provienen fundamentalmente de la presencia en su formulación de cristales compuestos por enlaces de óxidos de cal, silicio, hierro y aluminio, en diferentes proporciones. Para que los enlaces entre los distintos óxidos se formen convenientemente, se requiere la semi-fusión de los materiales que intervienen y ello se consigue alcanzando temperaturas muy altas (1.450°C para los materiales y 2.000°C para los gases de combustión). Una vez que se alcanzan estas condiciones, se producen las distintas reacciones entre los óxidos presentes y se forman las moléculas complejas que confieren al cemento sus cualidades de ligante hidráulico.

La química básica del proceso de manufactura de cemento comienza con la descomposición del carbonato de calcio (CaCO_3) sobre 900°C para dar óxido de calcio

(CaO, cal) y liberar dióxido de carbono (CO₂), proceso conocido como calcinación. Este es seguido por el denominado proceso de “clinkerización” mediante el que el óxido de calcio reacciona a temperatura elevada (típicamente, 1.400-1.500°C) con sílice, alúmina y óxido ferroso para formar los silicatos, aluminatos y ferritos de calcio de los que consta el clíker Pórtland. Este clíker se muele juntamente con yeso y otros aditivos para producir el cemento.

La fabricación del cemento se puede considerar una actividad industrial de procesado de minerales, que se puede dividir en tres etapas básicas:

1. Obtención, preparación y molienda de las materias primas (caliza, marga, arcilla, pizarra, etc.), generalmente extraídas de canteras y que aportan los siguientes compuestos minerales: carbonato cálcico (CaCO₃), óxido de silicio (SiO₂), óxido de aluminio (Al₂O₃) y óxido de hierro (Fe₂O₃). Como resultado de esta primera etapa se obtiene una mezcla pulverulenta de los minerales que se denomina crudo o harina.
2. Cocción o sinterización del crudo en hornos rotatorios hasta alcanzar la temperatura adecuada (1.450°C) para ser enfriado bruscamente y obtener de esta manera un producto intermedio llamado clíker.
3. Molienda del clíker con otros componentes: yeso (regulador de fraguado) y adiciones (escoria de alto horno, cenizas volantes, caliza, puzolanas), para dar lugar a los distintos tipos de cemento.

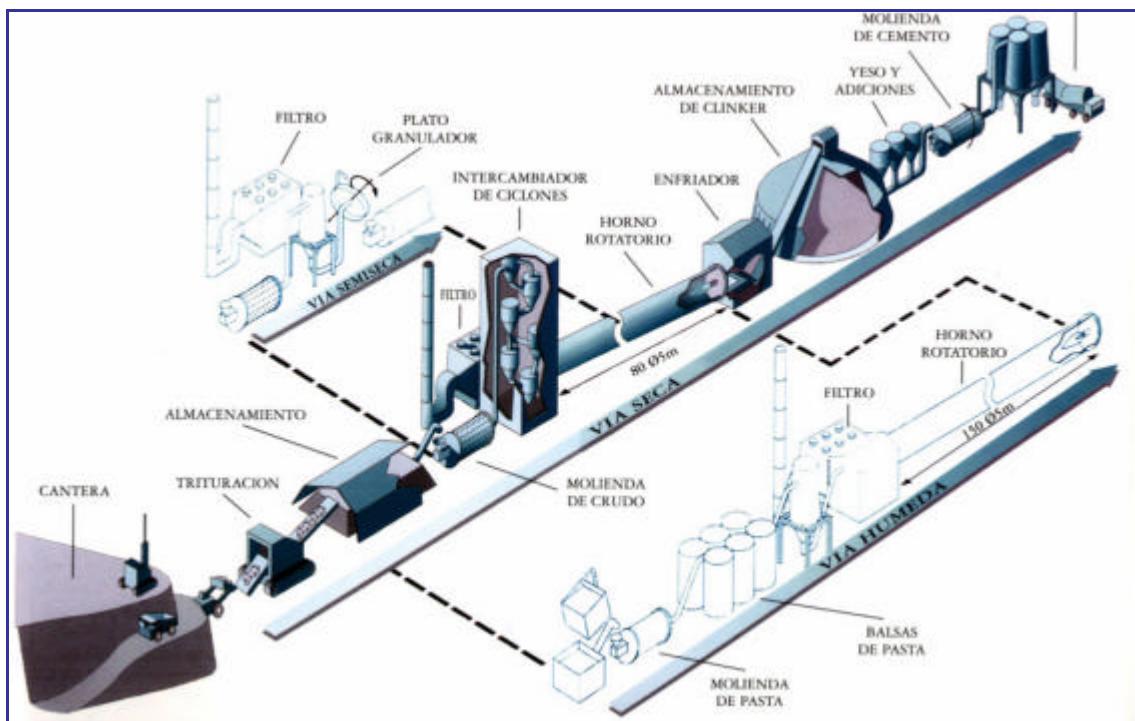
Los hornos rotatorios que se utilizan en la Industria Cementera (un mínimo de 50 m de longitud y más de 4 m de diámetro) consisten en una funda de acero cilíndrica revestida de material refractario, ligeramente inclinada respecto a la horizontal entre (2,5 a 4,5%) y que gira a razón de 1-3 rpm. Se opera en estos hornos en una configuración a contracorriente. Los gases y los sólidos fluyen en direcciones opuestas a través del horno, produciéndose una eficiente transferencia de calor. El alimento crudo se introduce por el extremo superior o frío del horno rotativo, mientras que la pendiente y la rotación hacen que éste se mueva hacia el extremo inferior o caliente. Se calienta el horno desde el extremo inferior, habitualmente con carbón o coque de petróleo como combustible primario. A medida que se mueve a través del horno y va calentándose, el alimento experimenta reacciones de secado y piroprocesamiento para formar el clíker, que consiste en trozos de material no combustible fusionados. Dichos hornos rotatorios difieren de los clásicos procesos de combustión en que los materiales de entrada y los gases de salida se cruzan en contracorriente produciendo una minuciosa mezcla a altas temperaturas (> 1.400°C en el extremo más caliente, donde el clíker) y largos tiempos de residencia (5-7 s).

La composición típica del clíker expresada en porcentaje en peso, así como los márgenes de concentración se muestra en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Composición típica y especificaciones del clíker (% en peso).

Componentes	clíker (% en peso)	Límites del clíker (% en peso)
CaO	64	60-69
SiO₂	20	18-24
Al₂O₃	6	4-8
Fe₂O₃	3	1-8
Otros:	7	
MgO	1.47	< 2.0
Álcalis (K₂O, Na₂O)	1.47	2.0
SO₃	0.81	< 3.0 (en cemento)
TOTAL	100.0	

En función de la forma en que se procesa el material antes de su entrada en el horno de clíker se distinguen 4 tipos de proceso de fabricación: vía seca, vía semi-seca, vía semi-húmeda y vía húmeda (Figura 3.2).



Fuente: CEMBUREAU

Figura 3.2. Esquema de fabricación del cemento.

En el proceso vía seca, las materias primas se trituran y deshidratan en una mezcla comúnmente denominada crudo o harina. El crudo se alimenta a un horno con precalentador y con precalcinador, o menos habitualmente, a un horno largo de vía seca. El sistema del horno comprende una torre de ciclones para el intercambio de calor, en la que se precalienta el material en contacto con los gases procedentes del horno rotatorio. El proceso de descarbonatación de la caliza (calcinación) puede estar casi completado antes de la entrada del material en el horno si se instala una cámara de combustión a la que se añade parte del combustible (precalcinador).

En el proceso vía húmeda, las materias primas se trituran con agua para formar una pasta bombeable, con un contenido de agua de un 30-40%. La pasta se introduce directamente en el extremo más elevado del horno. En algunos casos los materiales pasan previamente por un desecador. Este proceso utiliza aproximadamente un 40% más de energía que el proceso seco (EMEP/CORINAIR, 2002).

En los procesos vía semi-seca y semi-húmeda el material de alimentación se obtiene añadiendo o eliminando agua (filtros prensa), respectivamente, de forma que se obtienen "pellets" o gránulos con un 15-20% de humedad, que son depositados en parrillas móviles, a través de las cuales se hacen circular los gases calientes provenientes del horno para precalentarlos. Cuando el material alcanza la entrada del horno, el agua se ha evaporado y comienza la calcinación.

En todos los casos, los gases circulan en sentido contrario al avance de los materiales (contracorriente). El flujo de los gases está forzado mediante aspiración de un ventilador situado aguas abajo del horno, el cual es capaz de mantener todo el horno con una presión menor que la atmosférica (depresión).

La cocción del clíker se realiza en un horno rotativo que puede formar parte de un sistema de horno horizontal de proceso húmedo o seco; de un sistema de horno con precalentador de parrilla (Lepol) de proceso semi-húmedo o semi-seco; de un sistema de horno con precalentador de suspensión de proceso seco; o de un sistema de horno con precalentador o precalcinador. Se considera que la mejor técnica disponible, en adelante MTD, para la producción de clíker es el horno de proceso seco con precalentamiento (etapas) y precalcinación. El balance térmico asociado a esta MTD para un fábrica de nueva construcción es de 2.900-3.200 MJ por tonelada de clíker (IPPC, 2001).

La definición de MTD considerada en el apartado anterior, está enmarcada en los términos aportados por el Convenio de Estocolmo que se definen a continuación (SC, 2001):

- Por "mejores técnicas disponibles" se entiende la etapa más eficaz y avanzada en el desarrollo de actividades y sus métodos de operación que indican la idoneidad práctica de técnicas específicas para proporcionar en principio la base de la

limitación de las liberaciones destinada a evitar y, cuando no sea viable, reducir en general las liberaciones de los productos químicos incluidos en la parte I del anexo C y sus efectos en el medio ambiente en su conjunto.

- “Técnicas” incluye tanto la tecnología utilizada como el modo en que la instalación es diseñada, construida, mantenida, operada y desmantelada.
- “Disponibles” son aquellas técnicas que resultan accesibles al operador y que se han desarrollado a una escala que permite su aplicación en el sector industrial pertinente en condiciones económicas y técnicamente viables, teniendo en consideración los costos y las ventajas.
- Por “mejores” se entiende más eficaces para lograr un alto grado general de protección del medio ambiente en su conjunto.
- Por “mejores prácticas ambientales” se entiende la aplicación de la combinación más adecuada de medidas y estrategias de control ambiental.

Siguiendo con el proceso de producción del cemento, la última etapa comprende el enfriamiento del clínker con objeto de mantener su estructura cristalina y estabilizar los componentes formados a 1450°C. El clínker abandona el extremo caliente del horno a una temperatura de cerca de 1.000°C. Cae luego dentro de un enfriador de clínker, generalmente una rejilla desplazable con ventiladores inferiores que lanzan un chorro de aire frío (EMEP, 1999).

Por último, el clínker enfriado y molido se mezcla con yeso y otras adiciones formando el cemento. Si se trata de cementos compuestos, se adicionan al clínker materiales que aportan al cemento características que mejoran sus propiedades, tales como la trabajabilidad, retención de agua, durabilidad, resistencia mecánica, resistencia a sulfatos, resistencia al hielo, etc. Estos materiales están recogidos en las normas españolas y europeas sobre cementos y pueden ser naturales o provenir de subproductos de otros procesos industriales tales como: escoria de horno alto, puzolanas industriales, cenizas volantes de central térmica, humo de sílice de la industria de ferroaleaciones, esquistos calcinados, sulfato de calcio proveniente de la desulfuración de gases industriales. Todos los componentes se muelen hasta obtener un fino polvo homogéneo (producto final). El cemento se almacena en silos antes de su transporte a granel o envasado.

La elección del proceso de producción del clínker tiene una gran importancia y viene determinada por el estado de las materias primas (secas o húmedas). En Europa, más del 75% de la producción se basa en procesos de vía seca, gracias a la disponibilidad de materias primas secas. En España este porcentaje es superior (93% de la producción año 2004): de los 58 hornos existentes 47 son de vía seca. Los procesos húmedos consumen más energía y por lo tanto tienen un mayor coste de producción. Las plantas que emplean procesos húmedos o semi-húmedos lo suelen hacer porque normalmente sólo tienen acceso a materias primas húmedas. (CEMBUREAU, 1999a).

La combustión en el horno de clínker tiene lugar en una o dos zonas, en función de la tecnología empleada:

1. En el mechero principal, situado en la parte más baja del horno, la llama alcanza una temperatura cercana a los 2.000°C y los gases de combustión se mantienen a más de 1.200°C durante un tiempo superior a 5 s, en atmósfera oxidante (exceso de oxígeno 2-3%). Esta opción se encuentra en todos los hornos de producción del clínker.
2. En la zona del horno en la que se produce la descarbonatación de la caliza (calcinación), la combustión se realiza a temperaturas cercanas a los 1.200°C, manteniéndose los gases a una temperatura superior a 850°C durante unos 3 segundos.

La ubicación concreta de la segunda zona de combustión varía en función del tipo de horno:

* Los hornos más modernos disponen de cámaras de combustión en la parte baja de la torre de ciclones (precalcinador), donde se realiza la combustión con aporte de aire caliente proveniente del enfriador de clínker. Algunos hornos disponen de precalcinador sin aporte de aire terciario, por lo que la combustión se realiza con el exceso de oxígeno proveniente del mechero principal.

* En hornos de vía seca que no disponen de precalcinador o en hornos de vía semi-seca o semi-húmeda, la combustión puede realizarse en la primera zona del horno rotatorio. Este sistema está especialmente indicado para combustibles densos y alimentados en tamaños relativamente grandes (p.e.: neumáticos enteros o troceados).

* En hornos de vía húmeda o en hornos largos, la alimentación de combustibles alternativos puede realizarse en una zona adecuada del horno rotatorio (sistema patentado 'Mid-Kiln'). La apertura realizada en el horno rotatorio y el sistema de compuertas permite que se pueda alimentar combustible en cada rotación del horno.

Las condiciones de combustión en los diferentes sistemas de operación se recogen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Condiciones de combustión según el tipo de horno de clínker.

Sistema	Tiempo residencia (s) $T > 1.200^{\circ}\text{C}$	Temperatura llama (°C)
Húmedo	> 11	1.950-2.300
Seco	> 5.4	2.150
Semi-húmedo/seco	> 6.7	1.930-2.000

En los hornos de vía seca, el tiempo de permanencia de los gases a una temperatura superior a 1.200°C es de más de 3 segundos, aun en el caso más desfavorable.

Actualmente, alrededor del 78% del cemento de fabricación europea se produce en hornos de proceso seco dada la idoneidad de la materia prima en seco para ese proceso (DFIU/IFARE, 2002), otro 16% corresponde a hornos de proceso semi-húmedo o semi-seco, y el resto, en torno a un 6%, procede de hornos de proceso húmedo. Con carácter general está previsto que los hornos de proceso húmedo que funcionan en Europa se transformen en hornos de proceso seco en el momento de su renovación, al igual que los hornos de procesos semi-húmedo o semi-seco. En España el 98,5% de la producción de cemento se realiza por vía seca. A título informativo es importante reseñar que China, el mayor productor mundial de cemento, opera en la mayoría de sus instalaciones con hornos tipo vertical de calcinación de cuba, los cuales presentan una baja eficiencia energética y pobres características medioambientales (H. Klee, 2004). Un esquema general del proceso de producción de cemento vía seca, el mayoritario en las instalaciones cementeras europeas, se representa en la Figura 3.3.

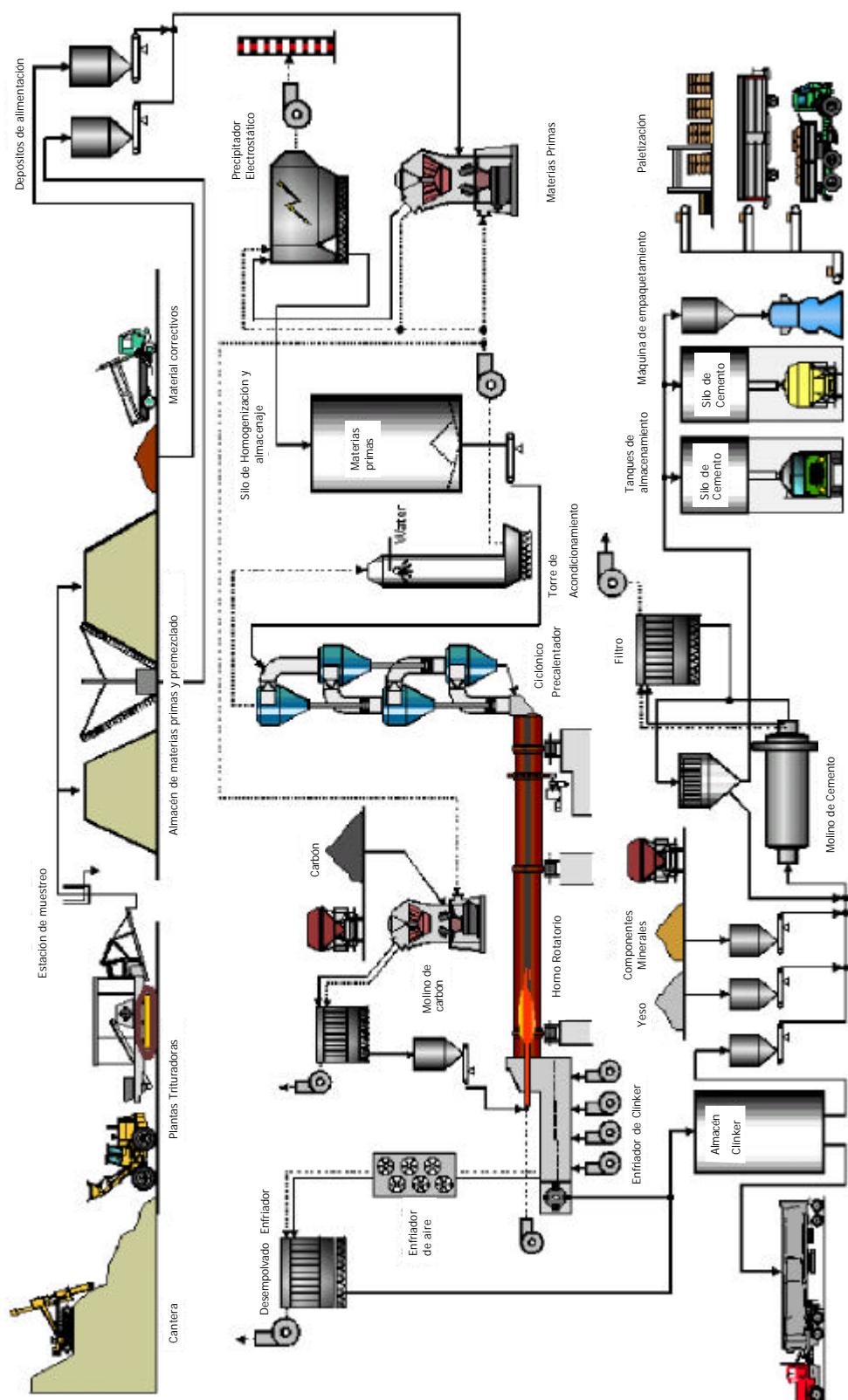


Figura 3.3. Esquema del proceso de producción de cemento por vía seca (CEMBUREAU, 1999a).

Como quiera que el horno rotatorio de vía seca con precalentador (de suspensión multietapas) y precalcinador es considerada como la mejor tecnología disponible (MTD), esta tecnología ha sido utilizada en la industria del cemento desde 1970. Su descripción más detallada se describe a continuación:

En este procedimiento la quema del combustible se realiza en dos puntos; la combustión primaria ocurre en la zona de salida del horno y la combustión secundaria tiene lugar en una cámara especial de combustión situada entre el horno rotativo y el precalentador, denominada calcinador o precalcinador. Este es un sistema de combustión auxiliar para incrementar la temperatura de las materias primas antes de su introducción al horno, en esta cámara se puede quemar hasta el 60% del combustible total del horno. Esta energía se emplea básicamente para calcinar la harina cruda, la cual está casi completamente calcinada cuando entra al horno. El aire caliente (opcional) para la combustión en el calcinador procede del enfriador. El material sale del calcinador a unos 870°C.

En este proceso se usan los precalentadores para aumentar la eficiencia térmica. Un precalentador de harina cruda consiste en una torre vertical que contiene una serie de recipientes tipo ciclón. Generalmente tienen entre cuatro y seis etapas de ciclones, los cuales se colocan uno sobre otro en una torre de 50-120 metros de altura. La etapa más alta puede llevar dos ciclones paralelos para separar mejor el polvo. Los gases de salida del horno rotativo fluyen a través de las etapas de ciclones desde la parte inferior a la superior. La mezcla de materias primas pulverulentas secas se añade al gas de salida antes de la última etapa superior de ciclones. Se separa del gas en los ciclones y se alimenta antes de la siguiente etapa de ciclones. Este procedimiento se repite en todas las etapas hasta que finalmente el material se descarga desde la última etapa en el horno rotativo. Esta alternancia de mezclado, separación y nuevo mezclado cada vez a temperaturas más altas permite la óptima transferencia térmica entre el calor de los gases de salida y la harina cruda. Como la harina entra al horno a una temperatura mayor que con los hornos secos, largos, tradicionales, la longitud del horno precalentador es más corta.

El gas de salida después de la torre de ciclones, que tiene una temperatura de alrededor de 330°C, se emplea generalmente para el secado de las materias primas y del combustible.

Existen problemas con los precalentadores de suspensión en los casos en que las materias primas y/o el combustible, contengan cantidades elevadas de materiales como cloruros, sulfatos y álcalis. Los ciclos altamente enriquecidos de estos elementos conducen a pegaduras en las paredes de los ciclones y conductos, que frecuentemente causan taponamientos con las consiguientes paradas del horno durante bastantes días. El desvío del gas del horno, es decir la extracción de parte de la corriente de gas que sale del horno, purgando con ello las corrientes circulantes de esos materiales, es la solución

empleada más frecuentemente para resolver el problema. Este gas desviado se enfriá para condensar los álcalis y luego se trata en un colector de polvo antes de emitirlo a la atmósfera (MMA, 2003).

Para un tamaño determinado de horno rotativo, al agregar un precalcinador de combustión en el fondo de la torre de precalentamiento se aumenta la capacidad productiva del horno, ya que allí sólo se quema el clíker. El empleo del precalcinador también incrementa la vida útil del carácter refractario del horno, como consecuencia de la reducida carga térmica en la zona de combustión.

Los primeros hornos con esta tecnología tenían sólo cuatro etapas de ciclones, lo que originaba temperaturas más altas del gas de salida y mayor consumo de combustible. Cuando la humedad de las materias primas es baja, se pueden instalar torres de ciclones de hasta seis etapas.

En la Figura 3.4 se representa la distribución de temperaturas en un horno de clíker típico con sistema de precalentador multiciclónico y precalcinador (Comisión Europea Energía, 1997)

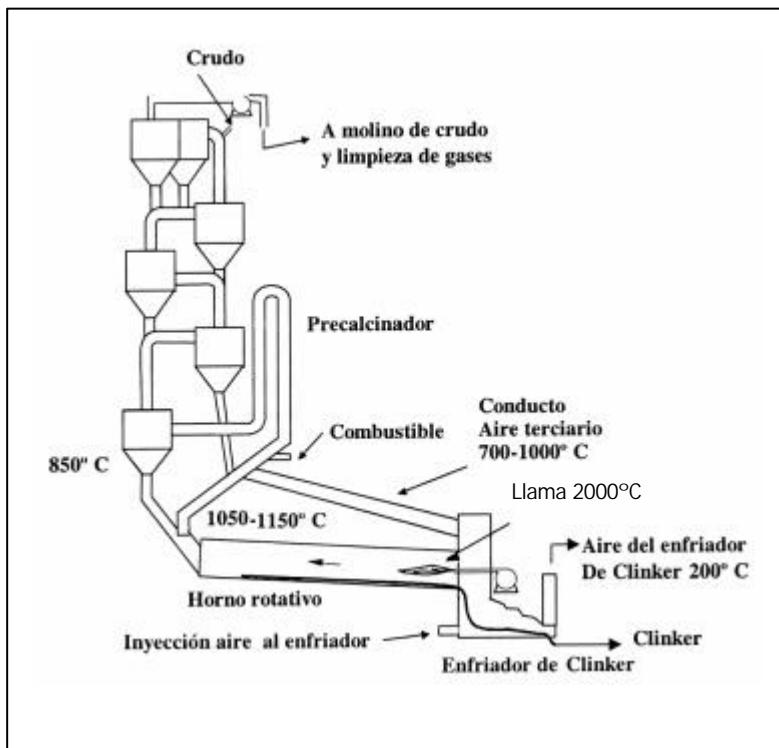


Figura 3.4. Esquema de horno con intercambiador de ciclones y precalcinador.

Estos sistemas de horno con precalentador y precalcinador de suspensión presentan volúmenes de gases de escape en el entorno de los 2.000 m³/Mg de clíker (gas seco, 101.3 kPa, 273 K).

3.2. ASPECTOS MEDIO AMBIENTALES EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO

El proceso de fabricación de cemento está asociado a los siguientes aspectos ambientales:

- La explotación de canteras supone un impacto medioambiental derivado de la ocupación de espacios (impacto visual) y de las actividades realizadas durante su explotación (voladuras, trituración, transporte).
- La manipulación, almacenamiento y procesado de materiales en forma pulverulenta está asociada a la emisión de partículas, (fuentes dispersas o difusas), aspecto éste que ha sido el de mayor impacto histórico de las fábricas de cemento.
- La cocción en el horno da lugar a emisiones de gases de combustión a la atmósfera, cuyos principales constituyentes son los óxidos de nitrógeno (NOx) y los óxidos de azufre (SO₂).

La cocción de clíker es la parte más importante del proceso en lo que respecta a los principales aspectos medioambientales derivados de la fabricación de cemento: el consumo de energía y las emisiones atmosféricas.

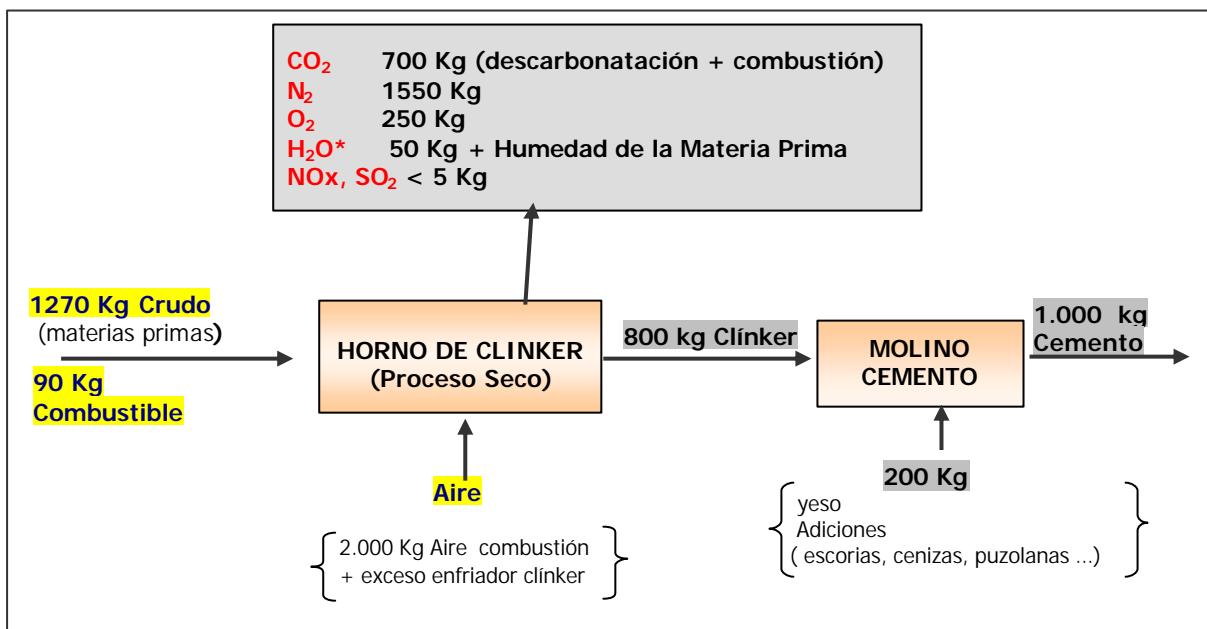
Los vertidos de agua se limitan a las escorrentías de lluvia, la refrigeración de equipos (normalmente en circuito cerrado) y al agua sanitaria, y no son un impacto ambiental significativo.

El almacenamiento y la manipulación de combustibles son una fuente potencial de contaminación del suelo y de las aguas freáticas, por lo que las fábricas deben dotarse de medios adecuados que garanticen la protección del suelo.

No es significativa la producción de residuos en la producción de cemento, a excepción del polvo del sistema de limpieza de gases, que se recicla al propio proceso de producción del clíker.

En la Figura 3.5 se representa un balance de materia típico para una producción de 1 t de cemento gris con el proceso vía seca, para una fábrica que utilice fuel-oil como combustible, considerando las siguientes condiciones de operación:

- Combustible: Fuel Oil, Poder Calorífico Inferior (PCI): 7.500 kcal/kg (base seca)
- Factor del clíker (Relación clíker/cemento): 0,8
- Consumo energético: 850 kcal/kg clíker
- Aire: 10-11 Vol. % O₂



*Acompañará la emisión del horno la humedad de la materia prima en forma de vapor de agua evaporada a la molienda de crudo (50-150 kg) que se suman al H₂O de combustión.

Figura 3.5. Balance de materia para la producción de una tonelada de cemento. Fuente OFICEMEN 2003.

El volumen de los gases de salida del horno expresados como Nm³/t de clíker (gas seco a 101,3 kPa y 0°C³) se encuentra en general en un intervalo de 1.700-2.500. Los sistemas de precalentador y precalcinador de estos hornos normalmente presentan unos volúmenes de salida de gases alrededor de 2.000 Nm³/t de clíker (gas seco a 101,3 kPa y 0°C) (UNEP, 2004a).

³ 0°C equivale a 273 K

3.2.1. CONSUMO DE ENERGÍA

El proceso de fabricación de cemento adolece de un consumo intensivo de energía, debido fundamentalmente a las altas temperaturas que es necesario alcanzar para el correcto desarrollo del mismo. El consumo energético va a depender de las materias primas empleadas, de la tecnología y del proceso empleados, ya que, por ejemplo, los sistemas de alimentación por vía húmeda necesitarán evaporar el agua introducida con las materias primas.

El consumo de energía eléctrica en el sector cementero, recogido en el documento “Guía de MTD en España de fabricación de cemento” (año 2003), se realiza principalmente en las operaciones de molienda, tanto de las materias primas antes de su cocción, como del clínker y las adiciones para obtener el cemento. Ambas operaciones suponen aproximadamente el 75% de la electricidad consumida en la fábrica, el otro 25% se emplea en el transporte de materiales, impulsión de gases y desempolvado de los mismos (electrofiltros). El consumo total se sitúa aproximadamente entre 90 y 130 kWh/t de cemento, dependiendo de la tecnología utilizada y el tipo de cemento fabricado. (EC, 2000)

Por esta razón, en la mayoría de las plantas se trabaja de manera que se optimicen las instalaciones en función de los costes de producción (modulación y gestión de demanda). Según esto, los costes energéticos de combustible y energía eléctrica representan entre un 30 y un 40% de los costes variables de fabricación, por lo que la reducción del consumo de energía y la diversificación de las fuentes energéticas se convierte en un asunto de máxima importancia para la competitividad de las empresas cementeras.

Los esfuerzos para reducir el consumo de combustible se han centrado en dos líneas principalmente: en la modernización de las instalaciones utilizando hornos de mayor tamaño para mejorar la eficiencia y en la modificación de la composición del cemento para incorporar en la molienda otros materiales distintos del clínker. En los últimos 100 años se ha realizado un continuo progreso en la modernización de la industria cementera, mejorando la eficiencia energética de los hornos y desarrollando nuevos tipos (ver Tabla 3.5). En las últimas dos décadas se ha reducido el consumo de energía para fabricar una tonelada de cemento aproximadamente en un 30% (CEMBUREAU, 1997). Sin embargo, esta reducción se encuentra en una fase asintótica, es decir, que en el futuro ya no habrá apenas margen de maniobra para seguir reduciéndolo. Esta es la razón principal por la que el sector ha buscado utilizar la flexibilidad de los hornos de esta industria para sustituir los combustibles tradicionales por otros como residuos o subproductos.

Tabla 3.5. Evolución histórica de la eficiencia de los hornos de clíker.

Tipo de Horno	Año	Eficiencia (kcal/kg clíker)	CO ₂ combustión (kg/t clíker)
Hornos de flecha	1880	3.000	1.900
Primeros hornos rotativos	1900	2.500	1.583
Primeros hornos vía húmeda	1940	1.500	950
Hornos vía húmeda modernos	1955	1.300	823
Hornos largos vía seca	1970	1.050	665
Hornos con precalentamiento	1975	850	538
Hornos con precalcinador	1980	800	507
Precalcinador con 40% combustible	1995	750	380
Precalcinador con 60 % combustible	2000	725	298

En estas circunstancias el consumo de combustibles en el horno se sitúa entre 700 y 1.300 kcal/kg de clíker (3.000–5.500 MJ/t), o bien entre 100 y 185 kg de carbón o de coque por tonelada de cemento.

Tradicionalmente esta energía se ha suministrado mediante distintos combustibles fósiles. A medida que los precios del fuel y del carbón han ido aumentando, en determinados países se sustituyó una gran parte de dicho carbón por coque de petróleo (petcoque), especialmente en aquellos en los que el transporte se podía realizar por mar (caso de España, Italia, Portugal, Francia, etc.), permaneciendo el carbón donde el transporte del pet coque se encarecía en exceso o donde el carbón seguía siendo competitivo en precio (especialmente si éste estaba subvencionado por razones sociales). Este es el caso del Reino Unido, Austria, Alemania y Portugal, entre otros. En Alemania en los últimos años se ha aumentado la utilización del gas natural debido a la disponibilidad de gas ruso a precio competitivo.

En la actualidad, en orden decreciente de importancia, hay tres tipos diferentes de combustible usados en los hornos de cemento: carbón pulverizado y coque de petróleo; fuel oil (pesado) y gas natural (PNUMA, 2003).

Cada vez es una práctica más común en numerosos países utilizar determinados residuos y subproductos como sustitutos de parte de los combustibles fósiles tradicionales, permitiendo reducir el coste de fabricación del cemento. La justificación del uso de combustibles alternativos en el Sector Cementero se basa en las condiciones termodinámicas que se presentan en los hornos de fabricación del clíker y en las demás características del proceso de producción del cemento. Los más empleados son: neumáticos usados, aceites usados, fangos residuales, caucho, astillas de madera, plásticos, residuos de papel y disolventes usados. La energía liberada en la combustión se aprovecha íntegramente en el proceso de fabricación de clíker.

Para que sea considerado un residuo de interés para su utilización como combustible alternativo ha de presentar una serie de ventajas y garantías de seguridad y, además, ha de cumplir con las características propias de un buen combustible: suficiente poder calorífico y ausencia de interferencias en las características del producto y de emisiones contaminantes. En materia de costes, es evidente que el empleo de residuos como combustible supone una disminución del coste total de producción al convertirse en gestor de residuos.

El poder calorífico de los combustibles alternativos más utilizados se presenta en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Poder calorífico de los combustibles alternativos más utilizados, expresado en unidades de Kcal/Kg (CER, 2001).

Material	PCI (Kcal/Kg.)	
Polietileno puro	11.000	PODER CALORÍFICO ALTO
Petróleo ligero	10.000	
Petróleo pesado	9.500	
Poliestireno puro	9.500	
Grasa animal	9.300	
Alquitrán (subproducto)	9.100	
Caucho puro	8.600	
Antracita	8.100	
Aceites usados y residuos de refinería	7.200 - 9.100	
Neumáticos usados	6.700 - 7.600	
Carbón bituminoso (pobre en cenizas)	6.900	
Plásticos mezclados	6.300	
Carbón bituminoso (rico en cenizas)	5.700	
Lodos y alquitranes ácidos (destil. Petróleo)	3.800 - 5.200	PODER CALORÍFICO MEDIO
Lignito	3.800 - 5.000	
Residuos de caldera (industria del aluminio)	4.800	
Residuos de aceite de palmera (10 % humedad)	4.500	
Harinas animales	4.400	
Residuo de olivas prensado	4.300	
Turba seca (10% humedad)	4.300	
Textiles	4.300	
Tierras Fuller o de batan (destilación de petróleo)	3.100 - 4.300	
Madera seca, corteza y serrín (10 % humedad)	3.800	
Corteza de arroz (10 % humedad)	3.800	PODER CALORÍFICO BAJO
Residuos de trituradora	3.600	
RDF de origen doméstico (10 % humedad)	3.600	
Papel y cartón (secado al aire)	3.600	
Resofuel (Combustible de residuos hidrocarburos)	2.600	
Lodos de depuración secos (10 % humedad)	2.400	
Rechazo doméstico (30 % humedad)	2.000	
Lodos de depuración secos (30 % humedad)	1.800	
Aceites de esquistos	1.000	

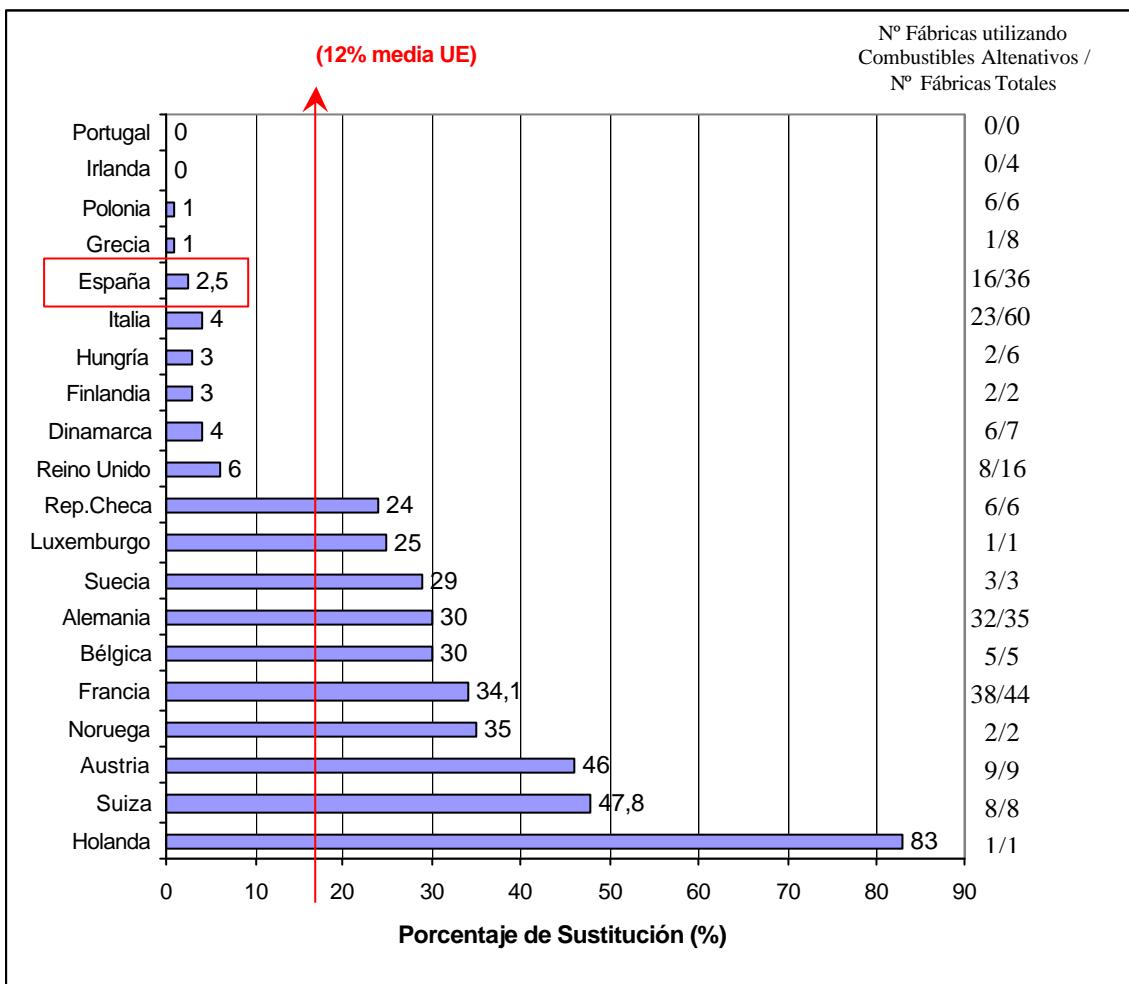
Bajo determinadas condiciones ambientales, especialmente en países como Austria, Francia, Bélgica y Alemania, el alcance de dicho uso en la industria cementera europea presenta una distribución en el año 1998 como la indicada en la Tabla 3.7, donde se recoge un 85% del total de la producción de la Unión Europea de ese año.

Tabla 3.7. Porcentajes de consumo de los distintos combustibles en ocho de los nueve mayores productores de cemento de la Unión Europea durante 1998.

Países	Carbón (%)	Coque de petróleo (%)	Fuel Oil (%)	Otros fósiles (%)	Alternativos (%)
Alemania	32	10	5	35	18
Austria	46	4	15	2	33
Bélgica	28	32	3	16	21
España	11	84	4	0.1	0.5
Francia	18	40	3	14	25
Italia	17	68	7	4	4
Portugal	48	49	2		1
Reino Unido	75	19			6

Tal como se observa en la citada Tabla, los combustibles más utilizados en los principales países productores son el carbón y el petcoque. Esta tendencia, como se explica seguidamente, está cambiando a favor de combustibles alternativos.

En el año 2000, más del 13% de los combustibles utilizados en la industria cementera de la Unión Europea fueron alternativos. Aproximadamente un tercio de los hornos de cemento instalados (unos 150 de los casi 450 existentes) emplean combustibles alternativos, con un consumo total equivalente a más de 3 millones de toneladas de carbón. El nivel de sustitución mantiene una tendencia creciente, y en algunas regiones se ha superado la cifra del 50%. En la Figura 3.6 se muestra el porcentaje de sustitución que se ha producido en el consumo de combustibles fósiles por combustibles alternativos, expresado en % del consumo calorífico total y referido al año 2002.



UNEPa, 2004

Figura 3.6. Porcentaje de sustitución en el consumo de combustibles fósiles por combustibles alternativos en la UE, año 2002. Expresado en porcentaje del consumo calorífico total. Fuente OFICEMEN.

Sobre la base de la normativa establecida al uso de residuos como aporte energético en cementeras, la tendencia en el futuro es una mayor sustitución de los combustibles fósiles por combustibles alternativos.

La estrategia del Sector Cementero Europeo de reducir el consumo de combustibles fósiles no renovables y de dar una respuesta eficaz y segura a la sociedad en el tratamiento de sus residuos, además de la diversificación de sus fuentes de energía, apostando por los combustibles alternativos, con tasas de sustitución superiores al 25% en los países más desarrollados de la UE (ver Figura 3.6), se encuentra dentro de las actuaciones planteadas en el Libro Verde de la Comisión Europea “Hacia una estrategia europea de seguridad del abastecimiento energético” (Comisión Europea, 2002).

3.2.2. EMISIONES ATMOSFÉRICAS

El foco más importante de emisión a la atmósfera son las emisiones liberadas por la chimenea procedentes del horno de cemento. Tienen su origen en las reacciones químicas de las materias primas procesadas y de los combustibles empleados en el proceso de combustión. Dichas emisiones están ligadas a las propiedades de dichos compuestos y al proceso mismo de la combustión.

Las emisiones más relevantes asociadas son:

- óxidos de nitrógeno (NOx)
- dióxido de azufre (SO₂)
- partículas (polvo)

Los principales constituyentes de los gases de salida de un horno de cemento son nitrógeno del aire de combustión; CO₂ de la descarbonatación del CaCO₃ y de la oxidación del combustible; vapor de agua del proceso de combustión y de las materias primas; y exceso de oxígeno. La composición típica de los gases de salida de los hornos de cementeras europeas, expresada en tanto por ciento, se refleja en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Composición típica de los gases de salida de los hornos de cementera europeos. Intervalos de emisión en porcentaje en peso. (OFICEMEN, 2002).

Composición de los gases	%
Nitrógeno (N ₂)	45-66
Dióxido de carbono (CO ₂)	11-29
Vapor de Agua (H ₂ O)	10-39
Oxígeno (O ₂)	3-10
Otros (incluidos contaminantes)	< 1

Los gases emitidos contienen también pequeñas cantidades de otros compuestos, significativos por su carácter contaminante y/o su impacto medio ambiental: partículas, cloruros, fluoruros, dióxido de azufre, monóxido de carbono, compuestos orgánicos volátiles (COVs) y metales pesados.

- **Nitrógeno**, constituyente principal del comburente, oxígeno del aire.

- **Óxidos de nitrógeno (NOx).**

El monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂) son los óxidos de nitrógeno predominantes en los gases emitidos por el horno de cemento (NO > 90% de los óxidos de nitrógeno). Hay dos fuentes principales para la producción de NOx:

* NOx térmico: parte del nitrógeno y del oxígeno del aire de combustión y reaccionan entre sí para formar óxidos de nitrógeno.

* NOx de combustible: los compuestos de nitrógeno presentes en el combustible reaccionan con el oxígeno para formar óxidos de nitrógeno.

La formación de NOx térmico se potencia en gran medida cuando la temperatura de combustión es superior a los 1.200°C, reaccionando las moléculas de nitrógeno y oxígeno del aire. Cuanto mayor sea la temperatura y el exceso de oxígeno (factor de exceso de aire), tanto más acusada será la formación de NOx térmico.

El NOx de combustible se genera por oxidación del nitrógeno (N) presente en el combustible, el cual se combina con otros átomos de nitrógeno para formar N₂ gas y reaccionan con el O₂ para formar NOx combustible.

En los hornos dotados de precalcinadores, donde hasta el 60% del combustible puede quemarse en el precalcinador, la formación de NOx térmico es más baja que en los hornos en los que todo el combustible se quema en la zona de sinterización. (Karlsruhe I, 1996)

- **Dióxido de carbono (CO₂).**

Las emisiones de óxidos de carbono proveniente de la descarbonatación de la caliza, además del propio proceso de combustión de los combustibles fósiles. Este gas, aun no siendo nocivo, por su condición de gas de efecto invernadero, hace que cobre gran importancia su reducción y control. La emisión de CO₂ se sitúa entre 850 y 900 kg/t de clíker. Aproximadamente un 66% de esta emisión proviene del proceso de calcinación (descarbonatación de la caliza) y es por tanto inevitable (WBCSD, 2002).

Las emisiones del CO₂ que resultaban de la combustión del combustible han ido progresivamente reduciéndose debido al incentivo económico de la reducción al mínimo del consumo de energía. Ha habido una reducción de las emisiones en un 30% en los 25 últimos años debido a procesos más eficientes y fundamentalmente a la utilización creciente de combustibles alternativos y, uso de combustibles derivados de residuos.

- **Vapor de agua** (H_2O), proveniente del propio proceso de combustión, y de la deshidratación de las materias primas alimentadas al horno.
- **Oxígeno**, que se emplea en exceso respecto al estequiométrico.
- **Dióxido de azufre y otros compuestos sulfurosos** (SO_x).

El azufre entra en el proceso como componente de los combustibles y de las materias primas (como sulfatos, sulfuros o compuestos volátiles de azufre).

Los hornos que emplean materias primas con contenidos bajos de compuestos volátiles de azufre tienen emisiones muy bajas de SO_2 , en algunos casos por debajo de los límites de detección. Cuando se emplean materias primas que contienen compuestos orgánicos de azufre o piritas (FeS), las emisiones de SO_2 pueden ser altas. El dióxido de azufre (SO_2) es el principal compuesto de azufre emitido (99%), aunque también se generan pequeñas cantidades de SO_3 y, en condiciones reductoras, puede generarse sulfuro de hidrógeno (H_2S).

Los sulfuros y el azufre orgánico presentes en las materias primas se evaporarán en cuanto la temperatura del crudo comience a elevarse, y el 30% o más pueden emitirse desde la primera etapa del intercambiador de ciclones. Los gases de esta etapa en atmósfera oxidante pasa a SO_2 y se emiten a la atmósfera, o se llevan al molino de crudo cuando éste está en funcionamiento. En el molino de crudo, entre el 20 y el 70% del SO_2 será capturado por las materias primas finamente molidas. Por ello es importante que, cuando hay compuestos volátiles de azufre en las materias primas, la molienda de crudo se optimice para que actúe como sistema de captación de SO_2 .

El azufre presente en los combustibles que alimentan los hornos con precalentador no genera emisiones significativas de SO_2 , debido a la naturaleza fuertemente alcalina en la zona de sinterización, en la zona de calcinación y en la etapa más baja del precalentador. Este azufre quedará atrapado en el clínker. El exceso de oxígeno (del 1 al 3% de O_2 mantenido en el horno para conseguir una buena calidad del cemento) oxidará los compuestos sulfurosos liberados, convirtiéndolos en SO_2 .

- **Monóxido de carbono** (CO)

La emisión de CO está relacionada con el contenido de materias orgánicas en las materias primas y con las condiciones del proceso de fabricación, pero también puede producirse por una combustión incompleta cuando el control de la alimentación de los combustibles sólidos no es óptima. Dependiendo de las características de las canteras, se

aportan al proceso entre 1,5 y 6 g de carbono orgánico por Kg. de clíker proveniente de las materias primas. Los ensayos realizados con materias primas de varios orígenes han demostrado que entre el 85 y el 95% de los compuestos orgánicos presentes en las materias primas se oxidan completamente a CO₂ en presencia de un 3% de oxígeno en exceso; mientras entre el 5 y el 15% se oxidan parcialmente a CO.

La concentración de CO puede superar en algunos casos, con algunas materias primas, los 2.000 mg/Nm³ (Cembureau, 1997) que puede llevar a puntas de corta duración mayores del 0,5% de CO. Estos picos de CO son determinantes cuando se emplean EP's (precipitadores electrostáticos) como equipos depuradores de partículas. Si el nivel de CO en los EP's se eleva (típicamente a 0,5% en volumen) entonces se desconecta automáticamente la alimentación de corriente eléctrica al electrofiltro para eliminar el riesgo de explosión que provoca un incremento en la emisión de partículas. Por ello es necesario asegurar que las concentraciones se mantengan muy por debajo del límite de explosión.

Esto ocurre algunas veces cuando se queman combustibles sólidos y su alimentación no es uniforme, por lo que los sistemas de alimentación de combustibles sólidos tienen que diseñarse para mantener una alimentación homogénea de combustible al quemador, eliminando avalanchas o cortes de combustible. El contenido de humedad de los combustibles sólidos es un factor particularmente crítico a este respecto y tiene que ser cuidadosamente controlado para prevenir atascos o blocajes en los sistemas de preparación y alimentación del combustible.

- **Compuestos orgánicos volátiles (COVs).**

El contenido de estos compuestos en los gases emitidos se ve afectado, además de por las condiciones de la combustión, por el contenido en materia orgánica de las materias primas, que se ven parcialmente oxidadas en contacto con los gases del horno, lo que afecta al nivel de compuestos orgánicos volátiles en los gases.

Las emisiones de compuestos orgánicos pueden ocurrir en las primeras etapas del proceso (precalentador, precalcinador), a medida que el crudo se calienta y volatizarse la fracción orgánica presente en las materias primas naturales que intervienen en el proceso de producción del clíker dando lugar a emisiones de COV. La materia orgánica se volatiliza a temperaturas entre 400 y 600°C cuando entra en contacto con los gases calientes que abandonan el horno en la zona del precalentador.

Dependiendo de las condiciones geológicas de los depósitos de materiales tales como pizarras, calizas, margas y arcillas, éstos pueden llegar a contener hasta un 0,8% en peso de materia orgánica (Karstensen K. H., 2006).

Los ensayos realizados en hornos con alimentaciones de crudo de diferentes orígenes han demostrado que aproximadamente el 85-95% de la fracción orgánica de las materias primas se convierte en CO₂ en presencia de 3% de exceso de oxígeno en los gases de salida del horno y el resto (5-15%) pasan a CO. Una pequeña proporción usualmente menor del 1% del contenido de carbono orgánico total (COT) puede ser emitido como compuestos orgánicos volátiles (COVs) en forma de hidrocarburos (CEMBUREAU, 1999b).

Los niveles de emisión de COVs en los gases de salida de los hornos de cementeras son bajos, normalmente entre 10-100 mg/Nm³ (IPPC, 2001), y en pocos casos llegan hasta 500 mg/Nm³.

Los contenidos de monóxido de carbono e hidrocarburos medidos en los gases de salida de los hornos de cementeras están esencialmente determinados por el contenido de materia orgánica en las materias primas y no son un indicador de la combustión incompleta de los combustibles alternativos o convencionales (CEMBUREAU, 1999a; WBCSD/SINTEF, 2006).

Desde los años 70 se han realizado pruebas para evaluar la presencia de compuestos orgánicos en las emisiones de los hornos de clíker en el caso de quemar residuos peligrosos. La eficiencia en la destrucción y eliminación de compuestos tales como cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, triclorobenceno, triclororoetano y PCBs ha sido del 99,995% e incluso superior (WBCSD/SINTEF, 2004.)

▪ **Metales pesados.**

Las materias primas y los combustibles contienen en función de su origen, siempre, metales en concentraciones variables. El proceso cementero tiene una gran capacidad para fijar los metales que entran con los materiales o los combustibles. Los metales son embebidos en la estructura cristalina del clíker, no afectando a su calidad. En el clíker o en el polvo recogido en el filtro (de mangas o electrofiltro) son retenidos todos los metales, a excepción de los metales volátiles, como el Hg, Tl cuya presencia, por ello, se limita estrictamente.

El uso de residuos como combustibles puede variar la entrada de metales en el proceso, por lo que en consecuencia es conveniente conocer los niveles de metales pesados de los flujos de materias primas y combustibles. Está ampliamente contrastado que el uso de combustibles alternativos no conduce a un incremento de los metales en el cemento ni en el polvo del horno y que tampoco se ven afectadas las emisiones cuando se limitan las concentraciones de partida de volátiles como el Hg.

El principal foco emisor de metales es el sistema de horno, incluyendo los gases de combustión y el aire de los enfriadores de clíker. Las partículas emitidas en estos flujos contienen muy pequeñas cantidades de compuestos metálicos tales como zinc (Zn), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb), talio (Tl) y arsénico (As). La concentración de las emisiones de metales varía ampliamente en función de las materias primas, los combustibles y de los ciclos en el sistema de horno.

Respecto a la presencia de metales en los residuos, los numerosos estudios realizados sobre su comportamiento han demostrado que los metales de baja (Cr, Cu, Ni, Ti, Ag, etc.) y media volatilidad (Cd, Pb, Se, Zn, Sb, Se, Na y K) tienen un muy alto grado de retención en el clíker, con cifras muy próximas al 100%, salvo para metales relativamente volátiles como el mercurio y el talio, que deberán ser controlados y limitados en los residuos que entran en el horno (Willitsch F. et al., 2003). El talio condensa aproximadamente entre 300-350°C, el mercurio entre 120-150°C. Mientras que el talio se precipita casi totalmente sobre las partículas de polvo que abandonan el horno, sólo parte del mercurio es recogido por los sistemas de filtros. Por ello, el Hg es el único metal que puede ser emitido con la corriente de gases limpios que abandonan la chimenea.

Por tanto, el control de las emisiones mediante el uso de eficientes equipos de separación de partículas, es una medida directa en el control de las emisiones de metales al medioambiente.

- **Dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos policlorados (PCDD/PCDFs)**

La presencia de cloro o hidrocarburos precursores en materias primas o combustibles en cantidades suficientes, podría ser causa de formación de estos productos en los procesos de combustión. Dichos contaminantes se tratarán con más detalle en apartados posteriores de este capítulo.

- **Partículas sólidas**

Las principales fuentes de partículas por chimenea son los hornos, los molinos de crudo, los enfriadores de clíker y los molinos de cemento. En todos estos procesos circulan grandes volúmenes de gases cargados de partículas, que deben ser desempolvados. El diseño y la fiabilidad de los precipitadores electrostáticos modernos y de los filtros de mangas aseguran que las partículas emitidas se puedan reducir a niveles no significativos; incluso se han podido lograr en algunas instalaciones niveles de emisión por debajo de 10 mg/m³.

El polvo recogido en los equipos de captación de polvos de los gases de salida del horno, se alimenta normalmente de nuevo al proceso de fabricación. La elevada eficacia de los dispositivos de desempolvado ($> 99,96\%$) justifica la baja emisión de partículas en los hornos de cemento. En los EE.UU., se recicla nuevamente al horno de cemento cerca de un 64% del polvo del mismo mientras que el remanente, que se genera a una tasa de alrededor de 40 kg/t de clíker, se entierra primariamente en rellenos (WISE, 2002; EPA, 2000). El reciclado de los polvos directamente al horno da como resultado, generalmente, un gradual incremento del contenido de álcalis en el polvo generado, lo que puede dañar los revestimientos del horno, producir cemento de inferior calidad y aumentar las emisiones de partículas (USEPA, 1998). En Europa, el polvo del horno de cemento se agrega, de manera común, directamente al producto cemento (Lohse y Wulf- Schnabel, 1996).

▪ **Gases ácidos**

En las plantas de cemento la materia prima alimentada al horno es altamente alcalina, actuando como sistema de control de las emisiones de gases ácidos (WBCSD/SINTEF, 2004).

En el caso del uso de residuos como combustible alternativo el hecho de que dicho residuo contenga cloro o azufre en la combustión hará que se generen gases ácidos como HCl, HF y SO₂. El material que sale de la etapa de calcinación (descarbonatación) de un horno tiene un alto contenido de óxido de calcio y tiene, por consiguiente, una alta capacidad de absorción (neutralización) de estos ácidos. Las sales inorgánicas formadas se incorporan al clíker.

▪ **Derivación de álcalis en los gases de escape**

En las instalaciones equipadas con una derivación (bypass) para álcalis, los gases de esta derivación se liberan desde una chimenea separada, en algunos casos, y desde la chimenea principal del horno, en otros. De acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica, los contaminantes de esta corriente de gases son similares a aquéllos de los gases principales de escape del horno, por lo que se requiere igual tratamiento (USEPA, 1999). Para la separación de los álcalis se precisa comúnmente un porcentaje de derivación de éstos de más del 10% (Sutou et al., 2001). Sin embargo, también se ha informado de un porcentaje de derivación del 30% (Holsiepe et al., 2001).

Resumiendo, en la Tabla 3.9 se describen los datos de concentración típica de contaminantes en los gases de salida del horno de clíker, representativos dentro de los

intervalos en los cuales operan normalmente los hornos de cementeras europeas, que son función de la antigüedad y el diseño de las plantas, la naturaleza de las materias primas, etc.

Tabla 3.9. Datos representativos de la emisión de los gases de los hornos de cementeras en Europa. (CEMBUREAU, 1999).

Concentración de Contaminantes	mg/Nm ³
Polvo	20-200
NOx	500-2.000
SO ₂	5-2.500
TOC	10-100
CO	500-2000
Fluoruros	< 5
Cloruros	< 25
PCDD/PCDF (Dioxinas y Furanos)	< 0.1 ng I-TEQ/Nm ³
Metales Pesados	
Grupo I: Hg, Cd, Tl	< 0.1
Grupo II: As, Co, Ni, Se, Te	< 0.1
Grupo III: Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn, Zn	< 0.3

3.3. LEGISLACIÓN BÁSICA

En la industria del cemento en general, las normativas aplicables son diferentes en función del tipo de combustible que utilice la instalación, correspondiendo distintos límites de emisión.

En el caso de España, los límites de emisión en la combustión de recursos fósiles y de residuos como combustibles alternativos están regulados, respectivamente, por el Decreto 833/75 de 6 de febrero (B.O.E. nº 96 de 22 de abril de 1975) y el Real Decreto 653/2003 (B.O.E. nº 142 de 14 de junio de 2003).

3.3.1. COMBUSTIBLES CONVENCIONALES

La industria cementera, al igual que otros sectores industriales, está sujeta a una regulación normativa, tanto en el ámbito comunitario como nacional. Esta normativa abarca todos los campos de actividad del sector industrial cementero.

Por un lado, la Directiva IPPC 96/61/CE relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación recoge las bases para el desarrollo de la normativa nacional en materia de instalaciones industriales, entre las que se encuentran en su Anexo I las instalaciones de fabricación de cemento por hornos rotatorios. La citada Directiva pretende garantizar un elevado grado de protección del medio ambiente en su conjunto a través del establecimiento de medidas de prevención o reducción de las emisiones contaminantes al aire, agua y suelo procedentes de diversas instalaciones industriales. Para hacer efectiva la prevención y el control integrados de la contaminación, la Directiva 96/61/CE supedita la puesta en marcha de las instalaciones incluidas en su ámbito de aplicación a la obtención de un permiso escrito, que deberá concederse de forma coordinada cuando en el procedimiento intervengan varias autoridades competentes. En este permiso se fijarán las condiciones ambientales que se exigirán para la explotación de las instalaciones y, entre otros aspectos, se especificarán los valores límite de emisión de sustancias contaminantes, que se basarán en las mejores técnicas disponibles, tomando en consideración las características técnicas de la instalación, su implantación geográfica y las condiciones locales del medio ambiente. La Directiva establece también un sistema de intercambio de información entre la Comisión Europea y los Estados miembros sobre las principales emisiones contaminantes y las fuentes responsables de las mismas, así como las mejores técnicas disponibles.

Como consecuencia de lo anterior, el control integrado de la contaminación descansa fundamentalmente en la autorización ambiental integrada, una nueva figura de intervención administrativa que sustituye y aglutina al conjunto disperso de autorizaciones de carácter ambiental exigibles hasta el momento.

En junio de 2002, se realiza la transposición al ordenamiento interno español de la mencionada Directiva 96/61/CE a través de la Ley 16/2002, de prevención y al control integrados de la contaminación, que presenta carácter de normativa básica.

- En el Título I se establecen las medidas de carácter general, como el objeto y el ámbito de aplicación de la Ley, en donde las instalaciones existentes dispondrán de un período de adaptación hasta el 30 de octubre de 2007.
- En el Título II se regulan los valores límite de emisión y las mejores técnicas disponibles, uno de los aspectos esenciales de la Directiva que se incorpora mediante esta Ley. En este sentido, y de acuerdo con lo exigido en la citada Directiva, se establece que en la autorización ambiental integrada se deberán fijar los valores

límite de emisión de las sustancias contaminantes, en particular de las enumeradas en su anexo 3, teniendo en cuenta las mejores técnicas disponibles (pero sin prescribir una tecnología concreta), las características técnicas de la instalación y su localización geográfica. Igualmente, se contempla expresamente la posibilidad de que en la determinación de los valores límites de emisión puedan también tenerse en consideración los planes nacionales de carácter sectorial que se hayan aprobado para cumplir compromisos internacionales adoptados por España, así como Tratados suscritos por el Estado español o por la Unión Europea, como los asumidos en materia de cambio climático. Igualmente, y también de conformidad con la Directiva 96/61/CE, se faculta para establecer reglamentariamente valores límite de emisión, así como parámetros o medidas técnicas equivalentes que los sustituyan, para determinadas sustancias o para categorías específicas de instalaciones, si bien mientras tanto se aplicarán los establecidos en la legislación sectorial actualmente vigente.

- En su Título III se regula el régimen jurídico de la autorización ambiental integrada, la nueva figura autonómica de intervención ambiental.

Respecto a los valores límites de emisión a la atmósfera, éstos se recogen en el Título II, artículo 7, apartado 1f, que corresponderán a los fijados por la normativa en vigor. En el caso de España sólo se aplican los límites para partículas sólidas que establece el Decreto 833/75 en su anexo 4 para la industria del cemento. La Tabla 3.10 indica los límites de emisión aplicables a la industria del cemento en España cuando se utilizan combustibles convencionales (coque, fuel, carbón).

Tabla 3.10. Resumen de los límites de emisión a la atmósfera para la industria del cemento en España. Caso de los combustibles convencionales.

NORMATIVA	EMISIÓN			LÍMITES (mg/Nm ³)
Decreto 833/75 de 6 de febrero	Partículas sólidas	Instalaciones existentes	Hornos de cemento	400 ⁽¹⁾
			Enfriadores de clínker	170
			Machacadoras, molinos, transportadores y ensacadoras	300
	Instalaciones nuevas		Hornos de cemento	250 ⁽¹⁾
			Enfriadores de clínker	100
			Machacadoras, molinos, transportadores y ensacadoras	250
	Previsión 1980		Hornos de cemento	150 ⁽¹⁾
			Enfriadores de clínker	50
			Machacadoras, molinos, transportadores y ensacadoras	150

(1) Se admite una tolerancia de 1.000 mg/Nm³ durante 48 horas consecutivas. Las instalaciones de depuración no podrán funcionar más de 200 h/año.

Los límites de emisiones a la atmósfera para la industria del cemento están en general expresados como medias diarias, normalmente calculadas a partir de valores semihorarios, y son aplicables en condiciones estables de operación de las instalaciones, es decir, se omiten los períodos de puesta en marcha y parada.

3.3.1.1. Mejores Técnicas Disponibles (MTD)

La Directiva 96/61/CE, relativa a la prevención y el control integrados de la contaminación, tiene como objetivo garantizar un elevado grado de protección del medio ambiente en relación con los efectos ambientales de plantas industriales, entre las que se incluyen las fábricas de cemento. La cocción de clínker es la parte más importante del proceso en lo que respecta a los principales problemas medioambientales derivados de la fabricación de cemento, el consumo de energía y las emisiones atmosféricas.

Los principales contaminantes que se emiten al medio ambiente y que deben considerarse en el caso de la fabricación del cemento son:

- Óxidos de Nitrógeno (NOx)
- Dióxido de Azufre (SO₂)
- Partículas de polvo

Las técnicas de reducción de polvo llevan aplicándose más de 50 años y la reducción del SO₂ es un problema específico de determinadas plantas, mientras que la reducción de NOx es una cuestión relativamente nueva en la industria cementera.

La Directiva establece que en octubre del año 2007 todas las fábricas habrán obtenido una autorización ambiental integrada que fijará las condiciones de funcionamiento de acuerdo con los criterios contemplados en la misma. Estos criterios incluyen la consideración de las "Mejores Técnicas Disponibles" (MTD) y de factores locales del emplazamiento como las características técnicas de la instalación, su localización geográfica y las condiciones locales del medio ambiente.

El objetivo último de los estudios sobre MTD es ayudar a las autoridades ambientales competentes de los Estados Miembros a establecer los requisitos de funcionamiento de las plantas industriales, en concreto:

- las sustancias cuya emisión debe controlarse,
- su forma de control, y
- los valores límite de emisión (VLEs).

Es importante reseñar que los niveles de emisión "asociados con las mejores técnicas disponibles" deben entenderse como niveles de emisión esperables y apropiados en la industria cementera en su conjunto. No son en ningún caso valores límite de emisión y no pueden asimilarse a tales. La decisión sobre qué límites de emisión se aplican en cada instalación es responsabilidad de la autoridad medioambiental competente.

La información recogida en el documento "Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España de fabricación de cemento" (MMA, 2003) pone de manifiesto que la mayor parte de las fábricas de cemento españolas y europeas han adoptado ya las MTD, técnicas primarias generales tales como la optimización del control de procesos, el uso de modernos sistemas de alimentación gravimétrica de combustible sólido, la optimización de las conexiones de refrigeración y la aplicación de sistemas de gestión energética. Estas medidas redundan en mejoras de la calidad del clíker, reducción de los costes de producción, pero también disminuyen el consumo de energía y las emisiones atmosféricas.

Las **MTD para la reducción de las emisiones de NOx** son una combinación de las medidas primarias generales mencionadas anteriormente y las siguientes técnicas:

- quemador de bajo NOx,
- combustión por etapas (o escalonada), y
- reducción no-catalítica selectiva (SNCR).

Algunos hornos modernos vía seca con intercambiador de ciclones y precalcinción han alcanzado niveles de emisión por debajo de 500 mg/Nm³ (expresados como NO_x), en ciertos casos utilizando únicamente medidas primarias y en otros empleando además la combustión por etapas. Las características de la materia prima (dificultad de cocción) y el diseño del horno pueden hacer inviable alcanzar dichos valores.

La mayor parte de los hornos que utilizan SNCR mantienen sus emisiones de NOx entre 500 y 800 mg/Nm³. Algunas instalaciones han alcanzado valores de emisión por debajo de los 200 mg/Nm³, aunque la experiencia acumulada en estos casos es todavía insuficiente. Para aplicar la técnica SNCR en un horno de clíker, debe tenerse acceso a una ventana de temperaturas de en torno a los 900°C. Esto es relativamente fácil en hornos vía seca con cuatro o más etapas de intercambiadores, mientras que resulta imposible en hornos vía semi o vía húmeda.

La aplicación de la técnica de combustión por etapas requiere que el horno disponga de un precalcincador con un diseño que permita largos tiempos de residencia. En cuanto a la instalación de quemadores de bajo NOx, los resultados suelen ser

satisfactorios, aunque en algunos casos no se ha observado reducción alguna en las emisiones de NOx.

El nivel de emisión asociado a la aplicación de las MTD se sitúa entre 500-800 mg NOx/Nm³ para instalaciones nuevas de clínker gris y 800-1.200 mg NOx/Nm³ para instalaciones existentes en vía seca, siempre expresado como concentración de NO₂.

Las MTD para reducir las emisiones de SO₂ son la combinación de las medidas primarias generales anteriormente descritas y la adición de absorbente en hornos vía seca.

El nivel de emisión asociado con el empleo de estas técnicas está en el intervalo 200-400 mg SO₂/Nm³ para hornos de vía seca.

La implantación de estas medidas requiere grandes inversiones en las instalaciones y el mantenimiento de estos dispositivos. La adición de absorbentes tales como cal apagada (Ca(OH)₂), cal viva (CaO) o cenizas volantes activadas con alto contenido de CaO al gas de salida del horno es una técnica para absorber parte del SO₂. La inyección del absorbente se puede aplicar en vías secas o húmedas (Dutch, 1997). Para hornos con precalentador se ha encontrado que la inyección directa de cal apagada en el gas de salida es menos eficiente que la adición de cal apagada al crudo entrante en el precalentador. El SO₂ reaccionará con la cal para dar CaSO₃ y CaSO₄, que entran al horno junto con las materias primas y se incorporan al clínker (Dutch, 1997; CEMBUREAU, 1997).

Esta técnica es capaz de limpiar las corrientes de gas con concentraciones moderadas de dióxido de azufre y se puede aplicar a temperaturas de más de 400°C. Los valores de reducción más altos se pueden lograr con temperaturas que excedan los 600°C.

Las corrientes de gas con concentraciones altas de dióxido de azufre requieren de 6 a 7 veces las cantidades estequiométricas de absorbente, implicando altos costes de explotación (Dutch, 1997). Lo normal en hornos de clínker gris es que los niveles iniciales no superen los 1200 mg/m³. Para éstos, la adición de absorbente reduciría las emisiones a niveles de alrededor de los 400 mg/m³.

Las MTD para la reducción de las emisiones de partículas provenientes de fuentes dispersas

Las fuentes dispersas en una fábrica de cemento pueden producirse donde quiera que tenga lugar un proceso de manipulación y trasiego de material a granel. El

machaqueo y molienda de materias primas y combustibles son también operaciones a considerar. Una disposición simple y lineal de la planta minimiza las posibles fuentes de emisiones; además, un mantenimiento completo y apropiado de la instalación tiene siempre el resultado indirecto de la reducción de las emisiones dispersas por la minimización de las fugas de aire y puntos de derrame.

Algunas medidas a considerar para disminuir estas emisiones son:

- protección contra el viento de los sistemas de transporte (pavimentación y acondicionamiento de viales, cerramiento de cintas, etc.)
- cerramiento total o parcial de los almacenamientos (silos de clíker, naves cerradas, pantallas de protección contra el viento, etc.)
- desempolvamiento de los puntos de carga y descarga y de transferencia en sistemas de transporte.

Las MTD para la reducción de las emisiones por fuentes localizadas implican, además de las técnicas generales primarias, la instalación de:

- precipitadores electrostáticos (EP's)
- filtros de mangas

Hay tres principales fuentes puntuales de emisiones de polvo en las plantas de cemento. Éstas son los hornos, los enfriadores de clíker y los molinos de cemento.

Los EP's y los filtros de mangas tienen sus ventajas y sus desventajas. Ambos tipos tienen una muy alta eficacia de desempolvado durante el funcionamiento normal. Algunos filtros nuevos adecuadamente dimensionados y mantenidos y en condiciones de funcionamiento óptimas han alcanzado valores de emisión de entre 5 y 20 mg/Nm³. En condiciones especiales tales como una concentración alta de CO, el arranque del horno, la entrada en funcionamiento del molino de crudo, o su parada, la eficacia de los EP's puede estar reducida significativamente mientras que no se afecta la eficacia de los filtros de mangas. Por consiguiente, los filtros de mangas tienen una mayor eficacia total si están bien mantenidos y las mangas filtrantes se sustituyen periódicamente. Una desventaja de los filtros de mangas es que las mangas filtrantes usadas son residuos y tienen que adaptarse a las regulaciones nacionales. (CEMBUREAU, 1997).

En los últimos años se han desarrollado los denominados filtros híbridos, consistentes en la combinación de ambos sistemas. Los gases pasan primero por una cámara electrostática, donde se realiza un desempolvamiento parcial, para pasar posteriormente a la cámara de mangas. Este sistema pretende aunar las ventajas de ambos sistemas y compensar sus desventajas.

De forma específica, las mejores técnicas aplicables a la reducción de las emisiones de partículas por chimeneas están basadas en la implantación de:

- Filtros electrostáticos, con sistemas de medición de CO que minimicen el número de disparos.
- Filtros de mangas multicámara y sistemas de detección de rotura de las mangas.

El nivel de emisión asociado a estas MTD se sitúa entre 10-50 mg/Nm³: 30-50 mg/Nm³ para hornos y enfriadores y 10-30 mg/Nm³ para otras instalaciones de desempolvamiento.

Las MTD para reducir los residuos consisten en recoger las partículas y reciclarlas en el propio proceso, siempre que ello sea posible. Si el polvo recogido no es reciclable, entonces se considera que la MTD es reutilizarlo en otros procesos o productos comerciales.

MTD desde el punto de vista energético

Los sistemas de hornos con precalentador multiciclónico con 5 etapas y precalcinador es la tecnología estándar para las nuevas plantas; dichas configuraciones consumen una media de 2900-3200 MJ/t de clínker (UNEP, 2003a). Para optimizar el aporte de energía en los sistemas de hornos existentes es posible cambiar la configuración del horno a otro corto de vía seca, con precalentamiento y precalcinación de etapas múltiples. Esto no resulta factible, habitualmente, a menos que constituya parte de una mejora de más envergadura, con un incremento de la producción. (UNEP, 2004b)

La aplicación de las últimas generaciones de enfriadores de clínker y recuperación del calor residual utilizándolo como proceso de precalentamiento y secado son ejemplos de procedimientos para reducir el consumo de energía primaria, situándose éste entre 3300 y 3800 MJ/t de clínker.

3.3.2. COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS

La valorización de residuos viene legislada por la Directiva 2000/76/CE, que propone un enfoque integrador sobre los efectos ambientales, puesto que es una directiva posterior a la IPPC, y sobre los distintos tipos de residuos; actualiza las

exigencias de la Directiva Marco de Residuos, que exige a los Estados miembros tomar las medidas necesarias para garantizar que los residuos se valoricen o eliminen sin poner en peligro la salud humana ni perjudicar el medio ambiente.

La Directiva 2000/76/CE, relativa a la incineración de residuos, establece límites y exigencias de control para los hornos de clíker que realizan actividades de coincineración de residuos. En el Anexo II de dicha Directiva se establecen asimismo disposiciones especiales para los hornos de cemento en los que se coincineran residuos. En este caso, además de los contaminantes mencionados, se contemplan también límites de emisión, aplicables para las instalaciones existentes a partir del 28 de diciembre de 2005, de los siguientes compuestos:

- NOx
- SO₂
- Cloruro y fluoruro de hidrógeno (HCl y HF)
- Carbono Orgánico Total (COT)
- Dioxinas y furanos (PCDD/PCDFs)
- Metales pesados

La Directiva 2000/76 es aplicable a la incineración de residuos peligrosos y no peligrosos de manera conjunta. La diferenciación entre el tipo de residuo tiene su fundamento en sus características previas a su incineración, pero es irrelevante en relación con la emisión de contaminantes a la atmósfera, por lo que esta Directiva exige unos valores límite de emisión comunes, cualesquiera que sean los tipos de residuos que se incineren, si bien establece diferencias en la aplicación de las técnicas y condiciones de funcionamiento de las instalaciones, así como en materia de mediciones y controles. Dicha Directiva establece entre otras disposiciones a adoptar -de obligado cumplimiento para los estados miembros a partir del 28 de diciembre de 2002- en materia de solicitud y autorización, entrega y recepción de los residuos, condiciones de operación de la instalación, residuos de incineración, control y seguimiento y requisitos de medición de contaminantes. En cuanto a los residuos, no es de aplicación la Directiva de incineración 2000/76/CE para aquellos productos que expresamente se excluyen en dicha Directiva (Artículo 2), como son los residuos agrícolas y forestales, residuos radioactivos, madera, corcho, etc.

El Real Decreto 653/2003 sobre incineración de residuos transpone al ordenamiento interno español la Directiva 2000/76/CE, con la finalidad de limitar al máximo los efectos ambientales de las actividades de incineración y coincineración de residuos. En consecuencia, el régimen jurídico de estas actividades debe ajustarse a las exigencias ambientales derivadas de la legislación general sobre residuos, regulada con carácter básico en la Ley 10/1998 de residuos. El régimen dispuesto en este Real Decreto

es de aplicación para las instalaciones que incineren y co-ncineren residuos a partir del 28 de diciembre de 2005.

La Ley 10/98 de residuos establece como objetivo fomentar por este orden, la reducción, reutilización, reciclado, y otras formas de valorización de los residuos. La Ley define la valorización como todo procedimiento que permita el aprovechamiento de los recursos contenidos en los residuos. De acuerdo con la Orden Ministerial MAM/304/2002, la valorización incluye el uso principal del residuo como combustible (por ejemplo en hornos de cemento) y no su incineración.

La Ley de residuos exige que la valorización de residuos cuente con una autorización autonómica y que el Gobierno y, en su caso las comunidades autónomas, establezcan los requisitos de las plantas, procesos y productos de la valorización, con especificación de las exigencias de calidad y las tecnologías a utilizar.

Otras normas legales de aplicación que afectan al marco del uso de residuos como combustible son (Marina Romay, 2004):

- Ley 16/2002 sobre prevención y control integrados de la contaminación. Exige que las fábricas de cemento de más de 500 t/d de capacidad cuenten con una Autorización Ambiental Integrada antes del 31 de octubre de 2.007 ó cuando realicen una modificación sustancial para el medio ambiente en sus instalaciones. Incluye las autorizaciones relativas a valorización de residuos.
- Real Decreto 1481/2001. Prohíbe el vertido de neumáticos enteros o troceados a partir de julio de 2006. También prohíbe el vertido de residuos sin tratar, puesto que una vez tratados su reciclaje o valorización energética se ve facilitada. Establece objetivos de reducción de vertido de residuos urbanos biodegradables en los vertederos. Estos objetivos de reducción son, para el 2006, vertido de menos del 75% respecto de la cantidad generada en 1995, menos del 50% en 2009 y menos del 35% en 2016.

Por lo que puede afectar al sector cementero, los neumáticos en España a partir del año 2006 se gestionaran de la forma siguiente: se recuperará y valorizará el 100% de las cantidades de estos neumáticos fuera de uso que se generen. Esta valorización se realizará mediante reciclaje o valorización energética, por ejemplo para los neumáticos de vehículo antes de 2007 se deberá hacer mediante al menos el 20% de recauchutado, al menos 25% de reciclaje, por lo que el porcentaje restante debe ser destinado a valorización energética, que equivale hasta unas 180.000 toneladas de neumáticos fuera de uso.

La Tabla 3.11 indica los límites de emisión aplicables a la industria del cemento en España en el caso de combustión de residuos como combustibles alternativos (Real Decreto 653/2003).

Tabla 3.11. Resumen de los límites de emisión a la atmósfera para la industria del cemento en España. Caso de la valorización de residuos.

NORMATIVA	EMISIÓN	LÍMITES ⁽⁴⁾ (mg/Nm ³)	
Decreto 653/2003 aplicable a los hornos de cemento existentes que coincineran residuos a partir del 28 de diciembre de 2005	Partículas sólidas	30 (50) ⁽⁵⁾	
	NOx	800 (1200) ⁽⁵⁾ (500) ⁽⁶⁾	
	SO ₂	50 ⁽²⁾	
	COT	10 ⁽³⁾	
	HCl	10	
	HF	1	
	PCDD/PCDFs	0.1 ng I-TEQ/Nm ³	
	Metales pesados	Cd + Tl	0.05
		Hg	0.05
		Sb+ As+ Pb+ Cr+ Co+ Cu+ Mn+ Ni + V	0.5

(2) Se admite una tolerancia de 1.000 mg/Nm³ durante 48 horas consecutivas. Las instalaciones de depuración no podrán funcionar más de 200 h/año.

(3) La autoridad competente (Comunidad Autónoma) podrá autorizar exenciones en los casos en que el COT y el SO₂ no procedan de la incineración de residuos.

(4) Referenciados al 10% de oxígeno en gases procedentes de la combustión del horno de cemento.

(5) Aplicable hasta el 1 de enero de 2008 a las instalaciones que quemen menos de 3 toneladas/hora de residuos.

(6) Hornos de cemento de nueva construcción

En la Tabla 3.12 se relacionan los límites recomendados o legislados para las emisiones de dioxinas en hornos de cemento en donde se coincineran residuos en Canadá, UE y EE.UU.

Tabla 3.12. Límites de emisión de dioxinas y furanos en hornos de cemento.

País	Límites (ng I-TEQ/Nm ³)
Canadá	0.1 (11% O ₂)
Unión Europea	0.1 (11% O ₂)
Estados Unidos	0.2 (7% O ₂) ¹

(1): Equivalente a 0,16 ng/m³ al 11% O₂)

Los resultados de las concentraciones de emisión son generalmente normalizados para una concentración de oxígeno de los gases de escape de entre el 7 y el 11% en vol., lo que permite comparar entre diferentes condiciones de los procesos y evitar la reducción de la concentración de contaminantes por dilución con aire.

El Ministerio de Medio Ambiente y la Agrupación de Fabricantes de Cemento de España (OFICEMEN) firmaron el 28 de noviembre de 2001 un Acuerdo Voluntario con el objetivo de prevenir, reducir y controlar la contaminación proveniente de las fábricas de cemento mediante la aplicación progresiva de las Mejores Técnicas Disponibles. Aparte de los objetivos en mejora de las emisiones dispersas, se fijaron los compromisos de emisión para fuentes puntuales que se incluyen en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Compromiso de límites de emisión a la atmósfera para fuentes puntuales en la industria del cemento en España.

NORMATIVA	EMISIÓN			LÍMITES (mg/Nm ³)
Acuerdo Voluntario para la Prevención y el Control de la contaminación de la Industria Española del Cemento Objetivos ambientales año 2005	Partículas sólidas	Hornos de cemento y enfriadores	Líneas integrales de fabricación de clíker de nueva construcción	30
			Líneas existentes de fabricación de clíker que sustituyen totalmente los equipos de desempolvamiento	50
			Líneas existentes	75
	Otras fuentes localizadas	Plantas nuevas	Plantas nuevas	30
			Plantas existentes	50
		Plantas nuevas	Hornos de vía seca	500
		Otros hornos	800	
		Plantas existentes	Hornos de vía seca	1200
	SO ₂	Hornos de vía seca		600⁽¹⁾

(1) En los casos en que el contenido de compuestos sulfurosos volátiles en la materia prima imposibilite la consecución del objetivo, esta imposibilidad deberá ser justificada técnicamente ante la Comisión de Seguimiento.

El Real Decreto 653/2003 actualmente en vigor se aplica, como se ha comentado anteriormente, tanto a los residuos peligrosos como a los no peligrosos, pero en el caso de los primeros se exigirán unos controles adicionales. Aunque muchos residuos líquidos tienen en general la clasificación de peligrosos, a efectos de este Real Decreto no se incluirán como peligrosos los siguientes residuos:

- Residuos líquidos combustibles, incluidos los aceites usados, que tengan un contenido de hidrocarburos aromáticos policlorados menor de 50 ppm, un

poder calorífico inferior de 30 MJ/kg, y que no contengan ciertos metales o compuestos orgánicos o inorgánicos en cantidades que impidan que la valorización se realice sin perjudicar al medio ambiente o la salud humana, lo cual en la práctica se traduce en que sean residuos cuya combustión cumple los límites de emisión descritos más adelante.

- Residuos líquidos combustibles que no puedan provocar en los gases directamente resultantes de su combustión emisiones mayores a las procedentes del gasóleo.

En aplicación del Real Decreto 653/2003 las instalaciones que realicen coincineración de residuos deberán contar con una autorización, que será la Autorización Ambiental Integrada (Ley IPPC). Es decir, las fábricas de cemento que valoricen residuos tendrán una autorización en la que se integre la actividad de fabricación de cemento y la autorización como instalación de coincineración. La antigua autorización de valorización según la Ley 10/98 desaparece, por estar su contenido englobado en la nueva autorización integrada. Dicha autorización será otorgada por la Comunidad Autónoma correspondiente.

3.3.2.1. MTD en hornos de cementeras que realizan prácticas de valorización de residuos

Un grupo de expertos del Programa Medioambiental de Naciones Unidas ha elaborado un documento sobre mejores tecnologías disponibles (MTD) y mejores prácticas medioambientales (MPM) en hornos de cemento que operan con co-combustión de residuos peligrosos, "Draft Guidelines on BAT and BEP for cement kilns firing hazardous wastes" (UNEP, 2003b), enmarcado en el Artículo 5 y Anexo C del Convenio de Estocolmo sobre COPs.

Se establece en dicho documento una serie de medidas generales de gestión, aplicables en un concepto integrado del proceso, y otras específicas, dirigidas a prácticas de valorización de residuos; por último, se recomienda para el control del proceso la monitorización de una serie de mediciones que conducen a una prevención y control de la contaminación, cuyo objetivo es la minimización del impacto medioambiental del Sector Cementero.

Dentro de las buenas prácticas medioambientales destacan las siguientes:

* Cuando se realiza la co-combustión de residuos peligrosos en hornos de producción de clíker, se recomienda que éstos se alimenten a través del quemador.

* No son recomendadas prácticas de alimentación de residuos que contengan metales volátiles (mercurio, talio) o compuestos orgánicos volátiles (COVs) en la parte fría del horno (menos de 900°C) debido a que las temperaturas son menores y no siempre suficientes para descomponer totalmente las sustancias orgánicas halogenadas. Los componentes volátiles del material que se alimentan en la zona superior del horno o como aporte de combustible pueden evaporarse. Por tanto, estos compuestos al no atravesar la zona primaria de combustión no se descomponen o combinan con el clíker y podrían incrementar las emisiones de dichos contaminantes.

Los tipos de residuos más utilizados como combustible en los hornos de producción de clíker teniendo en cuenta las consideraciones anteriores son:

- Neumáticos usados
- Residuos oleaginosos
- Fangos residuales
- Caucho
- Residuos de la madera
- Plásticos
- Residuos de papel
- Disolventes usados

La preparación de los diferentes tipos de residuos para usarlos como combustibles es generalmente realizada fuera de las plantas cementeras por distribuidores autorizados o por organismos especializados en su tratamiento. Por tanto, las instalaciones de las cementeras han de disponer de zonas de almacenaje de reservas de dichos residuos para su posterior suministro al horno de clíker. La disponibilidad de residuos que sean adecuados para utilizar como combustibles es variable, existiendo un mercado de materia residual en constante crecimiento. Esto hace que sea necesario en las instalaciones de las cementeras el diseño de plantas multipropósito de almacenaje/preparación.

Para una buena operación y combustión hay que tener en cuenta una serie de condicionantes, ya que para producir un clíker homogéneo se requiere una completa y constante combustión de los combustibles. La oxidación de sus constituyentes ocurre de forma más rápida cuando los combustibles se encuentran íntimamente mezclados y su superficie específica es mayor; esto significa asegurar en el caso de combustibles líquidos una inyección lo más suave posible y en el caso de combustibles sólidos una buena mezcla con los otros combustibles que se utilizan al mismo tiempo. Es decir, se requiere un perfecto acondicionamiento del combustible de elevada superficie específica (pequeño tamaños de partícula) y buena relación de mezcla (Willitsch, F. et al., 2003).

Medidas generales de gestión

Respecto a las medidas de ámbito global que se establecen en el documento desarrollado por las Naciones Unidas y referenciado en este apartado se encuentran las siguientes:

- Es necesaria una buena infraestructura en general (pavimentos, ventilación...)
- Control estricto y monitorización de los parámetros básicos de funcionamiento.
- Control y disminución de las emisiones (NO_x, SO₂, material particulado, metales...)
- Desarrollo de una monitorización medioambiental, estableciendo protocolos de uso.
- Fomento de auditorias y de sistemas de información.
- Implantación de permisos específicos y sistemas de auditoria para el caso de quemar residuos.
- Demostración, mediante la monitorización de las emisiones de que las nuevas instalaciones cumplen con los valores límite de emisiones correspondientes.
- Medidas laborales de salud y seguridad: la alimentación de residuos al horno de clíker precisa de prácticas de manipulación apropiadas para proteger a los trabajadores de estos materiales.
- Cualificación suficiente y capacitación profesional del personal que opera las instalaciones.

Medidas específicas

El proceso de producción de cemento tiene un impacto sobre el uso de la energía y las emisiones al aire. Por ello las nuevas plantas apuestan por la producción de clíker de cemento mediante el proceso de vía seca con precalentamiento en múltiples etapas y precalcinador, mejor técnica disponible que se puede aplicar a la remodelación de plantas existentes.

A continuación se plantean una serie de medidas específicas para alcanzar una planificación y control de la contaminación dentro del sector:

- Analizando las tecnologías disponibles para la producción del clíker el horno con proceso seco y precalentador multietapa y precalcinador es considerada la mejor técnica disponible (MTD), siendo la tecnología a aplicar en las nuevas plantas o en las grandes modernizaciones. Aunque el proceso seco es sólo apropiado en el caso de alimentar piedra caliza como materia prima, es posible utilizar esta tecnología de precalentador/precalcinador para el procesado de caliza, secando la lechada de cal en un secador instantáneo (flash) en la parte final del proceso.

- Desde el punto de vista del proceso es necesario: definir sus condiciones de funcionamiento óptimo y establecer la influencia de estos niveles de operación sobre la dosis de residuos, el control del proceso y las emisiones atmosféricas, incorporando por ejemplo sistemas de control automáticos en base a computación y empleando modernos sistemas gravimétricos de alimentación de combustibles sólidos. La minimización del uso de energía se consigue mediante: precalentamiento y precalcínación tanto como sea posible, considerando la configuración existente del sistema de horno; utilización de enfriadores de clíker modernos, permitiendo máxima recuperación de calor; y recuperación de calor a partir del gas de desecho.

- Respecto al material de alimentación al horno, se precisa un adecuado pretratamiento de los desechos, a fin de proveer una alimentación más homogénea y condiciones de combustión más estables, que puede incluir secado, fragmentación, mezcla o molido.

- Los hornos de cemento que se alimentan con residuos deben tener por norma establecer buenas prácticas en la manipulación de estos materiales para proteger a los trabajadores.

- En cuanto a operación en la alimentación al horno, algunos residuos halogenados y volátiles no deberían ser alimentados a través del quemador secundario ni del precalentador.

- Es necesario establecer diferencias cuando se opera con residuos peligrosos frente a otros residuos sin este carácter.

- Cuidadosa selección y control de las sustancias que entran al horno para minimizar la introducción de azufre, nitrógeno, cloro, metales y compuestos orgánicos volátiles.

- Provisión continua de combustible y desechos con especificación de metales pesados, cloro (limitación, dependiente de producto/proceso), azufre, etc.

- Alimentación de residuos a través del quemador principal o del secundario en los hornos con precalcínador/precalentador (asegurar que la temperatura es > 900°C).

- Para garantizar unas condiciones estables de operación cuando se adicionan alimentaciones secundarias y residuos es necesario prever un aprovisionamiento suficiente (un mes o más) de estos materiales.

- Por otro lado, es preciso minimizar las liberaciones de residuos al medioambiente mediante la recirculación al horno de los polvos que se retienen en los

equipos al efecto (separadores de partículas, electrofiltros y filtros de mangas). Cuando esto no sea posible, hay que realizar una buena gestión de dichos residuos.

En general, las medidas primarias arriba mencionadas son suficientes para lograr un nivel de emisión por debajo de 0,1 ng EQT/Nm³ en los gases de salida, tanto para nuevas instalaciones como para las existentes. Si todas estas opciones no conducen a niveles menores que 0,1 ng EQT/Nm³, podrían considerarse medidas secundarias del tipo de las que se describen a continuación (UNEP, 2004b).

Medidas secundarias

Las medidas secundarias citadas seguidamente están instaladas en hornos de cemento con el fin de reducir la emisión de contaminantes distintos de las dioxinas y furanos, si bien muestran un efecto beneficioso sobre la emisión de estos últimos compuestos.

Uso de Filtro de carbón activado

Esta medida presenta alta eficiencia de separación para contaminantes traza (> 90%). Pueden separarse contaminantes como dióxido de azufre (SO₂), compuestos orgánicos, metales, amoníaco (NH₃), Compuestos de amonio (NH₄⁺), cloruro de hidrógeno (HCl), fluoruro de hidrógeno (HF) y polvo residual (después de un precipitador electrostático o filtro de tela) mediante adsorción sobre carbón activado. El único filtro de carbón activado instalado en plantas de cemento en Europa es el de Siggenthal, Suiza. Este horno está constituido por un ciclón precalentador en cuatro etapas con una capacidad de 2.000 toneladas de clínker por día. Las mediciones muestran altas eficiencias de remoción para SO₂, metales y PCDD/PCDF (C.E., 2001).

Reducción catalítica selectiva

En general, las instalaciones de reducción catalítica selectiva se aplican al control de NOx. El proceso reduce el NO y el NO₂ a N₂ con la ayuda de NH₃ y un catalizador dentro de un intervalo de temperaturas de alrededor de 300-400°C, lo que implicaría el calentamiento de los gases de escape. Hasta ahora, la reducción catalítica selectiva sólo ha sido probada en sistemas de horno de precalentamiento y semi-seco (Lepol), pero también podría ser aplicable a otros sistemas (C.E., 2001), aunque su alto coste podría hacerla económicamente no viable. La primer planta a escala completa (Solnhofer Zementwerke) ha estado en operación desde fines de 1999 (IPTS, 2004). La experiencia de la tecnología de SCR aplicado a los hornos de cemento se encuentra todavía en estado de desarrollo (PCA, 2006).

Monitorización o Control de procesos

Para controlar el proceso de producción de cemento se recomienda realizar medidas en continuo de los siguientes parámetros (C.E., 2001): Presión, Temperatura, Contenido de O₂, NOx, CO (se están desarrollando técnicas para optimizar CO con NOx y SO₂) y SO₂

Para cuantificar con exactitud las emisiones, se recomienda repetir medidas en continuo de los siguientes parámetros tantas veces como sea necesario:

- Volumen de emisión (es posible su estimación aunque puede resultar complicada)
- Humedad
- Temperatura
- Emisión de material particulado.
- O₂, NOx, SO₂ y CO

Además, es apropiado llevar a cabo un control periódico de las siguientes sustancias: Metales, TOC, HCl, HF, NH₃ y PCDD/PCDF.

En condiciones de funcionamiento especiales, se requieren realizar medidas de las siguientes sustancias:

- BTX (benceno, tolueno, xileno)
- HAP's (hidrocarburos aromáticos policíclicos)
- otros contaminantes orgánicos como clorobencenos, PCBs (policloro bifenilos) incluyendo los congéneres coplanares, cloronaftalenos, etc.

Es especialmente importante el control de los metales cuando se utilizan residuos con un alto contenido metálico.

3.4. VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS

Como se ha comentado anteriormente, la valorización energética de residuos es una práctica cada vez más extendida en el sector de producción de cemento, dadas las condiciones termodinámicas que se alcanzan en el horno rotatorio. Pero los residuos y subproductos utilizados como combustibles alternativos han de cumplir una serie de condicionantes: no deben perjudicar el comportamiento ambiental de la instalación, ni dificultar la operación de la fábrica o afectar a la calidad del cemento. Las limitaciones en cuanto a los tipos de residuos derivan de consideraciones tales como:

- El **cloro** reacciona con los álcalis y forma cloruros que son transportados por los gases y precipitan en el intercambiador de calor, retornando con el material y vaporizándose de nuevo en la zona de sinterización. Se forma así un circuito cerrado hasta que por adherencias o formación de costras se detiene la explotación del horno, razón por la que debe limitarse el cloro total entrante en los hornos de vía seca a unos 200 mg de Cl por kg de clínker. Esto se puede evitar mediante la desviación de una fracción de los gases del horno, utilizando una línea de by-pass para recoger y enfriar los gases, con objeto de condensar las sales cloradas. Como el cloro facilita la corrosión de las armaduras del hormigón, los estándares europeos no admiten que el cemento tenga más del 0,1% (1.000 ppm) de cloro, reglamentado en la normativa española a través de la Norma UNE-EN 197-1/2000.
- Los **óxidos de magnesio**: Se combinan hasta un 2% en las fases principales del clínker. Si se supera ese 2% aparece MgO, que reacciona con el agua durante el fraguado, formando Mg(OH)₂, reacción que es muy lenta, continuando incluso cuando las demás reacciones de endurecimiento ya han concluido. Como el Mg(OH)₂ ocupa más volumen que el MgO, se pueden provocar grietas, lo que se conoce como la expansión por la magnesia.
- El exceso de **azufre** puede crear problemas de operación pero no de emisiones. El azufre del combustible se transforma en sulfatos, que se retienen en el clínker. En el cemento es necesaria una cierta cantidad de sulfato cálcico (yeso triturado) para regular su tiempo de fraguado. Para evitar la expansión por sulfatos, la cantidad máxima de SO₃ que se admite en el cemento es de entre el 3 y el 4%.
- **Fósforo**. El contenido de P₂O₅ debe limitarse, ya que si sobrepasa el 0,5% en peso puede provocar fuertes retrocesos en las propiedades del cemento, particularmente en su resistencia inicial a la compresión.
- **Metales pesados**. La mayoría de los metales se fijan a los productos sólidos del proceso y su incorporación al cemento puede afectarle negativamente si se superan determinadas concentraciones. Así, en el caso del plomo, una mayoría del mismo se retiene en el clínker, pero si el contenido de halógenos en el horno es alto, forma compuestos más volátiles (como el cloruro de plomo), reteniéndose en este caso la mayoría del plomo en el polvo. Para el caso del Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Se, Ag, V y Zn se han medido porcentajes de retención en los sólidos del proceso de más del 99% (muy próximos al 100%). En cambio, en el caso de metales más volátiles, como el Hg y el Tl, los porcentajes de retención son menores, lo que obligará a controlar su concentración en las materias primas y en los combustibles, especialmente en los de sustitución, para evitar su emisión a la atmósfera.

No pueden tratarse **residuos radioactivos** y en cuanto a los **residuos orgánicos de origen sanitario u hospitalario**, requieren un manejo especial por parte de los operadores y supondría un estudio de riesgos laborales específico.

A la vista de estas limitaciones del proceso, se deberán controlar en la entrada de los elementos potencialmente perjudiciales para el mismo, estableciendo los análisis necesarios, tanto en las materias primas como en los combustibles, que impidan sobrepasar los umbrales a partir de los cuales se pueden producir perjuicios al proceso o al medio ambiente. La Tabla 3.14 muestra el contenido de cloro y metales pesados en los combustibles más utilizados.

Tabla 3.14. Concentración de cloro y metales pesados en los combustibles más utilizados en el sector de producción de cemento. (Fuente: PMT-Zyklontechnik GmbH, 2002).

Concentración (mg/kg)	Carbón (Polonia)	Carbón (Alemania)		Coque de petróleo	Plástico	Harinas cárnicas	Aceite residual	RSU	
Cd	0,005	0,15	normal	1	0,005	2 a 8	8	13	3,3
Cl	600				25	12800	2100 a 7240	8400	1,23
Cr	6,5				1	9			7,6
Hg	0	0,15		0,4	0,2	0,3		2	0,15
Tl	0,2				0,2				
Zn	13,9	35	10 a 200		5	114 a 177	124	3000	378

Las autoridades ambientales competentes establecen en los permisos las limitaciones en cuanto a composición y cantidad de residuos, de forma que se garantice la compatibilidad ambiental de la actividad. También establecen los límites de emisión que debe respetar la instalación durante la combustión de los residuos, los cuales son normalmente más estrictos que los límites habituales, intentando que el ahorro de costes energéticos obtenido por el operador revierta de alguna forma en inversiones y mejoras ambientales añadidas.

Los tipos de residuos más frecuentemente utilizados como combustibles en Europa (EIPPC, 2001 – fuente CEMBUREAU), Tabla 3.15, coinciden con los usados en Estados Unidos y Australia (Environment Australia, 2002).

Tabla 3.15. Tipos de residuos más frecuentemente utilizados como combustibles alternativos en la industria europea de producción de cemento. EIPPC, 2001. Fuente CEMBUREAU.

Neumáticos usados	Residuos de la madera	Plásticos
Residuos de papel	Lodos de papeleras	Disolventes
Aceites residuales	Lodos de depuradoras urbanas	Caucho

La industria cementera europea co-procesa cantidades significantes de derivados de residuos como materia prima alternativa o combustible alternativo, disminuyendo el consumo de recursos naturales y combustibles fósiles no renovables; en el año 2004 sustituyó un 6,5% de materias primas y un 15% de combustibles fósiles por derivados de residuos.

Los niveles de sustitución son muy variables de unos países a otros (ver Figura 3.6), y están muy influidos por países como Holanda, Suiza, Francia, Austria o Alemania, donde los sistemas de gestión de los residuos llevan décadas orientados a prevenir el vertido y aprovechar la capacidad de tratamiento de las fábricas de cemento.

Un ejemplo de la evolución histórica de la utilización de residuos industriales como combustibles alternativos es Francia, presentando en el año 2000 un porcentaje de sustitución del 26%. La evolución del uso de los diferentes residuos en sus cementeras se describe en la Figura 3.7. En el año 2002 el porcentaje de sustitución ha subido al 34,1%.

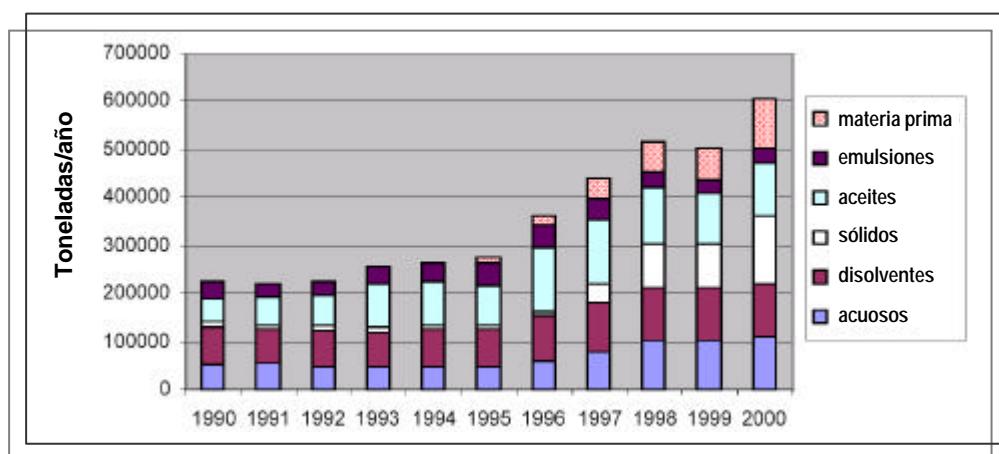


Figura 3.7. Evolución de los combustibles derivados de residuos en hornos de cemento en Francia (Boyd, 2001).

En la actualidad, más del 12% de los combustibles utilizados en la industria cementera de la Unión Europea son alternativos. Aproximadamente el 68% de las fábricas de clíker (unas 150 de las 220 existentes) emplean combustibles alternativos, con un consumo total equivalente a 3,5 millones de toneladas de carbón. El nivel de sustitución mantiene una tendencia creciente y en algunas regiones se ha superado la cifra del 50%; es de esperar que en los próximos años se llegue a una media para la Unión Europea de un 20%, equivalente a unos 6 millones de toneladas de residuos orgánicos al año.

En Japón y Estados Unidos también se cuenta con amplia experiencia en este tema. Los residuos empleados principalmente son similares a los de mayor uso en Europa: neumáticos usados, disolventes, aceites, etc. En varios municipios de Japón se están instalando fábricas de cemento nuevas que aporten a la vez una solución a sus residuos y una fuente de material de construcción, denominado “ecocemento”

La industria cementera española, en línea con la europea, fomenta el uso sostenible de los recursos naturales: de los 58,82 millones de toneladas de materias primas que se consumieron en el año 2004 para fabricar cemento, 5,05 millones procedían de residuos o subproductos industriales. En concreto se emplearon escorias, cascarilla de hierro, cenizas de pirita, lodos de papelera, arenas de fundición, etc. como componentes del crudo, y cenizas volantes y escoria de horno alto, como adiciones. Este reciclaje evitó además la explotación de recursos naturales equivalente a más de un año de explotación de una cantera tipo y el consumo de más de 300.000 toneladas equivalentes de petróleo, ahorrando las emisiones de, entre otros gases, casi 3,5 millones de toneladas de CO₂ (OFICEMEN, 2004).

En España, en 2004, más de la mitad de las fábricas de cemento gris llevaron a cabo actividades de valorización energética. Utilizó en ese año unas 167 kilotoneladas de residuos como combustibles alternativos, que supusieron alrededor del 3,5% del consumo térmico de los hornos de clínker del total nacional. En cuanto a los tipos de residuos empleados, se trata principalmente de residuos animales y vegetales (biomasa) y neumáticos, aunque cada año aumenta el uso de residuos de otro tipo (por ejemplo peligrosos). En la Figura 3.8 se representa la evolución del uso de los combustibles derivados de residuos en hornos de cemento.

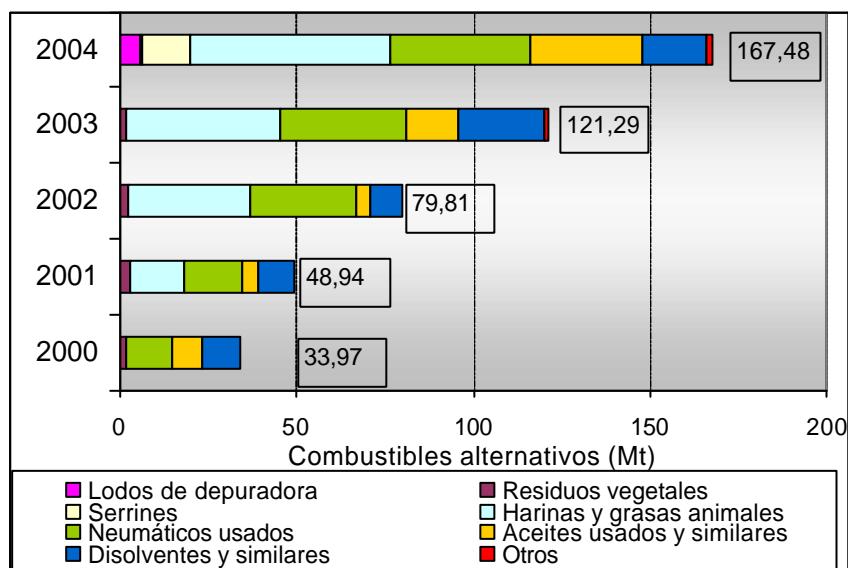


Figura 3.8. Evolución de los combustibles derivados de residuos en hornos de cemento en España. Fuente OFICEMEN.

La recuperación de estos recursos combustibles evitó el consumo de recursos energéticos no renovables en unas 92.000 toneladas de petróleo equivalente (tep). Para el año 2010 se plantea la consecución de los objetivos del Plan de Fomento de Energías Renovables (1999-2010), a través del aprovechamiento energético de alrededor de 10 millones de tep de biomasa y otros residuos. (OFICEMEN, 2004).

Respecto al punto de alimentación de los residuos utilizados como combustible suplementario en el proceso, los líquidos se inyectan normalmente en el extremo más caliente del horno, mientras que los sólidos pueden ser introducidos en la zona de calcinación en algunas instalaciones. Para hornos largos esto significa que los residuos sólidos se introducen en el centro del horno (mid-kiln) y en hornos con precalcinador y precalentador se alimentan en la sección de altas temperaturas del punto de alimentación (WBCSD/SINTEF, 2004).

En el caso de residuos peligrosos que contengan sustancias tóxicas tales como compuestos orgánicos halogenados, para asegurar su completa descomposición estos residuos se pueden alimentar en la zona primaria de combustión, en el quemador principal, donde se alcanzan temperaturas próximas a los 2.000°C. Los residuos alimentados en el quemador secundario, precalentador o precalcinador, donde las temperaturas de combustión son inferiores a los 2.000°C, se destruyen porque se alcanzan temperaturas de combustión al menos de 1.000-1.200°C.

La Figura 3.9 representa la posición donde, generalmente, se queman los residuos utilizados como aporte energético en los hornos de clíker.

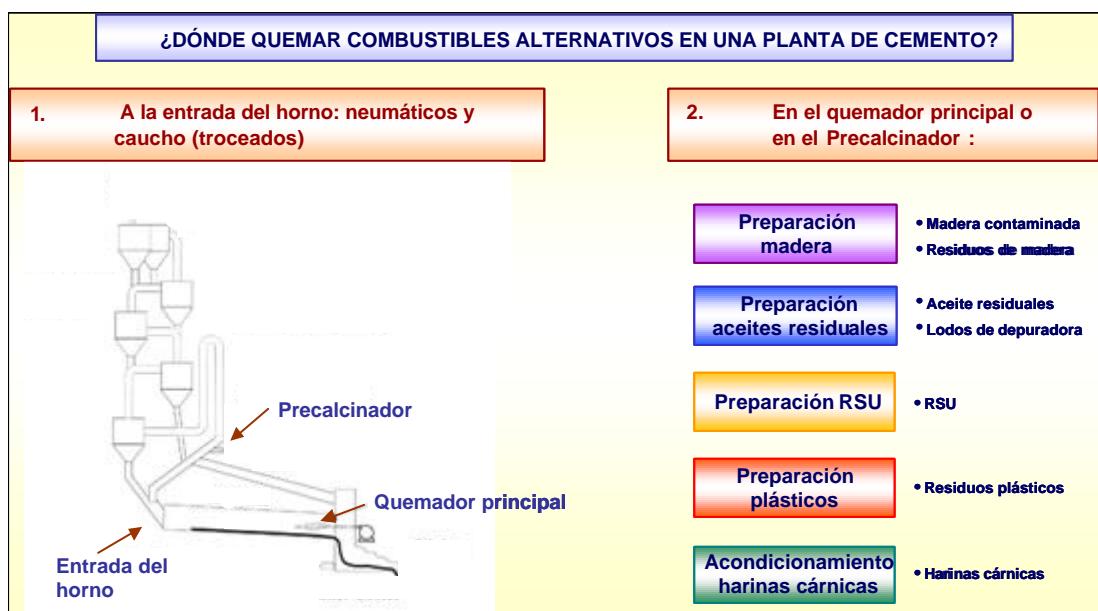


Figura 3.9. Puntos de alimentación de los residuos utilizados como combustible en los hornos de clíker. (Fuente: PMT-Zyklontechnik GmbH, 2002).

La preparación de los diferentes tipos de residuos para usarlos como combustible se lleva a cabo por gestores autorizados o por organismos especializados en el tratamiento de residuos, de tal manera que para asegurar una alimentación constante al horno se recomienda que la planta cementera disponga de reservas de residuos y para ello es aconsejable un diseño adecuado del almacenaje y una multifuncionalidad de las plantas.

Las mezclas de materiales con fuerte contaminación (contenido biológico sustancial) y alta humedad (hasta un 40%) se almacenan principalmente en contenedores especialmente diseñados debido a reglamentaciones de higiene. Debe acondicionarse a los alimentos animales en sistemas absolutamente cerrados. Se los provee en contenedores, transportándose el material al almacenamiento en forma neumática o mediante equipamiento mecánico. Se almacena a los líquidos y combustibles secundarios (aceites usados, solventes y lodo cloacal) en contenedores especiales. Deben elaborarse directrices especiales de seguridad (tomando en cuenta, por ejemplo, el riesgo de explosión).

A fin de lograr una operación uniforme y una combustión completa, deben tenerse en cuenta algunos criterios importantes en materia de acondicionamiento. La producción de un clíker homogéneo requiere una combustión constante y completa del combustible. La oxidación de los constituyentes del combustible ocurre más rápidamente cuando los combustibles se hallan bien mezclados y la superficie específica es más grande. En el caso de combustibles líquidos, la inyección debe hacerse tan uniformemente como sea posible. En el caso de los combustibles sólidos, se requiere un mezclado completo con los demás combustibles utilizados al mismo tiempo.

Las condiciones de almacenamiento para combustibles secundarios dependen del tipo de materiales. En general, debe tenerse cuidado con las emisiones, así como con las demandas técnicas y de higiene.

3.5. APLICACIÓN DEL CONVENIO DE ESTOCOLMO AL SECTOR CEMENTERO

El Convenio de Estocolmo, adoptado en mayo de 2001, es un tratado mundial diseñado para proteger la salud humana y el medio ambiente frente a los contaminantes orgánicos persistentes (COPs). Por parte de España se ratifica en mayo del 2004 y entra en vigor el 26 de agosto de ese año. Los procesos de combustión en hornos de cemento que coinciden con residuos se regulan en su Anexo C, que los define como una posible fuente no intencionada de PCDD/PCDFs sujeta a los requisitos del Artículo 5 del Convenio. El texto del Convenio especifica las medidas que deben ser tomadas en

consideración para cumplir con las obligaciones contraídas como Parte del Convenio. Estas incluyen medidas para la eliminación y reducción de las emisiones de COPs no intencionales.

En el Artículo 5 del Convenio se establecen las “medidas para reducir e incluso llegar a eliminar en la medida que sea posible las liberaciones derivadas de la producción no intencional” de COPs. Dentro de éstas se promueve la aplicación de las medidas disponibles, viables y prácticas que permitan lograr rápidamente un grado realista y significativo de reducción de las liberaciones o de eliminación de fuentes. Con respecto a las categorías identificadas, los países promoverán la utilización de las mejores prácticas ambientales. Al aplicar las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales, los países deberán tener en cuenta las directrices generales sobre medidas de prevención y reducción de las liberaciones que figuran en dicho anexo y las directrices sobre mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales que se adopten por decisión de la Conferencia de las Partes.

En este capítulo se recogen una serie de medidas sobre las mejores tecnologías disponibles y mejores prácticas medioambientales en el Sector Cementero cuando se realizan prácticas de co-combustión de residuos (UNEP, 2004a). Esta documentación proviene de las actuaciones realizadas por el Programa de Naciones Unidas para el Medioambiente encaminadas a alcanzar una reducción de las emisiones de COPs dentro del ámbito de aplicación de los objetivos del Convenio de Estocolmo.

Cada país que ratifica el Convenio de Estocolmo dentro de sus actuaciones ha de promover (Artículo 5), de conformidad con su plan de acción, la aplicación de las medidas disponibles, viables y prácticas que permitan lograr rápidamente un grado realista y significativo de reducción de las liberaciones o de eliminación de fuentes; y por otro lado, fomentar el empleo de las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales con respecto a las fuentes existentes catalogadas como focos de emisión de dioxinas.

En el Anexo C del Convenio dedicado a la producción no intencional de dioxinas y furanos, caso del proceso de producción de cemento, se aportan una serie de orientaciones generales sobre la prevención o reducción de estos compuestos. Entre las medidas útiles se incluyen: la sustitución de materias primas que tengan compuestos orgánicos persistentes; programas de buen funcionamiento y mantenimiento preventivo; la mejora de la gestión de desechos con miras a poner fin a su incineración a cielo abierto y otras formas incontroladas de incineración, incluida la incineración de vertederos, siendo la incineración en cementeras una opción cada vez más implantada en el ámbito mundial.

Respecto al concepto de mejores técnicas disponibles, no está dirigido a la prescripción de una técnica o tecnología específica, sino a tener en cuenta las

características técnicas de la instalación de que se trate, su ubicación geográfica y las condiciones ambientales locales. Al determinar las mejores técnicas disponibles se debe prestar atención especial a factores tales como naturaleza, efectos y masa de las emisiones de que se trate, pudiendo variar las técnicas dependiendo del tamaño de la fuente; fechas de puesta en servicio de las instalaciones nuevas o existentes; procesos, instalaciones o métodos de funcionamiento comparables que se han ensayado con resultados satisfactorios a escala industrial; necesidad de evitar o reducir al mínimo el impacto general de las liberaciones en el medio ambiente y los peligros que representan para éste.

En el Anexo C, Parte V, se describen como medidas de carácter general para la reducción de las liberaciones de PCDD/PCDFs el considerar los procesos, técnicas o prácticas de carácter alternativo que tengan similar utilidad, pero que eviten la formación y liberación de esos contaminantes secundarios no deseados. Así, este podría ser el caso de la modificación del diseño de los procesos para mejorar la combustión mediante el control de parámetros como la temperatura de combustión o el tiempo de permanencia, etc. Por otro lado, para evitar la emisión al medio ambiente habrá que establecer medidas secundarias de control si se considera necesario, como utilizar métodos de depuración de gases de combustión tales como la oxidación térmica o catalítica, la precipitación de polvos o la adsorción. En el caso de existir otro tipo de fuentes de liberación de PCDD/PCDFs, hay que inertizar los residuos correspondientes o eliminar su toxicidad.

3.6. LA PRODUCCIÓN DEL CEMENTO COMO FUENTE POTENCIAL DE PCDD/PCDFs

Los hornos de cemento, junto con otros procesos de combustión, es una fuente potencial de emisiones de sustancias orgánicas semivolátiles tales como las dioxinas y furanos. Según el Inventario CORINAIR (EMEP/CORINAIR, 2003) y considerando un total de 39 países, la actividad de producción de cemento contribuye en un 0,2% a las emisiones atmosféricas totales de PCDD/PCDFs (incluyendo emisiones procedentes de la naturaleza).

Los hornos rotativos utilizados en la fabricación del cemento difieren de los clásicos procesos de combustión en que los materiales de entrada y los gases de salida se cruzan en contracorriente produciendo una minuciosa mezcla a altas temperaturas, > 1400°C, en el extremo más caliente, donde se forma la escoria, y largos tiempos de residencia (5-7 s). En estas circunstancias se puede considerar que los compuestos orgánicos introducidos con el combustible se destruyen prácticamente en su totalidad.

Según algunos autores, la destrucción de residuos orgánicos en hornos de cemento es del 99,99-99,9999% (Greer et al., 1992).

Las dioxinas (PCDDs) y furanos (PCDFs) fueron detectados por primera vez en las emisiones de los hornos de cemento de Portland a principio de los años 80. Fueron detectados en concentraciones bajas y se pensaba que podían ser causados por la co-combustión de residuos líquidos peligrosos y combustibles fósiles convencionales (EPA, 1994).

Con objeto intentar justificar la generación de PCDD/PCDFs en los hornos de clíker, a continuación, se realiza la discusión de la teoría general que explica los 3 mecanismos de formación de PCDD/PCDFs en los procesos de combustión, que fue planteada en base a estudios de procesos de incineración de residuos sólidos urbanos (Lustenhouwer et al, 1980), aplicada al proceso de combustión que tiene lugar en un horno de clíker:

1.) Si hay presencia de PCDD/PCDFs en el combustible o en las materias primas, la temperatura de la fase gas en la zona del quemador donde se alimenta el combustible, es próxima a los 2000°C, por lo que cuando se alimenta el combustible a través del quemador, si existe cualquier indicio de PCDD/PCDFs en el combustible, serán destruidas totalmente no pudiendo ser emitidas posteriormente en los gases de salida. Según estudios realizados en incineradores, las PCDDs y PCDFs se descomponen rápidamente a una temperatura aproximada de 925°C (Schaub y Tsang, 1983).

2.) La formación de PCDD/PCDFs a través de precursores (cloroaromáticos) por reacciones homogéneas en fase gas. Se cree que presenta un papel minoritario en las emisiones de PCDD/PCDFs para estas instalaciones considerando las altas temperaturas que se alcanzan en la zona de combustión; el proceso multietapas necesario para la formación de PCDD/PCDF mediante este mecanismo, la generación de PCDD/PCDF no puede competir con la destrucción. Aunque Sidhu y otros han demostrado posteriormente la formación en fase gaseosa pura de PCDD/PCDF (Sidhu et al., 1994), realmente este mecanismo homogéneo de formación en fase gas tiene poca importancia, evidenciado por numerosas medidas que demuestran niveles de PCDD/PCDFs más altos en los gases que abandonan la cámara de combustión en la zona de pos-combustión, correspondiendo a la etapa de enfriamiento de dichos gases (Gullett, B. K. y Lemieux, P.M., 1994). En la zona de pos-combustión, de enfriamiento de los gases, están favorecidas las reacciones heterogéneas gas-sólido, en donde, se produce la condensación de precursores en fase gas sobre la superficie de las partículas, las cuales presentan en su composición catalizadores metálicos que favorecen la formación de PCDD/PCDFs, favorecido por la ventana de temperatura existente en esa zona entre 200-450°C con un pico de formación máxima cerca de 350°C (Kilgroe et al., 1990).

3.) El mecanismo de formación de PCDD/PCDFs por “síntesis de novo” está favorecido igualmente en la zona de enfriamiento de los gases, en la etapa de intercambio de calor gas-materia prima, previo a la entrada de este material en el horno. En este caso, la fuente de carbón no tiene que ver químicamente con estructuras aromáticas de dioxinas y furanos. Son reacciones heterogéneas catalizadas sobre las partículas carbonosas en donde la donación del cloro puede provenir de cloro orgánico o inorgánico. El comportamiento de los compuestos de cloro es similar a los de flúor en un horno de clíker, donde el 88-98% del contenido del fluoruro de los materiales de la alimentación se atrapan en la escoria (EMEP/CORINAIR, 2003).

La diferencia entre las reacciones heterogéneas que dan lugar a las dioxinas y furanos en los 2 mecanismos mencionados, es que en la síntesis de novo no se requiere compuestos cloroaromáticos que actúan de precursores de PCDD/PCDF que pudieran estar ya presentes en el combustible, o que se podrían formar como productos de la combustión incompleta (Dickson et al., 1992; Dickson, L.C. y Karasek F.W., 1987; Karasek F.W.y Dickson L.C., 1987).

Los compuestos orgánicos se volatilizan de las materias primas antes de incorporarse a las zonas de altas temperaturas del horno de cemento (Schreiber, Robert J., Jr. y Strubberg, Kathleen, 1994). La cloración de estos hidrocarburos puede ser una fuente potencial de los precursores de las PCDD/PCDFs, tales como mono-clorobenceno. Pruebas a pequeña y gran escala en la industria han confirmado que los hidrocarburos de las materias primas desempeñan un papel determinante en la producción de PCDD/PCDFs (Sidhu y Dellinger, 1997).

Por tanto, en la Industria de Producción de Cemento, la presencia de PCDD/PCDFs como microcontaminantes puede generarse fundamentalmente a través reacciones heterogéneas, y tener dos orígenes diferentes: que provengan del combustible y/o materias primas y se produzca una combustión incompleta, ó que se sinteticen posteriormente en los sistemas de tratamiento de gases a temperaturas relativamente bajas, entre 200 a 450°C, a lo largo del proceso de enfriamiento de los gases de salida del horno, en presencia de catalizadores metálicos, materia orgánica, oxígeno, cloro y/o compuestos orgánicos clorados, conservándose estas condiciones durante largos tiempos de residencia.

Así pues, las condiciones idóneas para la formación se encuentran en el proceso de intercambio de calor de los gases de salida del horno y calentamiento de la materia prima. En la Figura 3.10 se representa la distribución de temperaturas y los tiempos de residencia de los gases y materias primas en un horno de clíker con precalentador multiciclónico y precalcinador.

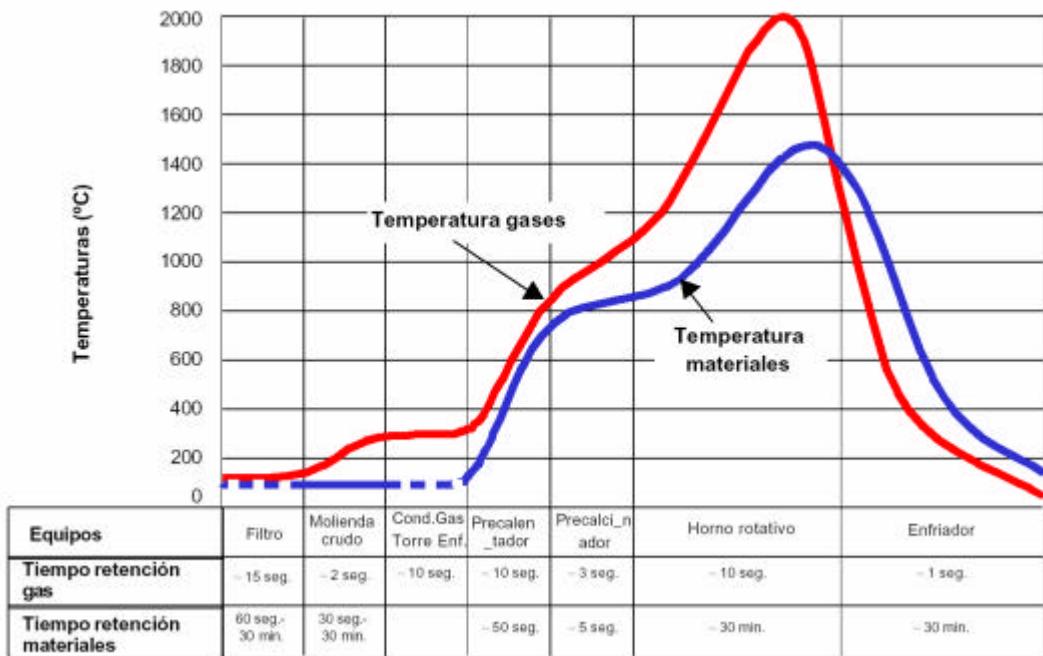


Figura 3.10. Distribución de temperaturas y tiempos de residencia de los gases y materias primas a lo largo del proceso de producción del clíker. Fuente CEMBUREAU, 1999a.

El mecanismo de formación de dioxinas y furanos en los hornos de cemento no ha sido totalmente descrito. Algunos estudios sugieren que se forman en la zona del precalentador y en los dispositivos de tratamiento de gases, a partir de precursores tales como clorobencenos y clorofenoles que se generan en la zona de alta temperatura del precalentador (Gev Eduljee, 1999). El régimen de temperaturas en esas zonas (filtros de mangas, electrofiltros) parece ser crucial en el control de la formación de PCDD/PCDFs. Por tanto, para minimizar la posibilidad de formación de dioxinas es importante que los gases procedentes del horno sean enfriados en la ventana de temperaturas de 450-200°C lo más rápidamente posible (EIPPC, 2001).

Los mecanismos y condiciones que podrían explicar la formación de dioxinas en los hornos de cemento y que corroboran los planteamientos realizados anteriormente, se resume (EMEP/CORINAIR, 2003):

- Algunos combustibles y aditivos de los mismos utilizados para la combustión primaria en el horno y formación del clíker pueden producir hidrocarburos aromáticos que más tarde pueden formar estructuras de anillos cloradas. La oxidación del gas HCl (Reacción de Deacon), está demostrado que proporciona el cloro disponible para la cloración de los anillos aromáticos.
- Los compuestos aromáticos clorados pueden actuar como moléculas precursoras de la formación termolítica de PCDD/PCDFs sobre la superficie activa de las partículas carbonosas;

- La “síntesis de novo” de PCDD/PCDFs sobre la superficie activa de las partículas carbonosas en presencia de agentes catalíticos tales como los iones metálicos es otra posible fuente de estos compuestos;
- Las temperaturas de los gases de combustión a la salida del horno presentan un intervalo de temperaturas que puede promover la formación continuada de PCDD/PCDFs.
- La co-combustión de residuos líquidos orgánicos con carbón o coque de petróleo, puede conducir a un aumento en la formación de PCDD/PCDFs en la zona de pos-combustión.

La presencia de compuestos orgánicos en la materia prima natural que se utiliza en la producción del clínker es de alrededor del 0,8% V/V (CEMBUREAU, 1999a). Una pequeña proporción de dichos compuestos orgánicos se volatiliza a lo largo del sistema del horno cuando se alcanzan temperaturas de entre 400 y 600°C, principalmente en la zona de precalentamiento de la materia prima, al ponerse en contacto la alimentación de harina de crudo (calizas, margas, pizarras, otros...) con los gases de salida del horno de clínker. Las pequeñas concentraciones de materia orgánica contenida en las materias primas pueden ser una fuente de formación de dioxinas (EMEP, 2002).

En el caso del uso de residuos como combustibles, una posible fuente de componentes volátiles proviene del material que se alimenta a través del extremo superior del horno o como combustible en terrones/piezas/trozos o en bulto, pueden evaporarse y ser liberados desde la chimenea sin haber entrado en combustión, ya que la operación del horno es a contracorriente. Los lotes de residuos inyectados desde ubicaciones medias o de cola de alimentación no experimentan las mismas temperaturas elevadas que los desechos líquidos introducidos en el extremo caliente. En el escenario más desventajoso, los compuestos orgánicos volátiles pueden liberarse tan rápidamente de la carga, que no son capaces de mezclarse con oxígeno y entrar en ignición antes de enfriarse por debajo de la temperatura crítica, formando productos de combustión incompleta. Es por ello que, cuando son empleados inadecuadamente, los desechos que contienen compuestos orgánicos volátiles pueden dar como resultado un incremento de las emisiones de los mismos.

Los residuos peligrosos utilizados como combustible en la industria del cemento consisten fundamentalmente en materia orgánica, pero también pueden contener cantidades traza de componentes metálicos. Para determinar si un horno de cemento puede o no emplear efectivamente desechos peligrosos como combustible, debe determinarse el destino de los constituyentes orgánicos.

Desde la década del 70, cuando se consideró por primera vez la práctica de quemar residuos en hornos de cemento, se han emprendido pruebas de las emisiones de estos hornos para comprobar la presencia de productos químicos orgánicos durante la combustión de desechos peligrosos. La eficiencia de remoción y destrucción para

productos como cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, triclorobenceno, tricloroetano y bifenilos policlorados (PCB) ha dado habitualmente como resultado un 99.995% y mejores valores aún (Karstensen K. H., 2004).

A continuación se realiza una recopilación de los estudios más relevantes sobre el sector de producción de cemento como fuente emisora de PCDD/PCDFs.

3.6.1. ANTECEDENTES: EL SECTOR CEMENTERO Y LAS EMISIONES DE PCDD/PCDFs

Las referencias de los estudios realizados sobre la emisión de PCDD/PCDFs en el sector cementero vienen recogidas fundamentalmente en los inventarios de los países que han identificado y evaluado este sector de producción como una fuente de PCDD/PCDFs.

Los datos que contienen los inventarios están basados en publicaciones científicas, informes gubernamentales y comunicaciones personales, las cuales recopilan la información disponible hasta la fecha en un sector y determinan cuáles son los condicionantes que influyen sobre la formación de las PCDD/PCDFs en el mismo y sus factores de emisión. Por ello, a continuación se relacionan una serie de referencias a inventarios nacionales.

Por otro lado se recogen estudios realizados por las grandes empresas multinacionales en el sector de producción de cemento, habiendo alcanzado sus propias conclusiones encaminadas a una mejora medioambiental y reducción energética del proceso mediante la gestión sostenible de los recursos, siempre en el marco de los compromisos de reducción de su carga contaminante (Convenio de Estocolmo, Directiva IPPC, protocolo de Kyoto).

3.6.1.1. Inventario Europeo de Dioxinas

En el primer inventario de dioxinas que se realizó en la UE se recogía información acerca de las estimaciones de emisión de PCDD/PCDFs de 17 países en la producción de cemento (LUA, 1997). La actividad contribuía con un 0,4% al total de la emisión, considerando evaluado un 90% del total de las actividades potencialmente emisoras de PCDD/PCDFs en Europa. Se consideraba, por tanto, que el Sector de

producción de cemento presentaba una relevancia poco importante en los países de Europa respecto a las emisiones de estos contaminantes.

En este documento se recopilan los factores de emisión de dioxinas del sector de la producción de cemento correspondientes a inventarios nacionales de 5 países de la UE (B Bélgica, CH Suiza, D Alemania, S Suecia, UK Reino Unido). A excepción de Bélgica, cuyos datos han sido establecidos a partir de datos de la literatura (Suiza, Holanda y USA), los factores de emisión se basan en medidas experimentales. En la Figura 3.11 se representan los valores alcanzados con los intervalos de emisión y el valor considerado como representativo.

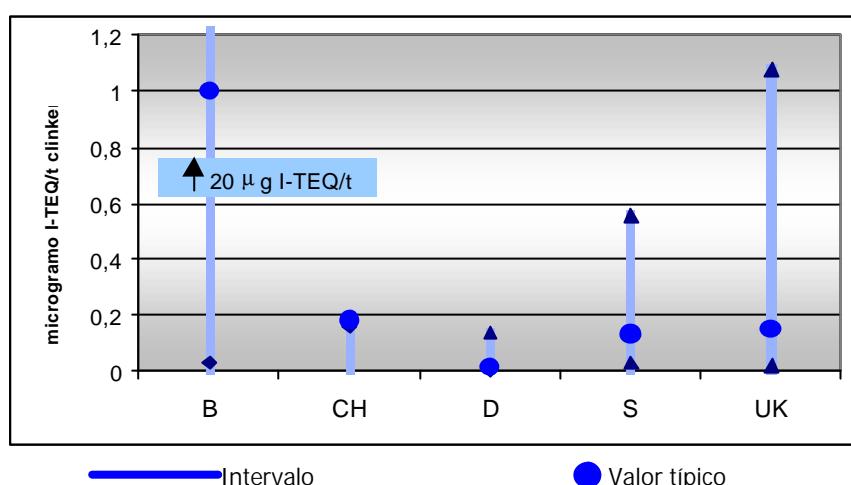


Figura 3.11. Factores de emisión de PCDD/PCDF para la producción del cemento según los inventarios nacionales de dioxinas. Fuente: European Dioxin Inventory (Comisión Europea Energía, 1997).

Los valores indicados como típicos (indicados con un círculo azul) recogidos en este informe son:

- Bélgica (B): 1 μg I-TEQ por tonelada de cemento en el caso de quemar combustibles convencionales, con un intervalo de incertidumbre de 0,03-20 μg I-TEQ/t; si se adicionan residuos industriales como combustible, el factor se considera que es de 5 μg I-TEQ/t en base a datos americanos.
- Alemania (D): 0,015 μg I-TEQ por tonelada de producto, en un intervalo de 0,001-0,1387 μg I-TEQ/t cemento. Los datos se han obtenido a partir de 160 mediciones (Kuhlmann K. et al., 1996). Por otro lado, también se han considerado las mediciones en hornos rotatorios en donde se quemaban residuos como combustible (aceite pesado de desecho, neumáticos usados) descritos en el informe de UBA/LAI dando como resultado emisiones de PCDD/PCDFs en los gases de salida inferiores a 0,1 ng I-TEQ/ m^3 en todos los

casos menos en uno que dio un valor de 0,24 ng I-TEQ/m³ no bien justificado y que fue ignorado para las estimaciones realizadas en este país.

- Suiza (CH): 0,17 µg I-TEQ por tonelada de producto, con un valor promedio en el intervalo 0,16 - 0,17 µg I-TEQ/t
- Suecia (S): 0,13 µg I-TEQ/t, con un intervalo de variación en los muestreos realizados de 0,03-0,56 µg I-TEQ/t. Se analizaron 2 de las 3 plantas con una concentración promedio de 0,039 ng I-TEQ/m³
- Reino Unido (UK): 0,15 µg I-TEQ/t para un intervalo de variación de 0,02-1,08 µg I-TEQ/t considerando mediciones aportadas por la asociación de cementos inglesa (ACI) en plantas que operan con adición de residuos como combustible, sin especificar cuales.

De acuerdo con los datos correspondientes a estos 5 países se estimó que el factor de emisión de PCDD/PCDFs en el proceso de producción de cemento es de 0,05 µg I-TEQ/t, Tabla 3.16.

Tabla 3.16. Factores de emisión por defecto para la producción de cemento. (µg I-TEQ/t). Fuente: European Dioxin Inventory (Comisión Europea Energía, 1997).

Típica	Mínima	Máxima
0.15	0.05	5.0

Respecto a las emisiones de PCDD/PCDFs alcanzadas en las mediciones realizadas en los hornos estudiados con o sin uso de combustibles derivados de residuos en Alemania (Kuhlmann K. et al., 1996) y Reino Unido (BCA, 1995), los valores se encuentran por debajo del límite de 0,1 ng I-TEQ/Nm³, lo que indica que el uso de los residuos no incrementa la emisión de este contaminante.

También se encuentran referencias de las concentraciones de PCDD/PCDFs en los polvos de los filtros de una Planta de Suecia (Slite), siendo la fracción analizada la más fina de los polvos de los filtros. El valor obtenido es de 510 pg NTEQ/g de PCDD/PCDFs. La concentración media de PCDD/PCDFs presente en las plantas de Suecia aportada por el inventario nacional fue de 0,039 ng N-TEQ4/m³ (intervalo 0,05-0,1).

Las conclusiones que se alcanzan en este primer inventario europeo de dioxinas son:

⁴ A efectos del Instrumental da igual que las concentraciones o los factores de emisiones se expresen en I-TEQ o en N-TEQ.

- El sector de producción de cemento no presenta una relevancia importante respecto a las emisiones de dioxinas en Europa.
- Existe una muy escasa información basada en datos experimentales y una gran incertidumbre concerniente a las emisiones de dioxinas.
- Considerando un incremento del uso de residuos industriales como combustibles alternativos en Europa, existe falta de información de la influencia de la incineración de ciertos tipos de residuos en las plantas cementeras y de su contribución al balance global de las emisiones. Por ello, se recomienda realizar medidas de las plantas cementeras que incineran residuos, en particular de las que utilizan residuos peligrosos que contienen compuestos clorados.

De los datos aportados por los 5 países reseñados, se concluye que los niveles de emisión de PCDD/PCDFs en la producción de cemento presentan una elevada dispersión, condicionada por la variabilidad de las plantas, la tecnología empleada, el tipo y la composición de los combustibles quemados, el punto de muestreo y la composición de las materias primas (WBCSD, 2002).

Posteriormente, en la revisión que se realizó del inventario Europeo (LUA, 2000) de acuerdo con el factor de emisión estimado en el primer documento (0,05 µg I-TEQ/t) se llevó a cabo una nueva estimación de la aportación que presenta el sector europeo del cemento a las emisiones globales de PCDD/PCDFs a la atmósfera. Los resultados de las emisiones se representan en la Tabla 3.17.

Tabla 3.17. *Estimaciones de la emisión de PCDDs/Fs en el sector cementero de la Unión Europea, (emisión anual en g I-TEQ/año).*
Fuente: Inventario Europeo. Estado II (LUA, 2000).

	Revisado 1995			Datos 2000			Estimación 2005		
	min	prob	max	min	prob	max	min	prob	max
AUSTRIA		0,1			0,1			0,1	
BELGICA	1,0		20,0	1,0		20,0	1,0		20,0
SUIZA		0,7			0,7			0,7	
ALEMANIA		1,0			0,5			1,0	
DINAMARCA	0,1		1,5	0,1		1,5	0,1		1,5
ESPAÑA *		3,6			3,6			3,6	
FRANCIA		3,1			3,1			3,1	
GRECIA	1,9		1,9	1,9		1,9	1,9		1,9
ITALIA	0,0		5,1	0,0		5,1	0,0		5,3
IRLANDA	0,2		0,2	0,2		0,2	0,2		0,2
LUXEMBURGO	0,0		0,1	0,0		0,1	0,0		0,1
NORUEGA		0,2			0,2			0,2	
HOLANDA	0,5		0,5		0,0	0,5		0,5	
PORTUGAL		1,1			1,1			1,1	
SUECIA		0,3			0,3			0,3	
FINLANDIA		0,2			0,2			0,2	
INGLATERRA	0,3		10,0	0,3		10,4	0,3		10,0

La contribución porcentual que representa el sector cementero al total de la emisión global anual de PCDD/PCDFs en la Unión Europea (año de referencia 2000) es aproximadamente del 1,1%, considerando las 9 categorías principales evaluadas en el Inventario Europeo de emisiones de PCDD/PCDFs a la atmósfera (LUA, 2000).

3.6.1.2. Reino Unido y Dinamarca

Desde la realización del Inventario Europeo del año 2000 existen varios países que han presentando nuevos resultados y actualizaciones de sus datos. A continuación se reseñan algunos de los trabajos más importantes del Reino Unido y Dinamarca.

Reino Unido

Un estudio de la evolución que han seguido las principales fuentes de emisión de PCDD/PCDFs en el Reino Unido en los últimos 10 años se representa en la Figura 3.12. Se aprecia cómo la aportación del sector británico de producción de cemento no ha sido nunca una fuente significativa de emisiones de dioxinas.

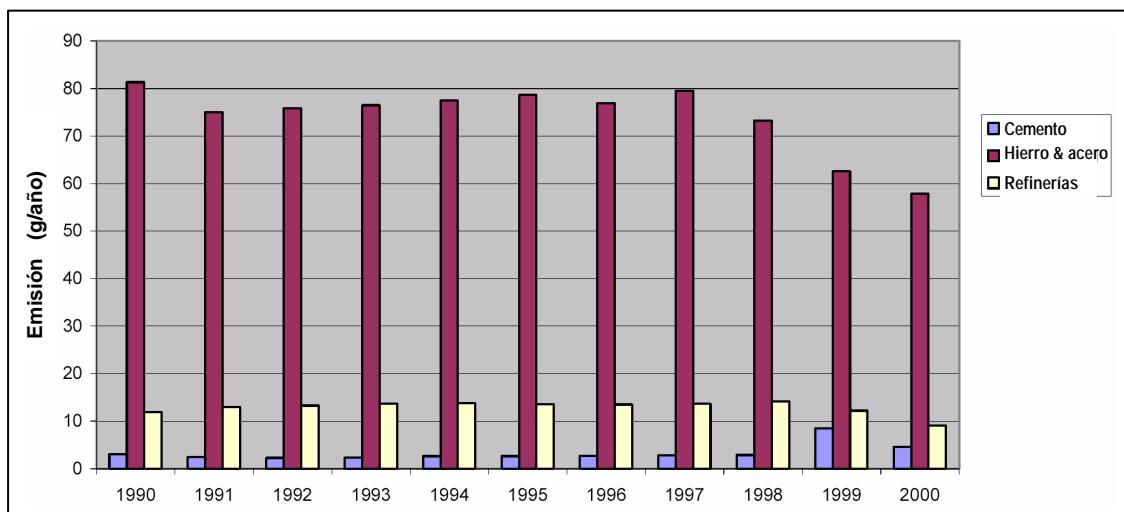


Figura 3.12. Emisiones de dioxinas en el Reino Unido. Fuente: National Atmospheric Emissions Inventory (NAEI, 2002).

Como consecuencia de este estudio se diferencian los intervalos de los factores de emisión en las cementeras inglesas en función del combustible utilizado, Tabla 3.18.

Tabla 3.18. Factores de emisión en la producción de cemento en UK.

Combustible convencional	0,025-1,04 mg I-TEQ/t producto
Combustible derivados de residuos	0,025-1,08 mg I-TEQ/t producto

Dinamarca

El documento sobre la situación y de las emisiones de Dioxinas realizado en Dinamarca “Substance Flow Analysis for Dioxins in Denmark” (Erik Hansen, 2000) analiza el impacto de las diferentes actividades industriales y la emisión de dioxinas en la sociedad danesa en el intervalo 1998-1999. Se estimó que la contribución total de PCDDs/Fs al aire era de 19-170 g I-TEQ/a. En el caso del sector de producción de cemento la emisión se situaba entre 0,045 y 0,92 g I-TEQ/a. Como consecuencia de este valor la producción de cemento no se considera una fuente significativa de este contaminante en Dinamarca. El valor estimado para el año 2000 en el Inventario Europeo (ver Tabla 3.15) era de 0,1-1,5 g I-TEQ/a, por encima de las estimadas por el propio país.

3.6.1.3. Datos norteamericanos: Estados Unidos y Canadá

Estados Unidos

Tomando como referencia el año 1998, la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos publicó el inventario de emisiones de dioxinas al aire (USEPA, 2000), donde para el sector de producción de cemento se estimó una emisión media anual de 171 g I-TEQ. En la Tabla 3.19 se recoge el inventario de las emisiones de PCDD/PCDFs al aire en Estados Unidos.

Tabla 3.19. Estimación media de las emisiones de dioxinas al aire en Estados Unidos. *Inventario de dioxinas, 1998. Fuente: USEPA Draft Dioxin Inventory 2000.*

Proceso	gr I-TEQ/a
Incineración de residuos municipales	1100
Quema de basuras domésticas	1125
Fuegos incontrolados	1050
Incineración de residuos hospitalarios	461
Fundición del metal	293
Fuegos forestales	208
Madera, carbón, vehículos	198
Hornos de cemento	171
Sinterización del Fe	25
Incineración de lodos de depuradora	15
Manufactura del Plástico	11

El Sector de fabricación de cemento en USA aparecía como una fuente importante de emisión de PCDD/PCDFs. La mayoría de los hornos operan vía húmeda, con el consiguiente aumento en el volumen de caudal de gases generado por unidad de producción 4.000 m³/t frente a 2.500 m³/t de un horno de vía seca (HMIP, 1995), factor que condiciona una mayor emisión de PCDD/PCDFs a la atmósfera por unidad de producción.

Los factores de emisión de PCDD/PCDFs en hornos de producción de cemento americanos son los indicados en la Tabla 3.20.

Tabla 3.20. Factores de emisión en la producción de cemento en USA durante 1998.

Combustible convencional	0,27 mg I-TEQ/t clíker
Combustible derivados de residuos peligrosos	28,58 mg I-TEQ/t clíker (SDG Tentrada > 232°C) 1,04 mg I-TEQ/t clíker (SDG Tentrada < 232°C)

SDG: Sistema de depuración de gases

Los datos presentados por la USEPA estaban basados en dos estudios realizados en hornos americanos: uno sobre una representación de hornos muy escasa (USEPA, 1996), 15 de las 178 instalaciones que usaban combustible convencional, y el otro con 16 de los 34 hornos que usaban combustibles derivados de residuos. Posteriormente, se realizó un estudio sobre 14 hornos que operaban con/sin coincineración de residuos,

donde se analizó la influencia que tenía la temperatura de operación de los sistemas de depuración de los gases instalados en las instalaciones de las plantas (USEPA, 1997), observándose que no dependía del combustible.

Se considera, por tanto, que la información suministrada por la agencia de medioambiente americana, base para la determinación de los factores de emisión en Estados Unidos, presenta un bajo nivel de confianza como consecuencia del pequeño número de instalaciones examinadas (USEPA, 2000). La EPA ha reconocido la variabilidad en las emisiones de dioxinas causada por las diferentes condiciones de los procesos de fabricación y de los distintos métodos utilizados para tratar los gases.

Canadá

El sector canadiense de producción de cemento realiza una contribución del 1% al total de las emisiones de PCDD/PCDFs procedentes de diferentes fuentes, presentando una aportación de 2 g I-TEQ/a (referencia año 2001) (CCME, 2003).

En Canadá existen operativas 21 plantas cementeras con 28 hornos de las cuales 8 queman combustibles alternativos tales como neumáticos, aceites residuales y disolventes, conjuntamente con carbón y coque de petróleo. Seis de estas plantas han sido muestreadas para evaluar la emisión de dioxinas y furanos. Las emisiones de PCDD/PCDFs alcanzadas en los hornos muestreados presentan una variación de 0.008 - 0.65 ng I-TEQ/m³ (E.C., 1999).

3.6.1.4. Datos de Australia

El documento “Australian Inventory of Dioxin Emissions, 2004” recoge los datos del inventario australiano de las emisiones de PCDD/PCDFs. En la Tabla 3.21 se muestran los valores de emisión procedentes de las fuentes de PCDD/PCDFs más significativas, comparado con el sector cementero. El valor que aparece corresponde a la mejor estimación, considerada como el valor promedio de la emisión.

Tabla 3.21. Estimación de la emisión de dioxinas en el sector australiano de cemento respecto a otras fuentes (Australian Government, 2004).

Proceso	gr I-TEQ/a
Combustión incontrolada	330
Incineración de residuos	6,5
Producción de metales ferreos y no ferreos	112
Generación de calor y energía eléctrica	35
Producción de cemento	0,48
Total	500

Comparando las emisiones de dioxinas de la industria del cemento australiana con el resto de fuentes consideradas, aquellas representan un porcentaje de sólo un 0,096%. Por tanto, las plantas cementeras contribuyen de manera insignificante a las emisiones globales de dioxinas en Australia.

Los datos específicos del sector de fabricación de cemento son proporcionados por la Federación Australiana de la Industria del Cemento (CIF). Esos datos son la base para estimar las emisiones de este sector. La producción de clíker durante el año 2002 fue de 6.355.000 de toneladas, de las cuales 335.000 se basaron en combustibles alternativos y el resto con combustibles convencionales. La mayoría de los hornos de producción de cemento en Australia son de vía seca y las temperaturas de funcionamiento de los equipos de separación de partículas están típicamente por debajo de los 200°C.

El factor de emisión para Australia presenta un intervalo de variación de 0,025 a 0,16 µg ITEQ/tonelada de clíker producido. En la tabla 3.22 se presentan los resultados de los factores de emisión medidos experimentalmente.

Tabla 3.22. Factores de emisión en la producción de cemento en Australia.
Fuente CIF, 2003.

Combustible convencional	0.035-0.13 µg I-TEQ/t clíker
Combustible derivados de residuos	0.025-0.16 mg I-TEQ/t clíker

Estos datos de emisión fueron proporcionados por el CIF, resultado de repetidas medidas para todos los hornos de cemento australianos en el periodo 1991-2003 y fueron obtenidos en diferentes plantas, con distintos procesos, combustibles primarios y materias primas. Los combustibles comúnmente utilizados en Australia son carbón y gas, que se sustituyen en algunos casos por combustibles derivados de residuos tales como neumáticos, aceites usados, disolventes y otros materiales similares. Todas las concentraciones medidas del dioxinas en este periodo se encontraban por debajo de 0,1 ng I-TEQ/Nm³ (11% O₂), que indicaba un alto nivel del control de estos contaminantes en las instalaciones de cementeras australianas (Toolkit, 2003). Los factores derivados de este estudio son los indicados en la tabla anterior.

Un estudio más detallado de la influencia de la actividad cementera australiana sobre las emisiones de PCDD/PCDFs se describe en el informe “Dioxins and the cement industry in Australia” (CIF, 2002). Las medidas de las concentraciones de dioxinas en una gran cantidad de gases se muestran en la Figura 3.13 y abarcan el intervalo 0.001-0.07 ng I-TEQ/ Nm³ (55 datos). Todas las medidas cumplen con los rigurosos límites europeos para incineradoras de residuos y con los requeridos en USA (EPA) para los hornos de cemento. En función del tipo de proceso, uso de combustible primario y

equipo de control de la contaminación atmosférica se definen 4 tipos de instalaciones diferentes:

- Tipo 1 - Proceso húmedo, gas natural y precipitador electrostático
- Tipo 2a- Proceso seco, carbón y filtro de mangas
- Tipo 2b- Proceso seco, carbón y precipitador electrostático
- Tipo 3 - Proceso húmedo, carbón y precipitador electrostático
- Tipo 4 - Proceso seco, gas natural y precipitador electrostático
- “+ DR” - Plantas que han utilizado derivados de residuos como combustible

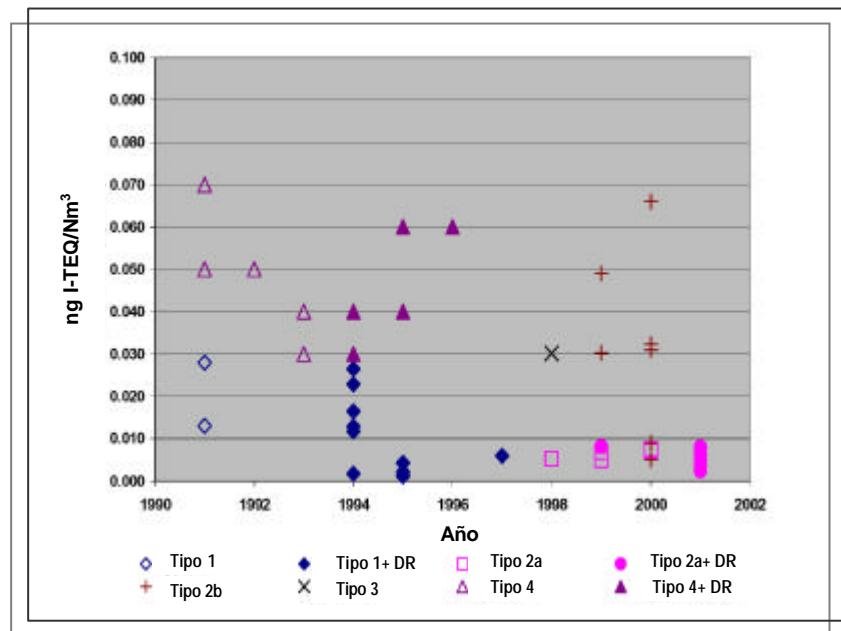


Figura 3.13. "Emisiones de dioxinas en plantas cementeras de Australia, 1991-2001". Los resultados están expresados como ng I-TEQ dioxina por metro cúbico de gas seco y corregido al 11% O_2

Las emisiones de dioxinas producidas por tonelada de clínker se muestran en la Figura 3.14. Los intervalos de emisión son muy amplios, de 0.004 a 0.27 μg I-TEQ/t clínker (42 muestreros).

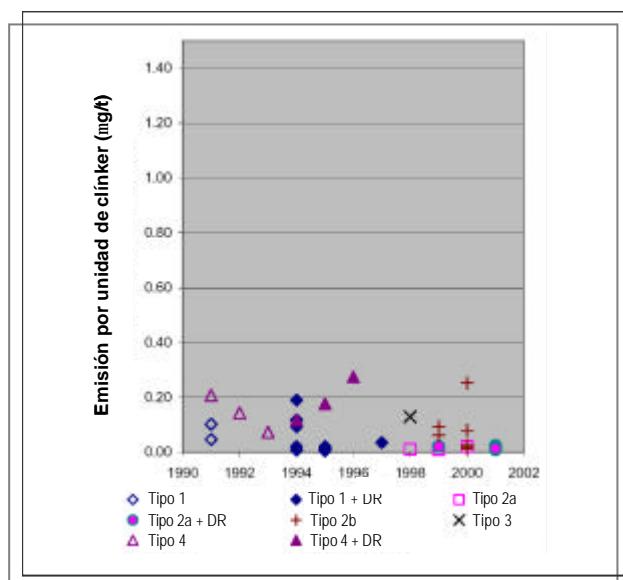


Figura 3.14. Emisión de dioxinas por unidad de clinker producido en plantas cementeras australianas, 1991-2001.

Este informe muestra que la producción de dioxinas en la industria del cemento está muy relacionada con el tipo de horno, con las condiciones operacionales y con el tipo y eficiencia de los mecanismos de control de las emisiones.

Sobre la base de los datos experimentales alcanzados se puede concluir que los intervalos de emisión australianos están bastante por debajo de los proporcionados por otros países y aparentemente no hay diferencias significativas en las emisiones de dioxinas cuando se usan combustibles derivados de residuos.

3.6.2. INFLUENCIA DE LA CO-COMBUSTIÓN DE RESIDUOS EN LA EMISIÓN DE PCDD/PCDFs.

Como ya se ha comentado en otros apartados, el uso de combustibles alternativos puede introducir en el sistema una serie de compuestos que favorecen la formación de dioxinas: sustancias orgánicas, donadores de cloro, metales, etc.

Algunos estudios suizos (Waltisberg J., 2001) han analizado la influencia de los combustibles alternativos sobre la emisión de dioxinas en hornos de vía seca. Algunas de sus conclusiones más relevantes indican que la zona donde se introducen los residuos es

determinante para la emisión de dioxinas. Cuando se introducen en la zona del horno, donde existe una temperatura cercana a los 2000°C, todos los compuestos orgánicos presentes en el combustible son completamente oxidados y no se transmiten entre la parte rotatoria del mismo y el precalentador.

Sin embargo, cuando los combustibles alternativos se añaden en la zona del precalentador, donde las temperaturas oscilan entre los 200 y los 550°C, los compuestos orgánicos que contengan pueden sufrir un proceso de craqueo térmico y ser, en parte, volatilizados. De esta manera, puede que en la zona más alta del precalentador multiciclónico los compuestos orgánicos no sean totalmente oxidados y que den lugar a precursores que en determinadas condiciones conduzcan a la emisión de PCDD/PCDFs.

Se puede concluir que es preciso un control respecto al tipo de residuo que se emplea (presencia de compuestos orgánicos o sustancias cloradas), y a la posición por donde se alimenta al horno, siendo recomendable que se introduzca en zonas donde las altas temperaturas favorezcan una total destrucción de la materia orgánica, es decir, en el precalcinador y en el quemador principal.

El estudio del posible efecto de alimentar diversos combustibles alternativos en la zona del precalentador/prevacíinator, donde las temperaturas son más bajas, fue investigado por empresa internacional Lafarge. Los residuos introducidos en el medio o al final del punto de alimentación no experimentan las mismas temperaturas elevadas y largos tiempos de residencia que los residuos introducidos en el extremo caliente. El nivel de concentración de PCDD/PCDFs observado fue bajo en todas las medidas y no parece estar influido por el punto de alimentación del residuo, como se puede observar en la Tabla 3.23 (Karstensen, 2006).

Table 3.23. Alimentación de combustibles alternativos al precalentador/precalcinador. Influencia en las emisiones de PCDD/PCDFs.

Planta	Año	Tipo de combustible alternativo	Emisión PCDD/PCDFs ng I-TEQ/Nm ³	N
1	2002	Harinas cárnica, plásticos y textil	0.0025	4
2	2002	Harinas cárnica y serrín	0.0033	4
3	2002	Carbón, plástico y neumáticos	0.0021, 0.0041	2
4	2002	Neumáticos	0.002, 0.006	2
5	2002	Coque de petróleo, plásticos y aceite usado	0.001	1
6	2002	Cáscaras del girasol, aceite usado y coque de petróleo	0.012	1
7	2002	Neumático troceado	0.004, 0.021	2
8	2002	Disolventes	0.07	1
9	2002	Serrín y disolventes	0.00003, 0.00145	2
10	2002	Disolventes	0.00029, 0.00057	2
11	2002	Lodos	< 0.011	1
12	2002	Lodos y residuos de coche	0.0036, 0.07, 0.0032	3

El efecto de la alimentación al horno de residuos con contenidos de metal que actúan como catalizadores para la formación de PCDD/PCDF, tales como Cu, fue estudiado por Lanier y sus colaboradores, que concluyeron que este hecho no aumenta el nivel de emisión de estos contaminantes en el horno estudiado (Lanier et al, 1996).

A partir de los estudios que se describen en los inventarios nacionales de PCDD/PCDFs y del análisis que realiza el Programa de Naciones Unidas para el Medioambiente (PNUMA) se llegó a la conclusión de que no existen diferencias significativas en cuanto a la emisión de PCDD/PCDFs en el caso de quemar combustibles convencionales tales como carbón o coque de petróleo o introducir residuos peligrosos como sustitutivos. Los niveles de emisión medidos son muy bajos y están dentro de los límites de emisión establecidos por la legislación vigente para la co-combustión de residuos (0,1 ng I-TEQ/Nm³, 10% O₂).

En el ámbito europeo, CEMBUREAU ha desarrollado un estudio reciente sobre 110 hornos de cemento en 11 países, habiendo realizado 230 medidas de PCDD/PCDFs (van Loo, 2004). Los países que han intervenido son: República Checa, Dinamarca, Alemania, Italia, España, Francia, Holanda, Hungría, Reino Unido, Noruega. La concentración media resultante ha sido de 0,016 ng I-TEQ/m³ (gas seco, 273 K, 101,3

kPa y 10% O₂); el valor más alto ha sido de 0,163 ng I-TEQ/m³ y el mas bajo < 0,001 ng I-TEQ/Nm³. La mayoría de los hornos tiene emisiones más bajas que 0,01 ng I-TEQ/Nm³, como se muestra en la Figura 3.15 (WBCSD/SINTEF, 2004).

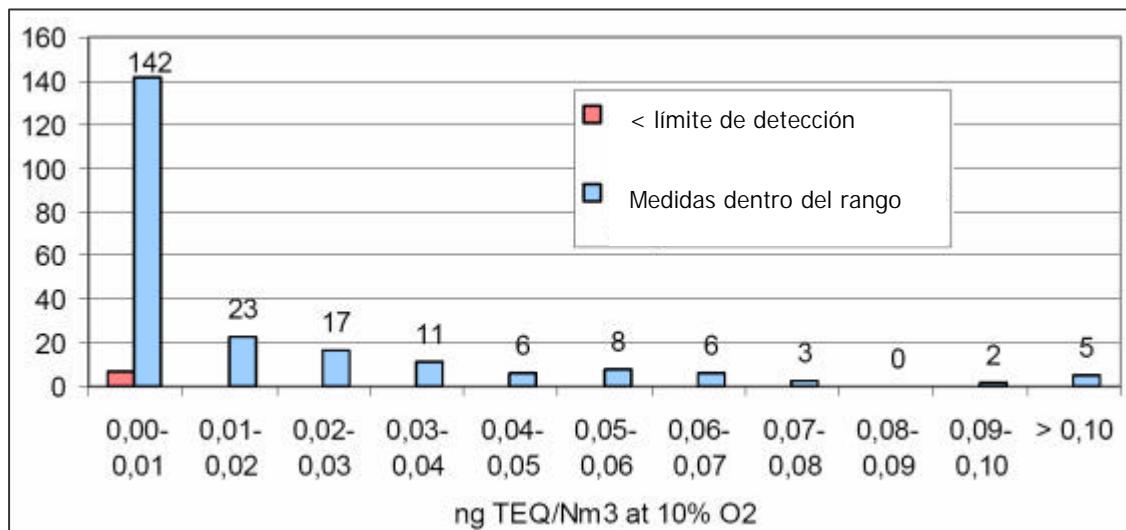


Figura 3.15. Distribución de las concentraciones de 230 medidas de PCDD/PCDFs en 110 hornos de cemento de 11 países de la UE.

La Compañía de Cementos HOLCIM, que opera hornos de cemento en todo el mundo, ha realizado un estudio de emisión de PCDD/PCDFs a partir de datos de 2001, 2002 y 2003. Se han analizado 244 hornos, cuyos datos representan una producción total de 140 millones de toneladas de clínker tanto por vía seca como por vía húmeda, con y sin coincineración de residuos. Los resultados obtenidos se derivan de países desarrollados y en vías de desarrollo, se recogen en la Tabla 3.24. El valor promedio de la emisión de PCDD/PCDFs ha sido de 0,041 ng TEQ/Nm³ (71 hornos) en 2001, 0,030 ng TEQ/Nm³ (82 hornos) en 2002 y 0,025 ng TEQ/Nm³ (91 hornos) en 2003 (Kartensen, 2006). En la Tabla 3.24 se indican también los factores de emisión correspondientes.

De estas mediciones, 120, realizadas en los años 2001 y 2002, corresponden a países incluidos en la Organización para la Cooperación Económica y el Desarrollo (OCDE), con un valor promedio de 0,0307 ng EQT/Nm³; los valores mínimo y máximo medidos fueron 0,0001 y 0,292 ng EQT/Nm³, respectivamente, con nueve hornos húmedos largos por encima de 0,1 ng EQT/Nm³. Para las 29 mediciones de países no incluidos en la OCDE de los años 2001 y 2002 el valor promedio fue de 0,0146 ng EQT/Nm³, resultando los valores mínimo y máximo 0,0002 y 0,074 ng EQT/Nm³, respectivamente, no registrándose en ningún caso mediciones por encima de 0,1 ng EQT/Nm³ (SINTEF, 2004).

Tabla 3.24. Resumen de las medidas de 244 hornos de la Compañía Holcim (vía seca y húmeda) en el mundo 2001-2003.

Año	Nº Hornos	millones t clinker/año	Media	Mínimo	Máximo	mg I-TEQ/t clinker		
			PCDD/PCDF ng I-TEQ/Nm ³					
2001	71	35,1	0,041	0,0001	0,2395	0,104		
2002	82	46,7	0,030	0,0001	0,292	0,073		
2003	91	57,6	0,025	0,0003	0,169	0,058		

Otro estudio interesante respecto a la influencia de la valorización de residuos y emisión de PCDD/PCDF fue el realizado por la compañía de cemento alemana Heidelberg, en el cual se hace una comparación entre hornos que realizan un alto índice de substitución de combustibles alternativos frente a hornos que utilizan en la combustión solamente combustibles fósiles (Haegermann, 2004). Comprende 152 medidas de PCDD/PCDF para 43 hornos en 37 plantas entre 2001-2004, obteniéndose una media de 0,02 ng I-TEQ/Nm³. En las nueve plantas evaluadas con un 40% de substitución de combustible se alcanzó un valor medio de 0.007 ng I-TEQ/m³ (mínimo 0.001 y máximo 0.016 ng I-TEQ/m³), mientras que el promedio de ocho hornos que no usaban combustibles secundarios fue de 0.016 ng TEQ/m³ (mínimo 0.002 y máximo 0.031 ng I-TEQ/m³). Como resultado de este trabajo se concluye, que el uso de materiales alternativos no tiene influencia sobre las emisiones de PCDDs/Fs. Es importante reseñar que el valor más alto, 0.44 ng I-TEQ/m³, fue medido en un horno largo de vía húmeda. Estos resultados vienen reflejados en la Figura 3.16.

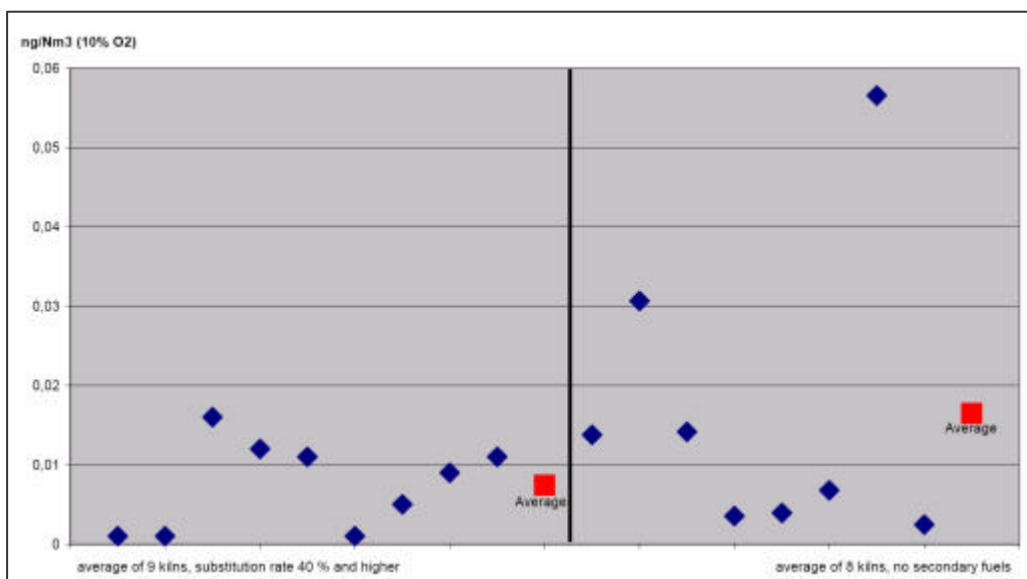


Figura 3.16. Emisiones de PCDD/PCDFs en hornos de la Compañía Heidelberg. Comparación entre hornos que realizan más del 40% de sustitución de combustible frente a hornos que utilizan sólo combustibles fósiles.

Otros estudios que corroboran los resultados presentados en los inventarios nacionales respecto a los bajos niveles de emisión aún usando combustibles derivados de residuos son los siguientes: (Gev Eduljee, 1999), (Branscome et al., 1985), (Lauber, 1987), (Garg, 1990), (Quass, 1997), (Willitsch, et al., 2002), (Karstensen K.H., 2004), (Alain Capmas, 2004), (Rivera J. y Abad E., 2004), (Romay M., 2004) (Fabrellas et al., 2005).

3.6.3. ANÁLISIS DEL FACTOR DE EMISIÓN EN EL SECTOR DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO

En la actividad de producción del cemento, las dos posibles vías de liberación de PCDD/PCDFs son al aire y a través de los polvos recogidos en el sistema de limpieza de los gases de salida del horno de clínker, como residuos sólidos (Toolkit, 2005). A continuación se discuten ambas posibilidades.

Emisiones a la atmósfera

Las emisiones al aire -expresadas como cantidades de PCDD/PCDF producidas por cada unidad de producción- estarán influidas por la concentración de los PCDD/PCDFs en los gases de salida y por la cantidad de gases generados por unidad de producción. Los hornos húmedos producen mayores volúmenes de gas de salida por unidad de producción que los secos. Los hornos modernos producen entre 1.500 y 2.500 m³/tonelada de clínker (BREF, 2001).

La Figura 3.17 representa los factores de emisión de PCDD/PCDFs que se encuentran en la literatura, proporcionados por los diferentes países que han evaluado de forma experimental sus emisiones: Estados Unidos (USEPA, 1996) (USEPA, 1997), Reino Unido (NAEI, 2002) y Alemania (Kuhlmann K. et al., 1996), Suecia (Swedish Dioxin Survey, 1993), Suiza (BUWAL, 1993) y Australia (Fuente PAE, 2002).

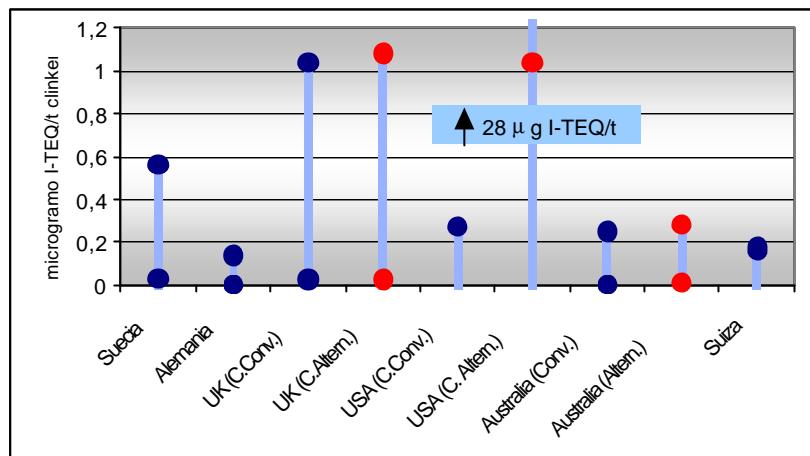


Figura 3.17. Comparación de factores de emisión de PCDD/PCDFs para la producción del cemento procedentes de inventarios nacionales de dioxinas: Suecia, Alemania, UK, USA, Australia y Suiza.

En pruebas realizadas en los Estados Unidos de América a principios de los años noventa se ha visto que las emisiones más elevadas proceden de ciertos hornos donde se queman desechos peligrosos (USEPA, 1998). Sin embargo, investigaciones posteriores y más detalladas han sugerido que si la combustión es buena, el principal factor de control es la temperatura del dispositivo de retención de polvo en el sistema de limpieza del gas. Las plantas equipadas con precipitadores electrostáticos de baja temperatura, parecen tener emisiones bien controladas, independientemente de la utilización o no de residuos como combustibles (Toolkit, 2003; USEPA, 1997).

Se piensa que las propias materias primas pueden influir considerablemente sobre las emisiones, y que la presencia de niveles elevados de materia orgánica en las materias primas se ha asociado con emisiones elevadas de PCDD/PCDF. Debe advertirse que las más elevadas emisiones medidas en los Estados Unidos procedían de hornos húmedos, mientras que las más bajas (con más de 150 mediciones) se debían a hornos de cemento europeos (sobre todo en Alemania y en Suiza), obtenidas de plantas que utilizaban el procesado en seco. Los gases de salida de los hornos secos no se pueden enfriar con agua y, por consiguiente, ingresan en el sistema de limpieza de gases de salida a temperaturas relativamente elevadas ($> 300^{\circ}\text{C}$).

En plantas europeas, tratándose de hornos de cemento con PES, no se han observado concentraciones elevadas de PCDD/PCDF. A este respecto, los resultados alcanzados en plantas europeas, donde se han utilizado precipitadores electrostáticos, han demostrado las bajas emisiones de PCDD/PCDF. Los casos de mayor emisión se han podido explicar bien por la naturaleza de las materias primas y/o el combustible, bien por efectuarse una combustión en condiciones defectuosas o poco estables (EC-JRC, 2000).

Tras realizar una intensa recopilación de la información en el ámbito mundial hasta el año 2005 el documento del PNUMA establece que:

- La concentración de PCDD/PCDFs en los gases de salida parece estar influida por la temperatura del dispositivo de retención del polvo. Las bajas temperaturas (< 200°C) parecen indicar que las concentraciones típicas serán inferiores a 0,1 ng de I-TEQ/Nm³; las temperaturas de más de 300°C aumentan las probabilidades de hallar emisiones más elevadas, con concentraciones típicas de 0,3 ng de I-TEQ/Nm³ y superiores. En ciertos casos, pueden hallarse emisiones mucho más elevadas. Éstas parecen estar relacionadas con las altas temperaturas del sistema de retención de polvo, los altos niveles de materia orgánica en las materias primas y el uso de ciertos desechos en condiciones inadecuadas.
- Como resultado de los estudios evaluados se establecieron los factores de emisión correspondientes al sector de producción de cemento en base a dos variables operacionales: tipo de proceso que tiene lugar para la producción del clínker y temperatura de entrada de los gases en los sistemas de control instalados en las plantas. Los factores de emisión correspondientes se recogen en la Tabla 3.25.

Tabla 3.25. Factores de emisión de la producción de cemento. (Toolkit, 2005).

Clasificación	Factores de emisión- mg I- TEQ/t Cemento				
	Aire	Agua	Tierra	Productos	Residuos
1- Hornos de eje vertical	5,0	ND	ND	ND	ND
2- Hornos Húmedos antiguos, PES a T > 300°C	5.0	ND	ND	ND	NA
3- Hornos rotativos, PES/filtro de tela Temperaturas 200-300°C	0.6	ND	NA	ND	NA
4- Hornos húmedos, PES /filtro de tela, Temperaturas < 200°C, Hornos secos con precalentador o precalcinador, T< 200°C	0.05	ND	NA	ND	NA

NA: No aplicable, no es un vector de liberación

ND: No determinado/no datos (hasta ahora no se han hecho mediciones)

Para plantas modernas, si la temperatura del colector de polvo se mantiene por debajo de 200°C, se aplica un factor de emisión de 0,05 µg de EQT/t de cemento (clase 4). Como no hay datos medidos disponibles para PCDD/PCDF en hornos de eje vertical, no se pudo calcular un factor de emisión. Provisionalmente se han incorporado a la clase 1 con el mismo factor de emisión asignado a los hornos de proceso húmedo viejos.

Como se puede ver (Tabla 3.25), no hay factor de emisión para liberaciones en residuos. Normalmente, el polvo de las plantas de cemento se reintroduce en el horno con las materias primas. Otras consideraciones que han de tenerse en cuenta son las zonas de entrada o alimentación de los residuos y el mantenimiento de las condiciones de estabilidad del sistema durante la alimentación de los mismos.

Los bajos resultados encontrados en la mayoría de las plantas modernas Europeas se han confirmado en el programa de muestreo y análisis de dioxinas en Tailandia. El PNUMA, junto con Alemania y el gobierno tailandés, ha realizado un programa de análisis y muestreo de dioxinas en Tailandia con el fin verificar los factores de emisión dados por el propio PNUMA, donde se tomaron y analizaron muestras de PCDD/PCDF de dos hornos rotatorios en una moderna planta de cemento bien operada. Las muestras se tomaron de dos hornos operando en condiciones normales (con carga completa y quemando con una mezcla de lignito y coque de petróleo como combustibles primario y secundario) y co-incinerando lo siguiente: (a) neumáticos usados y (b) residuos industriales que incluyen aceites usados (UNEP 2001, Fiedler et al. 2002). Los resultados obtenidos se detallan a continuación:

* Se han encontrado concentraciones muy bajas de PCDD/PCDFs. Así durante la operación normal (lignito/coque de petróleo y carga completa) las emisiones fueron de 0,0105 a 0,0008 ng I-TEQ/m³ para las condiciones de operación normal y de 0,003 y 0,0002 ng I-TEQ/Nm³ cuando se emplearon neumáticos y aceites usados, respectivamente.

* Los factores de emisión resultantes se encuentran en un rango entre 0,02 y 0,001 µg I-TEQ/t de clíker para la operación normal y 0,005 a 0,003 µg I-TEQ/t de escoria en el caso de co-combustión de combustibles alternativos/residuos.

Por lo tanto, todos los resultados estuvieron muy por debajo del valor guía de 0,1 ng I-TEQ/Nm³. Los resultados demostraron que la co-combustión de neumáticos y/o residuos líquidos peligrosos no tenía efecto sobre la concentración de PCDD/PCDFs de la emisión, considerando que el proceso seco en horno de cemento empleado en la planta cementera corresponde a una tecnología avanzada y que la planta se encuentra bien gestionada (UNEP, 2001) (Fiedler et al., 2002).

Emisiones vía residuos

En general, los hornos tienen un dispositivo de retención de partículas que reduce las emisiones de las mismas. Los polvos que se recolectan en los sistemas de control de contaminación atmosférica, normalmente precipitadores electroestáticos (PES) o ciclones, provienen principalmente de las materias primas que ingresan en el

horno (al final del quemador secundario). El resto de polvos corresponde a los que están en las emisiones del horno que han pasado la zona caliente. Normalmente, los polvos de los ciclones/EP's o los provenientes de los filtros de telas se reintroducen en el horno.

En ciertas plantas se pueden instalar otros sistemas de control de la contaminación, como depuradores de gas. Algunos autores (Dyke et al., 1997) han llevado a cabo una estimación inicial de las liberaciones de PCDD/PCDF con el polvo de horno de cemento, para ello establecieron un promedio de producción de 0,4 millones de toneladas de polvo como resultado de la producción de 13,5 millones de toneladas de clínker/cemento, es decir, aproximadamente 30 kg de polvo por tonelada de clínker (0,03% de producción de clínker).

Debido a las altas temperaturas que implica el proceso de producción de cemento, las concentraciones de PCDD/PCDF en los residuos sólidos son bajas. Se dispone de un amplio intervalo de concentraciones, pero dichos factores presentan todavía una elevada incertidumbre.

- 0,001 a 30 ng de I-TEQ/kg (Dyke et al., 1997) para los hornos del Reino Unido,
- 1 a 40 ng de I-TEQ/kg según las pruebas alemanas (SCEP, 1994),
- pruebas realizadas en los Estados Unidos (USEPA, 1998a) indican que el promedio de los hornos que queman residuos peligrosos emiten niveles más elevados (35 ng de I-TEQ/kg) que los que no queman residuos peligrosos (0,03 ng de I-TEQ/kg).

En el marco de un proyecto de investigación internacional “Cement Sustainability Initiative” (CSI) en donde participan un grupo de compañías importantes del cemento, se han analizado muestras de polvo procedentes de los sistemas de retención de polvos de los hornos de clínker. En el caso de 8 compañías que analizaron 90 muestras de polvos durante 2005 se obtuvo un valor medio de 6,7 ng I-TEQ/kg, dato influido por una muestra con una elevada concentración, 96 ng I-TEQ/kg.

Respecto a la presencia de PCDD/PCDF en el producto final, el clínker, en el año 2005 8 compañías cementeras que participan en el proyecto CSI analizaron concentraciones de PCDD/PCDF en 57 muestras provenientes de hornos húmedos y hornos secos con precalentador multietapas, obteniéndose un valor medio de 1,24 ng I-TEQ/kg, siendo 13 ng I-TEQ/kg el valor más alto encontrado (UNEP, 2006).

En el caso de muestras de cemento, otras 8 compañías de CSI divulgaron la concentración de PCDD/PCDF en 57 casos en el 2005. El valor medio de todas las muestras fue de 1,24 ng I-TEQ/kg. Estas muestras fueron tomadas en hornos de vía húmeda y vía seca con precalentador multietapas. La concentración más alta reseñada fue de 13 ng I-TEQ/kg.

3.6.4. SITUACIÓN GLOBAL DEL SECTOR DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO

Recientemente, la fundación para la Investigación Científica e Industrial (SINTEF, Oslo, Noruega) completó un extenso estudio a nivel global sobre emisiones de PCDD/PCDF en hornos de cemento. Este estudio aporta el grupo de datos disponibles más actualizado y completo existente en la actualidad, los cuales se recopilaron a partir de literatura publicada e informes de empresas individuales (WBCSD/SINTEF, 2006).

El estudio de SINTEF/WBSCD se basó en más de 2.200 mediciones de PCDD/PCDF desde principios de 1990 hasta el presente. Este estudio resume las emisiones al aire procedentes de hornos de proceso seco y húmedo, de plantas que utilizan combustibles fósiles y materias primas “naturales” y de plantas que emplean materias primas y combustibles alternativos. Estas materias primas y combustibles alternativos incluyen residuos que eran coincinerados en el quemador principal, a la entrada del horno rotativo o en el precalentador o precalcinador. En muchos países, ésta es la práctica usual. Los datos también cubren algunos países en vías de desarrollo en África, Asia y Suramérica, pero no hay información sin embargo sobre los hornos de torre vertical (VSK), qué sigue siendo el proceso dominante en China (en cuanto a número de hornos). Estas plantas son relativamente pequeñas, con una capacidad que va desde 50 hasta aproximadamente 300 t/d (NEC, 1999; van Oss, 1997).

Los resultados correspondientes a esta evaluación global de la incidencia del sector de producción de cemento sobre las emisiones de PCDD/PCDFs se resumen en la Tabla 3.26, donde se indican los factores de emisión y se recopilan los datos de hornos con/sin co-combustión de residuos.

La mayoría de las concentraciones de PCDD/PCDF están bastante por debajo de 0,1 ng I-TEQ/Nm³; las emisiones de los hornos de proceso seco pueden ser ligeramente más bajas que la de los que utilizan proceso húmedo. Las emisiones en este intervalo corresponden a factores de emisión por debajo de 0,05 g I-TEQ/t de cemento y, por lo tanto, estas plantas son consideradas MTD y este factor de emisión es representativo de la clase 4. Sin embargo, el estudio de SINTEF también incluye algunos datos antiguos - de EE.UU. - que tenían una emisión de hasta 25,8 ng I-TEQ/Nm³, que corresponde a un factor de emisión de 16,7 g I-TEQ/t de cemento.

Tabla 3.26. Resumen de las medidas de PCDD/PCDF en hornos de cemento a nivel mundial. Fuente: Karstensen, 2006

País	Uso de Combustibles Alternativos y materias primas	Concentración de PCDD/PCDF (ng I-TEQ/m ³) ^a	Nº de medidas	Factor de Emisión mg I-TEQ/t cemento) ^a
Australia	Si	0.001 - 0.07	55	0.0032 - 0.216
Bélgica	Si	< 0.1	23	
Canadá	Si	0.0054 - 0.057	30	
Chile	Si	0.0030 - 0.0194	5	
Colombia	Si	0.00023 - 0.0031	3	
Dinamarca	Si	< 0.0006 - 0.0027	?	
Egipto	Si	< 0.001	3	
Europa	Si	< 0.001 - 0.163	230	< 0.001-5
Alemania 1989-1996	Si	0.02	> 150	
Alemania 2001	Si	< 0.065	106	
Holcim 2001	Si	0.0001-0.2395	71	0.104 (clinker)
Holcim 2002	Si	0.001 - 0.292	82	0.073 (clinker)
Holcim 2003	Si	0.0003 - 0.169	91	0.058 (clinker)
Heidelberg	Si	0.0003 - 0.44	> 170	
Japon	Si	0 - 0.126	164	
Lafarge	Si	0.003 - 0.231	64	
México	Si	0.0005 - 0.024	3	
Noruega	Si	0.02 - 0.13	> 20	
Filipinas	Si	0.0059 - 0.013	5	0.04 - 0.40
Polonia	Si	0.009 - 0.0819	7	
Portugal		0.0006 - 0.0009	4	
RMC	Si	0.0014 - 0.0688	13	
Siam	Si	0.0006 - 0.022	4	
Sudáfrica	Si	0.00053 - 0.001	2	
España	Si	0.00695	89	0.014464
España Cemex	Si	0.0013 - 0.016	5	
España Cimpor	Si	0.00039 - 0.039	8	
Taiheiyo	Si	0.011	67	
Tailandia	Si	0.0001 - 0.018	12	0.00024 - 0.0045
UK	Si	0.012 - 0.423	14	< 0.025 - 1.2
Uniland		0.002 - 0.006	2	0.005 - 0.011
USA^b	Si	0.004 - 50	Aprox. 750	< 0.216 - 16.7
Venezuela	Si	0.0001 - 0.007	5	
Vietnam		0.0095 - 0.014	3	

^a Los valores se muestran como el intervalo o como valor medio.

^b La mayor parte de las mediciones se han realizado en los años 90, siendo su valor aproximado.

La conclusión que se alcanza en este estudio es fundamentalmente que, en la mayoría de los casos, las medidas primarias (procesos de optimización integrados) han demostrado ser suficientes para cumplir con un límite de emisión de 0,1 ng I-TEQ/Nm³ (10% O₂) en las instalaciones modernas existentes. De entre las medidas primarias, las más críticas a considerar son las enumeradas a continuación:

- Enfriamiento rápido de los gases de escape del horno a menos de 200°C en los hornos húmedos (ya incluido en los hornos con precalentamiento y en los que poseen precalcincación);
- Un límite en las materias que ingresan se introducen junto a la mezcla de alimentación si éstas incluyen compuestos orgánicos.
- No utilización de combustible alternativo durante la puesta en marcha o parada del horno.
- La estabilización y monitoreo de los parámetros de proceso:
 - Homogeneidad de las materias primas y combustibles
 - Dosificación regular
 - Exceso de oxígeno

Dado que las medidas primarias recomendadas ya se llevan a cabo en la práctica, la mayoría de los hornos cementerios modernos pueden alcanzar un límite de emisión de 0,1 ng I-TEQ/Nm³. El co-procesamiento de las materias primas o los combustibles alternativos alimentados por el quemador principal o por el precalcincador o precalentador no influye ni cambia la emisión de PCDD/PCDF (BREF, 2001, WBCSD, 2004). El informe de SINTEF también muestra que muchos hornos cementerios en los países en vías de desarrollo pueden alcanzar el límite de 0,1 ng I-TEQ/Nm³.

3.7. MINIMIZACIÓN Y/O ELIMINACIÓN DE LAS EMISIONES DE PCDD/PCDFs

La reducción de las emisiones de PCDD/PCDFs desde las instalaciones donde se generan se puede conseguir aplicando: medidas primarias (reducción en origen) y/o secundarias. Entre las medidas primarias figuran las dirigidas a evitar la formación de estos contaminantes; con las secundarias se evita que los contaminantes ya formados pasen en gran medida al medio ambiente. En general, entre las medidas primarias figuran:

- Reemplazamiento y/o modificaciones de sustancias o aditivos que entran en el proceso de producción.

- Modificaciones en el funcionamiento de la planta (por ejemplo, buenas condiciones de combustión, como las tres T= tiempo, temperatura y turbulencia).
- Cambios en el diseño de la planta.

Las medidas primarias suelen ser suficientes para evitar la formación de PCDD/PCDFs pero en algunos casos podría ser preciso adoptar otras medidas adicionales si se quieren alcanzar niveles de emisión por debajo de 0,1 ng de I-TEQ/m³. Las medidas secundarias se sistematizaron ante todo para los incineradores de residuos. Por consiguiente, la experiencia en tecnologías de reducción se refiere sobre todo a la incineración de desechos municipales sólidos (RSU) (Gordon McKay, 2002; Kim Sam-Cwan et al., 2001; Marcel Goemans et al., 2004; Fujii T et al., 1994)

En el caso del proceso de combustión que tiene lugar en la fabricación del cemento, debido a las condiciones intrínsecas del mismo, las emisiones de PCDDs y PCDFs son generalmente bajas durante el funcionamiento regular del horno. Las medidas de mitigación que se producen en el propio proceso son:

- a) En la zona del horno se evita su formación con largos tiempos de residencia (> 5 s) y la elevada temperatura (>1200°C) que se genera en esta parte de la instalación;
- b) En la parte superior del horno las condiciones que previenen su formación son las siguientes:
 - El nivel de oxígeno se mantiene al 6% en los gases.
 - El cloro y el cloruro de hidrógeno son neutralizados por el contenido alcalino del óxido de calcio y el carbonato del calcio.
 - Se consigue la inhibición de los precursores debido a las altas temperaturas (1.000-1.200°C) presentes en esa zona. Las PCDD/PCDFs se descomponen rápidamente sobre los 925°C (Schaub y Tsang, 1983).
 - Los metales que pueden ser posibles catalizadores se encuentran en forma de óxidos.

Por todo ello, en la zona del horno la presencia de PCDD/PCDFs está descartada.

Las bajas emisiones de dichos contaminantes se justifican por la escasa formación de estos compuestos en el precalentador y en los dispositivos de control de la contaminación de los gases de salida. El cloro puede provenir bien de la materia prima o formado vía reacción de Deacon (reacción favorable a temperaturas entre 500-900°C). La presencia de sustancias precursoras de PCDD/PCDFs se justifica por ser derivados del combustible o de la materia prima. Los catalizadores metálicos pueden encontrarse tanto como componentes de la materia prima como de la materia particulada presente en los gases de salida del horno. Todos estos factores, además de la presencia de oxígeno y

tiempos de residencia mayores de 5 segundos, pueden inducir la formación de las dioxinas y furanos en el intervalo de temperaturas 250-400°C (Eduljee Gev, 1999). En la Figura 3.18 se representa el régimen de temperaturas en un horno rotatorio de vía seca con precalcinador multietapas.

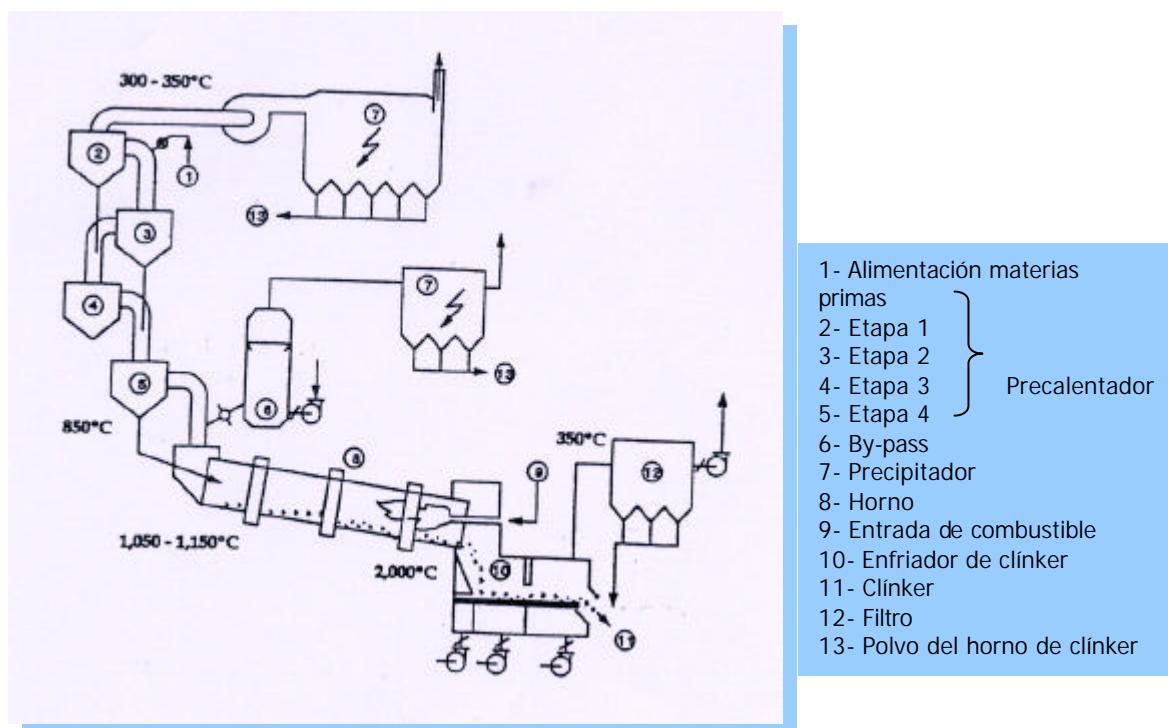


Figura 3.18. Régimen de temperaturas en un horno de vía seca con precalcinador multietapas (Eduljee Gev, 1999).

De acuerdo con las conclusiones experimentales alcanzadas a lo largo de todos los hornos analizados en el ámbito mundial, el Programa Medioambiental de Naciones Unidas elaboró un documento al que se ha hecho referencia anteriormente (Apartado 3.3.2.1), "Draft Guidelines on BAT and BEP for cement kilns firing hazardous wastes" (UNEP, 2004) en donde se recogen una serie de medidas para alcanzar la reducción de las emisiones de PCDD/PCDFs provenientes del sector cementero.

En este informe se considera que la mejor tecnología disponible en la producción de cemento desde el punto de vista de la minimización de las emisiones de PCDD/PCDFs es el proceso seco con horno multietapas y precalcinador, siendo recomendado para las nuevas plantas un precalcinador multiciclónico de 5 etapas, que requiere un consumo energético medio de 2900-3200 MJ/t de clíker. Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo permiten corroborar la idoneidad de las medidas propuestas por la UNEP.

Un factor importante a tener en cuenta en el caso de la alimentación de residuos en hornos de clíker y que puede influir en la generación de PCDD/PCDFs en los mismos es el punto de alimentación de dichos residuos. Los residuos líquidos son normalmente inyectados en el extremo más caliente del horno, mientras que los sólidos pueden ser introducidos, en algunas instalaciones, en la zona de calcinación. Para hornos largos, esto significa que se introduce el residuo sólido a mitad del horno (“mid-kiln”), y para hornos con precalentador/ precalcinador, éstos se introducen en la zona de alimentación en la sección de alta temperatura.

En el caso de los residuos peligrosos, debe asegurarse una completa descomposición de los compuestos tóxicos, como es el caso de las sustancias orgánicas halogenadas. Los residuos que son alimentados a través del quemador principal se descompondrán en la zona de combustión primaria a temperaturas de hasta 2.000°C. Los que se introducen a través del quemador secundario, precalentador o precalcinador, se quemarán a temperaturas levemente más bajas, pero debe asegurarse que las temperaturas se encuentran en el intervalo 1.000-1.200°C.

Los componentes volátiles del material que se alimenta a través del extremo superior del horno o como combustible en terrones/piezas/trozos, pueden evaporarse y ser liberados desde la chimenea sin haber entrado en combustión, ya que la operación del horno es en contracorriente. Los lotes de residuos inyectados desde ubicaciones medias o de cola de alimentación no experimentan las mismas temperaturas elevadas que los residuos líquidos introducidos en el extremo caliente. En el escenario más desventajoso, los compuestos orgánicos volátiles pueden liberarse tan rápidamente de la carga, que no son capaces de mezclarse con oxígeno y entrar en ignición antes de enfriarse por debajo de la temperatura crítica, formando productos de combustión incompleta. Es por ello que, cuando son empleados inadecuadamente, los residuos que contienen compuestos orgánicos volátiles pueden dar como resultado un incremento de las emisiones de los mismos (UNEP, 2005).

Los desechos peligrosos utilizados como combustible en la industria del cemento consisten fundamentalmente en materia orgánica, pero también pueden contener cantidades traza de componentes metálicos. Para determinar si un horno de cemento puede o no emplear efectivamente residuos peligrosos como combustible, debe determinarse el destino de los constituyentes orgánicos.

Desde la década del 70, cuando se consideró por primera vez la práctica de quemar residuos en hornos de cemento, se han emprendido pruebas de las emisiones de estos hornos para comprobar la presencia de productos químicos orgánicos durante la combustión de desechos peligrosos. La eficacia de remoción y destrucción de productos químicos como cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, triclorobenceno, tricloroetano y bifenilos policlorados (PCB) ha dado habitualmente como resultado un 99,995% y mejores valores aún (Karstensen, 2004).

En suma: en la alimentación de los residuos es importante que se alcancen temperaturas tales, que se produzca la descomposición total de los compuestos orgánicos presentes en los mismos y se eviten las volatilizaciones de las sustancias que pueden ser un factor determinante de la posterior formación de dioxinas y furanos. Cuando se usan residuos que contienen compuestos orgánicos precursores de PCDD/PCDFs (bencenos, compuestos fenólicos,...), éstos pueden influir en la formación de dichos contaminantes en el circuito que recorren los gases hasta su salida por chimenea, por lo que deberían alimentarse en el quemador principal.

Las medidas primarias para reducir la emisión de PCDD/PCDFs en la fabricación del cemento (Marlowe I. y Mansfield D., 2002) están englobadas en un gran conjunto de medidas generales de optimización del proceso y en la minimización de otros impactos ambientales.

En general, las condiciones de proceso y las medidas primarias en los hornos de cemento, tanto en las instalaciones existentes como en las nuevas, resultan suficientes para minimizar la formación y liberación de los productos químicos listados en el Anexo C y para lograr concentraciones de PCDD y PCDF en los gases de salida $< 0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ (UNEP, 2005). En el caso de que con las medidas primarias no se alcancen resultados inferiores al límite establecido de $0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ deben considerarse una serie de medidas secundarias adicionales.

Las medidas que se pueden introducir para minimizar aún más las emisiones de PCDD/PCDFs están relacionadas con la incorporación de sistemas de control de la contaminación que reducen la emisión de contaminantes a la atmósfera. Estos sistemas de control están instalados en hornos de cemento con propósitos ajenos al control de la contaminación, pero muestran un efecto limitante en la emisión de PCDD/PCDF. Entre ellas, se encuentran:

- a) Un aumento en la eficacia de los sistemas de retención de polvos implica de forma directa una reducción de las emisiones de polvos; como ya se ha indicado a lo largo de este trabajo, una fracción de las emisiones de PCDD/PCDFs se realiza en forma de partículas.
- b) Filtro de carbón activado, (véase apartado 3.3.2.1).
- c) Reducción catalítica selectiva de NOx (SCR), (véase apartado 3.3.2.1).

Las posibilidades enumeradas se resumen en la Tabla 3.27, que contempla asimismo la eficacia de las alternativas y la posible aplicabilidad de tales controles en los sistemas de hornos de clínker en operación.

Tabla 3.27. *Medidas secundarias para la reducción de las emisiones de PCDD/PCDFs en hornos de clíker y eficiencia.*

Opciones de Gestión	Eficacia de las emisiones
- Filtros de carbón activo	Superior al 90 %
- Reducción catalítica selectiva (RCS)	Alta

Como consecuencia de las medidas primarias y secundarias ha de alcanzarse una emisión de PCDD/PCDFs, tanto para los hornos de cemento existentes como para los nuevos, inferior a 0.1 ng I-TEQ/Nm³. Este es el nivel de emisión exigible basado en las Mejores Técnicas Disponibles. Para realizar un seguimiento de estos niveles será preciso la monitorización y el control de las emisiones utilizando las normativas de muestreo y análisis correspondientes. Actualmente se utilizan tres: la norma americana USEPA Método 23, la norma europea EN 1948-1,2,3 y la alemana VDI Dilution Method 3499.

En el caso de las posibles liberaciones de PCDD/PCDFs a través de los residuos contaminados con PCDD/PCDFs, polvos de los sistemas de limpieza de los gases, éstos deberían retroalimentarse al horno el polvo del gas de salida, en la máxima medida que resulte practicable, a fin de reducir los aspectos relacionados con la eliminación final y las posibles emisiones relacionadas. El polvo que no pueda ser recirculado debería gestionarse adecuadamente como residuo.

3.7.1. OTRAS CONSIDERACIONES

En el “Regional Workshop on BAT and BEP in the Context of the Stockholm and Basel Conventions”, organizado por UNEP (United Nations Environment Programme), Argentina 2002, se recoge una serie de medidas para eliminar o reducir las emisiones de PCDD/PCDFs al medio ambiente. Así, se recomienda que el horno de cemento, considerado como MTD, presente un precalentador seco corto, con combustión secundaria en el precalcinador a temperaturas menores de 2000°C y cuyo gas de salida se encuentre a temperaturas inferiores a 300°C (UNEP, 2002).

Otra de las conclusiones a la que se llegó en la reunión anteriormente indicada es que la mejor tecnología disponible para la reducción de los COPs es la sustitución de aquellos procesos y productos que precisan la utilización de cloro y materiales que contienen cloro por otros. En aquellos procesos en los que el cloro o el material que contiene cloro se utiliza con fines específicos, sustituirlo por otro material no clorado; y en los procesos en los que el cloro o material que contiene cloro no se introduce con

fines específicos, sino que están presentes de manera accidental, no permitir su presencia.

Otra de las medidas asociadas a la minimización de las emisiones de PCDD/PCDFs es la reducción de las emisiones de partículas al medio ambiente. Las eficacias de los sistemas de limpieza de los gases, precipitadores electrostáticos o filtros de mangas, son muy elevadas, del orden del 99,99% (CEMBUREAU, 1999). Los EP's y los filtros de mangas tienen sus ventajas y sus desventajas. Ambos equipos presentan una muy alta eficacia de desempolvado durante el funcionamiento normal.

Algunos filtros nuevos, adecuadamente dimensionados y mantenidos, y en condiciones de funcionamiento óptimas, han alcanzado valores de emisión de partículas de entre 5 y 20 mg/Nm³. En condiciones especiales, tales como una concentración alta de CO, el arranque del horno, la entrada en funcionamiento del molino de crudo, o su parada, la eficacia de los precipitadores electrostáticos puede reducirse significativamente, mientras que no afecta a la eficacia de los filtros de mangas. Por consiguiente, los filtros de mangas tienen una mayor eficacia total si están bien mantenidos y las mangas filtrantes se sustituyen periódicamente. Una desventaja de los filtros de mangas es que las mangas usadas son residuos y tienen que gestionarse de forma adecuada, de acuerdo con las regulaciones nacionales.

En los últimos años se han desarrollado los denominados filtros híbridos, consistentes en la combinación en serie de ambos sistemas. Los gases pasan primero por una cámara electrostática, donde se realiza un desempolvamiento parcial, para desembocar posteriormente en la cámara de mangas. Este sistema pretende aunar las ventajas de ambos sistemas y compensar sus desventajas.

Como consecuencia de los múltiples estudios realizados se ha llegado a la conclusión de que, en la actualidad, en los hornos existentes con precalentador y precalcinador bajo condiciones normales de operación se alcanzan emisiones por debajo de los límites establecidos de emisión de PCDD/PCDFs (0,1 ng/Nm³), sólo con la implantación de medidas primarias. El uso de combustibles y materias primas alternativas al quemador principal o al precalentador/precalcinador no influye o cambia significativamente los niveles de emisión de COPs (Karstensen K.H., 2004).

3.8. SITUACIÓN DEL SECTOR CEMENTERO ESPAÑOL

En el año 2005, la situación del sector cementero operando en el ámbito español era de 59 hornos de cemento-clíker, distribuidos en 36 fábricas que corresponden a 13 Empresas Cementeras. Corresponden dichos hornos a 48 que operaban mediante vía seca, 6 de vía semi-seca y 5 de vía húmeda (información aportada por OFICEMEN).

La distribución geográfica de las 36 fábricas de producción de Cemento en España se refleja en la Figura 3.19, mostrándose a su vez las 3 fábricas en donde sólo se realiza molienda.

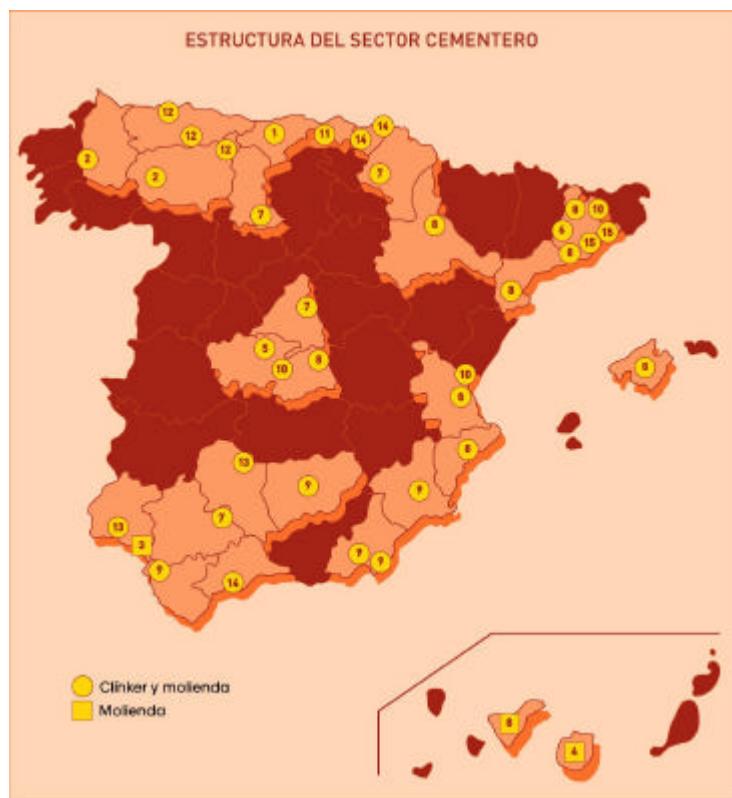


Figura 3.19. Distribución geográfica de las fábricas de cemento españolas. Año 2005

En la actualidad (año 2007) el sector está formado por 61 hornos de los cuales 54 son de vía seca, 4 de vía semi-seca y 3 de vía húmeda, habiéndose modernizado instalaciones antiguas ajustándose a la Ley de “Prevención y Control Integrados de la Contaminación”, la cual obliga a las empresas a tomar medidas para que se ajusten a las tecnologías más modernas de prevención de la contaminación, además de haberse abierto 2 hornos nuevos modernos en la provincia de Badajoz.

Como se ha indicado en el inicio de este capítulo, la actividad del sector cementero español se ha caracterizado en los últimos años por presentar una fuerte línea de crecimiento, situándose a la cabeza de los países europeos, tanto en materia de producción como de consumo de cemento.

En el año 2005, Europa representó un 13,5% de la producción mundial, con un 10,5% correspondiente a los 25 países de la Unión Europea. La producción alcanzó 239 millones de toneladas, siendo España el mayor productor y uno de los 2 países que ha incrementado de forma más importante su producción, un 8% respecto a los 46,6 millones de toneladas producidas en 2004. En la Figura 3.20 se representa la evolución que ha seguido la producción de cemento en España en los últimos años.

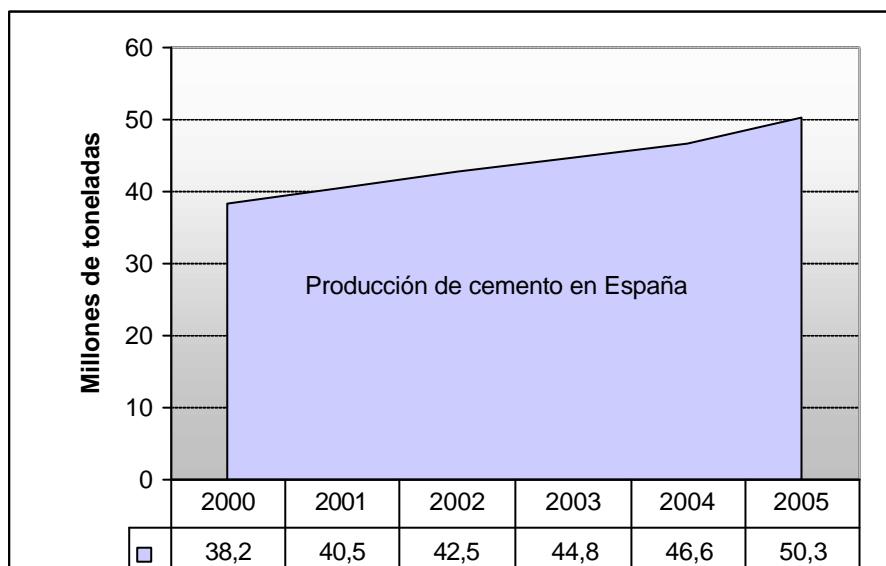


Figura 3.20. Evolución que ha seguido la producción de cemento en España, años 2000-2005. Fuente OFICEMEN.

España es también el mayor consumidor de los 25 países de la UE. El consumo de cemento aumentó un 4,7 % en 2002, un 4,8% en 2003, un 4,1% en 2004 y un 6% en 2005, año en el que se alcanzó un valor de 51,5 millones de toneladas de cemento. La clave por la cual España tiene un ritmo de crecimiento más elevado que el conjunto de los miembros de la UE ha sido la evolución de la demanda interna, que registró un crecimiento importante a lo largo de estos años (construcción de nueva vivienda residencial, infraestructuras, etc.). La previsión para el año 2006 es que este aumento en el consumo siga aumentando. (CEMBUREAU, 2005).

La industria cementera española, en línea con la europea, fomenta el uso sostenible de los recursos naturales a través del reciclaje y valorización de residuos

minerales y orgánicos. Los residuos minerales generados por otros procesos industriales, por tener composición similar a la de sus materias primas, se utilizan en la preparación inicial de las materias primas o “crudo”. También, para mejorar las características de un cemento, se pueden añadir en la molienda del clíker junto con otros minerales para la elaboración de cementos especiales. En el año 2004, de los 58,82 millones de toneladas de materias primas que se consumieron en la fabricación de cemento, 5,05 millones procedían de residuos minerales o subproductos industriales (escorias, cenizas de pirita, lodos de papelera, arenas de fundición, etc.).

Respecto a la valorización de residuos, España presenta un porcentaje muy bajo (3,5% del consumo térmico de los hornos de clíker del total nacional, año 2004) en comparación con otros países de la UE. Aunque este porcentaje va creciendo (ver Figura 3.6), en el año 2002 era tan sólo de 2,5%.

En cuanto al tipo de residuos empleados, en la Tabla 3.28 se describe la evolución que ha sufrido la práctica de valorización de residuos en España a lo largo de los últimos años, los cuales se expresan en millones de toneladas.

Tabla 3.28. Evolución del consumo de combustibles alternativos en el sector de producción de cemento español. Fuente: OFICEMEN.

	2000	2001	2002	2003	2004
Lodos de depuradora	0,00	0,00	0,00	0,00	5,58
Residuos vegetales	1,83	3,17	2,21	1,88	0,74
Serrines	0,00	0,00	0,00	0,00	13,40
Harinas y grasas animales	0,00	15,00	34,38	43,45	56,63
Neumáticos usados	12,90	16,78	30,02	35,48	39,65
Aceites usados y similares	8,83	4,57	4,22	15,33	31,65
Disolventes y similares	10,42	9,43	8,99	24,18	18,21
Otros	0,00	0,00	0,00	0,98	1,63
Total	33,97	48,94	79,81	121,29	167,48

En el Convenio de Estocolmo en su Anexo C, se define como una posible fuente no intencionada de PCDD/PCDFs la coincineración de residuos en hornos de cemento. La industria cementera española, en el marco del cumplimiento de los objetivos del Convenio de Estocolmo, de identificar y minimizar las emisiones de compuestos orgánicos persistentes, ha realizado varios estudios sobre esta práctica medioambiental en sus instalaciones.

- El Instituto de Química Ambiental de Barcelona del CSIC realizó un estudio en el que los residuos empleados eran harinas animales y neumáticos. Los niveles de emisión de dioxinas y furanos estaban en el intervalo documentado en el

Inventario Nacional de Dioxinas para fábricas de cemento que no usaban residuos. (Abad et al., 2004).

- El Centro de Investigaciones Energéticas y Medioambientales del Ministerio de Industria y Energía (CIEMAT), evaluó las emisiones de hornos que empleaban neumáticos, disolventes, pinturas, barnices, aceites usados, harinas animales, serrín, etc., no apreciando un incremento de las mismas por el cambio de combustible (Fabrellas et al., 2004; Ruiz M. Luisa. et al., 2005).
- Por otra parte el Departamento de Toxicología de la Universidad Rovira Virgili ha realizado un estudio de evaluación de riesgos sobre la salud que la pequeña emisión de dioxinas y metales de una fábrica podría generar en el entorno de una fábrica que lleva más de 100 años de operación. Para ello se compararon contenidos de estas sustancias en suelos, vegetales y aire circundante a la fábrica con otras zonas no expuestas a la influencia de la cementera, incluyendo zonas rurales. Los resultados fueron similares, no evaluándose un riesgo adicional para la salud de los habitantes de la zona (Schuhmacher M. et al., 2003).

3.9. REFERENCIAS

- Abad et al., 2004: "Polychlorinated dibenzo-p-dioxin / polychlorinated dibenzofuran releases to the atmosphere from the use of secondary fuels during clinker formation". Esteban Abad, Karel Martínez, Josep Caixach, and Josep Rivera. Environ. Sci. Technol.; 2004; 38(18) pp 4734 - 4738.
- Alain Capmas, 2004: Experiencia de la Industria del cemento francesa en el uso de combustibles alternativos. Cemento y Hormigón nº 861, Abril 2004.
- Australian Government, 2004: Bawden, K, Ormerod, R, Starke, G & Zeise, K 2004, Australian Inventory of Dioxin Emissions, 2004, National Dioxins Program Technical Report No. 3, Australian Government Department of the Environment and Heritage.
- BCA, 1995: Response to the US EPA Report: Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds. British Cement Association.
- Boyd, 2001: C., Lafarge, Boyd private communication, 2001.
- Branscome, M. et al., 1985: Branscome, M., Westbrook, W., Mournighan, R., Bolstad, J. and Chehaske, J., 1985: Summary of testing at cement kilns cofiring hazardous waste. In Incineration and Treatment of Hazardous Waste: Proceedings of the Eleventh Annual Research Symposium, Epa 600/9-85-028, pp. 199-205. US EPA, Cincinnati.
- BREF, 2001: Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing

Industries. December 2001. European Commission, Technologies for Sustainable Development, European IPPC Bureau, Seville, Spain

- BUWAL, 1993: Arbeitsgruppe des Unterausschusses Luft/Technik des Länderausschusses für Immissionsschutz (Deutschland): Erarbeitung von Anforderungen zur Immissionsbegrenzung von Dioxinen und Furancen. April 1993
- C.E., 2001: Comisión Europea. Reference Document on the Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries. Documento de referencia sobre BAT (BREF). Oficina del IPPC Europeo, Sevilla, España.
- CCME, 2003: Status of activities related to dioxins and furans Canada-wide Standards. Prepared by the CCME Dioxins and Furans CWS Development Committee. February 2003.
- CEMBUREAU, 1997: Alternative fuels in cement manufacture
- CEMBUREAU, 1999a: "Best Available Techniques" for the cement industry. December 1999.
- CEMBUREAU, 1999b: "Environmental Benefits of using Alternative Fuels in Cement Production. A life-cycle approach".
- CEMBUREAU, 2002: Rapport D'activité 2002
- CEMBUREAU, 2003: Rapport D'activité 2003
- CEMBUREAU, 2005: Rapport D'activité 2005
- CER 2001: Contribución de la Industria del cemento a la gestión de residuos en Europa. Club Español de los Residuos. Diciembre 2001.
- CIF, 2002: "Dioxins and the cement industry in Australia". Cement Industry Federation, 2002.
- CIF, 2003: "Dioxins and the cement industry in Australia". Cement Industry Federation, 2003
- Comisión Europea Energía, 1997: Empleo de residuos como combustibles alternativos en la industria del cemento. Nuevas soluciones para la utilización de energía. DIS-1289-97-ES
- Comisión Europea, 2002: Informe final sobre el Libro Verde "Hacia una estrategia europea de seguridad del abastecimiento energético". COM (2002) 321 final. Bruselas, 26.6.2002.
- CS, 2001: Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs). PNUMA Productos Químicos, Ginebra. <http://www.pops.int>
- Decreto 833/75, de 6 de febrero que desarrolla la Ley 38/1972 de Protección del Ambiente Atmosférico. (BOE nº 96 de 22 de abril de 1975)
- DFIU/IFARE, 2002: Cement/Line industry: Draft Background Document in preparation of the 5th EGTEI panel meeting, 29 November 2002. www.citepa.org/forums/egtei/cement-lime-draft.pdf
- Dickson et al., 1992. "Quantitative Comparison of de Novo and Precursor Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins under Simulated Municipal Solid Waste Incinerator Postcombustion Conditions." Dickson, L.C., Lenoir, D., and Hutzinger, O. Environmental Science and Technology, 26, 1822, 1992.

- Dickson, L.C. y Karasek, F.W., 1987: "Mechanism of Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins Produced on Municipal Fly Ash from Reactions of Chlorinated Phenols." *Journal of Chromatography*, 389, 127.
- Directiva 2000/76/CE, de 4 de diciembre, relativa a la incineración de residuos. (DOCE nº L 332, de 28 de diciembre de 2000)
- Directiva 96/61/CE, de 24 de septiembre, relativa a la Prevención y el Control Integrados de la Contaminación (IPPC)
- Dutch, 1997: Ministry of housing, spatial planning and the environment, The Netherlands Dutch notes on BAT for the production of cement clinker (1997)
- Dyke et al., 1997: Dyke P.H., M.J. Wenborn, PJ. Coleman, M.J. Woodfield, y C.L. Rose (1997): A Review of Dioxin Releases to Land and Water in the UK, Environment Agency, R&D Publication 3, Environment Agency, UK
- E.C., 1999: Dioxins and Furans and Hexachlorobenzene, Inventory of Releases, Environment Canada. January 1999.
- EC, 2000: Integrated Pollution prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime manufacturing Industries. March, 2000. European Commission.
- EC-JRC, 2000: Prevención y control integrados de la contaminación (PCIC) – Documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles en las industrias de fabricación de cemento y cal. Marzo de 2000. Comisión Europea, Tecnologías para un desarrollo sostenible, Oficina Europea de PCIC, Sevilla, España
- Eduljee Gev, 1999: Waste Disposal in Cement Kilos: a Review of Dioxin Formation and Control. *Environmental & Waste Management*, 2 (1), 1999.
- EIPPC, 2001: European Commission: Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries; EIPPCB December 2001. <http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>.
- EMEP, 2002: Expert Estimates of PCDD/PCDF and PCB emissions for some European Countries. S. Kakareka, T. Kukharchyk. Convention on long-range transboundary air pollution. EMEP, June 2002.
- EMEP/CORINAIR, 2003: Emission Inventory Guidebook . Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe (EMEP) and The Core Inventory of Air Emissions in Europe (CORINAIR). September 2003 UPDATE.
- Environment Australia, 2002. "Sources of Dioxins and Furans in Australia: Air Emissions". Australia's Environment Protection Group. EPG, Mayo 2002.
- Erik Hansen, 2000: Environmental Project Nº. 570 2000 Substance Flow Analysis for Dioxins in Denmark. COWI.
- Fabrellas B. et al., 2004: B. Fabrellas, D. Larrazábal, **M. L. Ruiz**, M. A. Martínez, P. Sanz, E. Abad y J. Rivera. TÍTULO: Global assessment of PCDD/PCDF emissions from the Spanish Cement Sector. Effect of conventional/alternative fuels. PUBLICADO EN: Proceedings of the 24th International Symposium on Halogenated Environmental

Organic Pollutants and POPs, Berlin .Organohalogen Compounds 66 (2004) 905-911. ISBN: 3-928379-30-5.

- Fabrellas B. et al., 2005: Inventario Español de dioxinas: evaluación de las emisiones de dioxinas y furanos generados en el sector cementero español durante el período 2000-2003. La influencia del uso de combustibles alternativos. Cemento y Hormigón 873 (Marzo 2005) 61.B. Fabrellas, **M. L. Ruiz**, M.A. Martínez y A. de la Torre.
- Fiedler H. et al., 2002: PCDD/PCDF Emissions from Stationary Sources – First Results from Thailand. Fiedler H., P. Chareonsong, J. Mayer, and H.-U. Hartenstein, Organohalogen Compd. 59, 211-214
- Fiedler, 1998: Thermal Formation of PCDD/PCDF - A Survey. Environ. Eng. Sci. 15/1, 49-58.
- Fujii T et al., 1994: Removal technology of PCDDs/PCDFs in flue gas from MSW incinerators by fabric bag filter and SCR system. Fujii T, Murakawa T, Maeda N, Kondo M, Nagai K, Hama T and Ota K. Chemosphere, Volume 29, Issues 9-11, Pages 2067-2070, November-December 1994.
- Garg. S., 1990: Emissions Testing of a Wet Cement Kiln at Hannibal Missouri. EPA 530/SW-91-017, US EPA, Washington DC.
- Gev Eduljee, 1999: "Waste Disposal in Cement Kilns: a review of Dioxin Formation and Control". Environmental & Waste Management, 2 (1).
- Gordon McKay, 2002. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review Chemical Engineering Journal, Volume 86, Issue 3, 28, Pages 343-368, April 2002.
- Greer et al., 1992: Greer, W.L.; Johnson, M.D.; Raught, E.C.; Steuch, H.E.; Trusty, C.B. (1992) Portland cement. In: Buonicore, A.J.; Davis, W.T.; eds. Air pollution engineering manual, Air and Waste Management Association. New York, NY: Van Nostrand Reinhold.
- Gullett, B. K. y Lemieux, P.M., 1994. "Role of Combustion and Sorbent Parameters in Prevention of Polychlorinated Dibenz-p-dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran Formation during Waste Combustion." Environmental Science and Technology, 28, 107.
- H. Klee, 2004: World Business Council for Sustainable Development;, personal communication 02/2004
- Haegermann, B., 2004. "Report from Heidelberg Cement". Heidelberg Cement, 69124 Heidelberg, Germany.
- HMIP 1995: A review of Dioxin Emissions in the UK, Her Majesty's Inspectorate of Pollution, DOE/HMIP/RR/95/004, UK
- Holsiepe D. et al., 2001: Holsiepe D., Shenk R. y Keefe B. 2001. Partners in Progress: A Case Study on Upgrading for the New Millennium, Part 1. Cement Americas. cementtour.cementamericas.com/ar/cement_partners_progress_case_2/.
- IPPC, 2001: European Commission: Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime

Manufacturing Industries; EIPPCB December 2001.
<http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>.

- IPTS, 2004: Instituto de Estudios Tecnológicos Prospectivos, 2004. Promoting Environmental Technologies: Sectoral Analyses, Barriers and Measures. Informe Borrador EUR 21002 EN, Comunidades Europeas.
- Karasek, F.W. y Dickson, L.C., 1987: "Model Studies of Polychlorinated Dibeno-p-Dioxin Formation During Municipal Refuse Incineration." *Science*, 237, 754.
- Karlsruhe, 1996: French-German Institute for Environmental Research, University of Karlsruhe, commissioned by UBA Germany. "Emission Control at Stationary Sources in the Federal Republic of Germany". "Vol. I, Sulphur oxide and nitrogen oxide emission control (August 1996).
- Karstensen K. H., 2004. Formation and Release of POPs in the Cement Industry. Informe Borrador, 31 de marzo de 2004. Consejo Mundial de Negocios para el Desarrollo Sustentable /SINTEF.
- Karstensen K.H., 2004: Formation and release of POP's in the Cement Industry. Organohalogen Compounds. Vol. 66 (2004) pp1301-1304. Karstensen K.H , SINTEF.
- Karstensen K. H., 2006: Formation and Release of POP's in the Cement Industry. Second Edition, 23 January 2006. World Business Council for Sustainable Development/SINTEF..
- Kilgroe et al., 1990: 1990. "Combustion Control of Organic Emissions from Municipal Waste Combustors." Kilgroe, J. D., Nelson, P. L., Schindler, P. J, Lanier, W. S Combustion, Science and Technology, 74, 223.
- Kim Sam-Cwan et al., 2001. Removal efficiencies of PCDDs/PCDFs by air pollution control devices in municipal solid waste incinerators. Kim Sam-Cwan, Jeon Sung Hwan, Jung Il-Rok, Kim Ki-Hun, Kwon Myung-Hee, Kim Jae-Hyung, Yi Jun-Heung, Kim Seung-Jin, You Jae-Cheon and Jung Dong-Hee. *Chemosphere*, Volume 43, Issues 4-7, Pages 773-776, May 2001.
- Kuhlmann K., et al., 1996: Kuhlmann K., Schneider M., Sollenbohmer F.. PCDD/PCDF-Emissions from German Cement Clinker Kilns. Dioxin'96. Organohalogen Compounds 27, 78-83
- Lanier te al., 1996: Lanier, W.S., Stevens, F.M., Springsteen, B.R., and Seeker, W.R., 1996. "Dioxin Compliance Strategies for the HWC MACT Standards." International Conference on Incinerator and Thermal Treatment Technologies. Savannah, Georgia. May.
- Lauber, J. D., 1987: Disposal and destruction of waste PCBs. In PCBs and the Environment, (ed. J.S. Waid). CRC Press, Boca Raton, FL.
- Ley 10/98 de Residuos, de 21 de abril, BOE núm. 96, de 22 de abril de 1998.
- Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. (BOE nº 157 de 2 de julio de 2002)
- Lohse J. y Wulf-Schnabel J. 1996. Expertise on the Environmental Risks Associated with the Co-Incineration of Wastes in the Cement Kiln "Four E" of CBR Usine de Lixhe, Belgium. Okopol, Hamburgo, Alemania.
<http://www.okepol.de/Archiv/Anlagen/CBRBelgien.htm>.

- LUA, 1997: Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe (the European Dioxin Inventory. Stage I). Materialien No. 43. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 1997
- LUA, 2000: The European Dioxin Emission Inventory – Stage II. Final Report December 2000. Materialien No. 59, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, Germany, 2001. (DG ENV.96/771/3040/DEB/E1, 2000)
- Lustenhouwer et al., 1980: "ChlorinatedDibenzo-p-Dioxins and Related Compounds in Incinerator Effluents." Lustenhouwer, J.W.A., Olie, K, and Hutzinger, O., 1980. Chemosphere 9, 501.
- Marcel Goemans et al., 2004. Catalytic NOx reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation. Marcel Goemans, Patrick Clarysse, Joseph Joannès, Petra De Clercq, Silvia Lenaerts, Karel Matthys and Kris Boels. Chemosphere, Volume 54, Issue 9, March 2004, Pages 1357-1365.
- MMA, 2003: Guía de mejores técnicas disponibles en España de fabricación de cemento. Ministerio de Medio Ambiente. ISBN: 84-8320-231-x. 2003.
- NAEI, 2002: National Atmospheric Emissions Inventory, private communication 2002. Data from the inventory may be obtained from <http://www.naei.org.uk/>.
- NEC, 1999: Environmental Assessment of Existing Industries in Bhutan. Chapter 4.0 –Cement Industries. National Environment Commission (NEC) of the Kingdom of Bhutan. http://www.nec.gov.bt/2000/cement_final.pdf
- OFICEMEN 2002. Anuario 2002.
- OFICEMEN, 2004: Anuario 2004.
- PAE, 2002: Pacific Air & Environment. Review of Cement Industry Dioxin Emissions. January 2002
- PCA, 2006. "The Experience of SCR at Solnhofen and its Applicability to US Cement Plants". Robert J. Schreiber, Jr. P.E. Christa, O. Russell . The Portland Cement Association, June 2006. The Portland Cement Association.
- PMT-Zyklontechnik GmbH, 2002: Alternative Fuels in The Cement-Industry. Willitsch, F.; Sturm, G.; Wurst, F; Prey T.; PMT-Zyklontechnik GmbH and University of Vienna, Austria. . www.ciigbc.org
- REAL DECRETO 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero. BOE: 25 de 29/1/2002
- Real Decreto 653/2003, de 30 de mayo, sobre incineración de residuos. (BOE nº142 de 14 de junio de 2003)
- Rivera J. y Abad E., 2004: Combustibles alternativos en la fabricación de cemento. Informe de emisiones. Cemento y Hormigón Extraordinario 2004.
- Romay M., 2004: La valorización energética de residuos en la industria española del cemento. Cemento y Hormigón nº 869, Extraordinario 2004.
- Ruiz M. Luisa. et al., 2005. Estudio y resultados de la Participación del Sector Cementero Español en el Inventario Nacional de Dioxinas y Furanos (2000-2003). Ruiz M. Luisa (Autora), Martinez M.A. y Torre A. (Colaboradores), Fabrellas B. (Ed.). Editorial CIEMAT 2005. ISBN: 84-7834-506-X

- SCEP, 1994: Determination of Requirements to Limit Emissions of Dioxins and Furans -Report of the Working Group of the Subcommittee Air/Technology of the State Committee for Emission Protection (SCEP) - Germany
- Schreiber et al., 1994: "Hydrocarbon Emissions from Cement Kilns Burning Hazardous Waste. Schreiber, Robert J., Jr., Strubberg, Kathleen. "Hazardous Waste & Hazardous Materials. Volume 11, Number 1, 157 (1994).
- Schuhmacher M. et al., 2003: "Concentraciones de metales y dioxinas en muestras ambientales recogidas en las cercanías de la planta de UNILAND CEMENTERA, S.A. en Sta. Margarida i Els Monjos, Barcelona. M. Schuhmacher, J. L. Domingo, j. Flores, M. Latorre. Cemento y Hormigón, Marzo 2003 / nº 847
- Shaub, W.M. y Tsang, W., 1983: "Dioxin Formation in Incinerators." Environmental Science and Technology, 17, 21.
- Sidhu y Dellinger, 1997: "The Homogeneous, Gas-Phase Formation of Chlorinated and Brominated Dibeno-pdioxins from 2,4,6-Trichloro and 2,4,6-Tribromophenols." Sidhu, L., Maqsud, L., Dellinger, B., and Mascolo, G., 1994. Presented at the 25th Combustion Symposium, the Colloquium on Incineration and Wastes.
- Stieglitz, L. et al., 2003: Stieglitz, L.; Jay, K.; Hell, K.; Wilhelm, J.; Polzer, J.; Buekens, A., 2003: Investigation of the Formation of Polychlorodibenzodioxins/-Furans and of other Organochlorine Compounds in Thermal Industrial Processes; Scientific Report FZKA 6867; Forschungszentrum Karlsruhe 2003
- Sutou K. et al., 2001: Sutou K., Harada H. y Ueno N. 2001. Chlorine Bypass System for Stable Kiln Operation and Recycling of Waste. Conferencia Técnica sobre la Ingeniería del Proceso de Cemento, 21^a Sesión Plenaria del Comité VDZ de Ingeniería de Proceso, Düsseldorf, Alemania, 22 de febrero de 2001.
- Swedish Dioxin Survey, 2003: Lexén K., de Wit C., Jansson B., Kjeller, L.-O., Kulp S-E., Ljung K., Söderström G., Rappe C. (1993): Polychlorinated Dibeno-p-Dioxin and Dibenzofuran Levels and Patterns in Samples from different Swedish Industries Analyzed within the Swedish Dioxin Survey. Chemosphere 27, 163-170
- Toolkit, 2003: Programa Medioambiental de Naciones Unidas. Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases, UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland, May 2003.
- Toolkit, 2005: Programa Medioambiental de Naciones Unidas. Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases, UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland, February 2005.
- UNE-EN 197-1/2000, 2000: "Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes".
- UNEP 2002a: Regional Workshop on BAT and BEP in the Context of the Stockholm and Basel Conventions. Buenos Aires, Argentina, 21-24 October 2002.
- UNEP, 2001: Thailand Dioxin Sampling and Analysis Program. UNEP Chemicals, Pollution Control Department of The Government of Thailand (PCD), GTZ and Euro Chlor. September 2001.

<http://www.chem.unep.ch/pops/newlayout/repdocs.html>

- UNEP, 2003a: Formation of PCDD and PCDF - an overview. Report prepared by the Interim Secretariat of the Stockholm Convention on POPs for the First session of the Expert Group on BAT and BEP, March 10-14, 2003
- UNEP, 2003b: "Draft Guidelines on BAT and BEP for cement kilns firing hazardous wastes" UNEP/POPs/EGB.2/INF/8. 2003
- UNEP, 2004a: Guidelines on Best Available Techniques (BAT) and Guidance on Best Environmental Practice (BEP) relevant to the provisions of Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention. UNEP/POPs/EGB.3/21, 27 July 2004.
- UNEP, 2004b: Mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales: Orientación, principios y consideraciones Transversales, UNEP/POPs/COP.1/INF/7. Diciembre 2004
- UNEP, 2005: Directrices sobre Mejores Técnicas Disponibles y orientación provisoria sobre Mejores Prácticas Ambientales según el Artículo 5 y el Anexo C del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. Enero 2005. UNEP/POPs/COP.1/INF/7.
- UNEP, 2006: Cement Kilns firing Hazardous Waste - Draft 15. April 2006
- US EPA Method 23, 1995: Determination of PCDD/PCDFs from Municipal Waste Combustors.
- USEPA, 1994: Estimating exposure to dioxin-like compounds. Vol. II: Properties, sources, occurrence and background exposures. The U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/6-88/005Cb, Washington, DC.
- USEPA, 1996: U.S. Environmental Protection Agency OSW hazardous waste combustion data base. Washington, DC: U.S. EPA, Office of Solid Waste.
- USEPA, 1997: U.S. Environmental Protection Agency. Draft technical support document for hazardous waste combustors MACT standards (NODA). Volume I: MACT evaluations based on revised database. Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response. April 1997.
- USEPA, 1998a: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica. Technical Background Document on Ground Water Controls at CKD Landfills. Borrador. EPA, Oficina de Desechos Sólidos, Washington, D.C., 1998.
- USEPA, 1998b: The Inventory of Sources of Dioxin in the United States – REVIEW DRAFT - EPA/600/P-98/002Aa, Washington, D.C., USA.
- USEPA, 1999: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica. National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Portland Cement Manufacturing Industry: Final Rule. 40 CFR parte 63, 14 de junio de 1999. EPA, Washington, D.C.
- USEPA, 2000: Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzop-dioxin (TCDD) and Related Compounds. Part I: Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds – Volume 2: Sources of Dioxin-Like Compounds in the United States. EPA/600/P-00/001Bb, September 2000. Draft Final Report. www.epa.gov/ncea, Washington, D.C., USA.

- Van Loo, W., 2004. "European PCDD/PCDF data from the cement industry". CEMBUREAU - The European Cement Association, 55, rue d'Arlon - B-1040 Brussels. <http://www.cembureau.be>.
- van Oss, H.G., 1997: Cement. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/170497.pdf>
- Waltisberg J., 2001: "Influence of the use of alternative fuels on the PCDD/PCDF emission of dry cement kilns" Josef Waltisberg. Ing. ETH. "Management and Consulting".
- WBCSD, 2002: World Business Council for Sustainable Development, 2002: "Toward a sustainable Cement Industry. Substudy 10: Environment, health, and safety performance improvement" December 2002
- WBCSD, 2004: Draft - Formation and Release of POP's in the Cement Industry. World Business Council for Sustainable Development. Cement Sustainable Initiative, Geneva, Switzerland, 31 March 2004
- WBCSD/ SINTEF, 2004:World Business Council for Sustainable Development / SINTEF, 2004: Report on the Formation and Release of POP's in the Cement Industry; Draft Report as of 31 March 2004
- WBCSD/SINTEF, 2006: Formation and Release of POP's in the Cement Industry; World Business Council for Sustainable Development, Second Edition, 23 January 2006. Karen Helle Karstense.
- Willitsch, F. et al., 2003: Willitsch, F.; Sturm, G.; Wurst, F. Alternative Fuels in the Cement Industry; PMT-Zyklontechnik GmbH, Austria. www.ciigbc.org/Documents/
- WISE, 2002: Waste Generation: Indicator: Volume of Cement Kiln Dust Produced and Reused. <http://www.pepps.fsu.edu/WISE>

4. METODOLOGÍA DE LA EXPERIMENTACIÓN

4. METODOLOGÍA DE LA EXPERIMENTACIÓN

La determinación y evaluación de las emisiones de dioxinas y furanos en el sector cementero español se ha llevado a cabo primeramente identificando y caracterizando el sector, seleccionando una muestra lo más representativa posible de las instalaciones, tanto desde el punto de vista del tipo de proceso y las tecnologías asociadas a éste, como de las condiciones de operación en el horno, fundamentalmente tipo de combustible utilizado. Como se ha indicado en el capítulo anterior, cada vez está más extendido el uso de combustibles derivados de residuos como combustible alternativo a los combustibles fósiles convencionales (coque de petróleo, carbón, etc.), práctica al alza en el sector cementero español.

Una vez seleccionadas las instalaciones a estudio se realiza la determinación de las PCDD/PCDFs en las emisiones de los hornos de clíker correspondientes.

La etapa fundamental en el estudio de las emisiones de PCDD/PCDFs es realizar una buena determinación de estos contaminantes en los gases de salida.

El análisis de PCDD/PCDFs es una tarea compleja, normalmente se trata de la determinación de niveles muy bajos, generalmente entre ppm (10^{-6} g/g) y ppq (10^{-15} g/g), con lo cual se está operando en el nivel de ultra trazas. Problemas asociados a su análisis son la presencia en las muestras de un gran número de sustancias que generan interferencias en concentraciones mucho más elevadas que las de las propias dioxinas y furanos.

Otra dificultad adicional es el muestreo de efluentes dinámicos, como son las emisiones gaseosas procedentes de procesos térmicos, como los desarrollados en el sector cementero objeto de este estudio. La metodología que se utiliza para la determinación de PCDD/PCDFs precisa de una gran exactitud en el análisis y debe comprender los siguientes aspectos (MOPTMA, 1996):

- Alta selectividad, para discriminar los PCDD/PCDFs de entre otros compuestos presentes simultáneamente en las muestras y con concentraciones del orden de miles de veces mayor.
- Alta sensibilidad, considerando las bajas concentraciones en las que se presentan. Normalmente en la mayoría de muestras es necesario alcanzar niveles de detección muy pequeños, del orden de pocas ppt o incluso ppq, lo que hace imprescindible el uso de técnicas instrumentales muy sensibles.

- Alta especificidad. Es necesario poder detectar un isómero específico entre varios otros de propiedades físicas y químicas prácticamente idénticas, caso de los 17 isómeros 2,3,7,8-clorosustituidos respecto a los 193 restantes.
- Alta exactitud en la cuantificación, teniendo en cuenta los bajos niveles de concentración con los que se trabaja. Por ello es imprescindible la utilización de patrones analíticos apropiados de gran calidad y fiabilidad.

A escala global, cuando se aplica la metodología de muestreo para un caso concreto de medida de PCDD/PCDF en una emisión determinada, no existe un único protocolo de muestreo; hay países que consideran en sus normativas más de un método de muestreo, otros han desarrollado su propia metodología de referencia nacional y otros que, sin tener una normativa propia, utilizan para el muestreo de PCDD/PCDFs métodos normalizados. Actualmente se pueden utilizar como métodos reconocidos uno de estos tres: US EPA 23, EN 1948 y el alemán VDI de dilución 3499.

Respecto a la metodología de medida de las emisiones de PCDD/PCDF procedentes de una fuente estacionaria, el método estandarizado EN 1948 fue el aceptado a partir de 1996 por todos los Estados de la Unión Europea, como método para la determinación de la concentración básica de PCDD/PCDF en emisiones de fuentes estacionarias. Dicho método está dividido en tres partes, la parte 1 describe el muestreo, la parte 2 describe el método de extracción y limpieza y la parte 3 la identificación y cuantificación. Para cada uno de los tres pasos, los requisitos son muy rigurosos, estando especificados en la propia norma.

Hay que tener en cuenta que las emisiones de instalaciones industriales presentan unas características específicas en función del tipo de combustión, de la clase y cantidad de materias primas y combustibles utilizados y del tipo de procesos empleados en el tratamiento de los gases de salida. Por ello, las dificultades de la toma de muestras provienen de las características de la corriente de gases de salida más que de la tipología de la instalación. Así, la calidad y cantidad de humedad, el polvo, la velocidad y la temperatura de las emisiones son determinantes en la toma de muestras y definirán parámetros tales como el tiempo de la toma, el volumen captado y, en consecuencia, las dimensiones de los aparatos de control y de muestreo.

Respecto a la aplicación de mediciones de PCDD/PCDFs en el sector cementero, actualmente no existe una legislación en España aplicable a la emisión de dioxinas y furanos en hornos de cemento que utilicen combustibles tradicionales, sí en el caso de prácticas de valorización de residuos como combustibles alternativos, donde la normativa que se aplica es el Real Decreto 653/2003, de 30 de mayo, sobre incineración de residuos y más concretamente su Anexo V. En este Real Decreto se traspone al ordenamiento interno de la Directiva 2000/76/CE, en donde se establece en 0,1 ng I-TEQ/Nm³ el límite de emisión de dioxinas y furanos para hornos de cemento en los que

se coincineren residuos, referido a las siguientes condiciones: temperatura 273 K, presión 101,3 kPa, 10% de oxígeno y gas seco.

El Real Decreto 653/2003 tiene la consideración de legislación básica sobre protección del medio ambiente y tiene por objeto establecer las medidas a que deben ajustarse las actividades de incineración y coincineración de residuos. Se establecen condiciones y requisitos para el funcionamiento de las instalaciones de incineración y coincineración de residuos, así como valores límite de emisión de contaminantes.

En el Anexo II del Real Decreto se indica dentro de las disposiciones para los hornos de cemento en que se coincineren residuos que la expresión de la concentración total de emisión de dioxinas y furanos ha de ser en ng/Nm³, utilizando el concepto de equivalencia tóxica y considerando "todos los valores medios medidos a lo largo de un período de muestreo de un mínimo de 6 horas y un máximo de 8 horas".

Respecto a la técnica de muestreo y análisis de PCDD/PCDFs, se indica en el Anexo 3 que han de ser los métodos de medida de referencia con arreglo a las normas CEN. En el caso de España, método UNE-EN 1948 (1, 2, 3).

4.1. PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL

Para alcanzar la documentación necesaria y realizar el análisis del sector cementero español, la propia Asociación de las empresas productoras de cemento (OFICEMEN) ha sido la que ha suministrado información a los interesados en la evaluación, facilitando la comunicación del personal de las instalaciones y los responsables del muestreo (CIEMAT). Existe por parte del sector cementero la voluntad para que se realicen los muestreos correspondientes en la chimenea de salida de gases de sus instalaciones. El muestreo es realizado por parte de Organismos de Control Autorizados (OCAs) actualmente denominados ENICRE (Entidad de Inspección y Control Reglamentarias), acreditados para la gestión ambiental en España, siendo una de sus actividades el muestreo de emisiones atmosféricas según norma UNE-EN 1948-1.

Los trabajos de campo son programados y desarrollados de común acuerdo entre las partes; antes de cada toma de muestras se comunicaba por escrito al Ministerio de Medio Ambiente y a los técnicos del CIEMAT, el día y la ENICRE que realizaría el muestreo en cada fábrica, pudiendo personarse los responsables del MMA y/o del CIEMAT durante la toma de muestras. El organismo que realiza el muestreo generaba el informe final, subcontratando el análisis al laboratorio acreditado del Instituto de Química Ambiental de Barcelona, perteneciente al CSIC.

El CIEMAT ha sido responsable de la definición de los cuestionarios y las fichas técnicas, así como de evaluar e interpretar todos los datos. Con objeto de realizar una correcta correlación de los datos obtenidos con los parámetros operacionales, los operadores de las plantas completaron un extenso cuestionario, de manera que en cada instalación se conoce:

- Sistema de limpieza del material particulado utilizado (filtros de mangas, precipitador electrostático).
- Distribución de temperaturas en horno, precalcinadores y sistemas de limpieza de gases.
- Contenido de cloro en el combustible.
- Emisión de materia particulada.
- Emisiones de SO₂.
- Tipo y proporción de combustible convencional utilizado.
- Tipo y punto de alimentación del combustible alternativo utilizado (mechero principal, precalcinador/precalentador).

En las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3 se muestran los modelos de fichas que cada instalación debía llenar, así como el detalle de las condiciones de operación en la fecha en que se realizaba el muestreo de PCDD/PCDFs.

Tabla 4.1. *Modelo de impreso a cumplimentar por las instalaciones en donde se realizó el muestreo de PCDD/PCDFs. Descripción del horno.*

1. DESCRIPCION DEL HORNO	
Vía	
Intercambiador de calor	
Precalcinador (SI / NO)	Aire terciario (SI / NO)
Enfriador	
Esquema de temperaturas:	
Tipo de sistema de depuración de gases: <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Electrofiltro <input type="checkbox"/> Filtro de Mangas <input type="checkbox"/> Otros (Especificar) _____ _____ _____ _____ 	
Capacidad anual de producción de clinker (t/a): _____	

4. Metodología de la Experimentación

Tabla 4.2. Modelo de impreso a cumplimentar por las instalaciones en donde se realizó el muestreo de PCDD/PCDFs. Condiciones del proceso durante la toma de muestra para el análisis de PCDD/PCDFs.

2. CONDICIONES DEL PROCESO DURANTE LA TOMA DE MUESTRAS		
PRODUCCIÓN DEL HORNO (t de clínker/h)		
CAUDAL DE GASES (Nm ³ /h)		
MATERIAS PRIMAS		
Tipo:		
Origen:		
Composición (%):		
Alimentación crudo (t/h)		
Datos sobre contenido en Cl y Orgánicos		
COMBUSTIBLES		
Tipo		Origen
Combustible		Punto de alimentación
		t/h
EMISIONES		
Partículas (mg/Nm ³):		CO (mg/Nm ³):
SO ₂ (mg/Nm ³):		NO ₂ (mg/Nm ³):

Tabla 4.3. Modelo de impreso a cumplimentar por las instalaciones en donde se realizó el muestreo de PCDD/PCDFs. Descripción del proceso de determinación de PCDD/PCDFs.

3. MEDICIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS	
Realizada en el marco del "Inventario Nacional de Emisión de D/F" del Ministerio de Medio Ambiente (SI / NO):	
Norma utilizada	
TOMA DE MUESTRAS (anexo informe de la OCA)	
Empresa que realizó la toma de muestras	
Fechas de realización de la toma de muestras	
Duración de las tomas de muestras (h):	
Incidencias y observaciones	
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA (anexo informe laboratorio). En caso de determinación dentro del Inventario Nacional de Emisión de D/F, este laboratorio es el IIQAB del CSIC	
Laboratorio encargado de la determinación	
Incidencias y observaciones	

Las empresas (ENICRE) que han participado en las medidas de los muestreos contratadas por las cementeras fueron: SGS TECNOS, Ambio, y ECA. El laboratorio de análisis de muestras seleccionado fue un laboratorio acreditado que cumplía los criterios de calidad que establece la norma UNE 1948-2 y UNE 1948-3, el Instituto de Química Ambiental de Barcelona, perteneciente al CSIC. Los métodos de referencia utilizados para el análisis de parámetros auxiliares y muestreo de dioxinas y furanos responden a las siguientes normativas, Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Normativa de las condiciones de muestreo.

DETERMINACIÓN	NORMATIVA
Toma de muestras de emisiones fijas	UNE 77223
Determinación de velocidad del gas en chimenea y caudal volumétrico	UNE 77223
Ánalysis del gas para la determinación del peso molecular seco	UNE 77223
Determinación de la humedad	UNE 77223
Determinación de la concentración mísica de dioxinas y furanos en fuentes estacionarias. Parte 1: Muestreo	UNE-EN-1948-1

La entidad que realiza el muestreo elabora un informe en el que se recogen las condiciones de la emisión: temperatura, humedad, velocidad, caudales seco y húmedo, porcentaje de oxígeno, así como aquellas especificaciones típicas en un muestreo de este tipo, tales como:

Tabla 4.5. Especificaciones de muestreo aportadas por la OCA que realiza el muestreo de PCDD/PCDFs.

Parámetro evaluado	Unidad
Fecha	
Hora	
Técnico	
Diámetro de chimenea	m
Duración del muestreo	h
Volumen de muestra	Nm ³
Volumen de muestra 10% O ₂	Nm ³
Temperatura media gases	° C
Velocidad media gases	m/s
Caudal base seca	Nm ³ /s
Humedad media gases	%
Oxígeno	% (V/V)
Isocinetismo	%
Caudal base seca de emisión de gas (salida de chimenea)	Nm ³ /h
Incidencias durante el muestreo	

Los resultados de las medidas que nos proporciona el laboratorio de análisis vienen dados en unidades de concentración, para realizar el cálculo de la toxicidad correspondiente, se utiliza como criterio estandarizado el uso de los factores de equivalencia tóxicas internacional (I-TEF), recomendado por la Norma UNE-EN-1948-1. Determinación de la concentración básica de dioxinas y furanos en fuentes estacionarias. Estos factores son los más ampliamente aceptados a nivel internacional, siendo considerados una sobreestimación del riesgo. En la Tabla 4.6, se relacionan los Factores Equivalentes Tóxicos Internacionales para los 17 congéneres tóxicos.

Tabla 4.6. Factores Equivalentes Tóxicos Internacionales (I-TEF) para los 17 congéneres tóxicos 2,3,7,8-clorosustituidos.

Factor de Equivalencia Tóxica Internacional (I-TEF)	Congénere	Factor de Equivalencia Tóxica Internacional (I-TEF)	Congénere
0,1	2378-TCDF	1	2378-TCDD
0,05	12378-PeCDF	0,5	12378-PeCDD
0,5	23478-PeCDF		
0,1	123478-HxCDF	0,1	123478-HxCDD
0,1	123678-HxCDF	0,1	123678-HxCDD
0,1	234678-HxCDF	0,1	123789-HxCDD
0,1	123789-HxCDF		
0,01	1234678-HpCDF		
0,01	1234789-HpCDF	0,01	1234678-HpCDD
0,001	OCDF	0,001	OCDD

4.1.1. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL PROGRAMA DE MEDIDAS

Los objetivos del programa de medidas fueron:

- Cuantificar la emisión total de dioxinas y furanos debidas al sector del cemento en España.
- Conocer y definir la influencia cualitativa (perfiles de emisión) y cuantitativa en las emisiones de dioxinas de la utilización de diferentes tipos de residuos como combustibles alternativos.
- Calcular factores de emisión experimentales.

- Establecer la idoneidad de la utilización de factores de emisión teóricos en España.
- Estudio de la influencia de los parámetros de operación en la formación de dioxinas y furanos.
- Propuesta de medidas de prevención que disminuyan la generación de dioxinas y furanos y, por tanto, su emisión.

Las diferentes fuentes de emisión de PCDD/PCDFs se singularizan por generar unos isómeros característicos (congéneres) y perfiles de familias de homólogos, que permiten identificar las fuentes de emisión de estos compuestos (patterns o perfiles). Los perfiles están íntimamente ligados con los procesos y mecanismos de formación de estas moléculas (Buekens A. et al., 1998; Rappe C., 1994; Shigeki Masunaga et al., 2001; Wehrmeier A. et al., 1998; Kjeller L-O y Rappe C., 1995). Uno de los objetivos del estudio que en este trabajo se describe es conocer los perfiles típicos de dichas emisiones en el caso de utilizar combustibles convencionales y cuál es la influencia o variación promovida por la utilización de combustibles alternativos.

Respecto a los hornos que han sido considerados en este estudio y en busca de la representatividad del sector, se ha tenido en cuenta por un lado el tipo de proceso (vía seca, semi-seca y vía húmeda) y por otro lado y dentro de lo que es el marco europeo, el hecho de realizar prácticas de coincineración de residuos.

Se ha tomado como partida la situación del sector cementero en el año 2003/2004, con 59 hornos operativos en el ámbito nacional, en la actualidad año 2007 son 61 hornos. El presente estudio recoge datos del 69% de los hornos operativos durante el año 2003, es decir, 41 hornos, de los cuales 2 operan vía húmeda (40% del total vía húmeda), 2 vía semi-seca (33,3% del total vía semi-seca) y 37 vía seca (77,08% del total que opera vía seca). En la Figura 4.1 se representan los hornos existentes y aquellos que han sido muestreados.

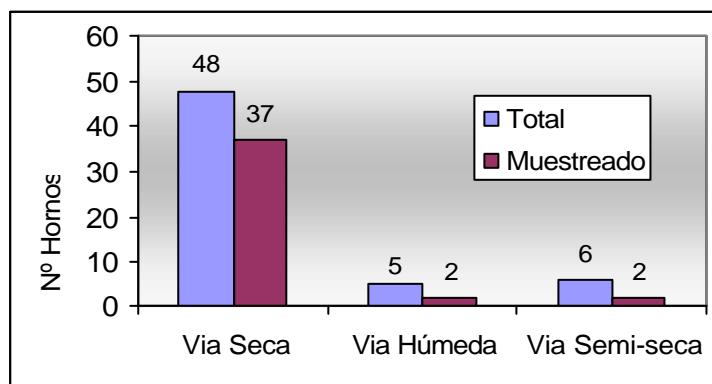


Figura 4.1. Distribución de hornos operativos y hornos muestreados. Año 2003.

En los 41 hornos muestreados, se han realizado 89 muestreos. La distribución cronológica de éstos es la siguiente: 25 durante el año 2000, 36 en 2001, 26 en 2002 y se dispone de 2 muestreos del año 2003. La relación de estos 41 hornos se recoge en la Tabla 4.7, que muestra la designación de la instalación y los números de las medidas efectuadas en cada caso.

Tabla 4.7. Relación de hornos de cementeras españolas muestreados.

AÑO		Medida	AÑO		Medida
H1	2000/2/3	6*, 86*, 88*	H22	2001/2/3	19*, 68*, 69*, 70*, 89*
H2	2000	4*	H23	2001	29*
H3	2000	5*	H24	2001	40*
H4	2000/2	16*, 61, 63	H25	2001	34*, 50*
H5	2000/2	15*, 64, 81	H26	2001	20*, 21*
H6	2000	17	H27	2001/2	22*, 23*, 71, 72, 73*, 74*, 75*, 79*
H7	2000/2	7, 9, 83*, 84*	H28	2001	39*
H8	2000/2	8, 10, 85*	H29	2001	33*
H9	2000	13, 14	H30	2000/1/2	41, 43, 46, 57, 78*
H10	2000/1	11, 36*	H31	2000/1/2	42, 45, 47, 54, 56, 77*
H11	2000/1	32*, 3	H32	2000/1	44, 55
H12	2000/1	30*, 2	H33	2001	48, 49
H13	2000/1	31*, 1	H34	2002	62*
H14	2000/1/2	12*, 27*, 28*, 67*	H35	2001	51
H15	2001	24*	H36	2001	52, 53
H16	2001	35*	H37	2001/2	58*, 80*
H17	2001	37*	H38	2001	59
H18	2001	38*	H39	2002	60, 65, 82
H19	2001	25*	H40	2002	66
H20	2001	18*	H41	2002	76*, 87*
H21	2001	26*			

(*): Medidas realizadas en el Marco del Programa del Inventario Nacional de PCDD/PCDFs.

De los 89 muestreos realizados, y respecto a las prácticas de valorización de residuos en las fábricas estudiadas, el número de muestreos con combustibles convencionales (fuel, coque de petróleo...) fue de 59 y los muestreos realizados en hornos que utilizaban combustibles alternativos (aceites usados, neumáticos, harinas,...) fueron 30.

Una vez calculado los factores de emisión correspondientes al sector cementero (ng I-TEQ de PCDD/PCDF/t de clínker), se estimó la emisión anual de PCDD/PCDFs correspondiente al sector cementero español. La última estimación se realizó tomando como referencia el año 2002 (Fabrellas B. et al., 2004). En este trabajo se actualizarán los datos para el año 2005, pudiendo analizar de esta manera dichos resultados frente a las estimaciones que realizó la UE a través del Inventario Europeo estado 2 (DG ENV, 2000), quien le adjudicó un valor de 3,6 g I-TEQ/año.

4.2. DETERMINACIÓN DE PCDD/PCDFs EN EL SECTOR CEMENTERO

En los procesos de combustión la mayoría de los compuestos que se liberan al medio ambiente en las chimeneas de los hornos están en fase gaseosa. En el caso del sector cementero, las PCDDs y PCDFs que se generan en el procesado térmico de las materias primas para llegar a la formación del clíker están tanto en fase gas como sólida, en forma de partículas. Por ello, los métodos para la toma de muestras de PCDD/PCDFs se basan en la disposición de dos elementos básicos:

- * Filtro de partículas para la captación de dioxinas en fase sólida.
- * Condensador para la captación de dioxinas en fase gaseosa.

En el caso de fuentes estacionarias, chimenea del horno en el caso de las cementeras, únicamente se utilizan métodos de medición de PCDD/PCDFs en muestras gaseosas en discontinuo. Estos métodos se basan en procesos de adsorción de dichos contaminantes sobre un medio específico, adsorbentes sólidos -XAD-2, PU (espuma de poliuretano), Porapak PS- o adsorbentes líquidos por medio de borboteadores (por ejemplo sobre etilenglicol).

El tren de muestreo debe utilizar un filtro con una eficacia de retención mínima del 99,5% para aerosoles de tamaño predominante de partícula de 0,3 μm .

En general, el tren de muestreo en fuentes estacionarias está compuesto por:

- Sonda de muestreo calefactada en función de la temperatura y la humedad de los gases de emisión. Dispone de filtro de partículas.
- Sistema de retención de gases consistente en una disolución captadora o un sólido adsorbente.
- Sistema de aspiración cuyos elementos más importantes son una bomba de aspiración (habitualmente funciona con un caudal de 1 a 4 l/min) y un medidor de volumen.

La extracción de la muestra de gas se realiza en condiciones isocinéticas, es decir, se muestrea con un flujo tal que la velocidad de los gases de emisión que entran en la boquilla de muestreo sea la misma que la del gas en el conducto en el punto de muestreo (ISO 9096:1992). El esquema del tren de muestreo se describe en la Figura 4.2.

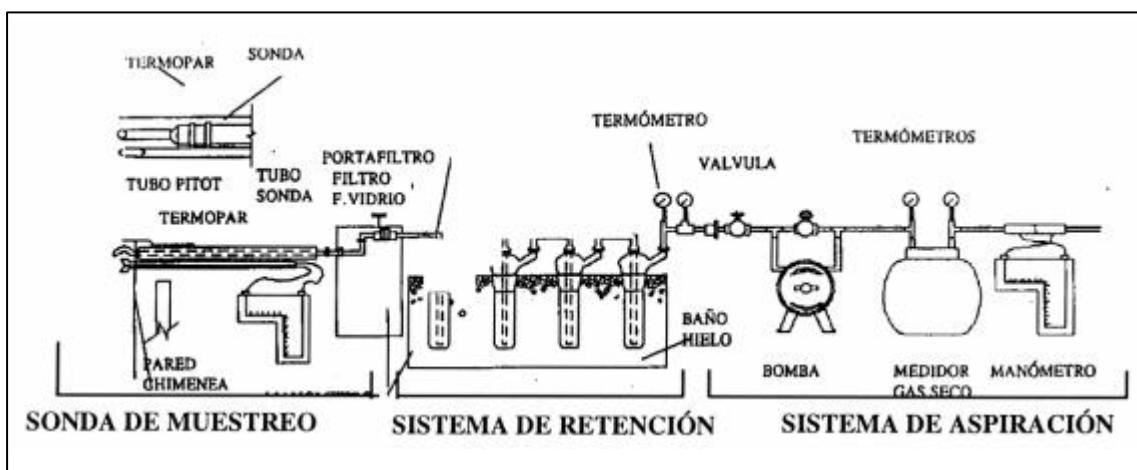


Figura 4.2. Esquema general del tren de muestreo para la medición en discontinuo de PCDD/PCDFs en chimenea.

En España, el método normalizado de toma de muestras y análisis de PCDD/PCDFs se recoge en la norma UNE-EN 1948 (1,2,3): “Emisiones en fuentes estacionarias. Determinación de la concentración mísica de PCDD/PCDFs”, que es una transposición de la Norma Europea EN 1948 (1,2,3) de diciembre de 1996. Esta norma especifica tanto la validación del método como los requisitos de control de calidad que deben cumplirse para cualquier muestreo de PCDD/PCDFs. Ha sido desarrollada para medir concentraciones cercanas a 0,1 ng I-TEQ/m³ en emisiones de fuentes estacionarias.

4.2.1. MUESTREO (UNE-EN 1948-1)

Cuando se plantea un muestreo de PCDD/PCDF en una corriente gaseosa, previamente es necesario determinar su contenido de humedad, para así permitir un cálculo correcto del caudal isocinético y el tamaño adecuado de la boquilla. De igual forma ha de ser determinado el contenido en oxígeno del gas seco antes del comienzo del muestreo. El flujo del gas debe ser aspirado hacia el medidor y hacerse pasar a través de un desecante. La concentración de oxígeno se mide y registra en un periodo de una hora.

El gas se muestrea isocinéticamente en el conducto. Los PCDD/PCDFs, adsorbidos en las partículas y en la fase gaseosa se recogen en el tren de muestreo. Las partes colectoras pueden ser un filtro, un frasco de condensados y un adsorbente

apropiado sólido o líquido, según el sistema de muestreo elegido. Según dicha norma europea se puede elegir entre tres sistemas distintos de muestreo:

- * método del filtro/condensador
- * método de dilución
- * método de la sonda enfriada

En el caso del muestreo hay que tener en cuenta una serie de aspectos importantes, la etapa de muestreo es la fundamental en la fiabilidad de los datos analíticos de una muestra. La muestra ha de ser representativa de la matriz medioambiental y deben tomarse todas las medidas oportunas para que no exista alteración durante el almacenamiento previo a su procesado posterior, así como episodios de contaminación.

En el muestreo de emisiones gaseosas debe tenerse en cuenta que las PCDD/PCDFs están distribuidas entre las fases vapor y las partículas, y por consiguiente, en este caso el dispositivo de muestreo debe contemplar esta situación. De la misma forma, en las muestras acuosas debe contemplarse tanto la parte de PCDF/PCDDs asociada a las partículas en suspensión como la que está propiamente disuelta.

Respecto a la cantidad adecuada de muestra que se debe tomar, ésta ha de estar condicionada por el límite de detección que se pueda alcanzar, aunque la disponibilidad de la misma y la capacidad de procesamiento del método de análisis también establecerán sus limitaciones. En el caso de los muestreos gaseosos, para disponer de los límites de detección requeridos por los equipos de medida, es necesario alcanzar una concentración mínima de los contaminantes objeto de ensayo mediante largos tiempos de muestreo. Aunque en el caso de las dioxinas y furanos se utilizan aparatos de análisis muy sensibles, el límite tan bajo impuesto (0,1 ng, I-TEQ/Nm³) obliga a la captación de una cantidad de gases suficiente y que, al mismo tiempo, constituya una muestra representativa de la emisión analizada. Se considera que se necesitan unos 10 m³ de gases para cumplir ambos objetivos.

Un factor importante para conseguir un muestreo representativo consiste en realizar la toma de muestra con la misma velocidad de salida de la emisión (muestreo isocinético). Las demás condiciones de trabajo se diversifican en función del método de captación empleado, así, por ejemplo, existen diferentes formas de separar la materia particulada, el condensado, y de recoger los incondensables.

4.2.2. EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN

La Norma Española que se aplica para la extracción y purificación de las muestras tomadas en la chimenea de los hornos de clíker se describe en la parte 2 de la Norma UNE-EN 1948-2. (1996), “Emisiones de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración mísica de PCDD/PCDFs. Parte 2. Extracción y purificación”.

Las muestras inmediatamente después de llegar al laboratorio deben ser pretratadas. Como pretratamiento se deben considerar todos aquellos procesos que se realizan previos a la extracción y que tienen como objeto preparar o modificar la muestra para que la posterior extracción y separación de las PCDD/PCDFs de la matriz se vea facilitada y se realice con mayor rendimiento. La etapa de pretratamiento no siempre es necesaria. Los procesos de pretratamiento dependerán de las características de la matriz en estudio, y en general, son muy simples: secado de la muestra, filtración y digestión ácida/básica.

En la mayoría de las muestras sólidas, cuando éstas están húmedas, debe procederse por lo general a un secado previo antes de la extracción. Siempre que se pueda, el método de secado más recomendable es la liofilización, de lo contrario puede utilizarse una estufa a baja temperatura (aprox., 50°C) con circulación de aire.

Posteriormente se realizan una serie de procesos de extracción para transferir las PCDD/PCDFs contenidas en la muestra a un medio orgánico. Los procedimientos de extracción son altamente dependientes del tipo y características de la matriz que se considera y, por consiguiente, en cada caso particular tendrá que estudiarse cuál es el procedimiento más apropiado. Una vez se han extraído las PCDD/PCDFs así como otras sustancias a un medio orgánico, el paso siguiente consiste en efectuar un proceso de purificación o “clean-up” del extracto, cuyo objetivo es eliminar y separar de las PCDD/PCDFs el mayor número de elementos co-extraídos que no son de interés y que pueden constituir una fuente importante de interferencias en el posterior proceso de determinación por HRGC-MS.

La gran variedad de tipos de muestras para las que se requiere el análisis de PCDFs/PCDDs hace difícil establecer un sistema general de «clean-up», los cuales se basan fundamentalmente en las siguientes técnicas:

- Cromatografía de adsorción sólido-líquido en columnas abiertas eluidas por gravedad
- Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)
- Cromatografía de permeación por gel (GPC)
- Digestiones ácidas o básicas
- Procesos de oxidación, especialmente mediante H_2SO_4 concentrado

Los métodos de “clean-up” para PCDD/PCDFs requieren normalmente tres o más pasos en los que se suele emplear una o varias de las técnicas mencionadas anteriormente; con ello se eliminan las interferencias y se mejora el límite de detección.

La fase de «clean-up» y de tratamiento de la muestra es la que presenta mayores variaciones y para la que cada laboratorio suele aplicar su propio protocolo en función de su experiencia, de los medios técnicos de que dispone y de las particularidades de cada tipo de muestra en estudio.

Una vez purificada la muestra, se dispone de un extracto purificado en el que se elimina la mayor parte de las interferencias. Antes de someterlo a la determinación final por HRGC-MS se concentra el extracto a un volumen muy pequeño (del orden de 10-50 ml) para lograr un factor de concentración adecuado que nos permita superar los límites de detección instrumentales.

4.2.3. ANÁLISIS

La Norma UNE-EN 1948-3. (1996), “Emisiones de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración mísica de PCDD/PCDFs. Parte 3. Identificación y cuantificación”, describe el método a aplicar para el análisis de las muestras recogidas en el muestreo de gases en chimenea de los hornos de clíker.

La identificación y cuantificación de las muestras se basan en el uso combinado de dos métodos analíticos: la cromatografía de gases de alta resolución y la espectrometría de masas de alta resolución (HRGC/HRMS), combinada con la dilución isotópica de muestras en diferentes etapas de la cuantificación de los PCDD/PCDFs en muestras de emisión.

La dilución isotópica facilita la separación, detección y cuantificación de PCDD/PCDF en los extractos de las muestras a estudio. Los parámetros de cromatografía de gases ofrecen información que permite la identificación de los isómeros (posición de los sustituyentes de cloro). Los parámetros de la espectrometría de masas permiten la diferenciación entre los congéneres homólogos de los dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos policlorados con distinto número de sustituyentes de Cl (EN 1948-1:1996).

Actualmente, ésta es la única técnica analítica que tiene la sensibilidad, selectividad y especificidad suficiente para la determinación de cantidades mínimas de PCDD/PCDFs en muestras de emisión.

4.3. METODOLOGÍA DE LOS MUESTREOS Y ANÁLISIS DE PCDD/PCDF

El muestreo se llevó a cabo en condiciones normales de operación. Los puntos de muestreo cumplen con la normativa descrita en el anexo III de la Orden de 18 de octubre de 1976 (BOE N° 290 de 18/10/76) sobre prevención y corrección de la contaminación industrial en la atmósfera.

Las concentraciones de PCDD/PCDFs se midieron en condiciones normales de funcionamiento (régimen estacionario) de cada una de las instalaciones. La toma de muestras y su análisis se llevaron a cabo de acuerdo con el método UNE-EN 1948 (1,2,3) descrito en este capítulo.

A continuación se va a describir el procedimiento que sigue las Entidades de Inspección y Control Reglamentario (ENICRE) antiguas OCA's (Organismo de Control Autorizados) para realizar un muestreo de PCDD/PCDF en una fuente estacionaria de emisión tal que una chimenea de un horno de producción de clíker o una chimenea de una central térmica. Cada caso presenta sus peculiaridades, pero a la hora de realizar el muestreo se han de cumplir las siguientes normas:

- Las captaciones gaseosas deben de hacerse de acuerdo con las especificaciones recogidas en la norma española UNE-EN 1948-1.
- Los métodos de referencia empleados para los parámetros auxiliares, acreditados por la ENAC, son el UNE 77223:1997 “Emisiones de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración y caudal másico de material particulado en conductos de gases. Método gravimétrico manual”, el equivalente a la ISO 9096:1992; y la norma UNE 77218: 1996 “Muestreo para la determinación automática de las concentraciones de gases”.
- Las instalaciones a muestrear deben de cumplir con unos requisitos mínimos, en donde los focos deben estar provistos de las correspondientes bocas para la toma de muestra, así como de plataformas, accesos adecuados y tomas de corriente eléctrica, conforme a los requisitos del Anexo III de la Orden de 18/10/76, sobre prevención y corrección de la contaminación atmosférica de origen industrial.

Para garantizar la validez y representatividad de los diferentes muestreos a realizar, es necesario asegurar la estabilidad del funcionamiento de las instalaciones en relación con su carga y tipo de alimentación. Antes de su utilización en el punto de muestreo, el material de vidrio se limpia en el laboratorio y se enjuaga otra vez con diclorometano.

La ingeniería encargada del muestreo antes de esta operación ha de realizar el marcaje isotópico con $^{13}\text{C}^{12}$ del material que se va a utilizar para la captación de PCDD/PCDFs (filtros, adsorbedor y adicionalmente el frasco del condensado puede ser también marcado).

Como ejemplo de la aplicación del método de muestreo “in situ”, a continuación se describe el muestreo de PCDD/PCDFs mediante el método del filtro/condensador y adsorbedor (XAD-2), con la variante sin división de flujo. El esquema del tren de muestreo es el siguiente:

- Boquilla de vidrio, filtro, serpentín y frasco de condensados, XAD-2 ($T < 20^\circ\text{C}$).
- Borboteador de H_2O_2 para atrapar el S y que no se estropee el equipo de medida.
- Gel de sílice para atrapar la humedad.
- Al final se sitúa la bomba, el contador de volumen y el sistema de regulación.

El esquema del tren de muestreo se representa en la Figura 4.3.

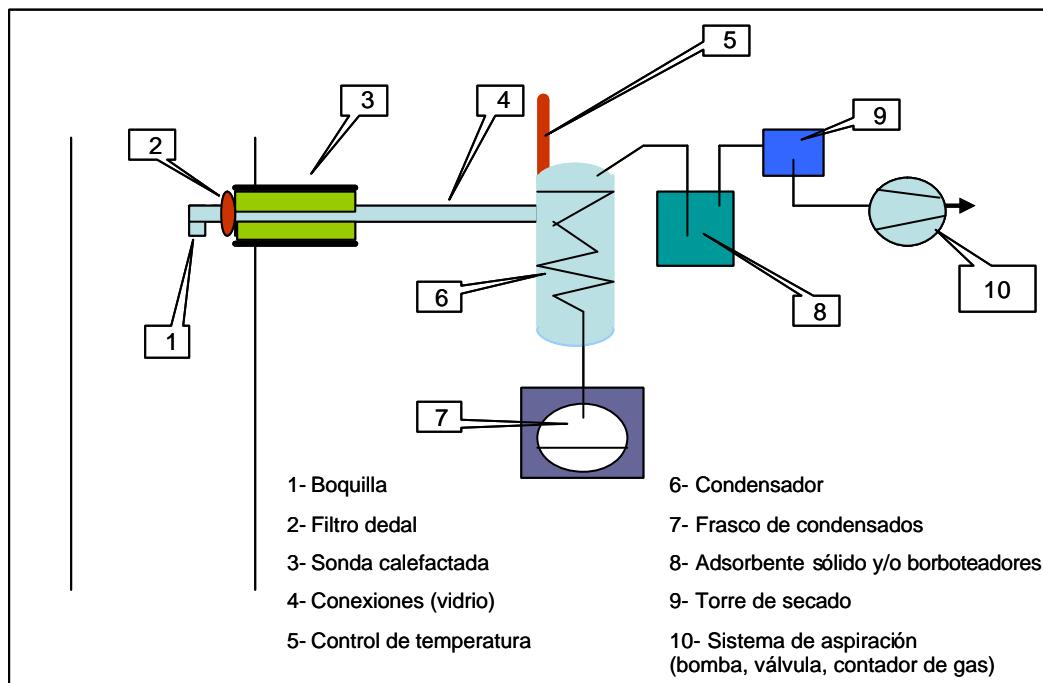


Figura 4.3. Esquema del método de muestreo filtro/condensador. Variante sin división de flujo.

Se utiliza un porta filtros (en el filtro de la chimenea) de vidrio, con un diámetro externo de 50 mm y longitud de 160 mm. El filtro es de fibra de vidrio, tipo dedal de 30 mm x 100 mm, de alta eficiencia. La sonda de vidrio presenta un diámetro interno de 10 mm. En cuanto al condensadores de tipo serpentín con 8 vueltas, diámetro interno de 10 mm, altura del condensador 290 mm.

El ensamblaje del equipo se realiza teniendo cuidado en no contaminar ninguna de las superficies en contacto con la muestra. Se conecta el condensador con el sistema de enfriamiento o con la tubería de agua para alcanzar la temperatura adecuada en el circuito. Por otro lado se conecta la unidad de filtrado (en el filtro de la chimenea) con la boquilla, la sonda, y el condensador (si la temperatura de la muestra de gas es inferior a 125°C es posible realizar el filtrado fuera de la chimenea). A continuación se conecta el frasco de condensados y el sistema de captación de PCDD/PCDFs. Por último conectar la bomba, el contador de volumen y el sistema de regulación.

El caudal del gas de muestra se ajusta continuamente por medio de una válvula solenoide controlada por un microprocesador. Así se asegura que si se ha elegido un tamaño de boquilla adecuado se mantendrán las condiciones isocinéticas con una variación dentro del 2%, utilizando el contenido de humedad asumida en los efluentes gaseosos.

El procedimiento de muestreo es el siguiente:

- a) Insertar la sonda en el conducto, con la boquilla opuesta a la dirección del flujo de gas.
- b) Ajustar el sistema de calentamiento / enfriamiento de la sonda y/o del portafiltros que asegure una temperatura inferior a 125°C, pero al menos 10°C por encima del punto de rocío en el portafiltros.
- c) Encender el sistema de enfriamiento y ajustarlo para obtener la temperatura deseada, tanto en el condensador como en la unidad de adsorción, y en cualquier caso inferior a 20°C pero evitando la formación de hielo.
- d) Se posiciona la sonda en el punto de medida y se sujetó en dicha posición. Se orienta la boquilla en la dirección del flujo de gas.
- e) Se enciende la bomba y se ajustan los caudales para asegurar el muestreo isocinético en la boquilla.

Se realiza el muestreo isocinético en la chimenea de salida de los gases muestreando entre 6-10 horas según se indica en la metodología de aplicación, en la que se especifica que la duración del muestreo será la suficiente como para hacer pasar un volumen de aire a través del tren de muestreo de al menos 10 m³ en condiciones normales. El caudal de muestreo se encuentra entre 1-2 m³/h.

La muestra de gas es aspirada a través de la boquilla y atraviesa la sonda. El filtro se coloca después de la boquilla si se introduce dentro de la chimenea o después de la sonda en el caso de ponerlo fuera de la chimenea. El filtro tiene que mantenerse por debajo de 125°C, pero por encima del punto de rocío del gas (< 125°C). A continuación el gas atraviesa el condensador y el frasco de condensados.

La muestra de gas se enfriá por debajo de 20°C. Los componentes gaseosos y particulados de los PCDDs y PCDFs son captados por el adsorbente sólido, en este caso XAD-2. Al final está la bomba, el contador de volumen y el sistema de regulación.

La descripción de los equipos utilizados se muestra en la Figura 4.4.

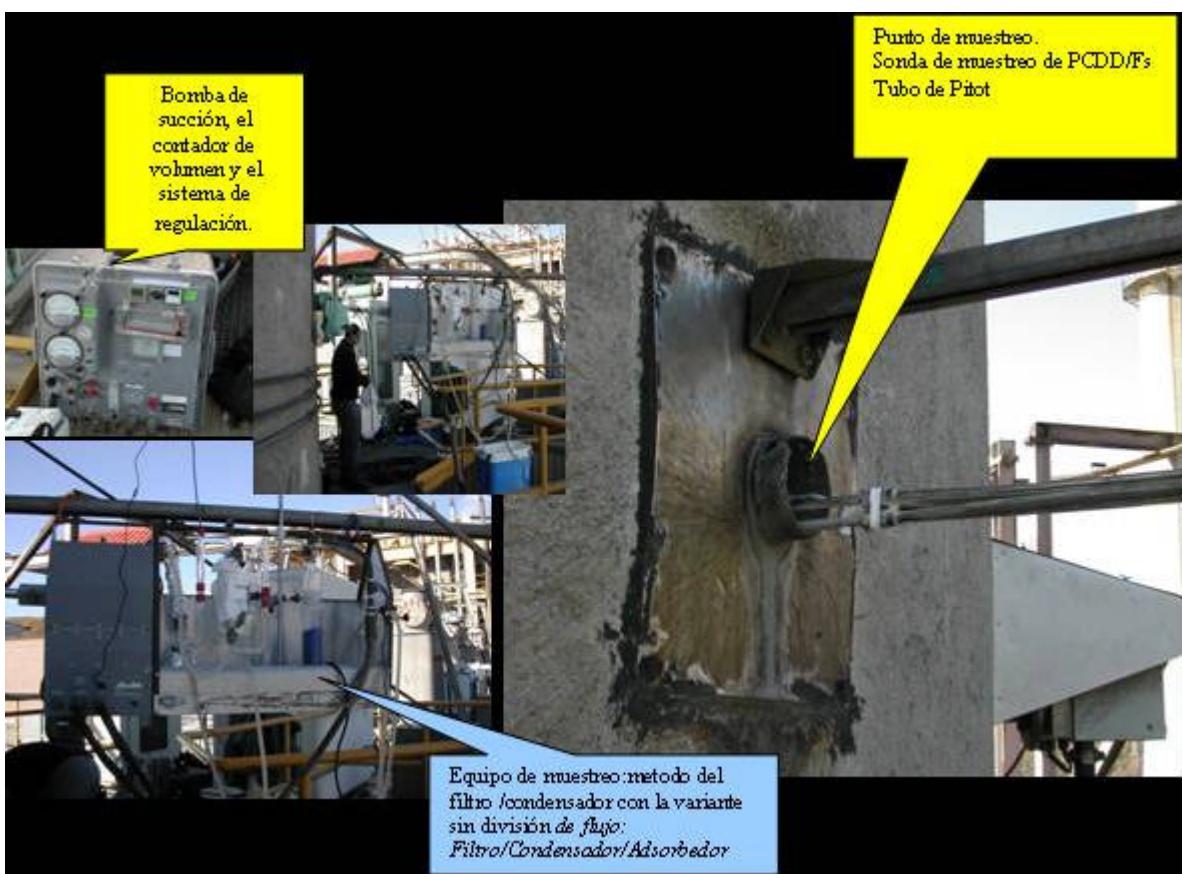


Figura 4.4. Fotos del equipo y punto de muestreo utilizado para la medida de PCDD/PCDFs en la chimenea de salida de gases de una instalación estándar de producción de cemento.

A la salida del equipo de muestreo de PCDD/PCDFs se tiene acoplado un sistema para la protección de los equipos consistente en un borboteador de H_2O_2 para recoger el azufre que pudiera tener el gas y seguidamente un adsorbedor de humedad.

Al finalizar el muestreo, se apagan la bomba y los calentadores y se retira la sonda del conducto y se deja enfriar. Se registra el volumen de gas muestreado, se corta el aporte de agua al condensador y se controlan las fugas del tren de muestreo.

Después se desconecta el tren de muestreo con cuidado y se llevan a cabo las siguientes acciones:

1. El material de vidrio y las conexiones se enjuagan con 100 ml de acetona y diclorometano.
2. Las soluciones de lavado se combinan con el condensado y se recogen en una botella de topacio.
3. En el caso de borboteador, las soluciones del mismo se transfieren a una botella de vidrio limpia y los borboteadores se enjuagan con agua, acetona y diclorometano, por este orden. En el caso del adsorbente sólido, se aísla el cartucho del adsorbente, se cierra con tapones de vidrio y se coloca en su caja de transporte
4. Se cierra el soporte del filtro

Como consecuencia de la metodología de muestreo indicada, se obtiene una muestra, que estará formada por cuatro fracciones, que han de ser convenientemente marcadas:

- Material particulado: retenido en el filtro de fibra de vidrio entre 0,3 y 0,45 μm de tamaño e instalado en cabeza de la sonda.
- Condensado: retenido en el condensador de alta eficacia instalado en el tren de muestreo.
- Vapores no condensables que se adsorben sobre un soporte sólido formado por la resina Amberlita XAD-2, adsorbedor utilizado en este caso.
- Líquido de limpieza de la sonda en el cual es extraído mediante tolueno y acetona en contracorriente.

Es importante tener en cuenta que todos los medios de muestreo y partes del tren de muestreo que contengan PCDD/PCDFs deben almacenarse en la oscuridad y a temperatura sub-ambiente ($< 4^\circ\text{C}$) como máximo 24 h después del muestreo. Se recomienda usar tapones de rosca con juntas de PTFE para evitar contaminación. Las juntas de cartón con recubrimiento de aluminio pueden contener PCDD/PCDFs.

Estas muestras, así como los blancos de la toma de muestra, son posteriormente transportadas al laboratorio de referencia para pasar a la siguiente etapa de extracción-concentración y purificación de las muestras (Norma UNE-EN 1948-2), y por último su análisis por Cromatografía de Gases de Alta Resolución acoplada a Espectrometría de Masas de Alta Resolución (Norma UNE-EN 1948-3).

En una muestra medioambiental, en donde dichos contaminantes se encuentran como mezclas complejas, la expresión de la concentración de PCDD/PCDFs se expresa en función de los 17 congéneres tóxicos 2,3,7,8 sustituidos. Al hacer esta comparación se considera que todos los congéneres de PCDD y PCDF dados como mezclas son absorbidos igualmente, y que los efectos tóxicos de los compuestos individuales de la mezcla son aditivos. Para la OMS estas suposiciones son simplistas y recomiendan la utilización del esquema I-TEF solamente como una aproximación para la evaluación del riesgo, hasta que estén disponibles datos más adecuados. La aproximación I-TEF se considera que sobreestima el riesgo.

En la Norma UNE-EN 1948-3 (1996) se recoge cómo se realiza el cálculo de la emisión de PCDD/PCDFs en un muestreo de la emisión en chimenea. Como se ha indicado en el apartado 1.2.1, la expresión de los resultados de concentración de PCDD/PCDFs se realiza en unidades de toxicidad (I-TEQ), siendo la expresión de la tetraequivalencia tóxica de los 17 congéneres considerados tóxicos una resultante de estudios epidemiológicos y de toxicidad, lo que supone una estimación del riesgo.

Los valores de la emisión obtenidos se expresan en condiciones normales (273 K, 101,325 kPa) y referidos al 10% O₂ sobre gas seco, según se refiere en la normativa de aplicación en España, Real Decreto 653/2003, sobre incineración de residuos, y que en el Anexo V establece el límite de emisión de dioxinas y furanos para los hornos de cemento que co-incineren residuos en sus instalaciones.

En la práctica, las emisiones de PCDD/PCDF se expresan como la masa contenida por metro cúbico normalizado seco de gas residual y con un contenido de oxígeno (o dióxido de carbono) de referencia

$$Ci = Qi12c / Vnr$$

donde:

Vnr: volumen medido en condiciones normales y de referencia, Nm³ (101,325 kPa, 0°C, base seca, % referencia de O₂)
Qi12c: masa de cada congénere tóxico (i) medido (pg)

La concentración de I-TEQ total se calcula como la suma de las concentraciones de los 17 PCDD/PCDF individuales 2,3,7,8-cloro sustituidos cuando se multiplican por el I-TEF correspondiente. No se asigna ningún TEF a los 193 compuestos no sustituidos en 2,3,7,8, porque no se consideran toxicológicamente significantes.

$$C_T = \sum C_i * I - TEF_i$$

donde:

- C_i: es la concentración del congénere emitido i, basado en el volumen del gas residual seco en condiciones normales, masa/Nm³ (101,325 kPa, 0°C, base seca, % referencia de O₂)
- C_T: es la concentración de los PCDD/PCDFs emitidos, expresados como Equivalente Tóxico Internacional, en condiciones normales y para las condiciones de referencia, masa I-TEQ/Nm³ (101,325 kPa, 0°C, base seca, % referencia de O₂)
- I-TEF_i: es la I-TEF del congénere i.

Si la masa de un congénere o congéneres está por debajo del límite inferior de detección, entonces se deberían notificar dos concentraciones de I-TEQ por muestra.

1. Con la masa de ese (esos) congénere(s) que está(n) por debajo del límite de detección inferior se tomará igual al límite de detección inferior.
2. Con la masa de ese (esos) congéneres se tomará como cero.

Respecto al plan de muestreo llevado a cabo sobre los 41 hornos analizados y su distribución en función del tipo de proceso fue el siguiente:

- 37 hornos de vía seca de los 48 existentes, correspondiendo a 10 los que estaban realizando prácticas de co-combustión de residuos.
- 2 hornos de vía húmeda de los 5 existentes.
- 2 hornos de vía semi-seca de los 6 existentes.

La distribución de las 89 medidas realizadas en los hornos de clínker en función del tipo de proceso y tecnología asociada, fue la siguiente:

- 85 muestreos en hornos de vía seca, de las cuales 55 proceden del uso de combustibles convencionales y 30 del empleo de diferentes combustibles alternativos.
- 2 muestreos en hornos de vía semi-seca.
- 2 muestreos en hornos de vía húmeda.

Todos los hornos muestreados (10) que realizan prácticas de valorización energética de residuos mediante coincineración en horno de clínker operan mediante proceso seco.

En la Figura 4.5 se representa un esquema simplificado del plan de muestreo llevado a cabo en este trabajo.

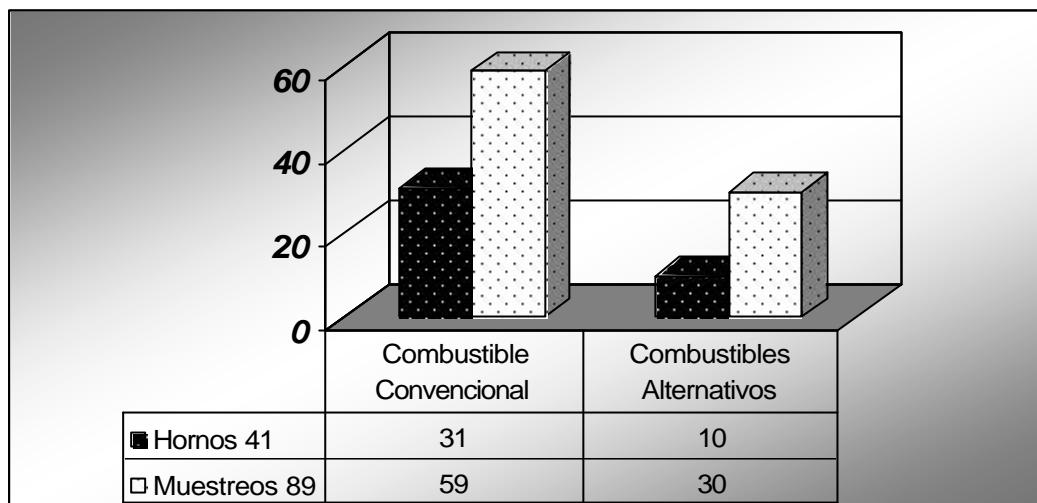


Figura 4.5. Resumen del plan de muestreo llevado a cabo en los hornos de cemento españoles.

En la Tabla 4.8 se recogen los diferentes residuos utilizados como combustibles en los hornos analizados y el número de muestreos en cada caso.

Tabla 4.8. Relación de combustibles utilizados en los hornos muestreados que operan en condiciones de co-combustión de combustibles alternativos.

COMBUSTIBLE	Nº Muestreos
Aceite usado	2
Aceite usado/disolventes	1
Aceite usado/Fracción ligera de Vehículos fuera de uso (VFU)	1
Aceite usado/Neumáticos fuera de uso (NFU)	3
Aceite usado/NFU/disolventes	3
Grasa animal/NFU/disolventes	1
Grasa animal/NFU/disolventes/harinas	1
Harinas	5
Harinas/NFU	2
Mezclas disolventes	6
NFU (Neumáticos Fuera de Uso)	4
Serrín y astillas de celulosa	1

4.3. REFERENCIAS

- Buekens A. et al., 1998: Fingerprints of dioxin from thermal Industrial Processes. Buekens A., Comellis E., Huang H. y Dewettinck T. *Organohalogen Compounds*. Vol. 36 (1998) 123-126.
- DG ENV.96/771/3040/DEB/E1, 2000: The European Dioxin Emission Inventory, Stage II. Volume 1. Final Report- Ulrich Quass, Michael Fermann, Gunter Broker, December 2000
- Directiva 2000/76/CE, de 4 de diciembre, relativa a la incineración de residuos. (DOCE nº L 332, de 28 de diciembre de 2000)
- ISO 9096:1992: Emisiones de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración y del caudal de material particulado en conducciones gaseosas. Método gravimétrico manual.
- Kjeller L-O and Rappe C., 1995. "Time trends in levels, patterns, and profiles for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls in a sediment core from the Baltic Proper". *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 346
- MOPTMA, 1996: Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medioambiente. "Dioxinas y Furanos. Problemática ambiental y metodología analítica".
- Orden de 18 de octubre de 1976 sobre prevención y corrección de la contaminación atmosférica de origen industrial. BOE 290 de 18/10/76. (Ministerio de Industria).
- Rappe C., 1994: Dioxin, patterns and source identification. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994, 348, 63-75.
- Real Decreto 653/2003, de 30 de mayo, sobre incineración de residuos. BOE Nº 142/2003. Publicado el 14 de junio de 2003. Ministerio de Medio Ambiente.
- Shigeki Masunaga et al., 2001: "Quantitative Estimation of Dioxin Sources on the basis of congener-specific information". Shigeki Masunaga, Yuan Yao, Isamu Ogura, Takeo Sakurai and Junko Nakanishi. *Organohalogen Compounds*, Vol.51, pp. 22-25, 2001
- UNE 77218:1996: Emisiones de fuentes estacionarias. Muestreo para la determinación automática de las concentraciones de gas.
- UNE 77223:1997: Emisiones de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración y caudal máscico de material particulado en conductos de gases. Método gravimétrico manual (equivalente a ISO 9096:1992)
- UNE-EN 1948-1:1996: Emisiones en fuentes estacionarias. Determinación de la concentración máscica de PCDD/PCDFs. Parte 1. Muestreo.
- UNE-EN 1948-2:1996: Emisiones en fuentes estacionarias. Determinación de la concentración máscica de PCDD/PCDFs. Parte 2. Extracción y purificación.
- UNE-EN 1948-3:1996: Emisiones en fuentes estacionarias. Determinación de la concentración máscica de PCDD/PCDFs. Parte 3. Identificación y cuantificación.
- US EPA Method 23, 1995: Determination of PCDD/PCDFs from Municipal Waste Combustors.

- VDI Dilution Method 3499. Part 1: Emission measurement. Determination of PCDD and PCDF.
- Wehrmeier A. et al., 1998: "Patterns of isomers of Chlorinated dibenzo-p-dioxins as tool for elucidation of thermal formation mechanisms". Wehrmeier, D. Lenoir, K.-W. Schramm, R. Zimmermann, K. Hahn, B. Henkelmann, A. Kettrup. Chemosphere, Vol. 36, Nº 13, pp. 2775-2801, 1998.

**5. RESULTADOS EXPERIMENTALES. INTERPRETACIÓN
Y DISCUSIÓN**

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES. INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN.

El Convenio de Estocolmo sobre Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs) entró en vigor el 26 de agosto de 2004, habiendo sido ratificado por 59 países, entre los que se encuentra España. El objetivo de este tratado global es “proteger la salud humana y el medioambiente de los COPs” (SC, 2001). En su Anexo C se definen como una posible fuente no intencionada de PCDD/PCDFs sujeta a los requisitos del Artículo 5 del Convenio los procesos de combustión en hornos de cemento.

En el Artículo 5 del Convenio se establecen una serie de medidas para reducir e incluso llegar a eliminar las liberaciones de COPs derivadas de las fuentes identificadas relacionadas en su Anexo C. Una primera acción contemplada en dicho apartado es la realización del inventario de fuentes y la estimación de las liberaciones de dichos contaminantes. Bajo este marco de actuación se ha acometido la evaluación de las liberaciones de PCDDs y PCDFs en el Sector Cementero en el ámbito nacional, considerado una fuente potencial de estos contaminantes lo que constituye el objetivo global de este trabajo de investigación.

Tal y como se ha indicado en el capítulo 3, la aportación del sector de producción de cemento al Inventario Nacional en el año 2000 (y su estimación en el año 2005) presenta un valor de 3,6 g I-TEQ/a, referido al 10% de O₂, gas seco, datos correspondiente al último Inventario Europeo de Dioxinas y Furanos, año 2000 (LUA, 2000). Dicha estimación corresponde a un porcentaje del 2,68% de la aportación global española de PCDD/PCDFs a la atmósfera. La estimación de este valor se realizó sobre la base del factor de emisión 0,150 µg I-TEQ/tonelada de clíker, que fue estimado a partir de datos aportados por 8 países europeos antes del año 1997, considerando medidas en plantas que operaban con y sin co-combustión de residuos como combustibles alternativos.

El factor de emisión utilizado para realizar la estimación de la contribución del sector cementero en el Inventario Nacional presenta un intervalo de incertidumbre de 0,005-5 µg I-TEQ/tonelada de clíker, y es el resultado de datos experimentales de 5 países, con procesos, tecnologías y sistemas de control de las emisiones diferentes. Por ello se considera que dicha estimación aplicada a España presenta una elevada incertidumbre. Debido a esto, a partir del año 2000, a través de un acuerdo de colaboración entre el sector cementero, representado por la agrupación constituida por las empresas dedicadas a la fabricación del cemento con producción propia de clíker (OFICEMEN), y el Ministerio de Medio Ambiente, se plantea evaluar la aportación real

de la emisión de PCDD/PCDFs en dicho sector, estimar un factor de emisión representativo de la actividad en España y calcular la contribución del sector cementero al inventario Nacional de PCDD/PCDFs.

Para alcanzar estos objetivos se realizan campañas de medidas en los diferentes hornos de clínker existentes a lo largo del territorio nacional, evaluando una situación real en la cual se opera con y sin co-combustión de residuos. Esta información permite a su vez analizar la incidencia que presenta el hecho de quemar residuos en hornos de cementeras desde el punto de vista de las emisiones de PCDD/PCDFs, es decir, atendiendo a perfiles de homólogos, concentración de contaminantes y condiciones de operación.

Una primera evaluación del sector fue efectuada en el año 2001 sobre 22 medidas de emisiones de PCDD/PCDFs en hornos de clínker, en donde intervinieron 20 hornos (40% del sector) que operaban con combustibles fósiles convencionales, fuel y coque principalmente. Se estimó una emisión de PCDD/PCDFs del 0,578 g I_{TEQ}/a (Fabrellas B. et al., 2002a).

Con el objeto de realizar una evaluación más representativa de la situación actual en el sector cementero, en donde se opera en condiciones de co-combustión de residuos en algunos de los hornos, y en los que han realizado modificaciones, se consideran para el desarrollo de esta investigación los muestreos efectuados en las diversas campañas que han tenido lugar durante los años 2000-2001-2002-2003.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la influencia de las condiciones de operación, y cómo influye la sustitución de combustibles convencionales por combustibles alternativos como residuos, sobre las emisiones de PCDD/PCDFs. Se analizan cuáles son los factores que influyen en la formación de estos contaminantes y que medidas preventivas pueden llevarse a cabo para la reducción de las liberaciones a la atmósfera, minimizando el impacto medioambiental de dicha actividad.

5.1. EMISIONES A LA ATMÓSFERA DE PCDD/PCDFs

Los resultados de emisión total de PCDDs y PCDFs en los 89 muestreos realizados en los 41 hornos estudiados se recogen en la Tabla 5.1.

Como se puede apreciar en dicha tabla, cinco de los muestreos de PCDD/PCDFs se han realizado en un mismo horno operando con y sin co-combustión de residuos. En este caso se podrá evaluar la influencia del cambio de combustible en las emisiones de PCDD/PCDFs, tanto cuantitativa como cualitativamente.

Todas las emisiones resultantes de los muestreos realizados en los hornos de clíker estudiados se encuentran por debajo del límite de emisión de dioxinas y furanos para hornos de cemento en que se coincineran residuos (0,1 ng I-TEQ/m³ referido al 10% de O₂, gas seco). No afecta el hecho de coincinerar residuos en el aumento de PCDD/PCDFs.

Se observa que no es significativa la emisión de PCDD/PCDFs en el caso de coincineración de residuos, como sucede en el resto de países evaluados, cuya información viene recogida en el capítulo anterior.

Tabla 5.1. Emisión de PCDD/PCDFs en los hornos muestrados en el sector cementero español. Años 2000-2003*.

Referencia Horno:	PCDD/PCDFs ng I-TEQ/Nm ³ ; 10% O ₂						
H1	0,0200	0,0009	0,0004				
H2	0,0037						
H3	0,0044						
H4	0,0540	0,0026	0,0261				
H5	0,0050	0,0020	0,0025				
H6	0,0053						
H7	0,0380	0,0480	0,0020	0,0020			
H8	0,0023	0,0100	0,0070				
H9	0,0020	0,0240					
H10	0,0115	0,0081					
H11	0,0015	0,0012					
H12	0,0024	0,0081					
H13	0,0002	0,0020					
H14	0,0021	0,0081	0,0010	0,0049			
H15	0,0020						
H16	0,0070						
H17	0,0016						
H18	0,0003						
H19	0,0160						
H20	0,0022						
H21	0,0058						
H22	0,0042	0,0034	0,0177	0,0089	0,0018		
H23	0,0013						
H24ss	0,0051						
H25	0,0320	0,0320					
H26	0,0041	0,0013					
H27	0,0010	0,0005	0,0063	0,0018	0,0027	0,0016	0,0011
H28h	0,0220						
H29h	0,0470						
H30	0,0029	0,0198	0,0289	0,0040	0,0030		
H31	0,0418	0,0143	0,0085	0,0030	0,0021	0,0110	
H32	0,0297	0,0242					
H33	0,0004	0,0011					
H34	0,0008						
H35ss	0,0011						
H36	0,0365	0,0243					
H37	0,0253	0,0174					
H38	0,0056						
H39	0,0520	0,0178	0,0031				
H40	0,0175						
H41	0,0257	0,0415					

Color rojo: Combustibles alternativos

* La representación gráfica de estos resultados se muestra en la Figura 5.1.

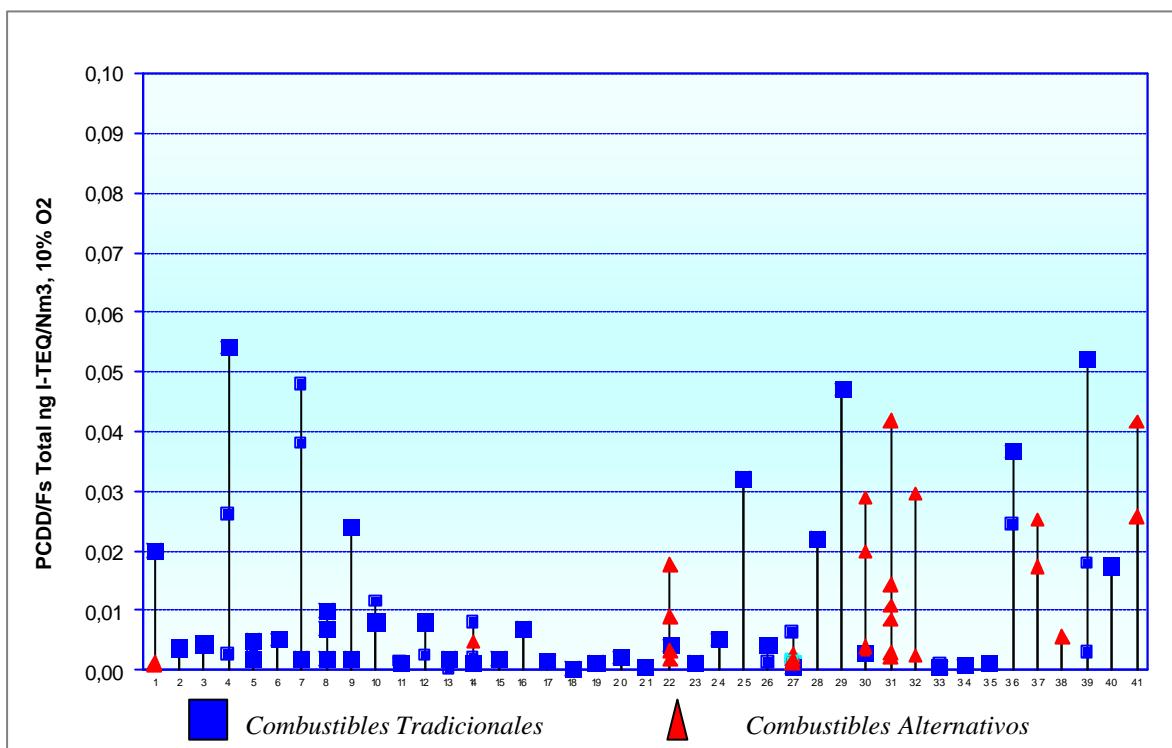


Figura 5.1. Emisión de PCDD/PCDFs en los hornos muestreados en el sector cementero español. Años 2000-2003.

Se observa que sólo dos de los muestreos realizados sobrepasan el valor de 0,05 ng I-TEQ/Nm³, que corresponden a hornos con precalentador multiciclónico de dos etapas y que operan en condiciones estándar, con combustibles convencionales. El 73% de los muestreos presentan valores 10 veces inferiores al límite de emisión que establece la normativa para la coincineración de residuos (Real Decreto 653/2003, del 30 de Mayo, sobre incineración de residuos).

Como se observa en la Figura 5.1, para un mismo horno se obtienen niveles de emisión de PCDD/PCDFs diferentes, independientemente del combustible utilizado y de las características del horno, existiendo un factor importante correspondiente a las condiciones de operación en el horno, partiendo de la base que las materias primas en cada horno presentan similar naturaleza. Los intervalos de las emisiones de PCDD/PCDFs obtenidas en función del tipo de combustible utilizado se resumen en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Intervalo de emisión de PCDD/PCDFs en los hornos de producción de clíker del Sector Cementero en España.

Emisiones (ng I-TEQ/Nm ³)	
Combustible Convencional	0,0002-0,054
Uso de Combustible Alternativo	0,0004-0,049
Valor Medio (n=89)	0,0113

Teniendo en cuenta que se ha muestreado un 69,5% de los hornos operativos durante el año 2003, lo que supone instalaciones con diferentes tecnologías de producción de clíker, sistemas de limpieza de sus gases de salida y “modus operandi”, se puede concluir que los valores de emisión comprendidos en el intervalo 0,0002-0,054 ng I-TEQ/Nm³ referido al 10% de O₂, gas seco, son representativos del Sector Cementero Español.

Si se tiene en cuenta que la concentración media de las emisiones de PCDD/PCDFs en hornos europeos es aproximadamente de 0,02 ng I-TEQ/Nm³, representando centenares de medidas (Kartensen, 2006), el valor de emisión medio de 0,0113 ng I-TEQ/Nm³, alcanzado en el 69,5% de todas las instalaciones operativas en España, se puede afirmar que el parque de instalaciones de producción de cemento emiten concentraciones de PCDD/PCDFs muy por debajo de la media europea, prácticamente la mitad de dicho valor.

5.1.1. FACTORES DE EMISIÓN

En función de la información suministrada por cada una de las instalaciones respecto a su funcionamiento en las condiciones de muestreo se ha calculado el factor de emisión de 75 muestreos. En la Tabla 5.3 se recogen los valores promedios de los factores de emisión obtenidos.

Tabla 5.3. Valor promedio de las emisiones de PCDD/PCDFs y caudal de gas seco por t de clíker (años 2000, 2001, 2002, 2003).

PCDD/PCDFs I-TEQ ng/t clíker (n= 75 muestreos)	36,53
Caudal de gas seco/t de clíker (Nm ³ /t) (n= 75 muestreos)	1994

Si consideramos que la relación de producción propia del sector en el año 2002 entre clíker y cemento es de 0,789, el valor promedio del factor de emisión expresado en unidades de producción de cemento será de 28,82 ng I-TEQ/t de cemento.

En función de la práctica o no de valorización energética de residuos como combustibles alternativos, el intervalo en el que varían los factores de emisión se indica en la Tabla 5.4. En ambos casos, dicho margen es muy amplio, aunque cuando se usan combustibles alternativos el margen superior es menor que el correspondiente al de combustibles convencionales en un 50%.

Tabla 5.4. Intervalo de los Factores de Emisión de PCDD/PCDFs en función de la práctica o no de co-combustión de residuos (años 2000, 2001, 2002, 2003).

Rangos del Factor de Emisión PCDD/PCDFs I-TEQ ng/t	Clíker	Cemento
Combustible Convencional (Coque, Fuel-oil, carbón)	0,67-246	0,53-194
Uso de Combustible Alternativo (harinas, aceites, neumáticos...)	0,83-133	0,65-105

Si comparamos estos resultados con el factor de emisión extraído del documento “Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques” (EC, 2001), en donde se adjudica al sector cementero mundial el valor medio de 0,2 µg I-TEQ por tonelada de cemento (CORINAIR, 2003), se aprecia que la media alcanzada en nuestro estudio, de 0,0288 µg I-TEQ por tonelada de cemento, basado en datos reales, este valor se aleja mucho de la realidad de la situación en la que operan los hornos europeos. El valor proporcionado por la Comisión se encuentra más próximo al extremo superior del rango de incertidumbre en el que varían los datos alcanzados en nuestro estudio (0,00053-0,194 µg I-TEQ/t), poniéndose de manifiesto que las extrapolaciones en función de factores de emisión calculados para otros países, con diferentes tecnologías, combustibles, aporta una gran incertidumbre en los resultados de las emisiones estimadas.

Como se muestra en este apartado, el factor de emisión obtenido para las instalaciones estudiadas (69% del total) es de 0,0288 µg I-TEQ/t de cemento. Este valor es aproximadamente la mitad del establecido como guía para la elaboración de inventarios de dioxinas y furanos en el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 0,05 µg I-TEQ/t de cemento (Toolkit, 2005) (ver Tabla 3.25), en las mejores condiciones de operación respecto a las emisiones de PCDDs/PCDFs, es decir, para procesos de vía seca con precalentador/ precalcínador y cuya temperatura a la entrada del sistema de retención de polvos está por debajo de 200°C.

En el caso de los dos hornos de vía húmeda muestreados se encuentran clasificados en el tipo 3, correspondiéndoles según la clasificación que realiza el PNUMA un factor de 0,6 µg I-TEQ/t de cemento. Los valores experimentales que se han alcanzado son de 0,113-0,185 µg I-TEQ/t de cemento, poniéndose de manifiesto que la clasificación de los factores de emisión para el sector de producción de cemento está sobreestimada respecto a los datos reales en el caso de España.

5.1.2. EMISIÓN TOTAL

En el año 2002 en el marco del inventario español de dioxinas se dio una primera estimación de las emisiones de dioxinas y furanos procedentes del sector de fabricación de cemento (Fabrellas B. et al., 2002b). El estudio se elaboró de acuerdo con los datos obtenidos en una primera etapa del programa de toma de muestras llevado a cabo durante el año 2001, realizado sobre 20 hornos de clínker, 18 de proceso por vía húmeda y 2 de proceso por vía seca, correspondientes al 40 % de los hornos del sector, en los que sólo se evaluó el proceso de fabricación sin que se utilizasen residuos como combustibles secundarios en co-combustión. Las concentraciones registradas se refieren a 22 medidas de emisiones de PCDD/PCDFs, alcanzándose una contribución anual de PCDD/PCDFs de 0,578 g I-TEQ/año.

Considerando una muestra más representativa del sector compuesta por los 41 hornos muestreados en las campañas de muestreos 2000-2003 (69,5% del total), en este trabajo se ha realizado una actualización de la emisión anual para el año de referencia 2002, para lo cual se consideran los factores de emisión reseñados en el apartado anterior. Para ello se consideran las 89 medidas de PCDD/PCDFs en dichos hornos, alguno de cuyos muestreos corresponden a hornos en donde se realizan prácticas de coincineración de residuos, situación que representa una tendencia emergente en el sector.

La producción propia de clínker por parte del sector cementero español en el año de referencia 2002 es de 29,35 Millones de toneladas, que equivale a una producción propia de cemento de 37,2 Millones de toneladas (datos aportados por OFICEMEN). Las emisiones de PCDD/PCDFs aportados por el sector cementero se pueden estimar en base a dos supuestos diferentes:

- 1) Considerando el valor promedio de la emisión total de PCDD/PCDFs para los 89 muestreos (0,0113 ng I-TEQ/Nm³) y el valor promedio del caudal de gas seco por tonelada de clínker producido para los 75 muestreos en donde se dispone de dicha información (2994 Nm³/t clínker).

- 2) Considerando el valor de factor de emisión por unidad de producción de exclusivamente los 75 muestrados en donde se dispone de la información necesaria para dicho cálculo.

Sobre la base de estos dos planteamientos, la estimación anual de las emisiones de PCDD/PCDFs del Sector Cementero para el año 2002 obtenidos se muestra en la Tabla 4.5.

Tabla 5.5. Estimación de la emisión global de PCDD/PCDFs en el sector cementero español. Año 2002.

Emisión media (n= 89): 0,0113 ng I-TEQ/Nm³ 10% O₂	Planteamiento 1)	Planteamiento 2)
Factor de Emisión (ng I-TEQ/t clínker)	33,85	36,53
Factor de Emisión (ng I-TEQ/t cemento)	26,70	28,82
Emisión Anual de PCDD/PCDFs (g I-TEQ/a)	1,00	1,07

Así pues, la emisión global de PCDD/PCDFs a la atmósfera correspondiente al sector cementero se estima en 1,00-1,07 g I-TEQ/año para el año de referencia 2002 (Fabrellas B. et al., 2004; Ruiz M. Luisa et al, 2005). A partir de datos proporcionados por el sector (OFICEMEN) la actualización de la estimación de la emisión anual para el año 2005 sería la indicada en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Estadística del sector cementero español en el año 2005 (Datos proporcionados por OFICEMEN) y estimación de la emisión global de PCDD/PCDFs en el año 2005.

	Año 2005
Cemento Producido (toneladas)	50.386.925
Producción clínker (toneladas)	31.742.502
Factor clínker	0,778
Cemento Producido con clínker nacional (toneladas)	40.817.551
Emisión Anual de PCDD/PCDFs (g I-TEQ/a)	1,07-1,16

El valor resultante de 1,07-1,16 g I-TEQ/año está muy alejado de las estimaciones presentadas en el Inventario Europeo Estado 2 para el año 2005, que se

cifraba en 3,6 g I-TEQ/año. Esta gran diferencia pone en evidencia la necesidad de realizar las estimaciones de emisión de PCDD/PCDFs sobre medidas experimentales de las instalaciones de cada país. La emisión de dioxinas debida al sector cementero se considera muy baja. Se estima que esta aportación, y a la espera de obtener datos experimentales de otros sectores donde se apliquen las metodologías y métodos armonizados del Programa de Medidas del Inventario Nacional, no representa un porcentaje significativo de las emisiones nacionales (se estima que se obtendrán datos representativos de otros sectores a lo largo del año 2007), por lo que se puede afirmar que el Sector Cementero no es un emisor de consideración de PCDD/PCDFs en España.

5.2. USO DE COMBUSTIBLES FÓSILES

Los hornos convencionales (que hacen uso de combustibles fósiles: coque de petróleo, fuel-oil y carbón) son la mayoría de los que operan en el ámbito nacional. A continuación se ha realizado un estudio de los 48 muestreos de los que se dispone de información de la emisión total de PCDD/PCDFs. De los 48 muestreos seleccionados, 44 corresponden a hornos que operan por vía seca, 2 con vía semi-seca y 2 con vía húmeda.

La distribución de los combustibles fósiles que utilizan los hornos muestreados es la relacionada a continuación.

- 6,25% carbón-coque-fuel.
- 75% coque de petróleo.
- 18,7% carbón-coque.

El intervalo de emisión se encuentra, como se ha indicado anteriormente, entre 0,052 y 0,0002 ng I-TEQ/Nm³, y los factores de emisión de PCDD/PCDFs en 245,7-0,71 ng I-TEQ/t de clíker.

La caracterización de la emisión de dioxinas se realiza mediante el estudio de los perfiles (familia de homólogos y distribución de congéneres tóxicos), tal y como se ha indicado en el apartado 3.2.3. Se consideran para ello los datos analíticos de los perfiles de isómeros tóxicos y de familia de homólogos disponibles para cada caso, en función de la información suministrada por el laboratorio de análisis que ha analizado las muestras gaseosas (Instituto de Química Ambiental de Barcelona, perteneciente al CSIC). En el caso de concentraciones de isómeros tóxicos se dispone de información correspondiente a 47 muestreos; respecto a concentraciones de las 10 familias de homólogos 2,3,7,8-clorosustituidas se consideran 46 medidas de emisiones. En ambos casos, dicha información analítica es suficiente para definir el perfil típico de un horno convencional.

El perfil de la emisión total de PCDD/PCDFs (pg/Nm^3 , expresado al 10% O_2) en función de los grupos de familias de homólogos, considerando los 46 muestreos de los que se dispone de los datos analíticos, se refleja en la Figura 5.2.

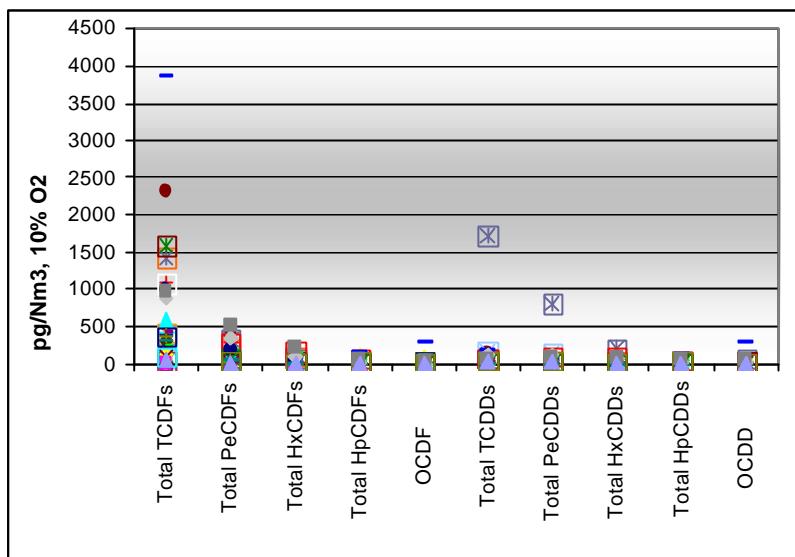


Figura 5.2. Perfil de homólogos de PCDD/PCDFs en hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales ($n=46$).

Como se puede apreciar, existe un comportamiento similar, a excepción de un caso, en donde se produce una emisión con mayores concentraciones de congéneres correspondiente a dioxinas tetra y pentasustituidas. En este caso no se dispone de un muestreo paralelo que pudiera contrastar el comportamiento de este horno.

La representación de la contribución de los congéneres tóxicos ($N= 47$) está recogida en la Figura 5.3, donde, de nuevo, se puede apreciar que las aportaciones son muy semejantes y sólo en uno o dos casos aparecen ligeras distorsiones en los isómeros octasustituidos.

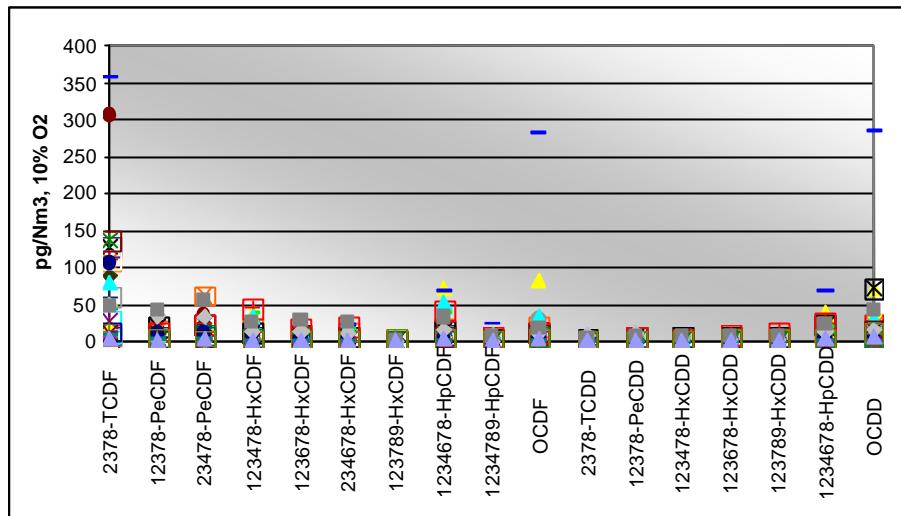


Figura 5.3. Distribución de congéneres tóxicos 2,3,7,8-clorosustituidos en 47 muestrados realizados en hornos de clíker que utilizan combustibles convencionales.

Si se descartan los casos atípicos de ambas representaciones (Figuras 5.2 y 5.3), los perfiles promedio en % de las contribuciones total de emisiones, por familia de homólogos y por congéneres tóxicos (siempre en el caso de los hornos que utilizan combustibles convencionales), son los que se muestran en las Figuras 5.4 y 5.5, respectivamente.

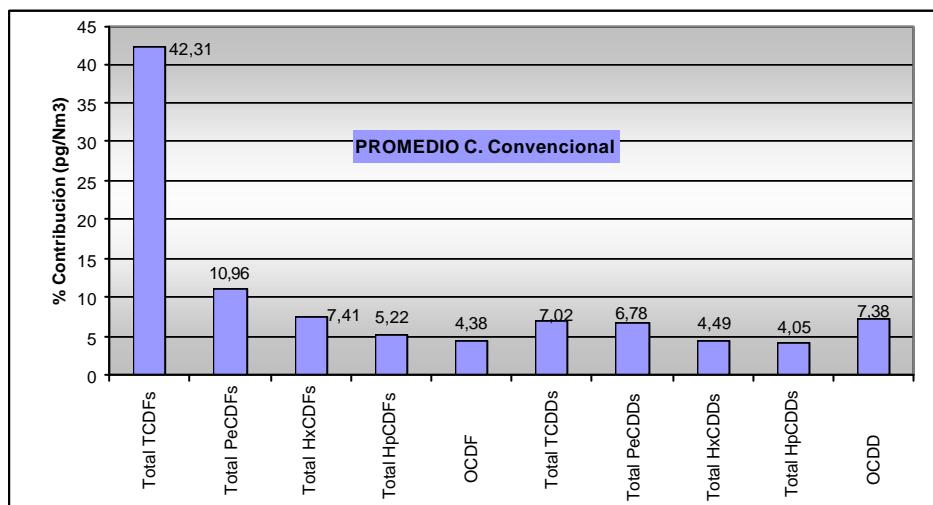


Figura 5.4. Perfil promedio de los porcentajes de emisiones totales de PCDD/PCDFs, por familia de homólogos en el caso de hornos de clíker que utilizan combustibles convencionales. (n=46).

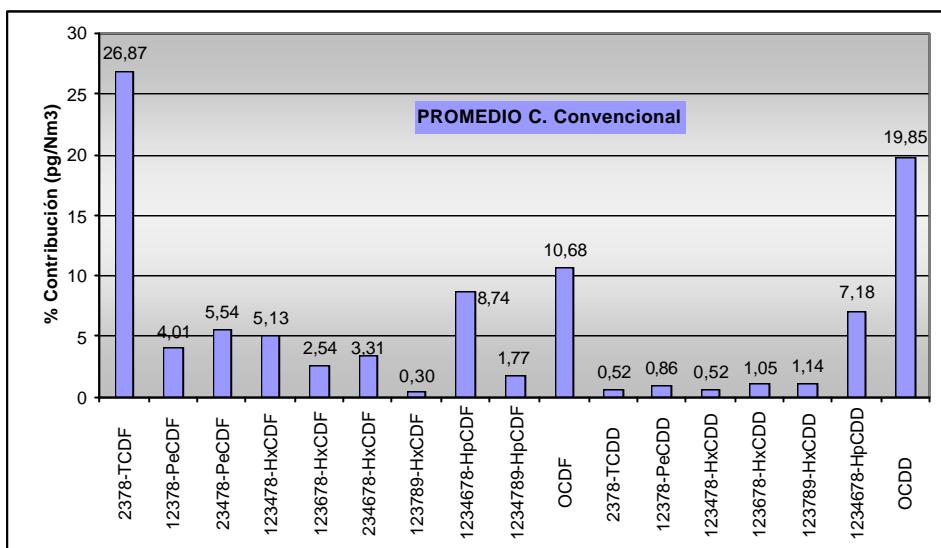


Figura 5.5. Perfil promedio de los porcentajes de contribución de los congéneres 2,3,7,8-clorosustituidos, en el caso de hornos de clíker que utilizan combustibles convencionales ($n=47$).

Del análisis de las Figuras 5.4 y 5.5 se desprende que en los hornos de clíker que utilizan combustibles convencionales fósiles (fuel-oil, coque de petróleo, carbón) el grupo de homólogos que se libera en mayor proporción son los tetrafuranos, y la contribución de las diferentes familias de homólogos va disminuyendo de manera progresiva hacia los más sustituidos (octafuranos); en el caso de las dioxinas no existen diferencias significativas entre las diferentes familias de homólogos, dándose un leve incremento en el caso de las octadioxinas con un valor del 7,38%.

La Figura 5.6 representa la proporción de PCDDs y PCDFs en la emisión global de cada uno de los muestreos realizados. Se observa cómo la emisión de PCDD/PCDFs totales de los gases de salida en los 46 muestreos en donde se dispone de la distribución de familias de homólogos (congéneres tóxicos y no tóxicos), tiene una presencia mayoritaria de furanos respecto a la de dioxinas (91,3% de los casos).

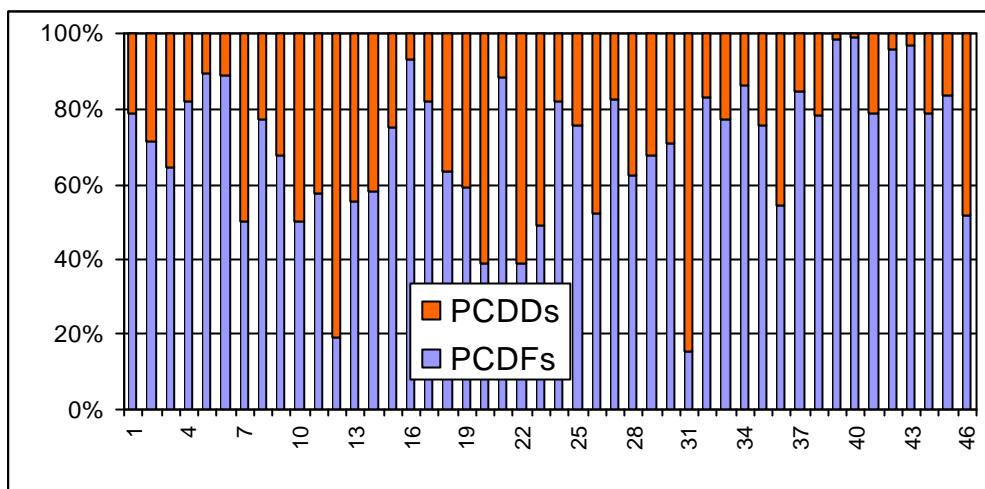


Figura 5.6. Proporción de PCDD/PCDFs totales (tóxicos y no tóxicos) en la emisión global de hornos de cementera que utilizan combustibles convencionales. Expresado en unidades de masa (pg/Nm³, 10% O₂).

El análisis de la proporción de dioxinas frente a furanos suministra información sobre los mecanismos de formación de estos contaminantes en la actividad a estudio. Dado que existe una mayor proporción de furanos y sobre la base de reseñas bibliográficas comentadas en capítulos anteriores, podemos concluir que el mecanismo de formación propuesto debería basarse en una vía “Síntesis de Novo”.

El análisis de la distribución de los congéneres tóxicos en unidades de toxicidad para la emisión global de PCDD/PCDFs se representa en la Figura 5.7, donde se observa en la mayoría de los casos una elevada contribución a la toxicidad total de los isómeros 2,3,7,8-TCDF y 2,3,4,7,8-PeCDF. Esta contribución queda reflejada al representar los promedios de los porcentajes de contribución a la toxicidad, indicados en la Figura 5.8.

La contribución a la toxicidad total de la emisión para cada grupo de familia de homólogos se representa en la Figura 5.9.

5. Resultados Experimentales. Interpretación y Discusión

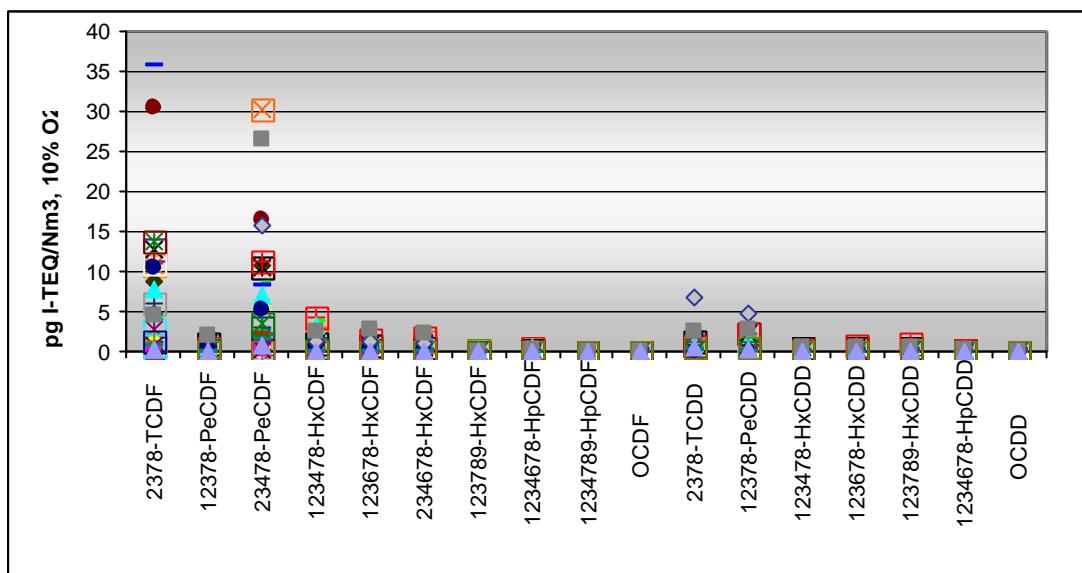


Figura 5.7. Distribución de congéneres tóxicos 2,3,7,8-clorosustituidos en muestrados realizados en hornos de clíker que utilizan combustibles convencionales ($n=47$).

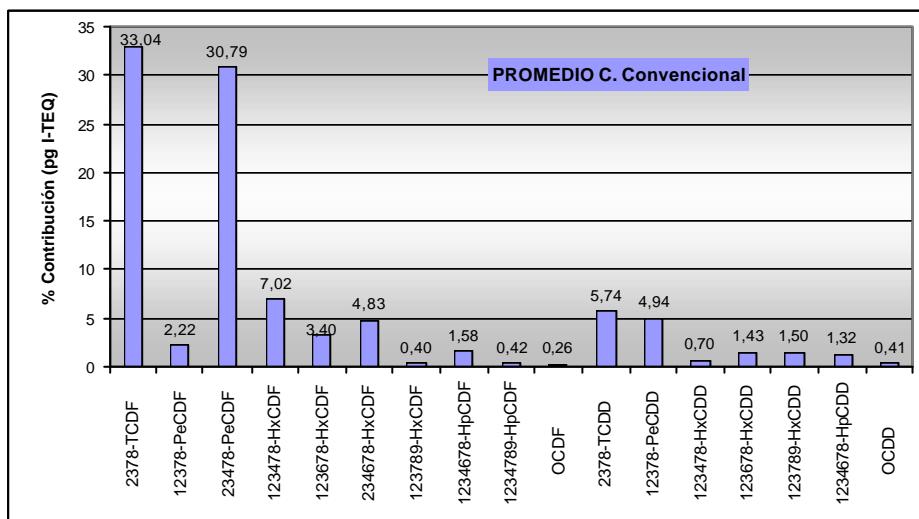


Figura 5.8. Perfil promedio de los porcentajes de contribución a la toxicidad de los congéneres 2, 3, 7,8-clorosustituidos en el caso de hornos de clíker que utilizan combustibles convencionales. ($n=47$).

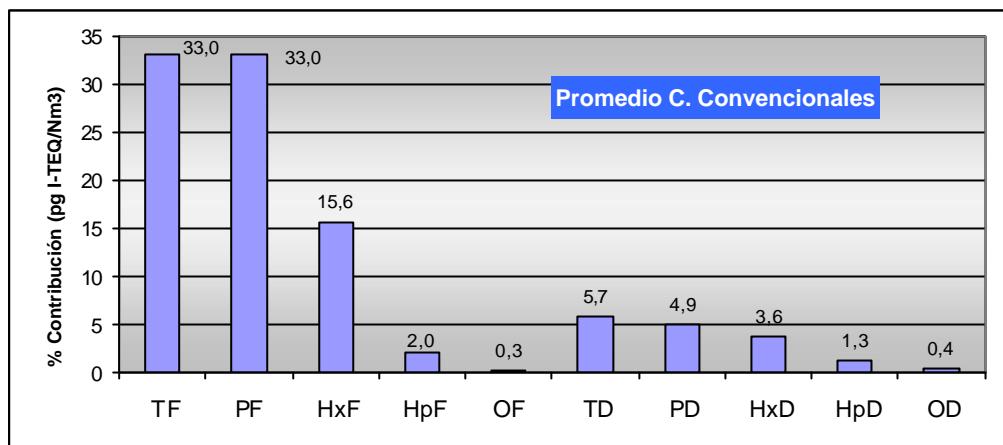


Figura 5.9. Perfil promedio de los porcentajes de contribución a la toxicidad para cada grupo de familia de homólogos, en el caso de hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales ($n=47$).

La proporción entre los isómeros tóxicos de dioxinas y furanos respecto al total de la emisión se recoge en la Figura 5.10. Se aprecia, como se ha comprobado en la Figura 5.8 y 5.9, que la toxicidad de las emisiones de los hornos de producción de clínker viene dada fundamentalmente por la contribución de los 10 isómeros tóxicos correspondientes a los furanos y más especialmente al 2,3,7,8-TCDF y 2,3,4,7,8- PeCDF, que contribuyen prácticamente en su totalidad a la toxicidad de las emisiones.

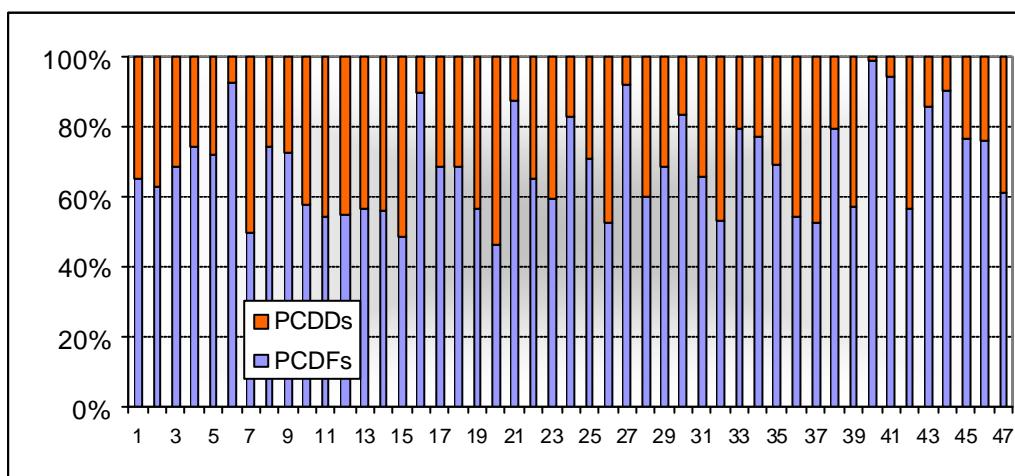


Figura 5.10. Proporción de PCDD/PCDFs tóxicos en la emisión global de hornos de cementera que utilizan combustibles convencionales. (Unidades de masa pg/Nm³).

Otra conclusión que se desprende de estos resultados es que el perfil de emisión respecto a grupos de homólogos y congéneres tóxicos es independiente del combustible fósil utilizado: fuel-oil, carbón ó coque de petróleo. Así pues, no se puede considerar que el tipo de combustible sea determinante de la emisión.

5.2.1. EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DE LOS DATOS DE EMISIÓN DE PCDD/PCDFs.

Aunque se observa una gran cantidad de similitudes en el comportamiento global de las instalaciones, se considera interesante valorar estadísticamente las posibles variaciones encontradas, tanto en las emisiones totales como en las distribuciones por isómeros tóxicos. Para ello, se ha utilizado como herramienta estadística el programa Statgraphics Plus (Versión 5.0), tomando como datos de partida los correspondientes a los 48 muestreos en hornos que utilizan combustibles convencionales, así como dentro de esta población, los muestreos correspondientes a los hornos que operan mediante vía seca.

Respecto a las emisiones globales, expresadas en unidades de toxicidad ng I-TEQ/Nm³ 10% O₂, en la Tabla 5.7 se describen los parámetros estadísticos, los cuales reflejan la dispersión de los datos en los 48 muestreos.

Tabla 5.7. Estadística de las emisiones de PCDD/PCDFs en hornos que utilizan combustibles convencionales. (ng I-TEQ/Nm³, 10% O₂).

Nº	Media	Mediana	Desviación estándar	Moda	Mínimo	Máximo	Asimetría tipificada
48	0,0116	0,00305	0,0157	0,001	0,0002	0,054	4,21

En la Tabla anterior se recogen los valores de la tendencia central (media, mediana y moda), medidas de variabilidad (máximo y mínimo) y las medidas de forma (asimetría) del conjunto de datos. El valor más frecuente es el de 0,001 ng I-TEQ/Nm³, poniendo de manifiesto que la mayoría de las instalaciones presentan emisiones muy bajas, 100 veces inferiores al límite de emisión permitido (0,1 ng I-TEQ/Nm³).

De particular interés resulta el coeficiente de asimetría estandarizado que se utiliza para determinar si la muestra se ajusta a una distribución normal. En este caso, el valor del coeficiente de asimetría estandarizado no está dentro del intervalo esperado para una distribución normal (-2 a +2), lo que indica un alejamiento significativo

respecto a la normalidad. Un estudio de dicha asimetría y de la dispersión de los datos viene reflejado por la representación del gráfico de cajas y bigotes siguiente (Figura 5.11):

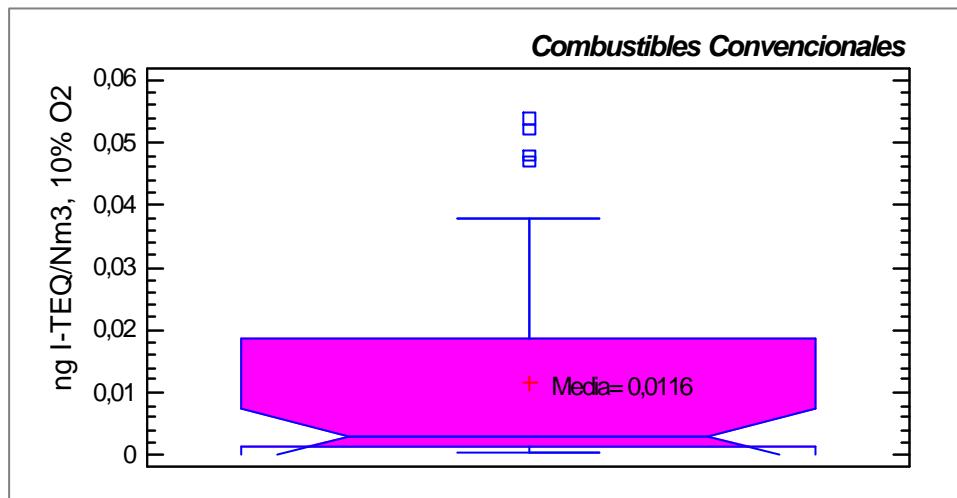


Figura 5.11. Diagrama de cajas y bigotes correspondiente a la emisión total de PCDD/PCDFs en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales ($n=48$).

En el diagrama anterior se representan “cajas”, que contienen el 50% de los valores comprendidos entre los percentiles 25 y 75 (el nivel de la mediana se encuentra en la línea de estrechamiento de las cajas), además de “bigotes”, que son las líneas que se dirigen desde las cajas hasta los valores mayores y menores. También se identifican los valores atípicos (cuadrados pequeños). Se observa en este caso que la media (promedio aritmético) se encuentra por encima de la mediana, siendo este valor de 0,003 ng I-TEQ/Nm³, poniéndose de manifiesto que el 50% de las emisiones liberadas por los hornos estudiados presentan valores por debajo del valor de la mediana, es decir, concentraciones poco significativas. De esta forma se puede afirmar que el valor obtenido en la media está afectado por valores de emisiones relativamente elevadas respecto al comportamiento general de la mayoría de las instalaciones (el 75% de los valores se encuentra por debajo del valor 0,0189 ng I-TEQ/Nm³).

Un análisis de frecuencia de los valores de emisión (ver histograma de la Figura 5.12) muestra que 31 de los valores se encuentran en el intervalo de 0-0,0056 ng I-TEQ/Nm³, 10% O₂, que equivale a una frecuencia relativa del 64,6%.

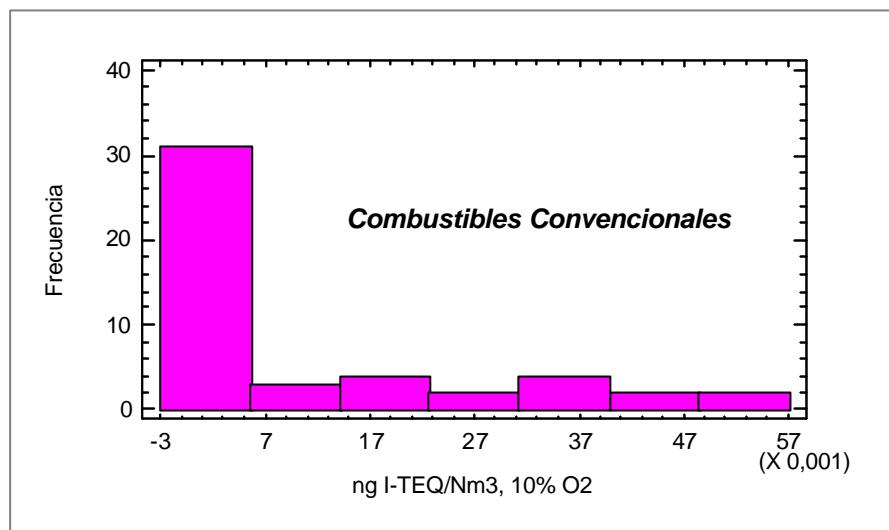


Figura 5.12. Histograma de los valores de emisión de PCDD/PCDFs en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales (n= 48).

De acuerdo con estos resultados se puede considerar que el valor dado de la media de 0,0116 ng I-TEQ/Nm³ como característica de la emisión de un horno de producción de cemento no es el más representativo considerando la distribución de los datos, sino que habría que tener en cuenta el valor de la mediana, 0,003 ng I-TEQ/Nm³.

Por otro lado, si se realiza un estudio de los percentiles de la muestra, es decir, valores de la variable por encima y por debajo de los cuales se encuentran unos porcentajes determinados de casos (Tabla 5.8), se observa que el 75% de los datos son inferiores a 0,0189 ng I-TEQ/Nm³, valor muy alejado del límite de emisión de PCDD/PCDFs establecido para hornos de cemento.

Tabla 5.8. Percentiles correspondientes a la emisión total de PCDD/PCDFs en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales. Expresado en unidades de toxicidad ng I-TEQ/Nm³, 10% O₂ (n= 48).

1%	5%	10%	25%	50%	75%	90%	99%
0,0002	0,0004	0,0005	0,0013	0,00305	0,0189	0,038	0,054

En la Figura 5.13 se representa el análisis de la distribución de los perfiles de las emisiones de PCDD/PCDFs a través de un diagrama de cajas para los 17 isómeros

tóxicos, donde se describe la dispersión de los resultados en los hornos en los que se dispone de la distribución de isómeros ($n=47$).

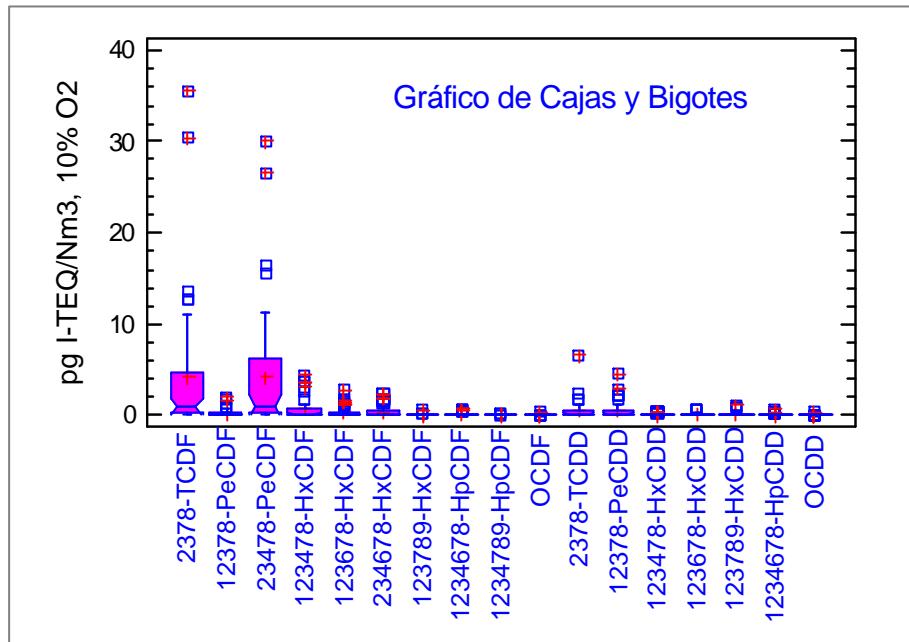


Figura 5.13. Diagrama de cajas y bigotes de la emisión de cada isómero tóxico de PCDD/PCDFs en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales. ($N=47$).

Se observa en el diagrama de cajas anterior, cómo el valor de la mediana es más representativo de los valores de concentración para los 17 isómeros tóxicos que el valor de la media aritmética, dado que esta última está influida por datos singulares que se alejan del comportamiento general del conjunto. Se resalta que los dos valores más elevados corresponden a hornos con tecnologías obsoletas (2 etapas en el sistema de intercambio de calor materias primas-gases de salida del horno). El valor correspondiente a las medias y medianas (pg I-TEQ/Nm³) de cada uno de los 17 isómeros tóxicos se recoge en la Tabla 5.9.

Tabla 5.9. Valores de las medias y medianas de los 17 isómeros tóxicos correspondientes a la emisión de hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales ($n=47$).

	MEDIANA pg I-TEQ/Nm ³	MEDIA pg I-TEQ/Nm ³
2378-TCDF	0,870	4,250
12378-PeCDF	0,080	0,270
23478-PeCDF	0,930	4,170
123478-HxCDF	0,230	0,680
123678-HxCDF	0,110	0,350
234678-HxCDF	0,160	0,430
123789-HxCDF	0,000	0,030
1234678-HpCDF	0,030	0,100
1234789-HpCDF	0,010	0,020
OCDF	0,000	0,010
2378-TCDD	0,230	0,540
12378-PeCDD	0,170	0,560
123478-HxCDD	0,020	0,080
123678-HxCDD	0,050	0,130
123789-HxCDD	0,050	0,160
1234678-HpCDD	0,040	0,080
OCDD	0,010	0,020

En la Tabla 5.9 se observa que, como en el análisis de la emisión total de PCDD/PCDFs, el 50% de los datos (mediana) presenta valores más bajos que los recogidos en la media. Teniendo en cuenta los valores de la mediana de los 47 muestreos considerados, el perfil de la emisión característica de un horno de cementera que utiliza combustibles convencionales estaría compuesto cuantitativa y cualitativamente por la distribución de isómeros tóxicos que se recoge en la Figura 5.14, y que se expresa en función de la mediana de la muestra estudiada.

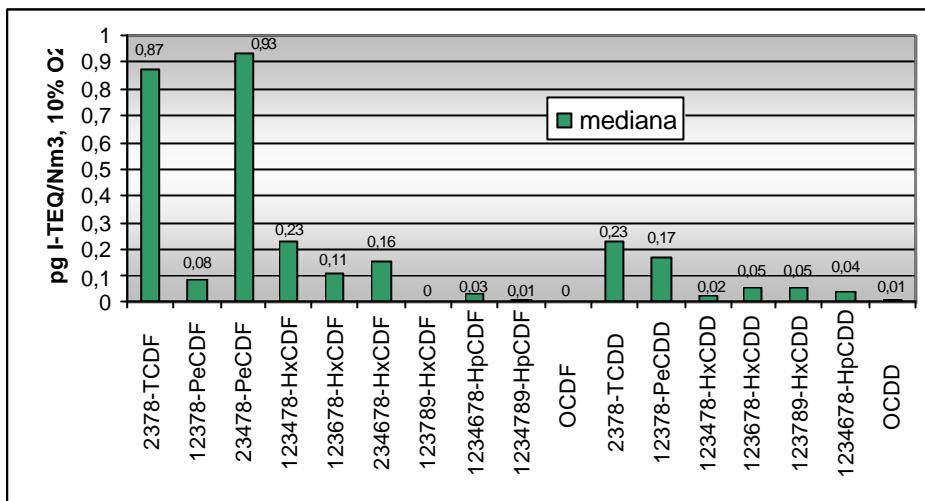


Figura 5.14. Mediana del perfil característico de la emisión de hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales. Expresado en unidades de toxicidad ($N=47$).

Si se compara el perfil anterior con el que se obtiene utilizando los valores correspondientes a la media, Figura 5.15, se observa que la relación que existe entre los diferentes isómeros se mantiene, produciéndose una importante diferencia cuantitativa generada por valores de emisión alejados del comportamiento mayoritario de las instalaciones.

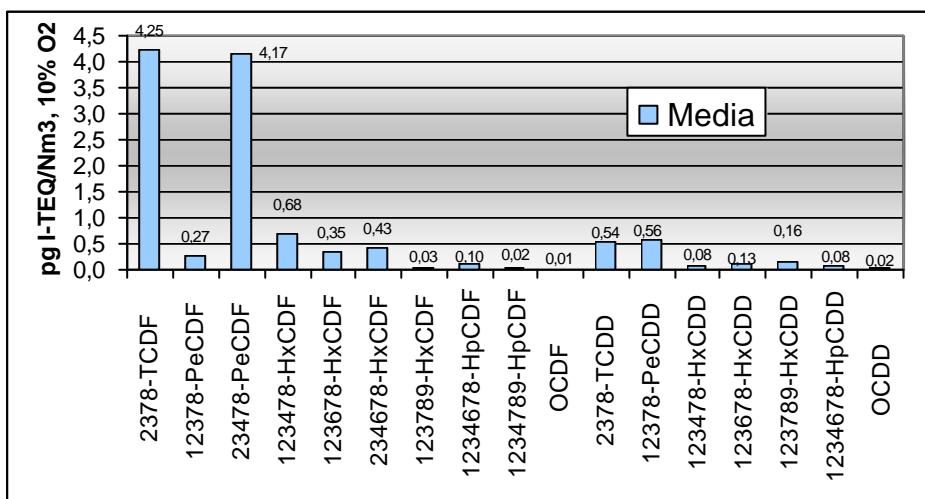


Figura 5.15. Valor promedio del perfil característico de la emisión de hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales. Expresado en unidades de toxicidad (N= 47).

5.2.2. INFLUENCIA DEL TIPO DE PROCESO

Para conocer la influencia del tipo de procesado en hornos que utilizan combustible convencional en los perfiles de emisión de PCDD/PCDFs, a continuación se evalúan los resultados en cada caso: vía seca, semi-seca y húmeda.

5.2.2.1. Hornos de Vía Seca

En los 44 muestreos que operan por vía seca con combustibles convencionales, el intervalo de emisión de PCDD/PCDFs es muy amplio, de 0,54 a 0,0002 ng I-TEQ/Nm³, que corresponde a factores de emisión comprendidos en el intervalo de 0,7 a 246 ng I-TEQ/t clíker. La representación de los porcentajes promedios de las familias de homólogos se recoge en la Figura 5.16, donde se observa la gran contribución de los isómeros de tetrafuranos.

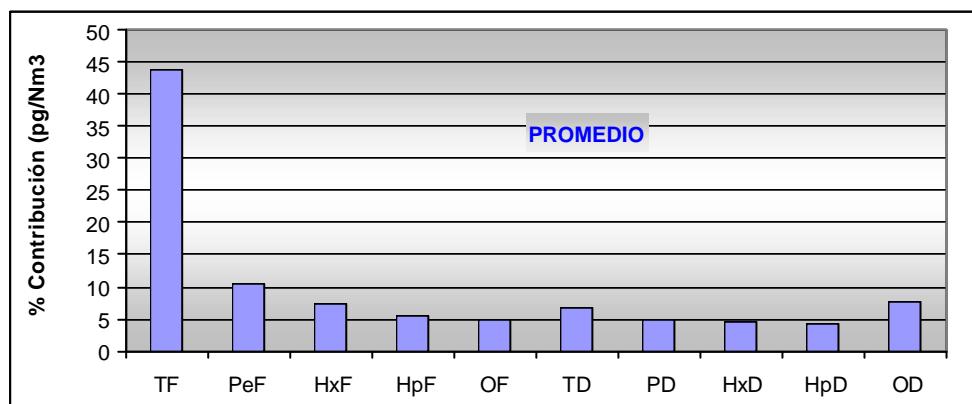


Figura 5.16. Promedio de la contribución total de los grupos de homólogos de PCDD/PCDFs en hornos que operan vía seca (n= 43).

Respecto a los congéneres tóxicos, la distribución en pg/Nm³ se representa en la Figura 5.17. Si se compara con el valor promedio, que se representa en la Figura 5.18, se puede observar que los perfiles son muy similares. En ambas representaciones queda patente la importante contribución del 2,3,7,8-TCDF.

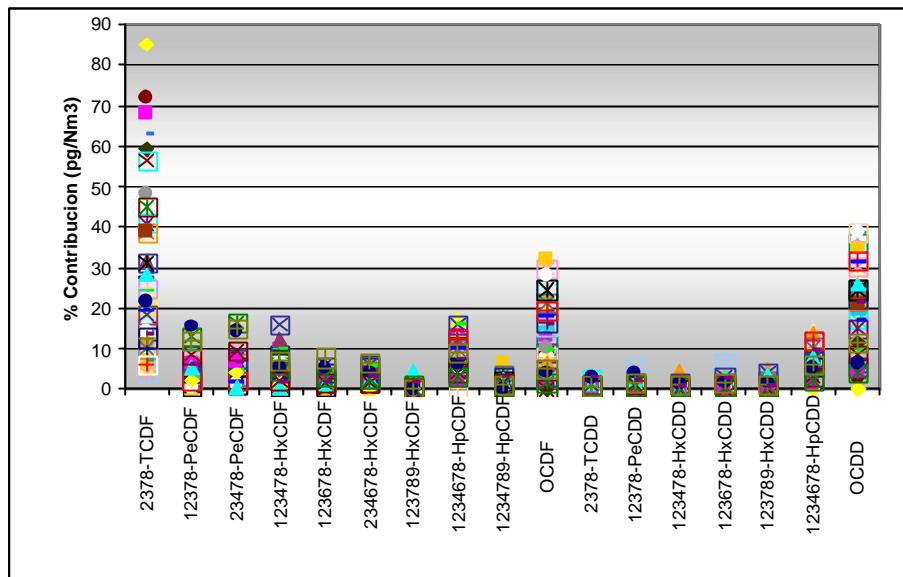


Figura 5.17. Contribución de los congéneres tóxicos en hornos de vía seca en unidades de masa ($n=43$).

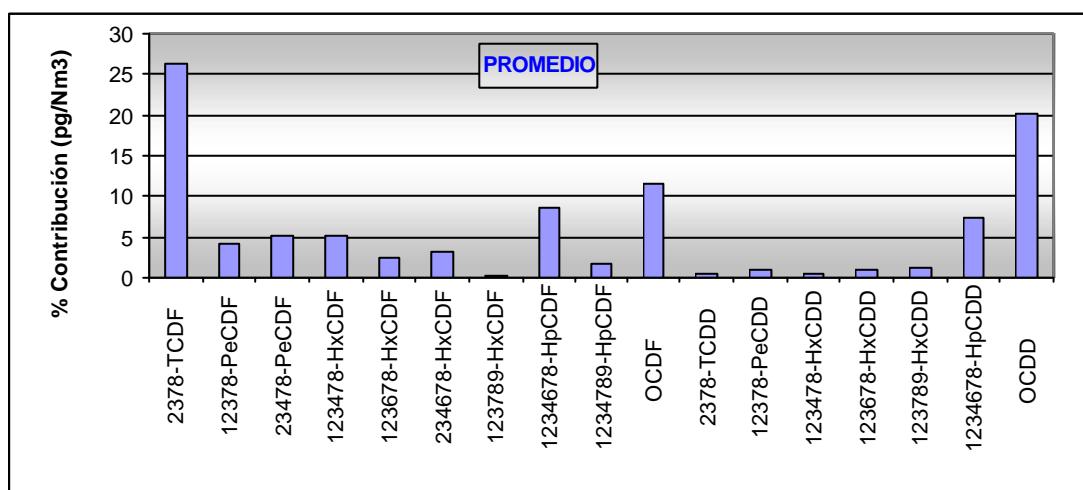


Figura 5.18. Promedio de la contribución de los 17 congéneres tóxicos en la emisión total de PCDD/PCDFs en hornos que operan vía seca ($n=43$).

La representación gráfica de los resultados anteriores en unidades de toxicidad (Figura 5.19) presenta como isómeros predominantes al 2,3,7,8-TCDF y al 2,3,4,7,8-PeCDF, resultados que concuerdan con otros datos (N.Vulykh y V. Shatalov, 2001).

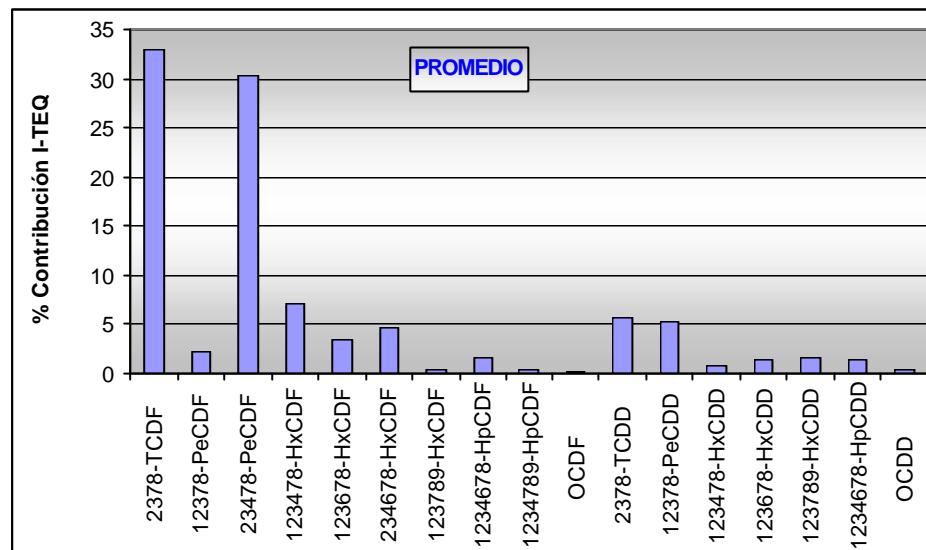


Figura 5.19. Perfil promedio de la contribución de los congéneres tóxicos en el caso de horno de clíker vía seca. Expresado en unidades de toxicidad ($n=43$).

El resumen del perfil de la distribución de las contribuciones por familia de homólogos en hornos de vía seca se representa en la Figura 5.20.

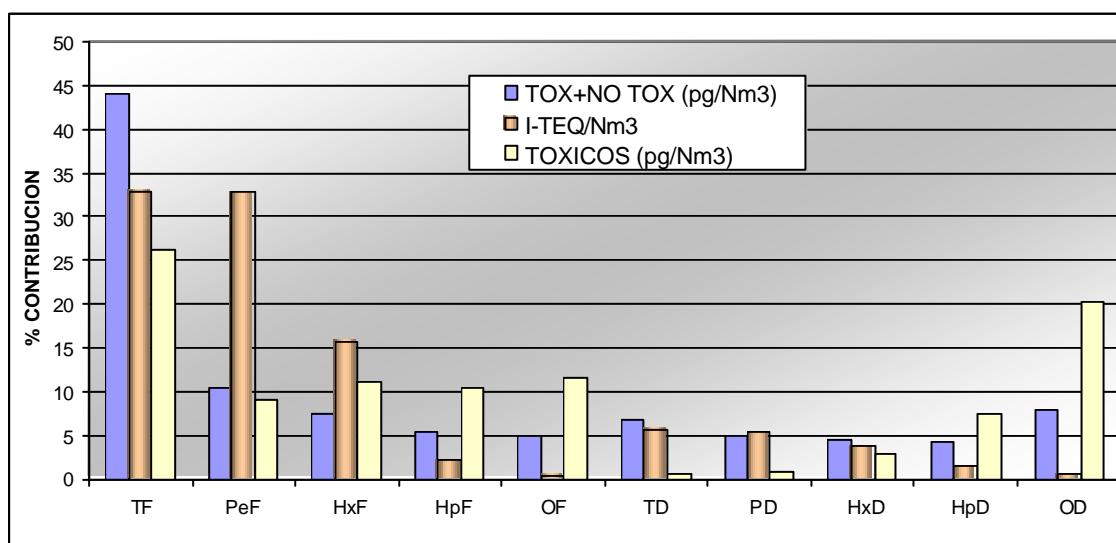


Figura 5.20. Perfil de las contribuciones por familia de homólogos en emisiones de plantas que operan con vía seca.

Como se observa en la Figura 5.20, donde se representa el perfil de las contribuciones por familia de homólogos en hornos de vía seca, el contenido de furanos es apreciablemente superior al de dioxinas. El grueso (más del 65% del total) de la toxicidad de las emisiones de plantas de procesado del cemento procede de 2 grupos de familias de homólogos: los tetra y pentafuranos. Los grupos tetrafuranos presentan, a su vez, la máxima contribución tanto en concentración como en toxicidad. Los grupos de homólogos mayoritarios para estas fuentes, expresados en unidades de toxicidad, se representan en la Figura 5.21.

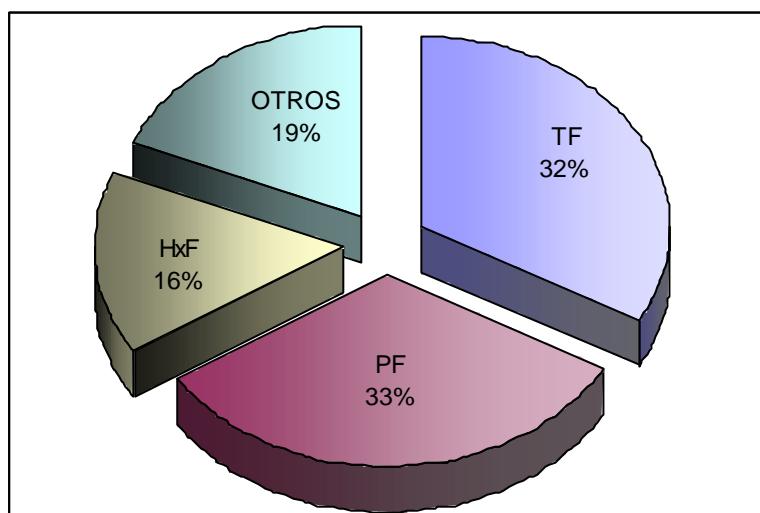


Figura 5.21. Contribución a la toxicidad de los grupos de familia de homólogos prioritarios en el proceso de vía seca.

5.2.2.2. Hornos de Vía Semi-seca

Los dos hornos de vía semi-seca que se han analizado y que utilizan como combustible coque de petróleo presentan emisiones del mismo orden de magnitud: 0,0051 y 0,0011 ng I-TEQ/Nm³, (10% O₂). Los factores de emisión obtenidos son de 51,3 y 4 ng I-TEQ/t de clíker. Sin embargo, el perfil de homólogos de las emisiones correspondientes a ambos hornos presenta diferencias significativas, tal y como se observa en la Figura 5.22. En la Figura 5.23 se muestra la contribución de los 17 congéneres individuales tóxicos en términos de concentraciones.

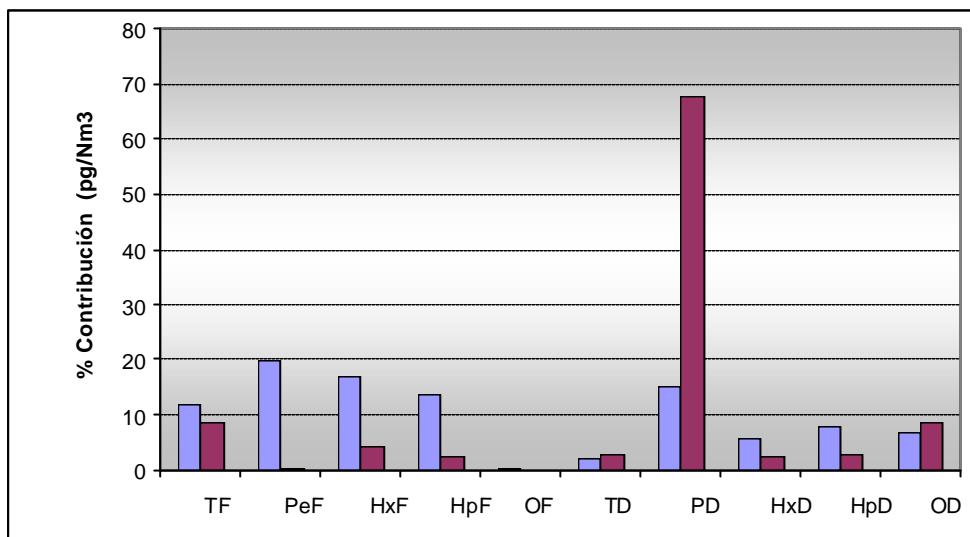


Figura 5.22. Contribución de los grupos de homólogos de PCDD/PCDFs en hornos que operan por vía semi-seca ($n=2$).

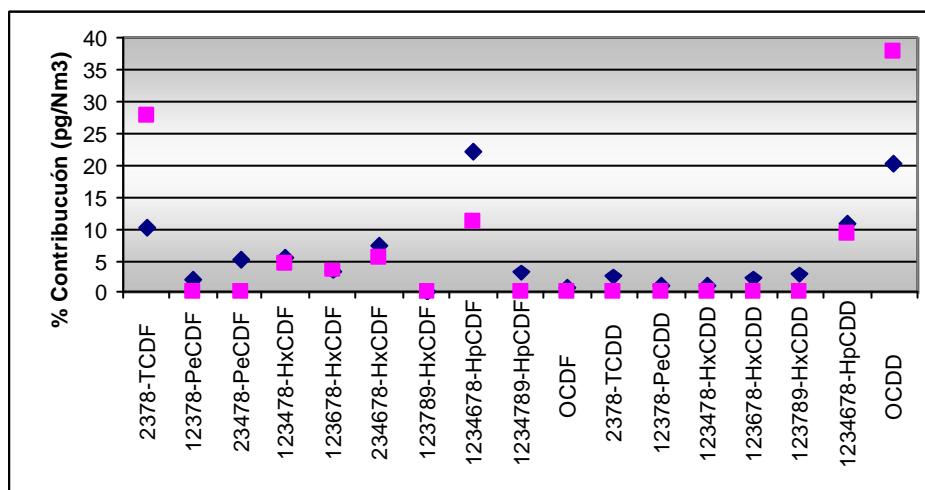


Figura 5.23. Contribución de los congéneres tóxicos en hornos de vía semi-seca ($n=2$).

La Figura 5.24 recoge la contribución individual de los 17 isómeros tóxicos, en términos de las toxicidades.

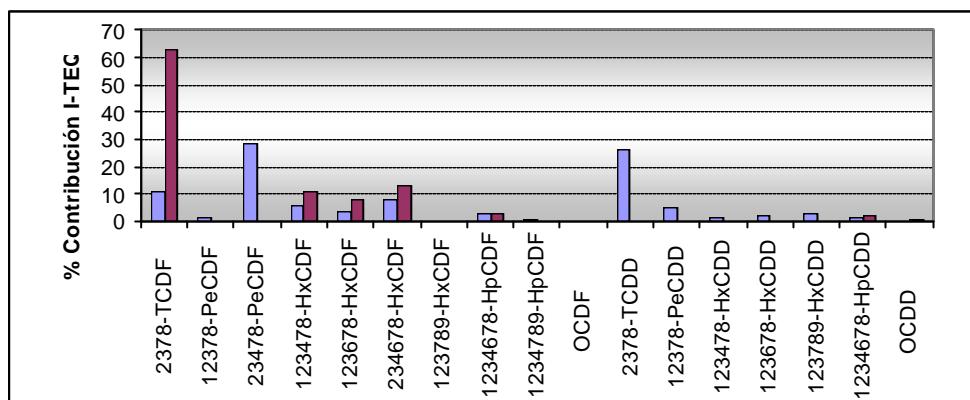


Figura 5.24. Contribución de los congéneres tóxicos a la toxicidad total de la emisión de PCDD/PCDFs en hornos de vía semi-seca ($n=2$).

Considerando los resultados obtenidos en los dos únicos muestreos realizados en hornos de vía semi-seca, donde el comportamiento respecto a las emisiones de PCDD/PCDFs es muy diferente a la observada en hornos de vía seca, no se puede establecer ningún tipo de conclusión a este respecto.

5.2.2.3. Hornos de Vía Húmeda

Las emisiones de los dos hornos de vía húmeda muestreados presentan valores muy similares, con un valor medio de 0,0345 ng I-TEQ/Nm³. Los factores de emisión calculados son de 185 y 113 ng I-TEQ/t de clínker. El combustible utilizado en ambos casos es coque de petróleo y la temperatura a la entrada del electrofiltro es alrededor de 210°C. En la Figura 5.25 se representa los perfiles de las contribuciones a la emisión total por familias de homólogos y de los 17 congéneres tóxicos en los dos hornos muestreados.

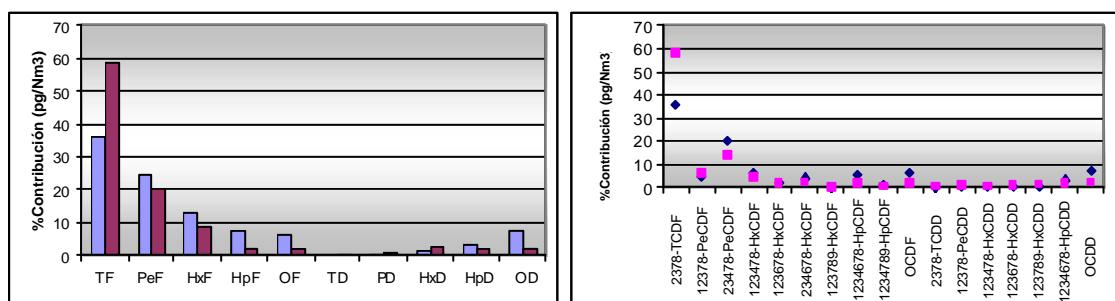


Figura 5.25. Perfiles de las contribuciones a la emisión de PCDD/PCDFs en Hornos de Vía Húmeda de grupos de homólogos y de los 17 congéneres tóxicos ($n=2$).

En los dos hornos de vía húmeda estudiados, cuyas emisiones de PCDD/PCDFs son muy parejas, sucede como con los hornos de vía semi-seca, la muestra, sólo dos focos, no es representativa: se necesitaría disponer de un mayor número de muestreos para establecer algún tipo de conclusión fiable. Aun así, en la Figura 5.26 se han representado los perfiles medios de los grupos de homólogos de emisiones gaseosas de ambas instalaciones de vía húmeda. Los grupos de homólogos con mayor contribución en términos de concentración serían los tetrafuranos, mientras que en la aportación en términos de toxicidad tendrían más peso los pentafuranos, especialmente el 2,3,4,7,8-PeCDF, cuya contribución asciende al 55,4% del total.

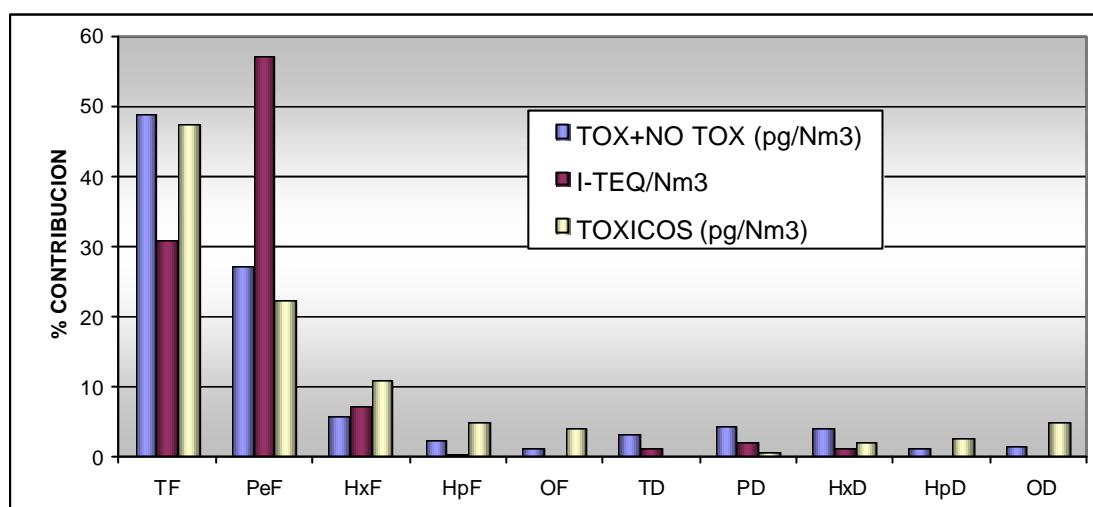


Figura 5.26. Perfil de las contribuciones por familia de homólogos en emisiones de hornos que operan con vía húmeda.

En la Figura 5.27 se representa la distribución de las familias de homólogos tóxicos de PCDD/PCDFs en el caso de producción de clínker por vía húmeda. El perfil de los porcentajes de la contribución promedio en toxicidad para los dos hornos de vía húmeda muestreados es el representado en la Figura 5.28. Como los datos con que se cuenta son muy escasos, no se pueden establecer generalizaciones. Con todo, es de destacar la elevada contribución a la toxicidad de las emisiones del isómero 2,3,7,8-TCDF y, especialmente, del 2,3,4,7,8-PeCDF.

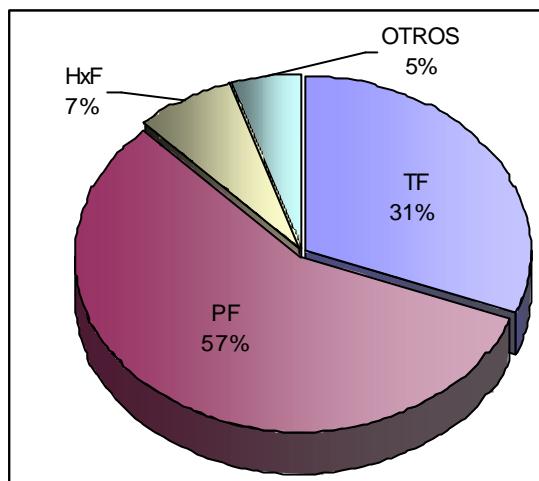


Figura 5.27. Contribución a la toxicidad de los grupos de homólogos prioritarios en el proceso de vía húmeda.

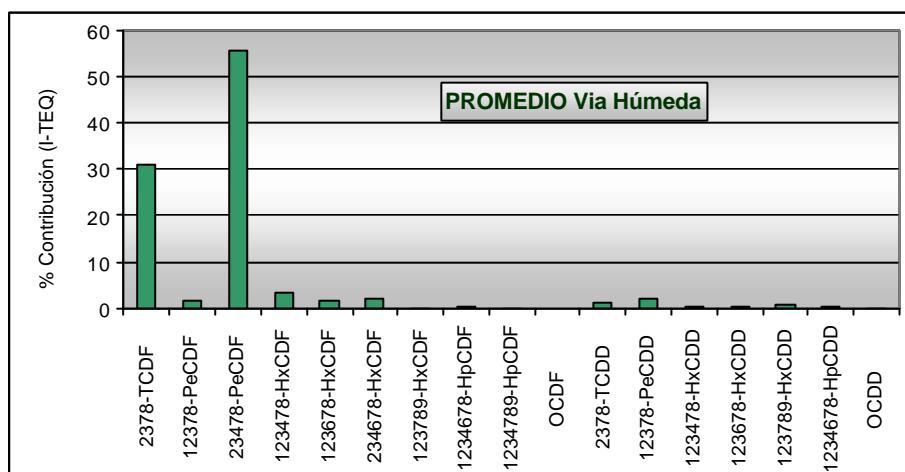


Figura 5.28. Perfil promedio de la contribución a la toxicidad de los congéneres en hornos de clíker por vía húmeda ($n=2$).

5.2.2.4. Estudio conjunto

Considerando los 43 muestreos realizados en hornos de vía seca, cuyo perfil de isómeros 2,3,7,8-clorosustituidos se representan en la Figura 5.29, a continuación se va a analizar la posible influencia del tipo de proceso sobre el perfil de dichos isómeros. Partiendo de los hornos muestreados: vía semi-seca (2) y vía húmeda (2) frente al perfil

5. Resultados Experimentales. Interpretación y Discusión

promedio correspondiente a los hornos de vía seca, en la Figura 5.30 se representan la distribución de isómeros tóxicos en cada caso.

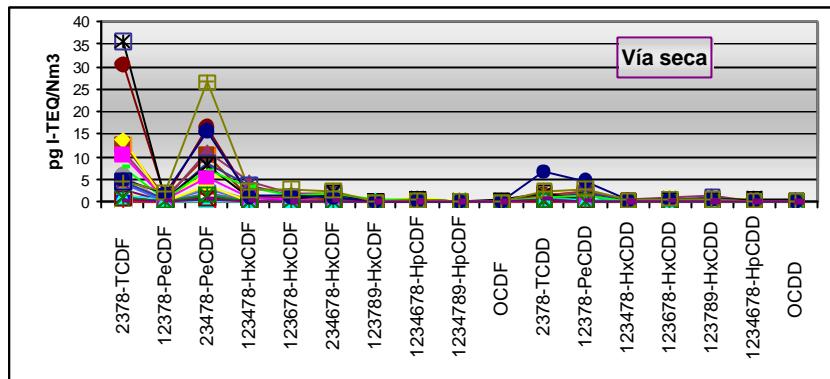


Figura 5.29. Concentraciones de los isómero 2,3,7,8-clorosustituidos en los 43 muestreos realizados en hornos de vía seca.

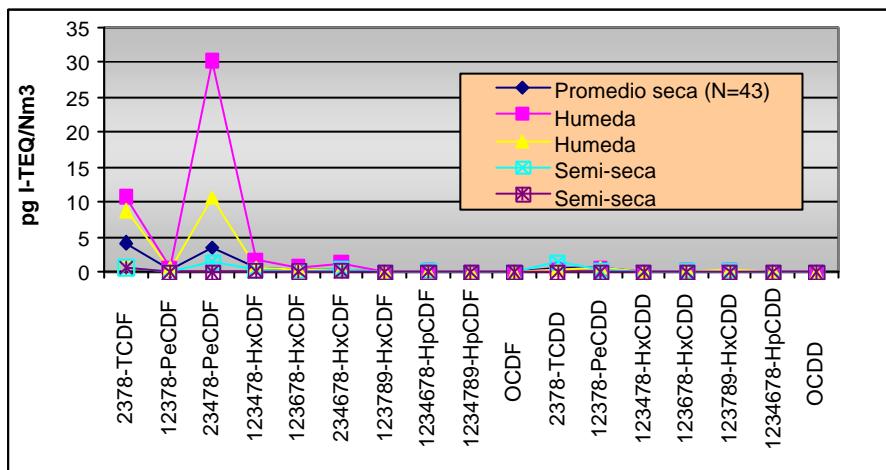


Figura 5.30. Perfil de los 17 isómeros tóxicos en función del tipo de proceso en hornos que utilizan combustibles convencionales.

Se observa en la Figura 5.30 que para el caso de combustibles convencionales, la influencia que representa el tipo de proceso respecto a la distribución de isómeros tóxicos no modifica los isómeros predominantes de forma significativa, siendo los 2,3,7,8-TCDF y 2,3,4,7,8-PeCDF, afectando fundamentalmente al caso de los hornos que operan vía húmeda, donde se da un incremento en las aportaciones relativas del isómero pentaclorosustituido frente al tetra.

Respecto a los niveles de emisión, los hornos de vía húmeda estudiados presentan valores frente a los de vía seca y el 75% de los de vía seca significativamente superiores, encontrándose por debajo del 50% del límite admitido.

5.2.3. EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DE LOS DATOS DE EMISIÓN DE PCDD/Fs DE LOS HORNOS DE VÍA SECA

En el estudio estadístico anterior se incluyeron 4 instalaciones de 48 que no operaban por vía seca (2 vía semi-seca y 2 vía húmeda). Al ser éste un número muy pequeño, se ha considerado interesante evaluar sólo las instalaciones que funcionan por la vía mayoritaria en el sector cementero español (98,5%) y europeo. Es decir, el estudio es similar al anterior, pero limitado a las 44 instalaciones de vía seca.

Respecto a las emisiones globales expresadas en unidades de toxicidad (ng I-TEQ/Nm³), en la Tabla 5.10 se refleja su estadística.

Tabla 5.10. Estadística de las emisiones de PCDD/PCDFs en hornos de vía seca que utilizan combustibles convencionales. (ng I-TEQ/Nm³, 10% O₂).

N=	Media	Mediana	Desviación estandar	Moda	Mínimo	Máximo	Asimetría tipificada
44	0,01098	0,0028	0,01536	0,001	0,0002	0,054	4,35

Del análisis de la Tabla 5.9 se desprende una ligera disminución en el valor de la media y la mediana. La dispersión de los resultados se representa en el diagrama de cajas y bigotes de la Figura 5.31, que informa, además, sobre los datos atípicos y la muesca en la mediana.

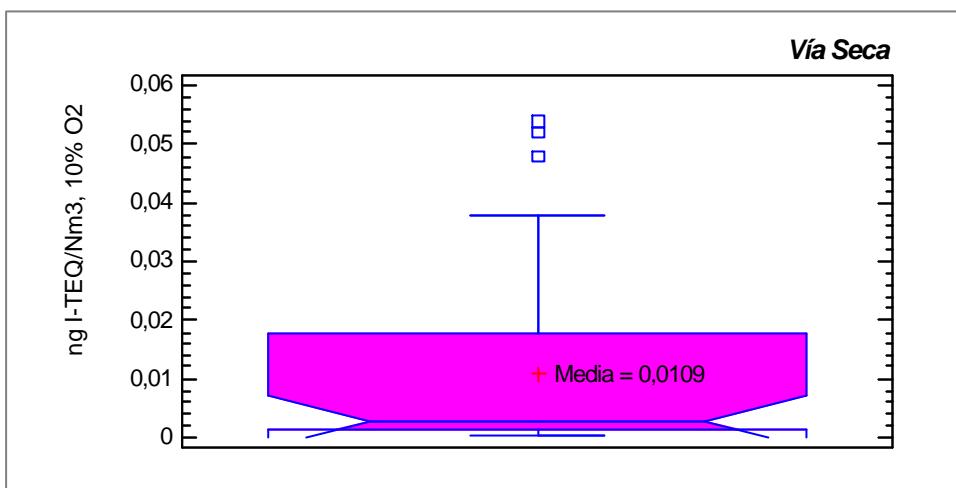


Figura 5.31. Diagrama de cajas y bigotes correspondiente a la emisión total de PCDD/PCDFs en hornos de cemento de vía seca que utilizan combustibles convencionales. (N= 44).

De igual manera que en el caso anterior (epígrafe 5.2.1), aparecen datos de emisiones más elevados, que hacen que la mediana sea significativamente inferior a la media. El estudio de los percentiles de la muestra, es decir, de los valores de la variable por encima y por debajo de los cuales se encuentran unos porcentajes determinados de casos, se refleja en la Tabla 5.11, en la que se indican con color azul aquellos datos que varían respecto al anterior estudio. En el caso que nos ocupa, procesos vía seca, el 75% de los datos son valores menores de 0,0176 ng I-TEQ/Nm³, 10% O₂.

Tabla 5.11. Percentiles correspondiente a la emisión total de PCDD/PCDFs en hornos de vía seca de cemento que utilizan combustibles convencionales. Expresado en unidades de toxicidad (ng I-TEQ/Nm³), (n= 44).

1%	5%	10%	25%	50%	75%	90%	99%
0,0002	0,0004	0,0005	0,0013	0,0028	0,0176	0,0365	0,054

Como consecuencia del análisis gráfico representado en la Figura 5.28 y del estudio de percentiles, se puede concluir que una medida más representativa de la emisión que libera un horno característico de producción de cemento vía seca vendría dada por el valor de la mediana, 0,0028 ng I-TEQ/Nm³, 10% O₂.

A continuación se representa en la Figura 5.32 el gráfico de cajas para el caso de la contribución a la toxicidad de las emisiones de los 17 isómeros tóxicos (pg I-TEQ/Nm³) en los 43 muestreos de los cuales se dispone de dicha información.



Figura 5.32. Diagrama de cajas y bigotes para los 17 congéneres tóxicos correspondientes a la emisión total de PCDD/PCDFs en hornos de cemento de vía seca que utilizan combustibles convencionales (n= 43).

El valor correspondiente a las medias y medianas para cada uno de los 17 isómeros tóxicos se describe en la Tabla 5.12, en la que se remarcán los valores que suben (en rojo) o bajan (en azul) respecto al estudio anterior, que comprendía todos los muestreos correspondientes a producción de clínker que usan combustibles convencionales.

Tabla 5.12. Valores de las medias, medianas y percentil 75% de los 17 isómeros tóxicos correspondientes a la emisión de hornos de cemento de vía seca que utilizan combustibles convencionales, (n= 43). (**Baja, Sube**)

	MEDIANA pg I-TEQ/Nm ³	MEDIA pg I-TEQ/Nm ³	PERCENTIL 75% pg I-TEQ/Nm ³
2378-TCDF	0,873	4,162	4,41
12378-PeCDF	0,084	0,267	0,30
23478-PeCDF	0,894	3,570	4,39
123478-HxCDF	0,194	0,680	0,66
123678-HxCDF	0,091	0,346	0,30
234678-HxCDF	0,150	0,423	0,45
123789-HxCDF	0,000	0,034	0,04
1234678-HpCDF	0,032	0,105	0,07
1234789-HpCDF	0,007	0,020	0,02
OCDF	0,005	0,015	0,01
2378-TCDD	0,193	0,545	0,60
12378-PeCDD	0,166	0,576	0,49
123478-HxCDD	0,018	0,082	0,07
123678-HxCDD	0,046	0,136	0,18
123789-HxCDD	0,050	0,168	0,19

1234678-HpCDD	0,037	0,081	0,07
OCDD	0,010	0,021	0,01

En la Tabla 5.12 se observa cómo los valores correspondientes a la mediana, que representa el valor correspondiente al 50% de los casos estudiados, es significativamente inferior al valor de la media.

Un análisis comparativo del percentil 75%, 50% (mediana) y la media para cada uno de los 17 isómeros tóxicos (Tabla 5.11) nos muestra que los valores medios, que habitualmente se consideran representativos de la emisión, son en todos los casos próximos al percentil 75% y con valores significativamente más elevados que la mediana. Por ello, la distribución de isómeros tóxicos basada en los valores de la mediana en la emisión de un horno de cementera que utiliza combustibles convencionales operando vía seca representaría un valor más próximo al valor característico de la emisión.

Tomando los valores de la mediana de la Tabla 5.12, la distribución de isómeros tóxicos en la emisión característica de un horno de cementera que utiliza combustibles convencionales operando por vía seca estaría representada por el perfil que se muestra en la Figura 5.33.

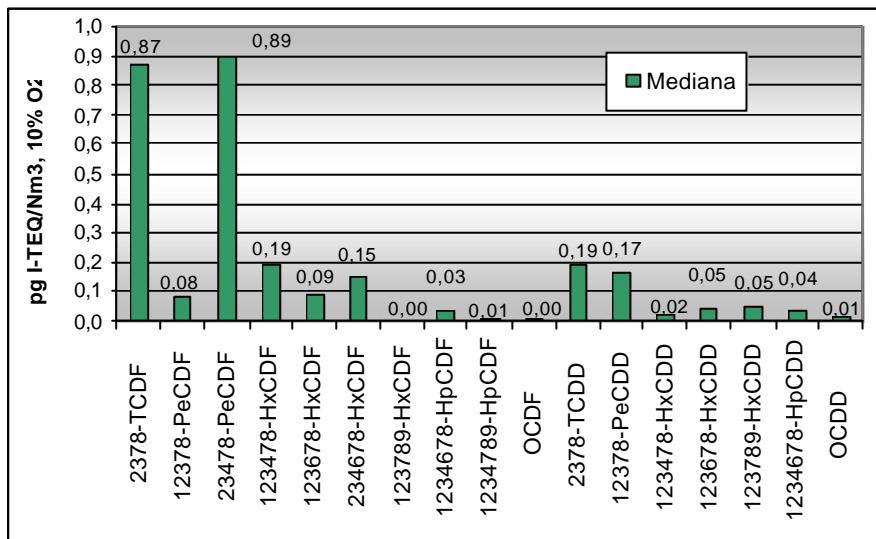


Figura 5.33. Mediana del perfil característico de la emisión de hornos de cemento de vía seca que utilizan combustibles convencionales ($n=43$).

Como resumen, se observa que la mayoría de las instalaciones presentan unas emisiones por debajo de la media obtenida, que se consigue por la aportación de las plantas que, puntualmente, emiten cantidades más elevadas que la mayoría. En este

estudio no se ha descartado ningún dato, siendo necesarios más muestreos para poder descartar con seguridad los valores presuntamente anómalos. Los criterios mantenidos se consideran conservadores.

5.2.4. CORRELACIONES ENTRE CONGÉNERES TÓXICOS Y TOXICIDAD DE LA EMISIÓN

En este apartado se aborda el estudio de la relación entre la emisión de cada congénere tóxico con respecto a los demás congéneres. El estudio de la relación de dependencia entre variables se realiza a través de un análisis de regresión, que permite expresar tal relación mediante un modelo matemático, así como la cuantificación del grado de relación entre las variables consideradas (Fabrellas B. et al., 2002b).

En este estudio se consideran datos obtenidos en un programa intensivo de muestreos y análisis (no de control) llevado a cabo durante el año 2.001 sobre hornos que operan con combustibles fósiles como fuente de energía. Intervienen 20 hornos de clínker, 18 de proceso por vía seca y 2 de proceso por vía húmeda, correspondientes al 34,5% del total (año 2001, 58 hornos operativos). Los combustibles fósiles de los hornos muestreados son 20 con coque de petróleo, 1 carbón-coque de petróleo-fuel y 1 coque de petróleo y hulla. El perfil característico de isómeros tóxicos correspondiente a las 22 medidas de PCDD/PCDF se representa en la Figura 5.34.

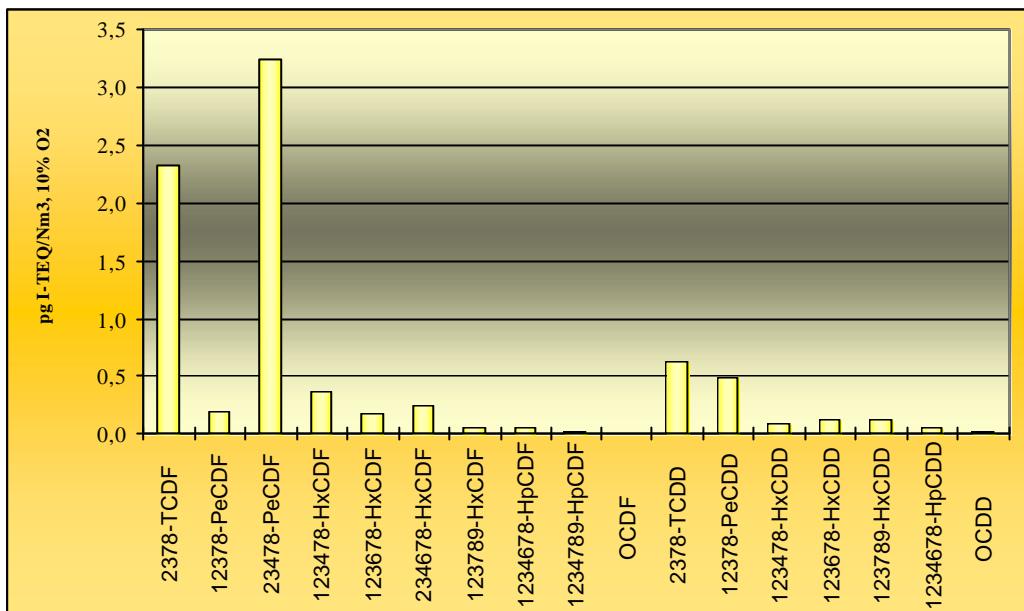


Figura 5.34. Perfil promedio de los 17 isómeros tóxicos en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales ($n=22$).

En la Figura 5.34 se observa cómo en la emisión total de un horno de clíker la mayor contribución a la toxicidad de la emisión viene dada por la concentración de PCDFs, básicamente debido al 2,3,7,8-TCDF y al 2,3,4,7,8-PeCDF. Algunos autores han estudiado la contribución de los tetra- y pentafuranos al contenido tóxico total de las emisiones (Kato y Urano, 2001; Iino F. et al., 2001; Ni-Bin Cang y Shy Horng Huan, 1995). En nuestro caso, haciendo uso de herramientas estadísticas (Statgraphics Plus for Windows, V.4) se ha obtenido una correlación positiva entre los isómeros 2,3,7,8-TCDF y 2,3,4,7,8-PeCDF y el contenido tóxico total. Estas correlaciones se describen a continuación:

a) En el caso del isómero 2,3,7,8-TCDF se ha encontrado que el modelo multiplicativo descrito mediante la ecuación [1], representa una relación significativa entre la emisión total de PCDD/PCDF y la concentración del isómero 2,3,7,8-TCDF con un nivel de confianza del 99%. La expresión gráfica de dicha relación se refleja en la Figura 5.35. La ecuación que se ajusta al modelo es la siguiente:

$$[\text{I-TEQ de PCDD/PCDFs}] = 3,59411^* [\text{isómero 2,3,7,8-TCDF}]^{0,873064} \quad [1]$$

Coeficiente de correlación $r = 0,954614$

El coeficiente r^2 , igual a 0,91128 indica una relación de linealidad del modelo aceptable.

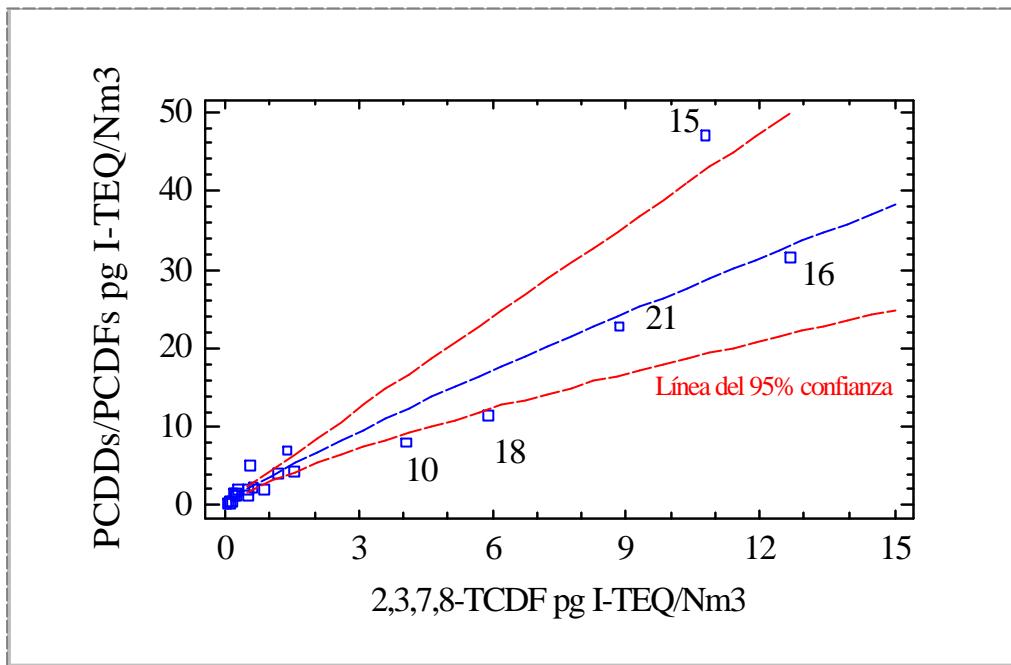


Figura 5.35. Representación gráfica de la correlación entre emisión total de PCDD/PCDFs y el isómero 2,3,7,8-TCDF en hornos que utilizan combustibles convencionales ($n=22$).

Como se puede observar en la Figura 5.35, prácticamente todos los muestreos verifican el modelo en un intervalo de confianza del 95%, menos el muestreo referenciado como 15, que se corresponde con un proceso de vía húmeda.

b) En el caso del isómero 2,3,4,7,8-PeCDF, un modelo del tipo raíz cuadrada de X es el que proporciona un mayor coeficiente de correlación, con un valor r^2 de 0,97488. Estos resultados indican una fuerte correlación entre la concentración de la emisión global de PCDD/PCDFs (unidades I-TEQ/Nm³) frente a la correspondiente al congénere predominante, 2,3,4,7,8-PeCDF (I-TEQ/Nm³). La ecuación que verifica el modelo matemático [2] es la siguiente:

$$[\text{I-TEQ de PCDD/PCDFs}] = -5,1892 + 9,5446 * (\text{[isómero 2,3,4,7,8-PeCDF]})^{1/2} [2]$$

Coeficiente de correlación $r = 0,987364$

La expresión gráfica que describe la correlación [2] se representa en la Figura 5.36.

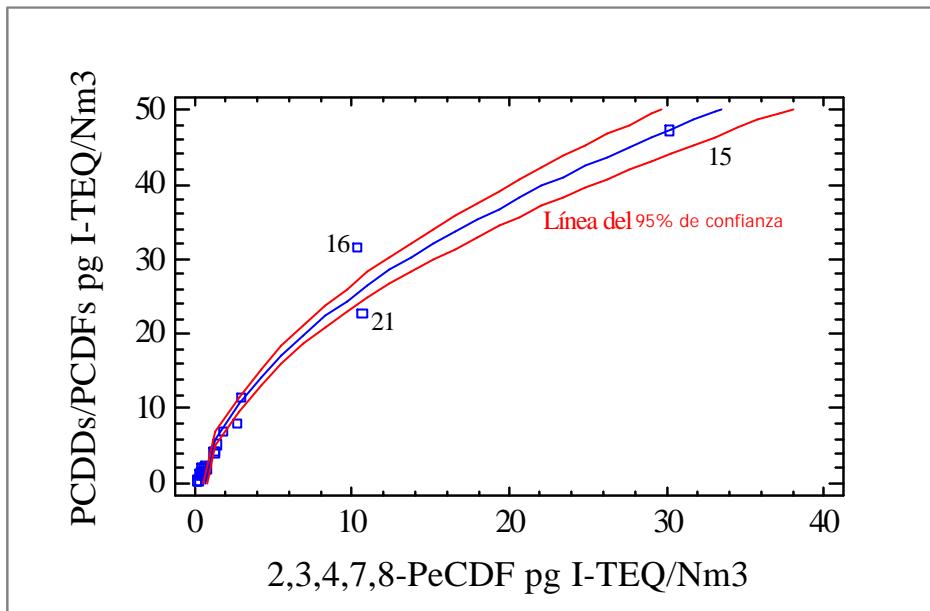


Figura 5.36. Representación gráfica de la correlación entre emisión total de PCDD/PCDFs y el isómero 2,3,4,7,8-PeCDF en hornos que utilizan combustibles convencionales ($n=22$).

Se observa que el modelo seleccionado verifica con un elevado nivel de confianza todos los valores de emisiones de partida. La instalación 15 determina la relación entre las variables para concentraciones elevadas, siendo como se ha indicado anteriormente la correspondiente a un muestreo realizado en un horno de vía húmeda.

En el análisis estadístico de la varianza (ANOVA) el p-valor, es menor de 0,01, lo que indica que existe una relación significativa entre las 2 variables, concentraciones del pentaderivado y la emisión total, para un nivel de confianza del 99%.

En el modelo de regresión lineal [2], las Figuras 5.37 y 5.38 muestran los gráficos de los residuos estudiantizados (desviación típica de cada observación respecto al modelo de ajuste). La Figura 5.37 representa los residuos estudiantizados para los valores de la variable independiente, la concentración del congénere 2,3,4,7,8-PeCDF. La Figura 5.38 muestra los residuos estudiantizados frente a las instalaciones estudiadas.

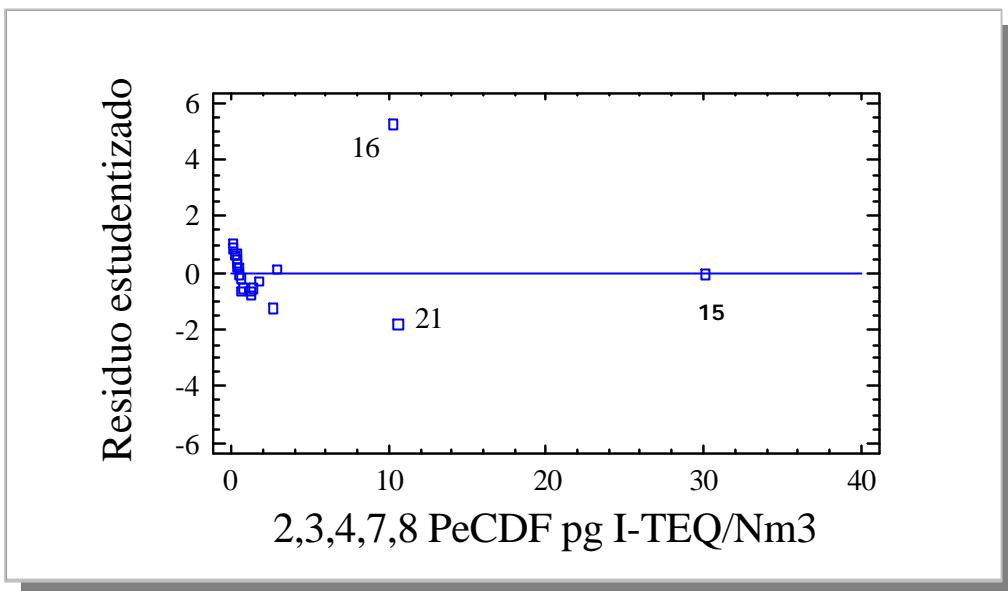


Figura 5.37. Residuos estudiantizados para la variable independiente del modelo [2].

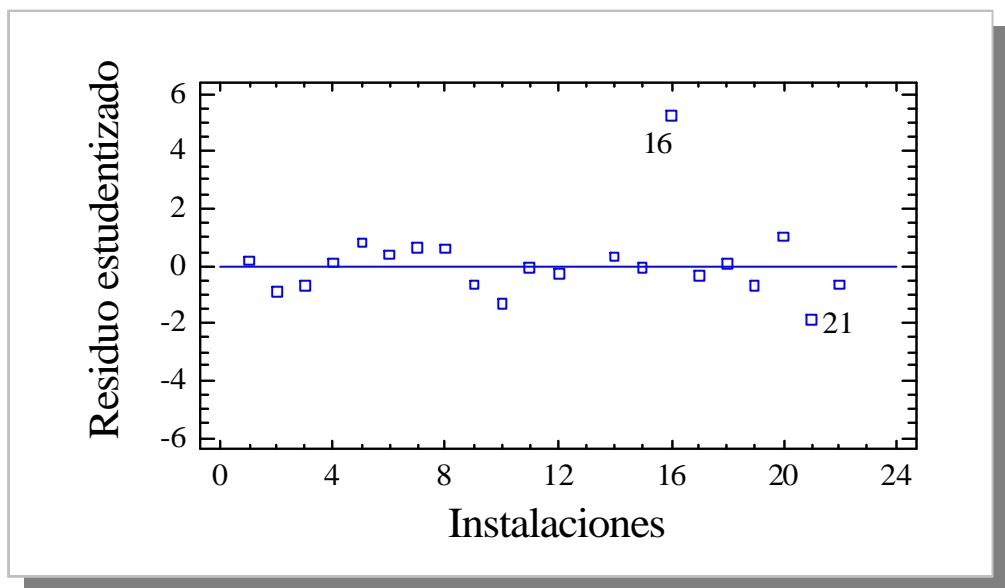


Figura 5.38: Residuos estudiantizados para las instalaciones estudiadas en el modelo [2].

A la vista de estas dos figuras se observa que los valores de los residuos se encuentran en una banda alrededor del eje x, validando el modelo de ajuste seleccionado. Asimismo se observa que existe un residuo por encima de 3.0, correspondiente a la instalación 16, que no cumple dicho modelo, ya que presenta un

comportamiento atípico y por tanto debería estudiarse con más detalle. Las medidas referenciadas como 15 y 21 corresponden a los 2 hornos de vía húmeda que participan en el conjunto de medidas objeto de estudio.

En la Figura 5.39 se muestra el gráfico de correlación entre los valores de 2,3,4,7,8-PeCDF estimados mediante la ecuación [2] y los realmente medidos, existiendo tan sólo dos valores fuera del modelo lineal, como ha se ha demostrado anteriormente mediante el análisis de los residuos estudiantizados. La ecuación [3] que ajusta al modelo es:

$$[\text{I-TEQ de PCDD/PCDFs}]_{\text{medido}} = -4,32216 \text{ E}^{-7} + 1,0 * [\text{I-TEQ PCDD/PCDF}]_{\text{estimado}} \quad [3]$$

Coeficiente de correlación $r = 0,987364$

La Figura 5.39 muestra la relación existente entre el valor estimado mediante el modelo [2] que utiliza el 2,3,4,7,8- PeCDF como indicador para el cálculo de la concentración total PCDD/PCDFs y el valor observado.

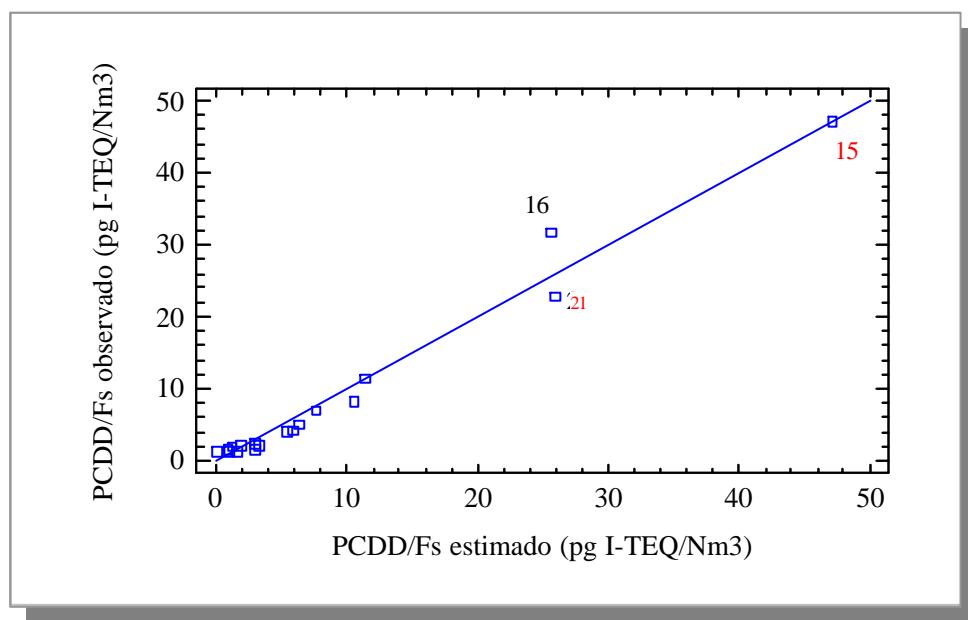


Figure 5.39. Relación entre valor de PCDD/PCDFs estimado por el modelo (b) y el valor observado.

Como resumen de este análisis estadístico se puede afirmar:

- Existe una distribución típica y estable de los isómeros tóxicos PCDD/PCDFs en los 22 hornos de producción de clínker estudiados, siendo representativa de

procesos en instalaciones que utilizan combustibles convencionales (fuel de petróleo mayoritariamente).

- b) La contribución de furanos en las emisiones totales de PCDD/PCDFs (unidades I-TEQ/Nm³) es importante, básicamente debido al 2,3,7,8-TCDF y al 2,3,4,7,8-PeCDF.
- c) Se han encontrado correlaciones tóxicas positivas entre ambos isómeros y la emisión total de PCDD/PCDFs en los niveles de concentración medidos en las instalaciones, considerándose como buenos índices sustitutorios de los valores de toxicidad (unidades TEQ).
- d) El modelo matemático de correlación lineal del tipo raíz cuadrada de X que utiliza el isómero 2,3,4,7,8-PeCDF como indicador (variable independiente) de las emisiones totales de PCDD/PCDFs en los hornos de clínker es el que mejor se ajusta a la variabilidad de la variable bidimensional. Este modelo es el que presenta un mayor coeficiente de correlación, con un valor r^2 de 0,97488.
- e) Por último, la buena correlación existente entre las concentraciones del isómero mayoritario (2,3,4,7,8-PeCDF) y las concentraciones de la emisión total de PCDD/PCDFs en este tipo de instalaciones plantea como consecuencia la posibilidad de una reducción en cuanto al número de isómeros a analizar, simplificando y economizando el control de este tipo de instalaciones.

Estas conclusiones deben confirmarse en los próximos programas de mediciones de PCDD/PCDFs en una muestra más numerosa y representativa del sector de producción de cemento.

5.2.4.1. Correlación en procesos de vía seca

Considerando que el número de hornos operativos en España son mayoritariamente de proceso de vía seca, 48 sobre los 59 existentes (81,35% del total), y que se ha muestreado 37 de dichos hornos, es decir, un 77,1%, es interesante el estudio de las posibles correlaciones entre la emisión total y los isómeros mayoritarios en cuanto a la contribución de la toxicidad de la emisión para el caso de los 43 muestreos realizados en instalaciones que operan vía seca con combustibles convencionales (petróleo, coque, fuel-oil), que corresponde a una distribución representativa del sector cementero español.

El perfil típico de la emisión de PCDD/PCDFs en los procesos vía seca se caracteriza por una emisión significativa de los isómeros 2,3,7,8-TCDF y 2,3,4,7,8-PeCDF, como viene descrito en el apartado 5.2.3. El perfil promedio de los 17 isómeros tóxicos es el representado en la Figura 5.40.

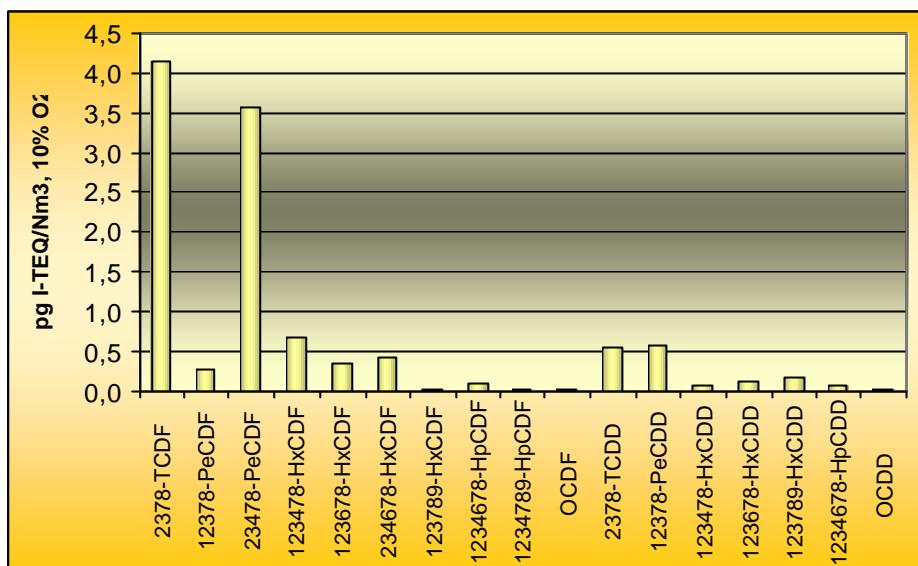


Figura 5.40. Perfil promedio de los 17 isómeros tóxicos en hornos de cemento de vía seca y que utilizan combustibles convencionales ($n=43$).

Teniendo en cuenta los datos disponibles (43 muestreos), a continuación se va a realizar el estudio de correlaciones entre la emisión total de PCDD/PCDFs y los isómeros predominantes 2378-TCDF y 23478-PeCDF, con el fin de poder llegar a simplificar, si es posible, la caracterización analítica de la emisión total de PCDD/PCDFs tomada en la salida de la chimenea. El análisis estadístico se describe a continuación, habiendo utilizado para dicho estudio como herramienta de trabajo el programa Statgraphics 5,1 Plus.

Como primera etapa del análisis estadístico se han estudiado las posibles correlaciones unidimensionales entre la emisión total y cada uno de los isómeros mayoritarios (mismo procedimiento que el descrito en el apartado anterior con 22 muestreos). Los modelos matemáticos que mejor se ajustan a la variabilidad de los datos estudiados son los indicados a continuación:

a) En el caso del isómero 2,3,7,8-TCDF se ha encontrado que el modelo multiplicativo descrito mediante la ecuación [4] es el que presenta un coeficiente de correlación más elevado, con un r^2 igual a 0,88014.

$$[\text{I-TEQ de PCDD/PCDFs}] = 3,61596 * [\text{isómero 2,3,7,8-TCDF}]^{0,855383} \quad [4]$$

Coeficiente de correlación $r = 0,938157$

La expresión gráfica de dicha relación [4], se refleja en la Figura 5.41.

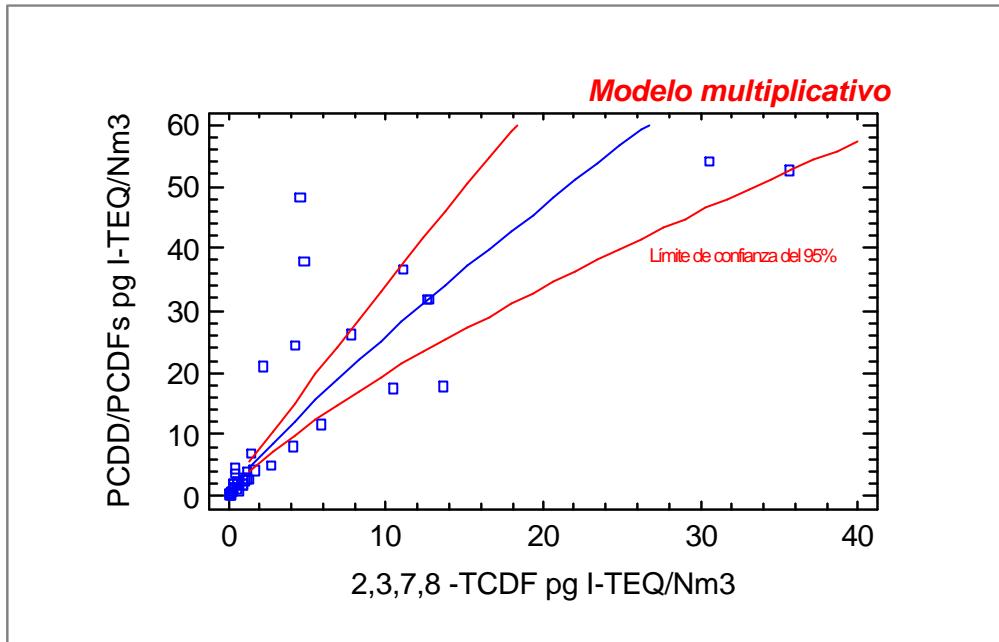


Figura 5.41. Representación gráfica de la correlación entre emisión total de PCDD/PCDFs y el isómero 2,3,7,8-TCDF en hornos de vía seca que utilizan combustibles convencionales ($n=43$).

b) Si se realiza el mismo estudio considerando el segundo isómero mayoritario, 2,3,4,7,8-PeCDF, el modelo matemático que mejor describe la relación entre la variable dependiente emisión total de PCDD/PCDFs y la variable independiente, emisión del isómero a estudio, es el de raíz cuadrada de X. La ecuación del modelo ajustado es la referenciada como ecuación [5], cuyo r^2 es igual a 0,89303.

$$[\text{I-TEQ de PCDD/PCDFs}] = -6,34182 + 12,0529 * (\text{isómero 2,3,4,7,8-PeCDF})^{1/2} \quad [5]$$

Coeficiente de correlación $r = 0,945002$

La expresión gráfica que describe el modelo [5] se representa en la Figura 5.42.

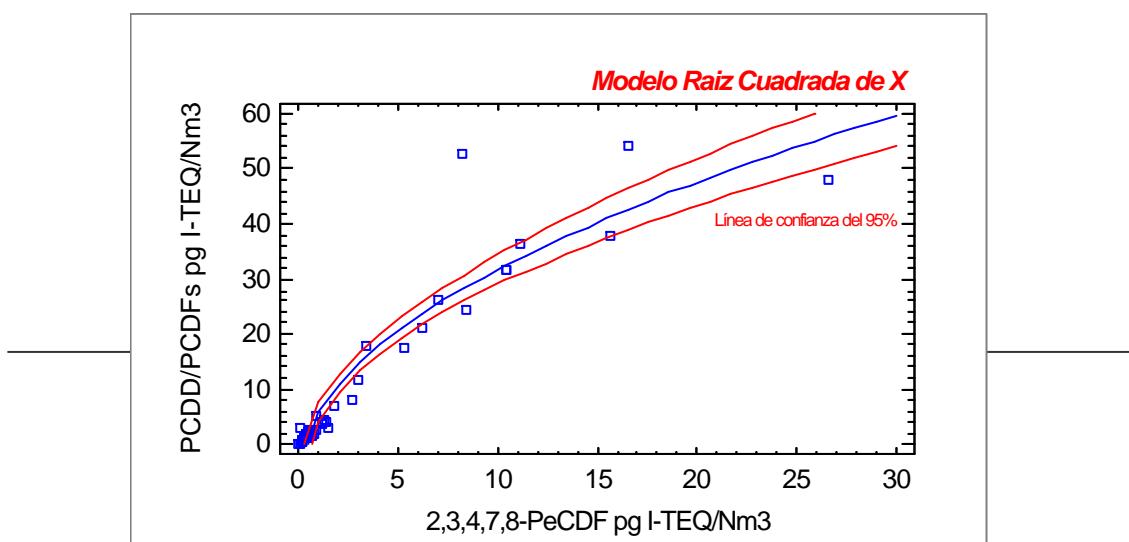


Figura 5.42. Representación gráfica de la correlación entre emisión total de PCDD/PCDFs y el isómero 2,3,4,7,8-PeCDF, en hornos de vía seca que utilizan combustibles convencionales ($n=43$).

Como consecuencia de que los modelos matemáticos de correlación simple que explican la relación de dependencia entre la emisión total de PCDD/PCDFs y los isómeros mayoritarios llegan como máximo a representar un 89% de la variabilidad de los datos (caso del pentafurano), a continuación se va a estudiar la relación de dependencia entre los datos de emisión total de PCDD/PCDFs y los dos isómeros mayoritarios analizados de forma conjunta, es decir, un estudio de correlación lineal múltiple.

c) Los resultados del ajuste a un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre la emisión total de PCDD/PCDFs (variable dependiente) y los dos isómeros predominantes de la emisión (las variables independientes) se describe en la ecuación del modelo ajustado [6], cuyo valor de r^2 es igual a 0,97699.

$$\begin{aligned} \text{I-TEQ de PCDD/PCDFs} = & 0,833893 + 0,943068 * [\text{isómero 2,3,7,8-TCDF}] \\ & + 1,81264 * [\text{isómero 2,3,4,7,8-PeCDF}] \end{aligned} \quad [6]$$

En este caso, el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,01, existiendo una relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 99%. El estadístico R^2 indica que el modelo explica un 97,699% de la variabilidad en la variable “emisión total de PCDD/PCDFs”.

Por tanto, se puede decir que este modelo matemático describe mayoritariamente el comportamiento de las emisiones de PCDD/PCDFs (unidades de toxicidad) en hornos

de producción de cemento de vía seca que operan utilizando combustibles convencionales.

La representación gráfica de la relación existente entre los valores experimentales (observados) y los estimados por el modelo para las emisiones de PCDD/PCDFs se muestra en la Figura 5.43. Cuanto más próximos se encuentren los puntos a la línea diagonal, mejor será el modelo como herramienta predictiva.

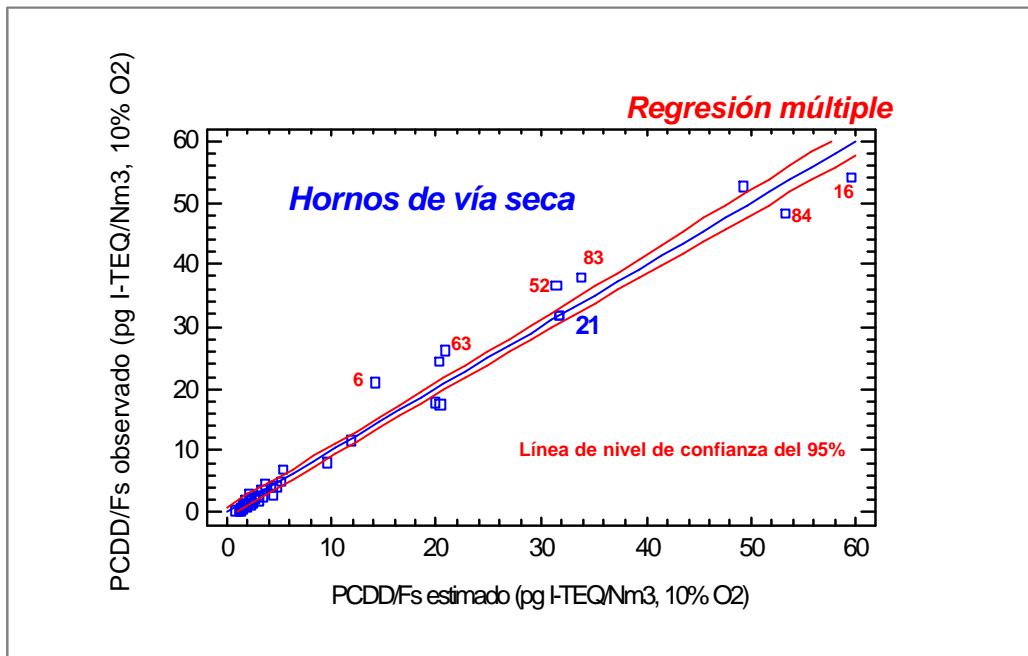


Figura 5.43. Representación gráfica de la relación entre emisión total de PCDD/PCDFs observada y PCDD/PCDFs estimada, en hornos de vía seca que utilizan combustibles convencionales ($n=43$).

El muestreo remarcado con color azul (21) es el correspondiente al caso 16 del análisis anterior realizado con 22 medidas; como se puede observar en este caso sí se verifica la ecuación matemática que se ajusta a la variabilidad de las variables.

La ecuación del modelo lineal que describe la relación entre la emisión de PCDD/PCDFs estimado por el modelo y los datos reales es la [7] cuya r^2 es de 0,97699.

$$[\text{I-TEQ de PCDD/PCDFs}]_{\text{observado}} = 7,50612 \text{ E}^{-8} + [\text{I-TEQ de PCDD/PCDFs}]_{\text{estimado}} \quad [7]$$

Coeficiente de correlación $r = 0,988428$

El p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,01, por tanto, existe relación estadísticamente significativa entre la emisión real de PCDD/PCDFs y la dada por el modelo para un nivel de confianza del 99%. El coeficiente R^2 indica que el modelo explica un 97,699% de la variabilidad de los valores de la emisión.

Los residuos atípicos nos indican todas las observaciones que tienen residuos estandarizados superiores a 2,0 en valor absoluto. Los residuos estandarizados miden cuánta desviación típica de cada valor observado se desvía del modelo de ajuste, utilizando todos los datos excepto esa observación. En este caso, hay 5 residuos estandarizados superiores a 2,0 y uno superior a 3,0. En las observaciones superiores a 3,0 sería necesario determinar si son puntos influyentes que deberían eliminarse del modelo y ser tratados por separado. El gráfico de los residuos estandarizados se representa en la Figura 5.44.

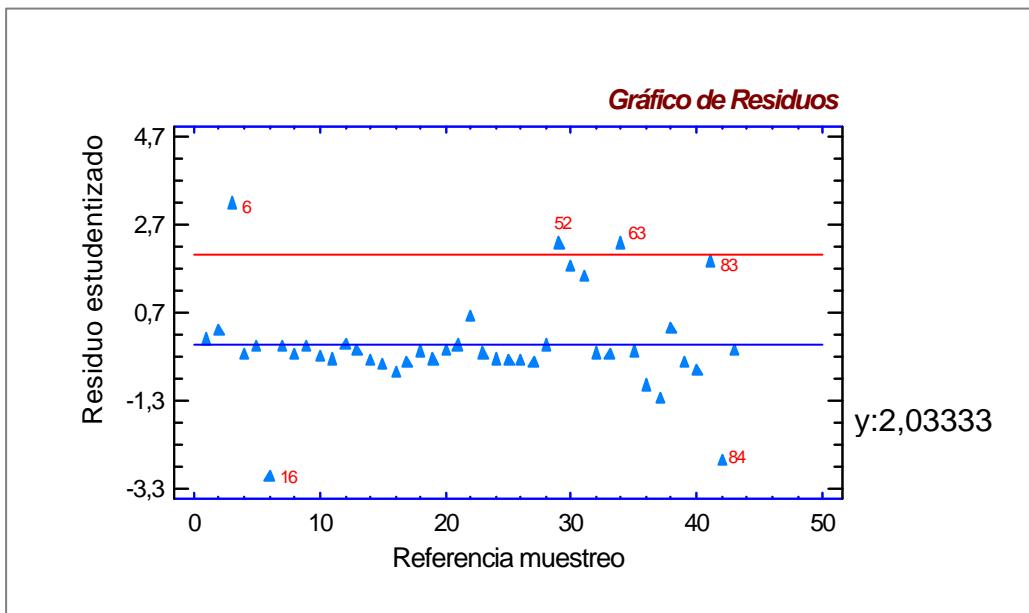


Figura 5.44: Residuos estandarizados para las instalaciones estudiadas en el modelo [7].

Respecto a los valores atípicos con residuos superiores a 2 (color rojo en el gráfico) es importante indicar que las observaciones 6 y 16 corresponden a 2 hornos que presentan un sistema de intercambio de calor multiciclónico de 2 etapas y no disponen de precalcinador. El muestreo 63 se ha realizado también en uno de estos hornos (el correspondiente a la observación 16), y la especificación técnica común a todos los muestreos con residuos superiores a 2 es que no presentan precalcinador; más adelante se realizará un estudio más detallado en función de esta especificación en las instalaciones de un horno de clínker.

En resumen:

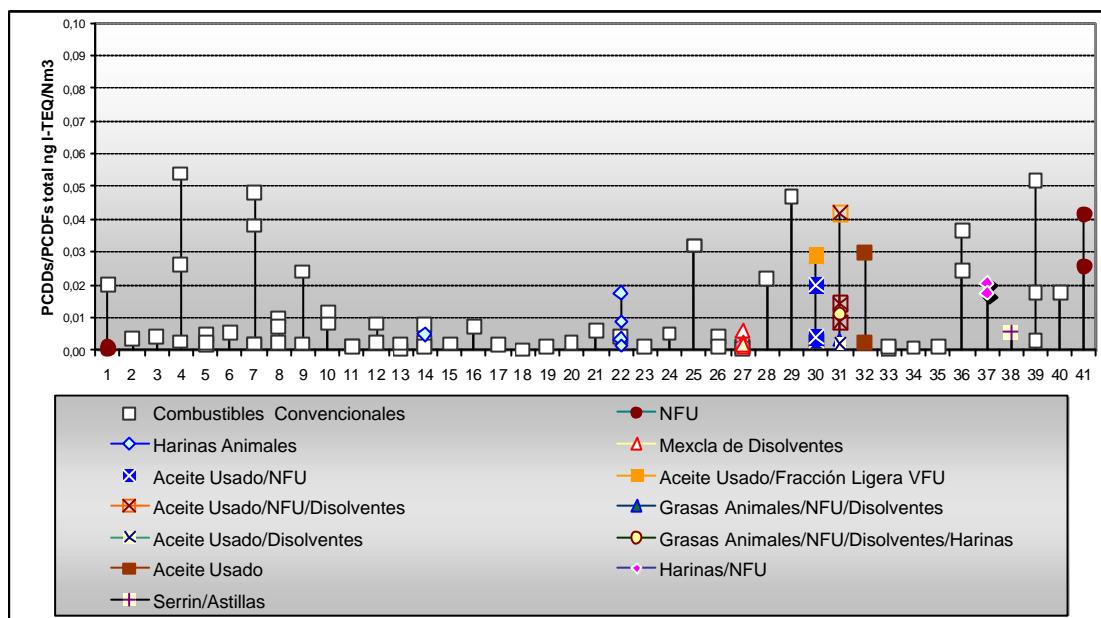
- Existe una distribución típica y estable de los isómeros tóxicos PCDD/PCDFs en los 43 hornos de producción de clínker estudiados, siendo representativa de procesos en instalaciones que utilizan combustibles convencionales (fuel de petróleo mayoritariamente) en procesos de vía seca. La contribución de furanos en las emisiones totales de PCDD/PCDFs es mayoritaria, siendo los congéneres predominantes el 2,3,7,8-TCDF y el 2,3,4,7,8-PeCDF.
- Se han encontrado correlaciones entre ambos isómeros y la emisión total de PCDD/PCDFs en los intervalos de concentración medidos en las instalaciones (0,199-54,051 pg I-TEQ/Nm³, expresado en base seca y al 10% O₂), valores representativos del sector cementero a nivel global (ver apartado 3.6.1).
- El modelo matemático que mejor explica la correlación existente entre las emisiones totales de PCDD/PCDFs en los hornos de clínker y los isómeros mayoritarios es el de regresión lineal múltiple, cuya expresión es la indicada como ecuación [6], cuyo valor del estadístico R² indica que el modelo explica un 97,699% de la variabilidad de la emisión total de PCDD/PCDFs observada (medida).
- Como consecuencia de la buena correlación existente entre las concentraciones de los isómeros mayoritarios (2,3,4,7,8-PeCDF y 2,3,7,8-TCDF) y las concentraciones de la emisión total de PCDD/PCDFs en este tipo de instalaciones, este modelo matemático plantea la posibilidad de economizar la determinación de dioxinas y furanos con una reducción en cuanto al número de isómeros a analizar, simplificando y abaratando el control de este tipo de instalaciones.

5.3. USO DE COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS

La sustitución de los combustibles convencionales por otros alternativos es una práctica cada vez más implantada en el sector cementero, tanto en los países industrializados como en los que se encuentran en vías de desarrollo (apartado 3.2.1). La influencia que esta sustitución provoca tanto en las emisiones de PCDD/PCDFs, como en sus perfiles, supone un campo de estudio de gran interés, ya que puede convertirse en uno de los parámetros más “observados” por las autoridades ambientales y por la población en general para aceptar esta práctica.

Con objeto de analizar la influencia de estas sustituciones en las emisiones de PCDD/PCDFs y sus perfiles se han considerado los datos disponibles de los hornos de clínker que han realizado estas prácticas durante el periodo 2000 al 2003. Así, de los 89

muestreos llevados a cabo, 30 corresponden a condiciones de proceso con co-combustión de residuos y han sido realizados en 10 hornos que operan por vía seca. Los combustibles alternativos que se han utilizado en este estudio quedaron indicados en la Tabla 4.8. La Figura 5.45 recoge los resultados de la emisión global de PCDD/PCDFs, expresados en unidades de ng I-TEQ por metro cúbico en condiciones normales en base seca, expresado al 10% de O₂, diferenciándose entre el uso de combustibles convencionales y alternativos.



Totales: 89 muestreos en 41 hornos.

Co-combustión: 30 muestreos en 10 hornos.

Figura 5.45. Emisión global de PCDD/PCDFs en función del tipo de combustible en hornos de producción de clinker (n=89).

Como se puede apreciar en la Figura 5.45, no es significativa la diferencia en la emisión de PCDD/PCDFs en el caso de aquellos hornos que realizan prácticas de co-combustión de residuos. Las emisiones, en todos los casos, se encuentran muy por debajo del límite de emisión establecido para hornos de cementera que realizan co-combustión de residuos en sus instalaciones (0,1 ng I-TEQ/Nm³, 10% O₂).

Respecto a la cuantificación de la emisión de dioxinas y furanos, se observa que un mismo horno puede presentar mayor o menor emisión de PCDD/PCDFs independientemente del uso de combustibles alternativos. Así mismo, para un mismo tipo de combustible los diferentes hornos presentan una emisión de distinta magnitud.

La Figura 5.46 representa la emisión total de PCDD/PCDFs en función del tipo de combustible. A modo de comparación, se representa el intervalo de variación que

existe en cada caso (Tabla 5.13). Se observan intervalos de emisión relativamente amplios, si bien los máximos a que da lugar la co-combustión de residuos se encuentran por debajo del obtenido utilizando combustibles convencionales.

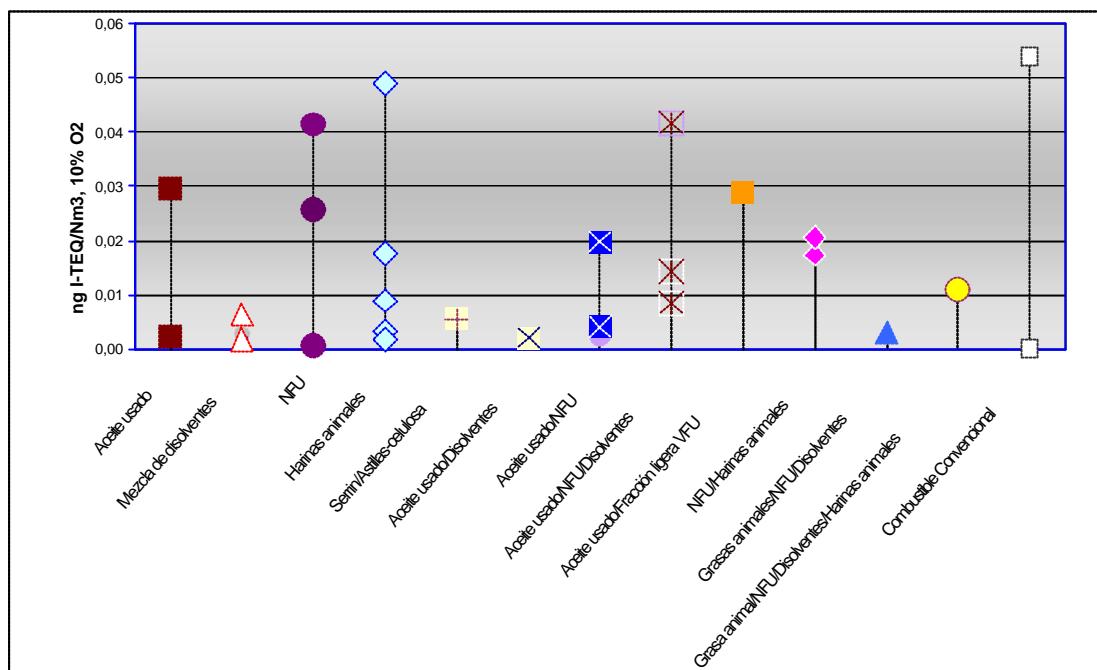


Figura 5.46. Emisión de PCDD/PCDFs en hornos de producción de clíker en función de los diferentes tipos de combustibles utilizados.

Tabla 5.13. Intervalos de emisión de PCDD/PCDFs en hornos de clíker que utilizan diferentes combustibles en su proceso de fabricación.

Emisión Total de PCDD/PCDFs ng I-TEQ/Nm³, 10%O₂	Casos	Máx.	Min.
Aceite usado	2	0,0297	0,0023
Mezcla de disolventes	6	0,0063	0,0011
NFU	4	0,0415	0,0004
Harinas animales	5	0,0490	0,0018
Serrín/Astillas-celulosa	1	0,0055	
Aceite usado/Disolventes	1	0,0021	
Aceite usado/NFU	3	0,0198	0,0029
Aceite usado/NFU/Disolventes	3	0,0418	0,0085
Aceite usado/Fracción ligera VFU	1	0,0289	
NFU/Harinas animales	2	0,0206	0,0174
Grasas animales/NFU/Disolventes	1	0,0030	
Grasa animal/NFU/Disolventes/Harinas animales	1	0,0110	
Combustible Convencional	59	0,054	0,0002

A continuación, se representa en la Figura 5.47 los factores de emisión experimentales para aquellos hornos en los cuales se dispone de la información necesaria para dicho cálculo, en base a las correspondientes condiciones de operación.

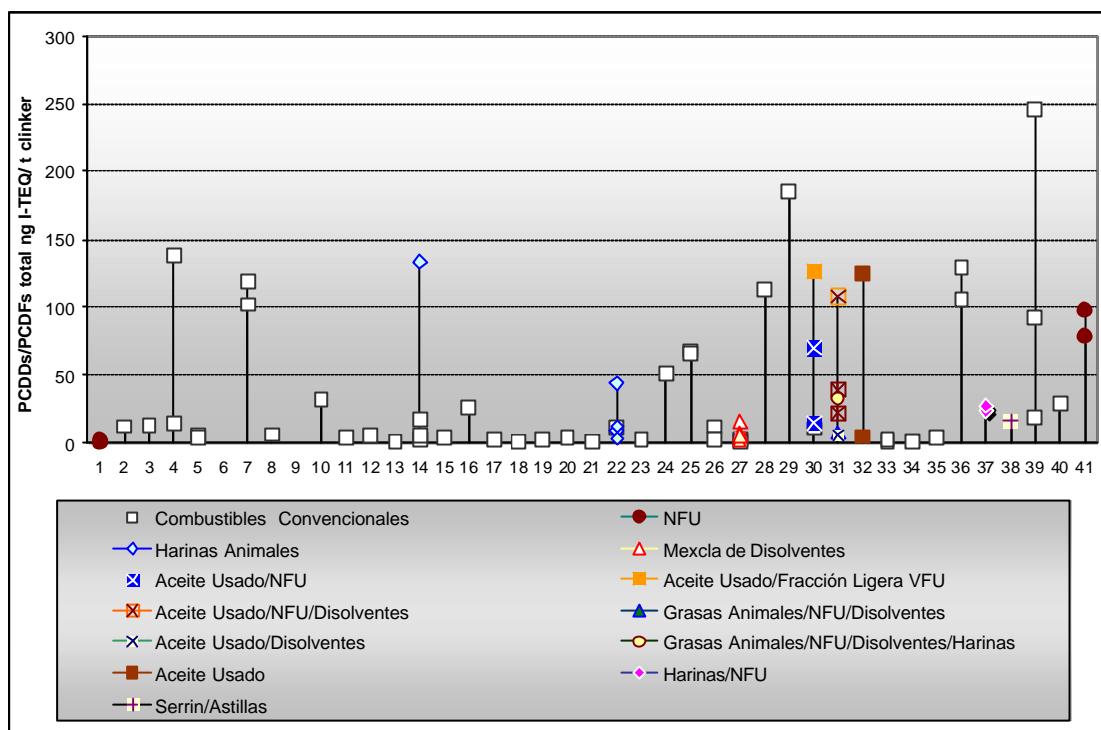


Figura 5.47. Factores de emisión globales de PCDD/PCDFs en función del tipo de combustible en hornos de producción de clíker que operan con/sin co-combustión de residuos ($n=75$).

Los resultados que se muestran en la Figura 5.47 ponen de manifiesto que no existe una influencia del tipo de combustible sobre la toxicidad de la emisión, sino que ésta depende básicamente del horno en donde se realiza la co-combustión. Los intervalos de los factores de emisión, en función del tipo de combustible, se representan en la Figura 5.48.

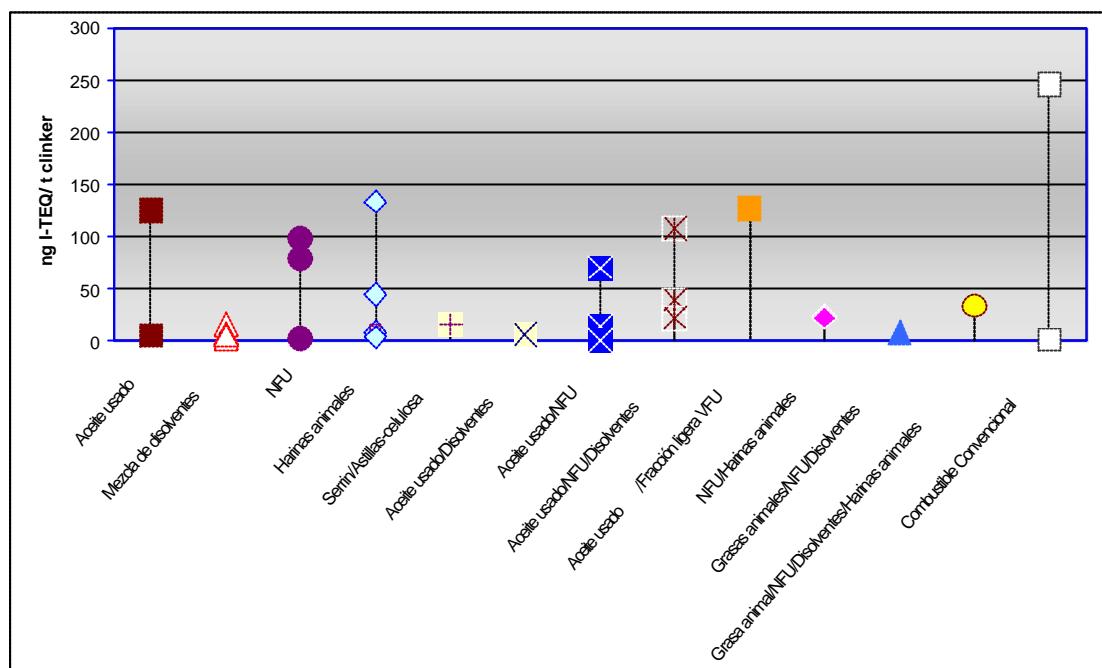


Figura 5.48. Intervalos de los factores de emisión de PCDD/PCDFs en hornos de producción de clíker en función de los diferentes tipos de combustibles utilizados.

En la Figura 5.48 se observa que los intervalos de toxicidad de la emisión por unidad de producción (tonelada de clíker) que se alcanza con combustibles alternativos presenta una variación entre 0,8-133 ng I-TEQ/t de clíker. No se aprecia que exista una relación entre nivel de toxicidad y residuo utilizado. En comparación con los datos alcanzados con combustibles convencionales (0,7-245 ng I-TEQ/t de clíker) los valores obtenidos resultan inferiores. Así pues, de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos en este estudio, se puede afirmar que la influencia que tiene el uso de combustibles alternativos sobre la emisión total de PCDD/PCDFs no es significativa respecto al empleo de combustibles convencionales. Esta conclusión corrobora los estudios realizados en otros países donde se han realizado prácticas de co-combustión de residuos en hornos de cementera (ver sección 3.6.2).

A continuación se presenta un estudio más detallado sobre las emisiones de PCDD/PCDFs y sus perfiles en función del tipo o mezcla de combustibles utilizados y de los parámetros operacionales del horno. Debido a los pocos muestreos con los que se cuenta, sólo se considerarán los casos en los que se hayan realizado, al menos, cuatro muestreos. En el resto de los casos, los datos sólo se indican con el objeto de servir de referencia inicial a estudios más amplios, de mayor alcance.

5.3.1. MEZCLA DE DISOLVENTES

En la Tabla 5.13 se muestran las medidas en hornos que han trabajado con mezcla de disolventes como combustible alternativo en la industria de producción de cemento. Se han realizado 6 muestreos en la misma instalación, sin que se tenga información acerca del lugar de alimentación de dicho combustible ni de su composición. El disolvente alimentado consiste en una mezcla de barnices, pinturas, residuos de limpiezas y residuos de la industria fotográfica. Tal y como se observa en la Tabla 5.14, las emisiones globales que se alcanzan en este caso son todas del mismo rango, entre 0,0063 y 0,011 ng I-TEQ/Nm³, 10% O₂, no existiendo una relación entre un aumento de la emisión con caudales mayores de alimentación al horno.

Tabla 5.14. Características de las condiciones de operación de los hornos de clínker que utilizan mezcla de disolventes como combustible alternativo.

Ref. Horno	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/PCDFs ng I-TEQ/ Nm ³ ; 10% O ₂
	<i>Tipo</i>	<i>Punto alimentación</i>	<i>Caudal t/h</i>	<i>Tipo</i>	<i>Punto alimentación</i>	<i>Caudal t/h</i>	
H27-1	Coque de petróleo	mechero/ precalcinador	2,5/ 7,42	Mezcla de Disolventes	N.D.	405	0.0063
H27-2	Coque de petróleo	mechero/ precalcinador	3,6/ 6,92	Mezcla de Disolventes	N.D.	692	0.0018
H27-3	Coque de petróleo	mechero/ precalcinador	7,46/ 8,1	Mezcla de Disolventes	N.D.	766	0.0027
H27-4	Coque de petróleo	mechero/ precalcinador	1,33/ 8,8	Mezcla de Disolventes	N.D.	1850	0.0016
H27-5	Coque de petróleo	mechero/ precalcinador	2,47/ 8,7	Mezcla de Disolventes	N.D.	1588	0.0011
H27-6	Coque de petróleo	mechero/ precalcinador	2,6/ 6,7	Mezcla de Disolventes	N.D.	372	0.0018

En la Figura 5.49 se representa el perfil de la emisión para los congéneres tóxicos expresado en unidades de concentración de los seis muestreos.

5. Resultados Experimentales. Interpretación y Discusión

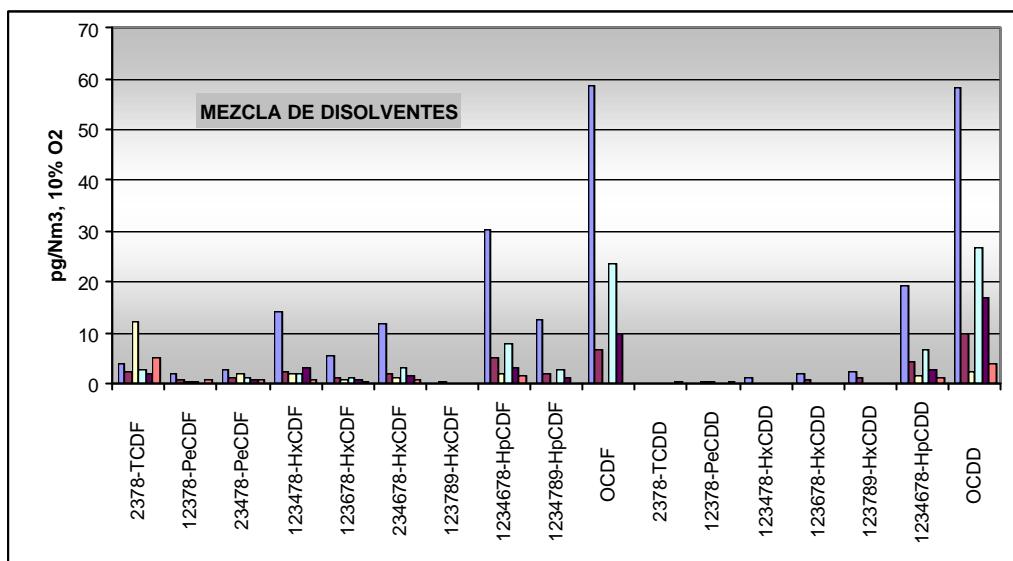


Figura 5.49. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de disolventes como combustible alternativo.

El perfil de familias de homólogos para los 17 isómeros 2,3,7,8-clorosustituidos normalizado a la masa total de dichos congéneres, se representa en la Figura 5.50, dándonos información de la contribución relativa de cada grupo de homólogos en el perfil de la emisión que se alcanza en cada emisión estudiada.

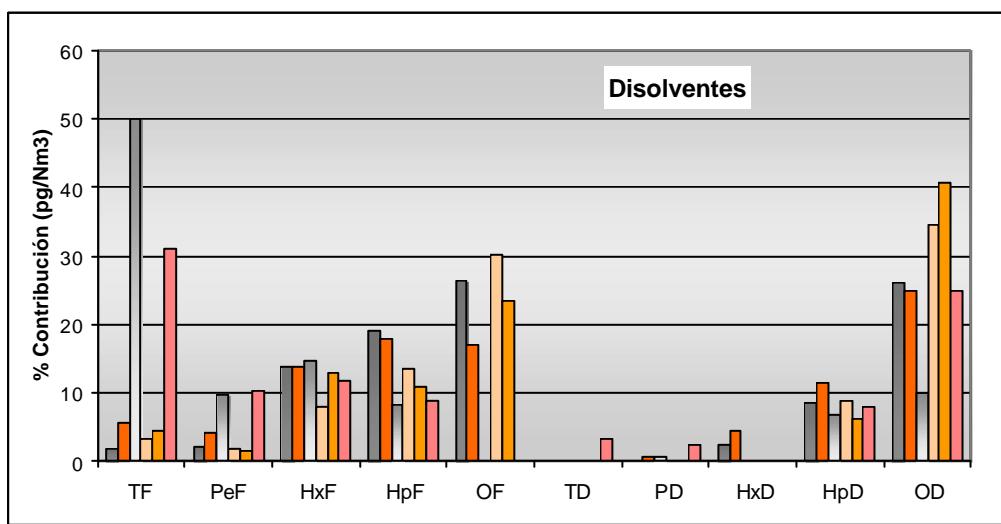


Figura 5.50. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de disolventes como combustible alternativo.

En la Figura 5.51 se recoge la emisión de los 17 congéneres tóxicos en los muestreos realizados, expresada en unidades de toxicidad.

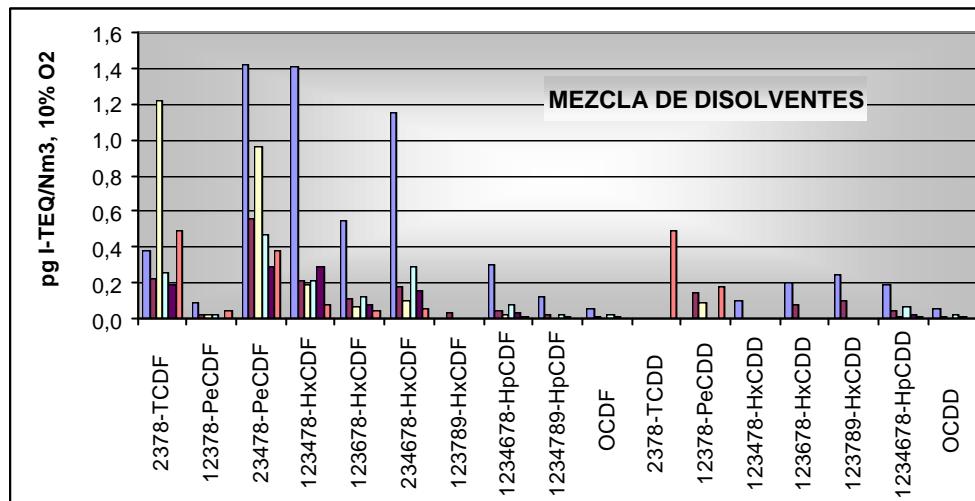


Figura 5.51. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de disolventes como combustible alternativo.

La distribución, en porcentaje, de la contribución de dichos congéneres a la toxicidad total por familia de homólogos se representa en la Figura 5.52.

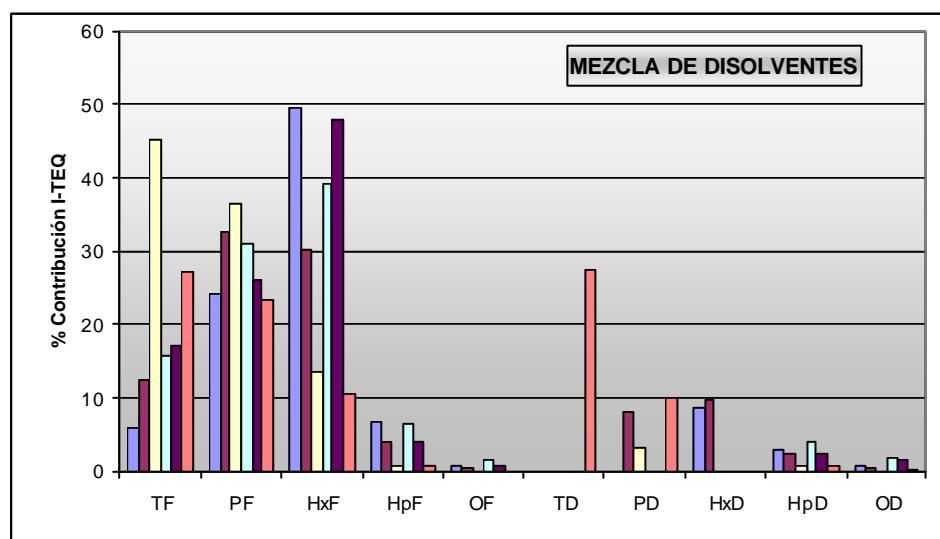


Figura 5.52. Contribución por familia de homólogos de los congéneres tóxicos empleando una mezcla de disolventes como combustible alternativo.

En el caso de la utilización de mezcla de disolventes, las familias de homólogos que más influyen en la toxicidad de la emisión son las correspondientes a los furanos, no pudiendo establecerse otro tipo de conclusiones.

5.3.2. HARINAS ANIMALES

La relación de muestreos en hornos de clínker que operan en condiciones de co-generación haciendo uso de harinas animales se recoge en la Tabla 5.15. Se ha muestreado en 2 hornos diferentes.

Tabla 5.15. Condiciones de operación en los hornos de clínker en los que se han utilizado harinas animales como combustible alternativo.

Ref. Horno	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/PCDFs ng I-TEQ/ Nm ³ ; 10% O ₂
	<i>Tipo</i>	<i>Punto alimentación</i>	<i>Caudal t/h</i>	<i>Tipo</i>	<i>Punto alimentación</i>	<i>Caudal t/h</i>	
H14	Coque de petróleo	mechero/ paso vertical	10,24/ 0,87	Harinas animales	mechero principal	1.5	0.0049
H22	Coque de petróleo	mechero principal	15.6	Harinas animales	mechero principal	1.6	0.0034
H22	Coque de petróleo	mechero principal	15.6	Harinas animales	mechero principal	1.6	0.0177
H22	Coque de petróleo	mechero principal	15.6	Harinas animales	mechero principal	1.6	0.0089
H22	Coque de petróleo	mechero principal	97%	Harinas animales	mechero principal	3.15	0.0018

Respecto a las características de los combustibles utilizados, sólo se dispone de la concentración de azufre (4,8%) del coque utilizado en el horno H22. La emisión de PCDD/PCDFs en los hornos muestreados para los congéneres tóxicos, expresada como concentración, se describe en la Figura 5.53.

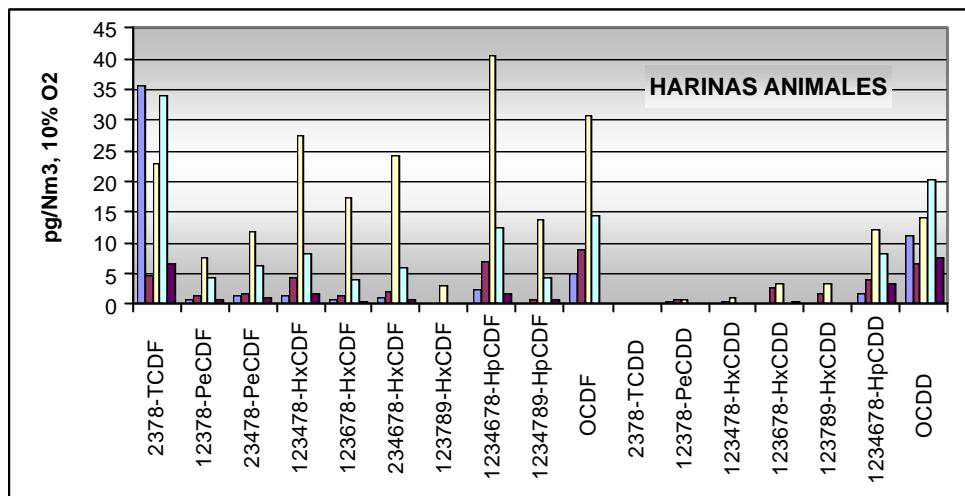


Figura 5.53. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando harinas animales como combustible alternativo.

El perfil de familias de homólogos para los 17 isómeros 2,3,7,8-clorosustituidos normalizado a la masa total de dichos congéneres, se representa en la Figura 5.54.

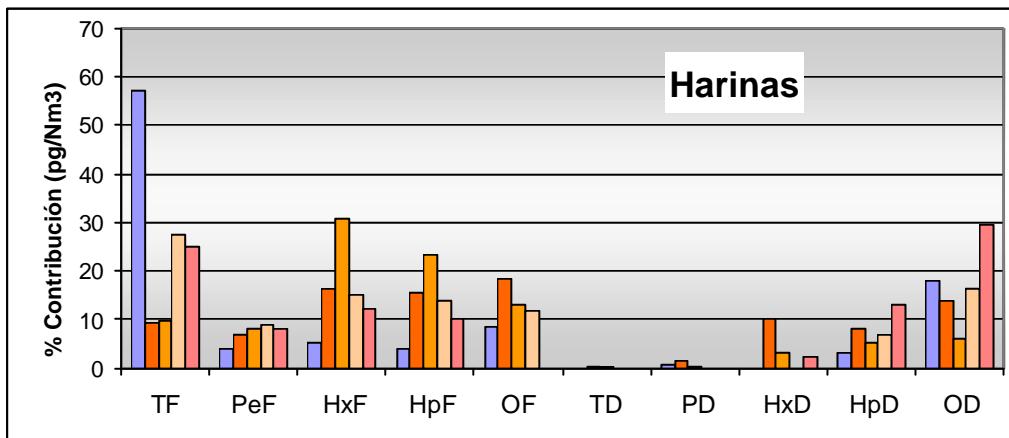


Figura 5.54. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando harinas animales como combustible alternativo.

Se observa que la distribución de familia de homólogos en los 4 muestrados realizados en un mismo horno es muy similar, comparado con la predominancia del isómero 2,3,7,8-TCDF en el caso del horno H14.

Los valores de la emisión para los 17 congéneres tóxicos expresados en unidades de toxicidad, I-TEQ, se recogen en la Figura 5.55.

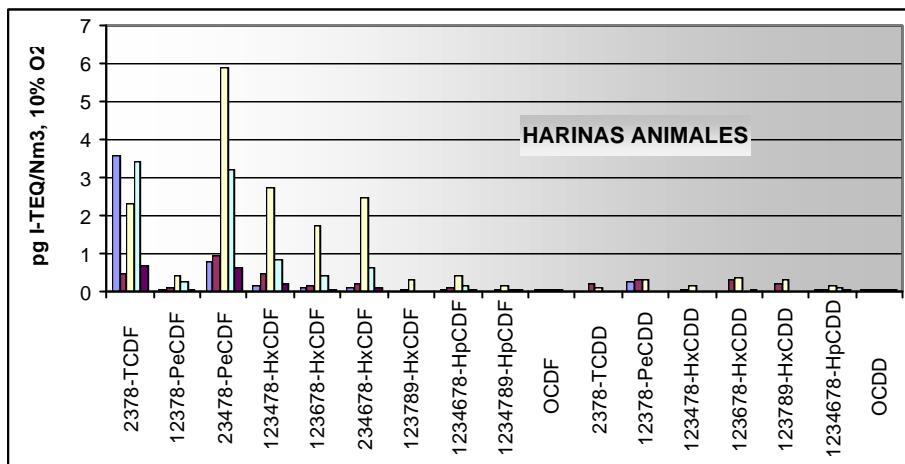


Figura 5.55. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando harinas animales como combustible alternativo.

El perfil de la contribución de los isómeros tóxicos a las familias de homólogos se representa en la Figura 5.56.

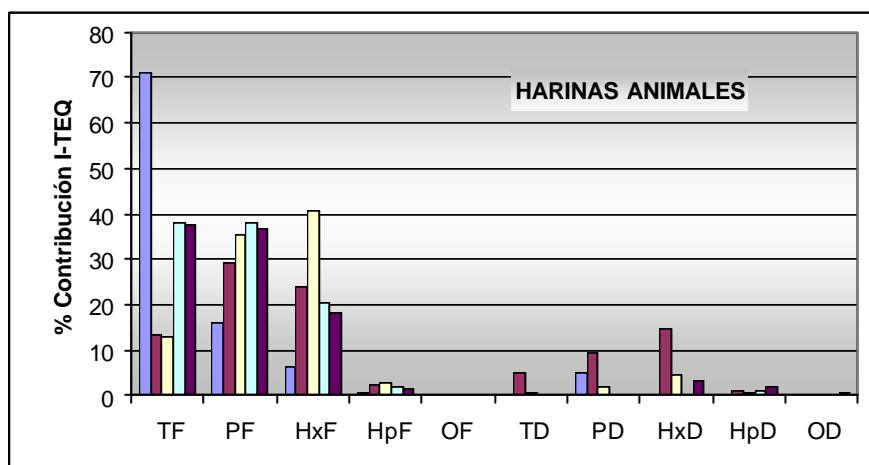


Figura 5.56. Contribución por familia de homólogos de los congéneres tóxicos empleando harinas cárnicas como combustible.

En el horno H14 (primer caso), se observa que el congénere mayoritario es el 2,3,7,8-tetrafurano. En los muestreos realizados en el horno H22 se forman desde los isómeros tetras a los hexafuranos. En todos los casos, la contribución a la toxicidad de la emisión es debida mayoritariamente a los furanos.

5.3.3. NEUMÁTICOS FUERA DE USO (NFU)

Los muestreos realizados en condiciones de co-combustión utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) se describen en la Tabla 5.16. Se ha muestreado por duplicado en dos hornos.

Tabla 5.16. Condiciones de operación en los hornos de clíker en los que se ha utilizado NFU como combustible alternativo.

Ref. Horno	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/PCDFs ng I-TEQ/ Nm ³ ; 10% O ₂
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
H41	Coque de petróleo	Mejero /precalcinador	3,5 /4,5	NFU	Intercambiador de calor	1	0.0257
H1	Coque de petróleo	Mejero /precalcinador	2,05/ 2,92	NFU	Precalcinador	0.6	0.0009
H41	Coque de petróleo	Mejero /precalcinador	3,5/ 4,5	NFU	Intercambiador de calor	0.92	0.0415
H1	Coque de petróleo	Mejero /precalcinador	2,56/ 2,56	NFU	Precalcinador	0.6	0.0004

Tabla 5.17. Contenidos de Cl y S en los combustibles empleados.

	Combustible	Cl (%)	S (%)
H-41- 1	Coque	0,003	4,622
	NFU	0,5	2
H-41-2	Coque	0,003	4,62
	NFU	0,5	2
H-1-1	Coque	-	2,5-6,5
	NFU	-	-
H-1-2	Coque	-	2,5-6,5
	NFU	-	-

Las emisiones de PCDD/PCDFs en los dos hornos estudiados presentan valores muy diferentes, pero repetitivos entre sí. La diferencia operativa más significativa entre ambos hornos es la localización de la alimentación de los NFU. En el horno H41 el intercambiador de calor es un intercambiador multiciclónico de 4 etapas mientras que en el H1, que presenta una emisión media de 0,0006 ng I-TEQ/Nm³, la alimentación se ha realizado en el precalcinador. En este caso las temperaturas son más elevadas, con lo que se evitaría la vaporización de los compuestos orgánicos de los residuos. (Ver sección 3.6).

En las Figuras 5.57, 5.58, 5.59 y 5.60 se representan, respectivamente, la concentración, contribución relativa de las familias de homólogos, toxicidad y contribución de los congéneres tóxicos de la emisión en el horno de clíker cuando se emplean NFU como combustible.

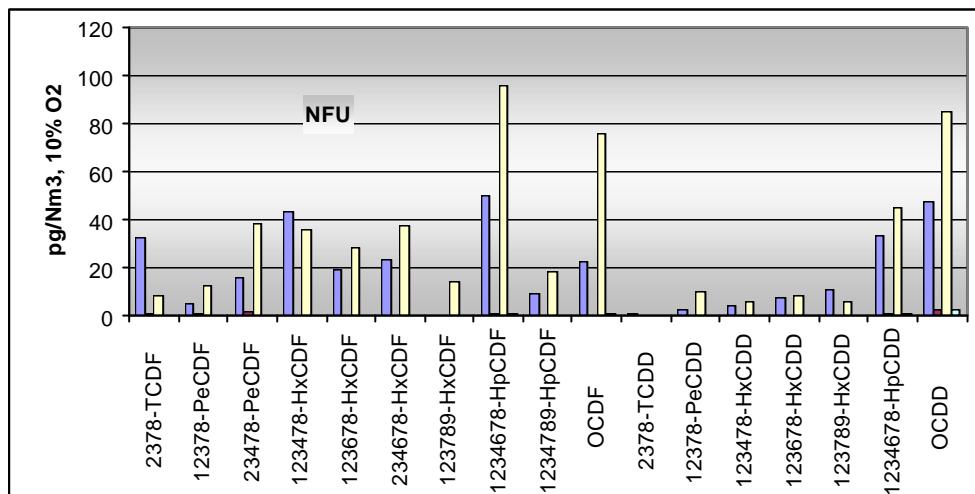


Figura 5.57. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando NFU como combustible alternativo.

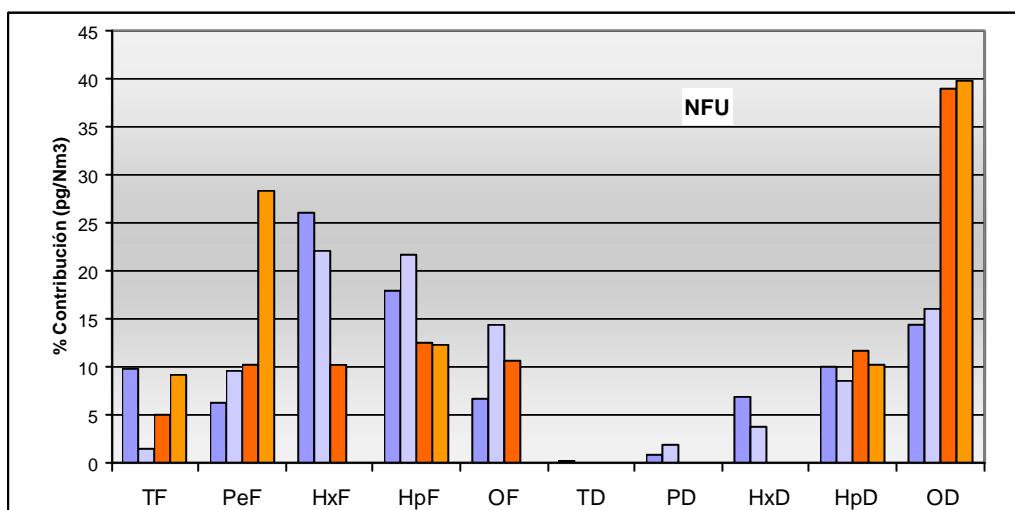


Figura 5.58. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando NFU como combustible alternativo.

Los tonos de un mismo color en la Figura 5.58 corresponden a muestreos en un mismo horno: el color azul muestra los 2 casos en los que se alimentan los neumáticos en

el intercambiador de calor y el color naranja corresponde al horno en donde se realiza el aporte de neumáticos a través del precalcinador, apreciándose un aumento en la formación de dioxinas, y más concretamente octadioxinas.

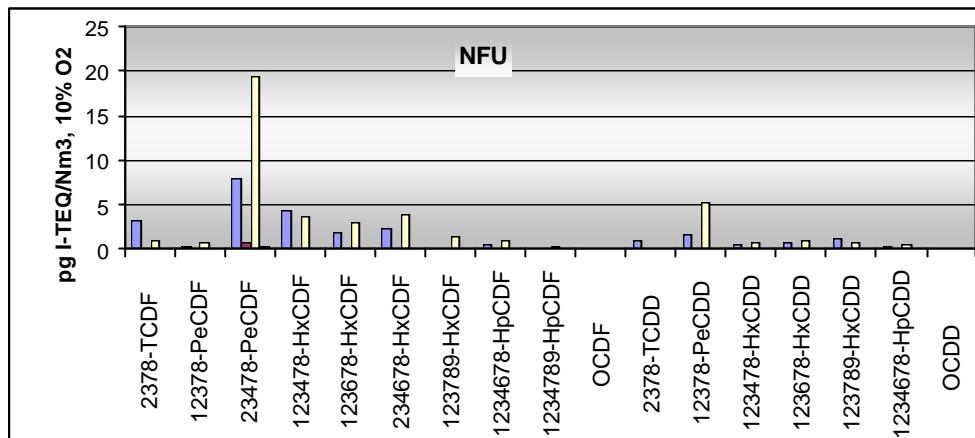


Figura 5.59. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando NFU como combustible alternativo.

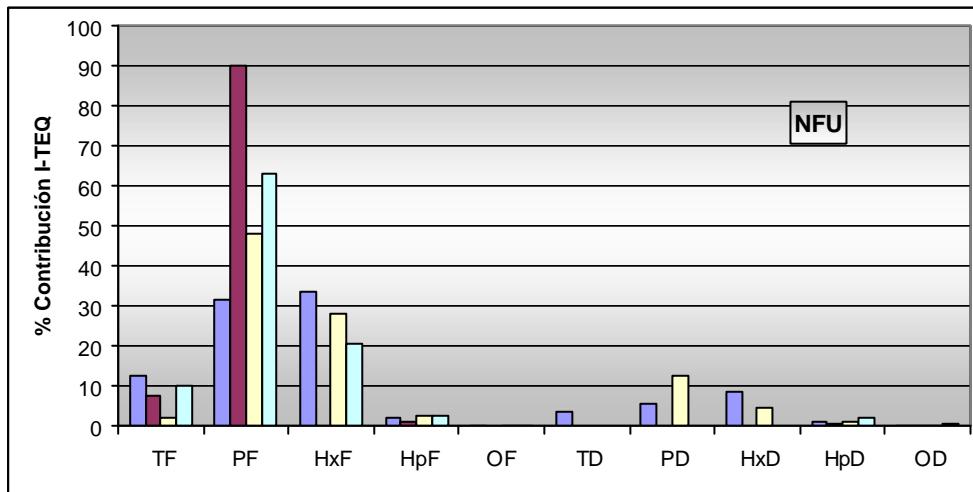


Figura 5.60. Contribución por familias de homólogos de los congéneres tóxicos empleando NFU como combustibles alternativos.

En la Tabla 5.18 que detalla la contribución a la toxicidad de los furanos, considerados mayoritarios, se observa la emisión predominante del 2,3,4,7,8-PeCDF en todos los casos.

Tabla 5.18. Contribución de los furanos a la toxicidad total de la emisión en los hornos que han utilizado NFU como combustibles alternativos.

	H41-1	H41-2	H1-1	H1-2
2378-TCDF	12,64	2,04	7,81	10,28
12378-PeCDF	0,99	1,49	3,38	4,65
23478-PeCDF	30,72	46,61	86,53	58,37
123478-HxCDF	16,91	8,74	0	8,18
123678-HxCDF	7,42	6,97	0	6,79
234678-HxCDF	9,12	9,10	0	5,73

5.3.4. ACEITE USADO

Se parte de los datos correspondientes a un horno. Sus condiciones de operación se recogen en la Tabla 5.19. En el primer caso, se disponía de un electrofiltro como sistema de tratamiento de gases mientras que el segundo muestreo corresponde a una prueba efectuada en el mismo horno con un filtro híbrido, que consiste en un sistema compacto constituido por un filtro de mangas y un electrofiltro dispuestos en serie.

Tabla 5.19. Características de las condiciones de operación en el horno de clínker que ha utilizado aceite usado como combustible.

	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/PCDFs ng I-TEQ/ Nm ³ ;10% O ₂
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
H32	Coque de petróleo	mechero principal	7.55	Aceite usado	mechero principal	0.638	0.0297
H32	Coque de petróleo	mechero principal	N.D.	Aceite usado	mechero principal	N.D.	0.0023

N.D.: No Disponible

Se aprecia una disminución importante en la concentración de la emisión cuando se utiliza el filtro híbrido respecto al electrofiltro inicialmente instalado en el horno.

Las características del combustible utilizado, desde el punto de vista analítico son las indicadas a continuación:

Tabla 5.20. PCI y contenidos en Cl y S de la mezcla de combustible empleada.

	Combustible	Cl (%)	S (%)	PCI (Kcal/Kg)
Caso 1	Coque	-	4,5	8298
	Aceite usado	-	-	8853
Caso 2	Coque	-	4,5	8364
	Aceite usado	0,01	-	8883

En las Figuras 5.61, 5.62, 5.63 y 5.64 se representan, respectivamente, la concentración, contribución relativa de las familias de homólogos, toxicidad y contribución de los congéneres tóxicos de la emisión en el horno de clíker cuando se emplea aceite usado como combustible. En este caso se realiza la distinción sobre un mismo horno, en cuanto al sistema de filtración utilizado.

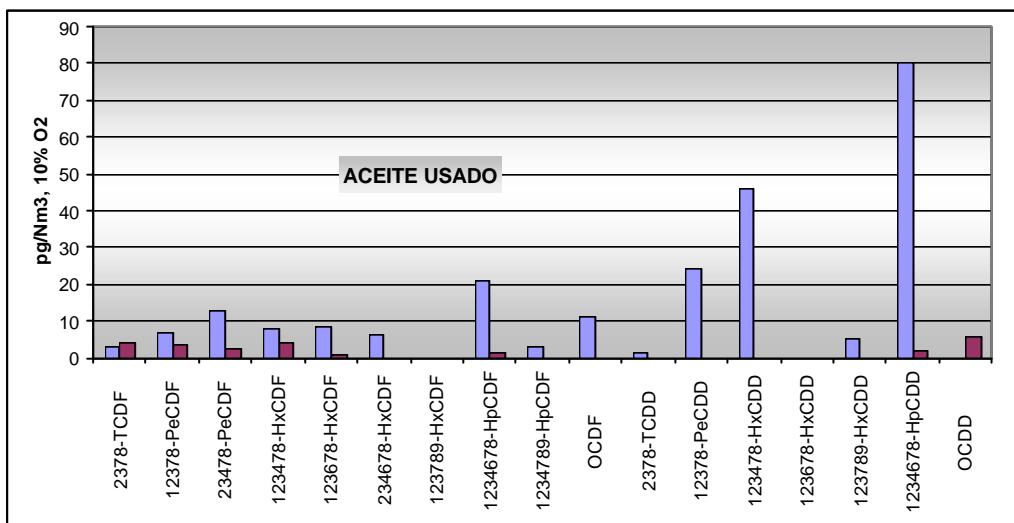


Figura 5.61. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando aceite usado como combustible alternativo.

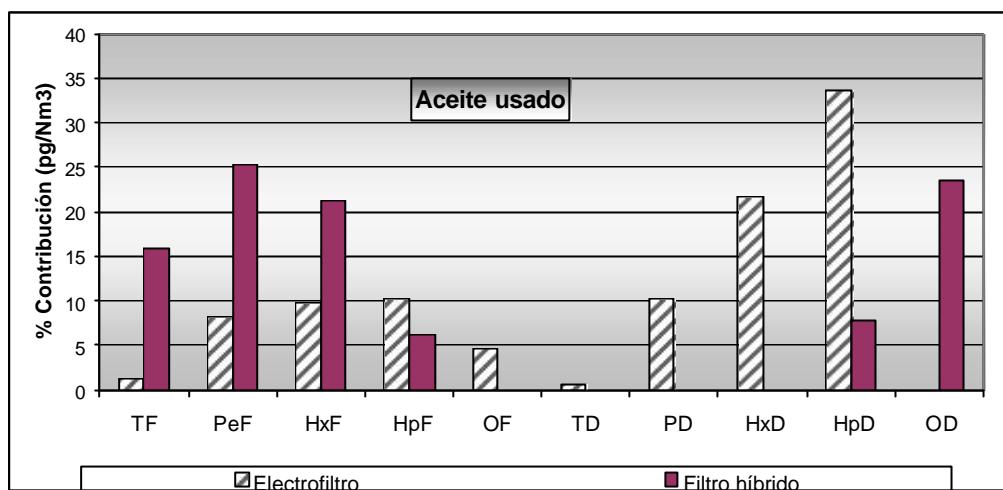


Figura 5.62. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando aceite usado como combustible alternativo.

Como se observa en la Figura 5.62 como los congéneres que se producen en la emisión de PCDD/PCDFs son muy diferentes, con pesos relativos inversos, en el caso del filtro híbrido se producen mayoritariamente furanos (68%), y al contrario, se generan más dioxinas cuando el horno presenta el electrofiltro (66%).

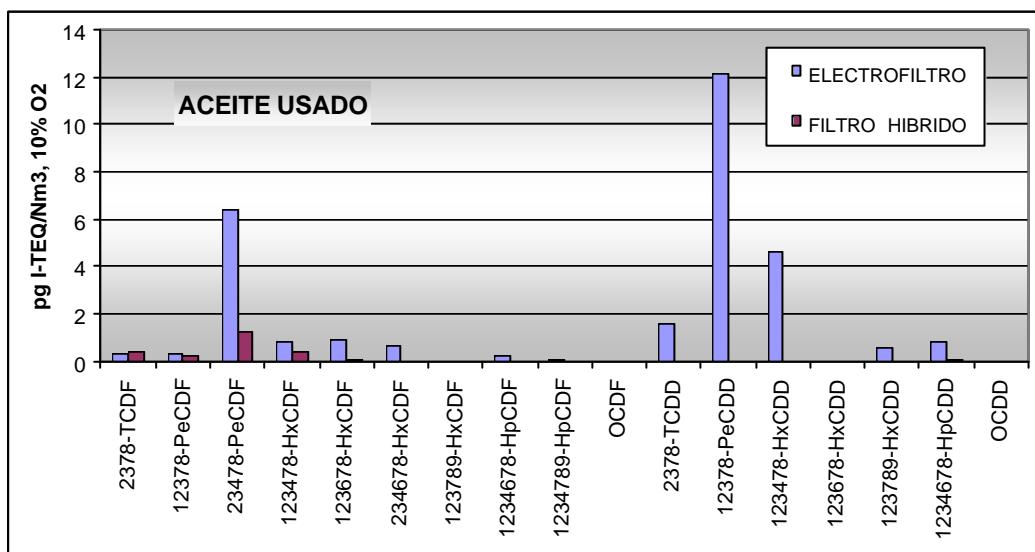


Figura 5.63. Toxicidad de los 17 congéneres tóxicos empleando aceite usado como combustible alternativo.

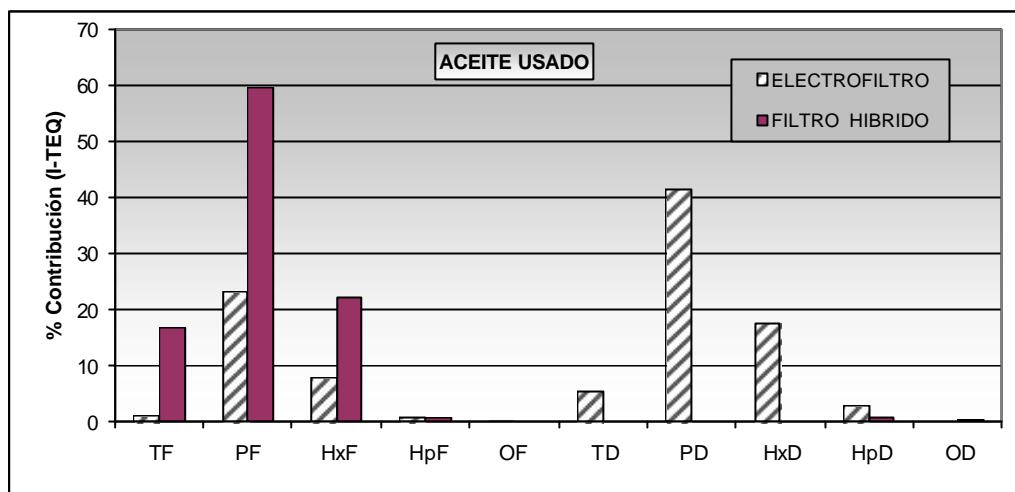


Figura 5.64. Contribución por familias de homólogos de los congéneres tóxicos empleando aceites usados como combustible alternativo.

Como se observa en el gráfico 5.64, los isómeros tóxicos mayoritarios en un horno comparable al del resto de los casos a estudio, presenta una proporción mayoritaria de dioxinas frente a furanos, 67,2% del total. En el caso de instalar un filtro híbrido se reducen de forma muy significativa las concentraciones y si analizamos la influencia relativa de los isómeros en la emisión, el isómero 2,3,4,7,8-PeCDF presenta un porcentaje del 51,32% de la emisión global.

Como consecuencia del estudio realizado en este horno, se puede afirmar que la influencia que presenta el cambio en el sistema de limpieza de gases deriva tanto en cambios en los perfiles, como en las cantidades emitidas, muy bajas en el caso del filtro híbrido.

5.3.5. ACEITE USADO/NFU

A continuación se describen los tres muestreos realizados en el horno H30, utilizando como combustible alternativo aceite usado y neumáticos fuera de uso (NFU); las características de las condiciones de operación se indican en la Tabla 5.21, en donde, el tercer caso estudiado se diferencia de los dos anteriores en el hecho de alimentar los neumáticos troceados.

Tabla 5.21. Condiciones de operación en el horno de clínker en el que se han utilizado aceites usados y NFU como combustible alternativo.

	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/PCDF s ng I-TEQ/ Nm ³ ; 10% O ₂
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
Caso 1	Coque de petróleo	mechero principal	6.1	Aceite usado/NFU	Mechero / cámara	1,2/ 0,5	0.0029
Caso 2	Coque de petróleo	mechero principal	6.4	Aceite usado/NFU	Mechero / cámara	1,5/ 0,5	0.0198
Caso 3	Coque de petróleo	mechero principal	8.1	Aceite usado/NFU enteros/ NFU Troceados	mechero / cámara	1,5/1 0,5	0.0040

Las características del combustible utilizado, desde el punto de vista analítico son las indicadas a continuación:

Tabla 5.22. PCI y contenidos en Cl y S de la mezcla de combustible empleada.

	Combustible	Cl (%)	S (%)	PCI (Kcal/Kg)
Caso 1	Coque	-	4	8320
	Aceite	2	3	8700
	NFU	-	-	6000
Caso 2	Coque	-	4	8360
	Aceite	< 2	< 3	9800
	NFU	-	-	6000
Caso 3	Coque	0,01	4,01	8300
	Aceite	< 2	< 3	4585
	NFU	-	-	6000

En las Figuras 5.65, 5.66, 5.67 y 5.68 se representan, respectivamente, la concentración, contribución relativa de las familias de homólogos, toxicidad y contribución de los congéneres tóxicos de la emisión en el horno de clínker cuando se emplean aceite usado y NFU como combustible.

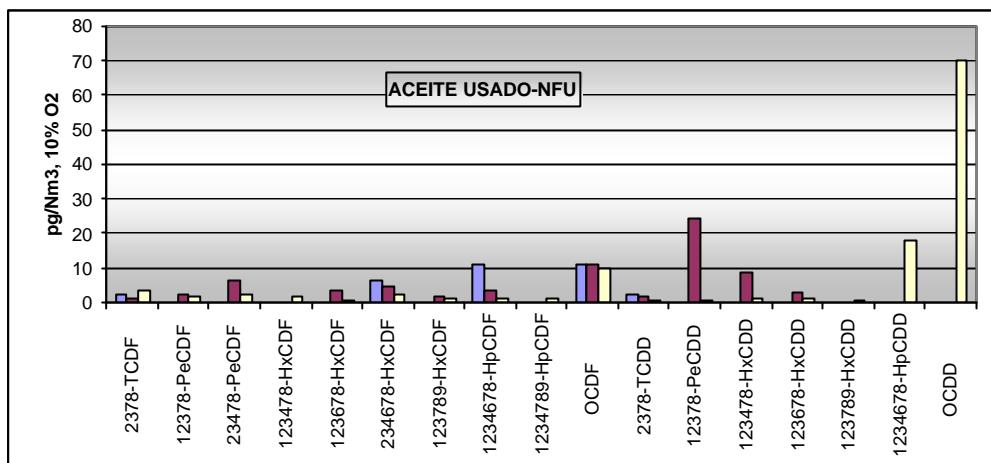


Figura 5.65. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando aceite usado/NFU como combustible alternativo.

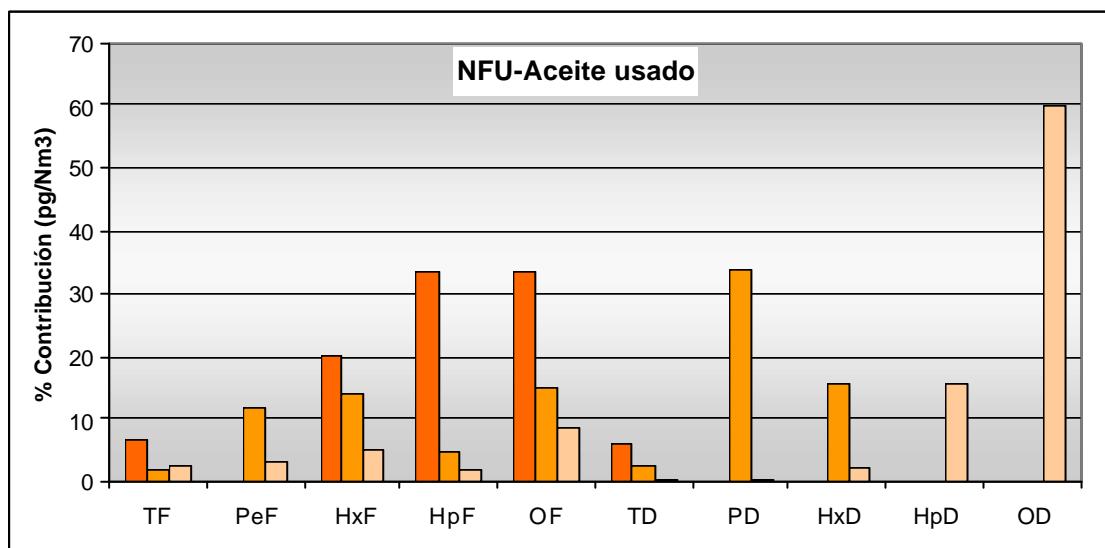


Figura 5.66. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando aceite usado/NFU como combustible alternativo.

La distribución de los congéneres que se producen en este caso varía para cada una de las condiciones de operación en el horno, pasando desde generar mayoritariamente furanos hepta-octa sustituidos (caso 1), penta-hexadioxinas (caso 2) al caso 3 donde aproximadamente el 60% de la emisión son octadioxinas.

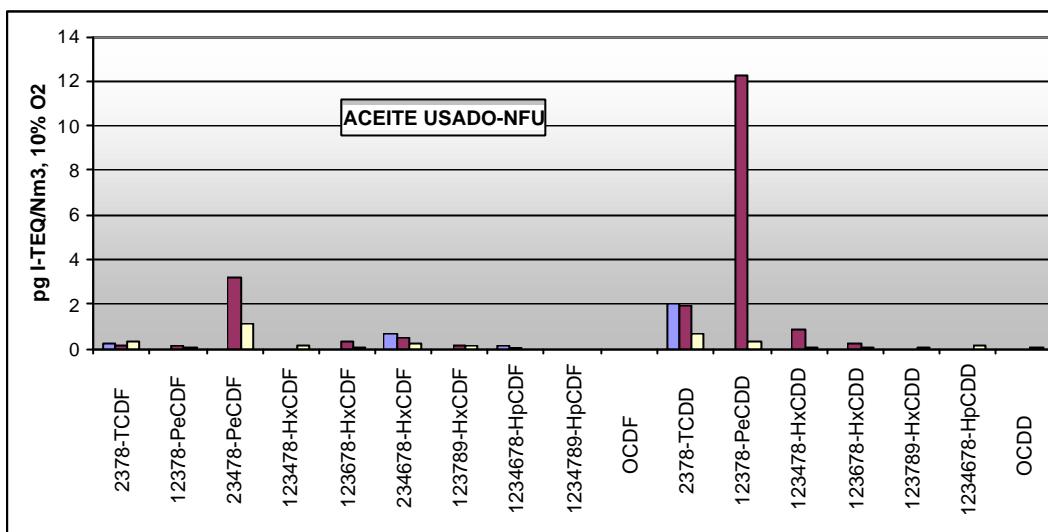


Figura 5.67. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando aceites usados/NFU como combustible alternativo.

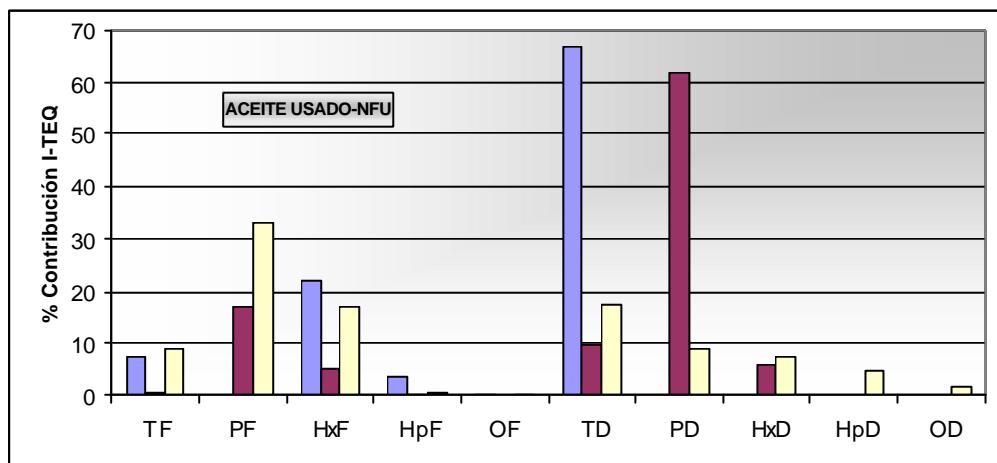


Figura 5.68. Contribución por familias de homólogos de los congéneres tóxicos empleando aceite Usado/NFU como combustible alternativo.

Se observa en este caso de adicción de aceite usado/NFU como combustible de aporte, la elevada presencia de las dioxinas frente a los furanos, efecto que, aunque debiera ser corroborado con más muestras. Al mezclar los neumáticos con el aceite disminuye la formación de furanos, congéneres mayoritarios en el caso de los NFU. Este hecho se pone en evidencia en el caso 3 (columnas amarillas en las Figuras 5.65, 5.67, 5.68) en donde la relación NFU/aceites usados es el doble que en los casos 1 y 2.

5.3.6. ACEITE USADO /NFU/DISOLVENTES

Se han realizado 3 muestreos en el mismo horno (H31) utilizando como combustible alternativo una mezcla de aceites usados, NFU y disolventes. La relación de las características de operación se describe en la Tabla 5.23.

Tabla 5.23. Condiciones de operación en el horno de clínker en el que se ha utilizado la mezcla de aceite usado, NFU y disolventes como combustible alternativo.

	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/PCDFs ng I-TEQ/ Nm ³ ; 10% O ₂
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
Caso 1	Coque petróleo + carbón	mechero principal	2,6/ 1,5	Aceite usado/ NFU/ Disolventes	mechero/ Mid kiln/ mechero	1,5/ 1,5/ 3	0,0418
Caso 2	Coque petróleo + carbón	mechero principal	2,8/ 1,6	Aceite usado/ NFU/ Disolventes	mechero/ Mid kiln/ mechero	1,8/ 0,5/ 3	0,0143
Caso 3	Coque petróleo + carbón	mechero principal	3,6/ 2,8	Aceite usado/ NFU/ Disolventes	mechero/ Mid kiln/ mechero	1,2/ 1/ 2,5	0,0085

Las características analíticas del combustible alternativo utilizado se relacionan en la tabla siguiente:

Tabla 5.24. PCI y contenidos en Cl y S de la mezcla de combustible empleada.

	Combustible	Cl (%)	S (%)	PCI (Kcal/Kg)
Caso 1	Coque	0,01	4,5	8228
	Carbón	0,01	0,4	6579
	Aceite	0,3	0,2	4800
	NFU	0,4	2	5250
	Disolventes	-	0,2	4200
Caso 2	Coque	0,01	4,5	8328
	Carbón	0,01	0,4	6647
	Aceite	0,3	0,2	5127
	NFU	0,4	2	5250
	Disolventes	1	0,2	5405
Caso 3	Coque	0,01	4,5	8335
	Carbón	0,01	0,4	6604
	Aceite	0,3	0,2	4033
	NFU	0,4	2	5250
	Disolventes	-	0,2	4200

En las Figuras 5.69, 5.70, 5.71 y 5.72 se representan, respectivamente, la concentración, contribución relativa de las familias de homólogos, toxicidad y contribución de los congéneres tóxicos de la emisión en el horno de clíker cuando se emplean aceite usado, NFU y disolventes como combustible.

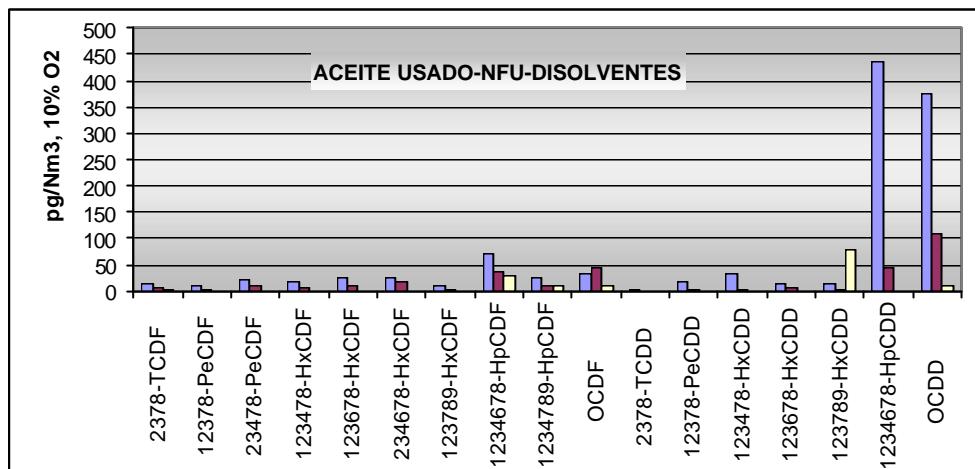


Figura 5.69. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando aceite Usado/NFU/disolventes como combustible alternativo.

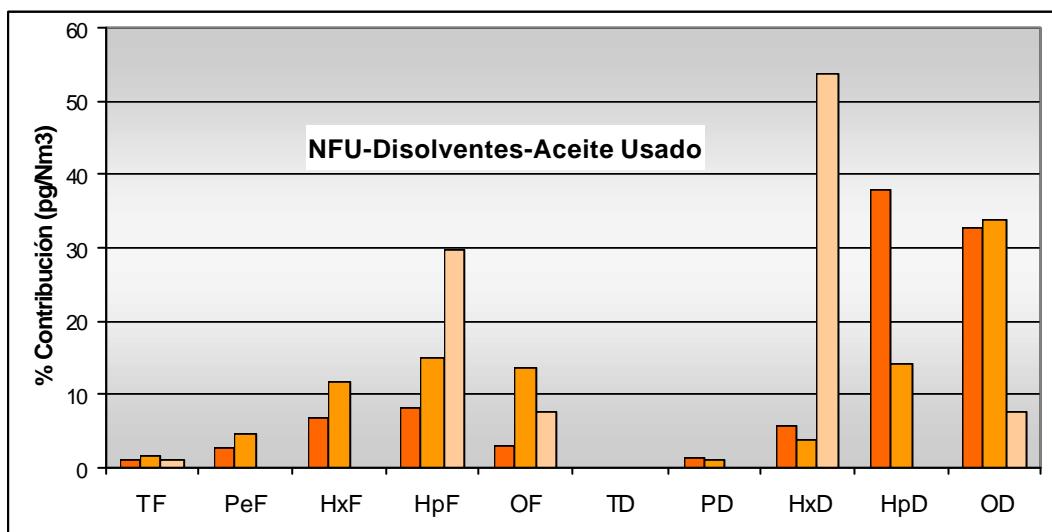


Figura 5.70. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando aceite Usado/NFU/disolventes como combustible alternativo.

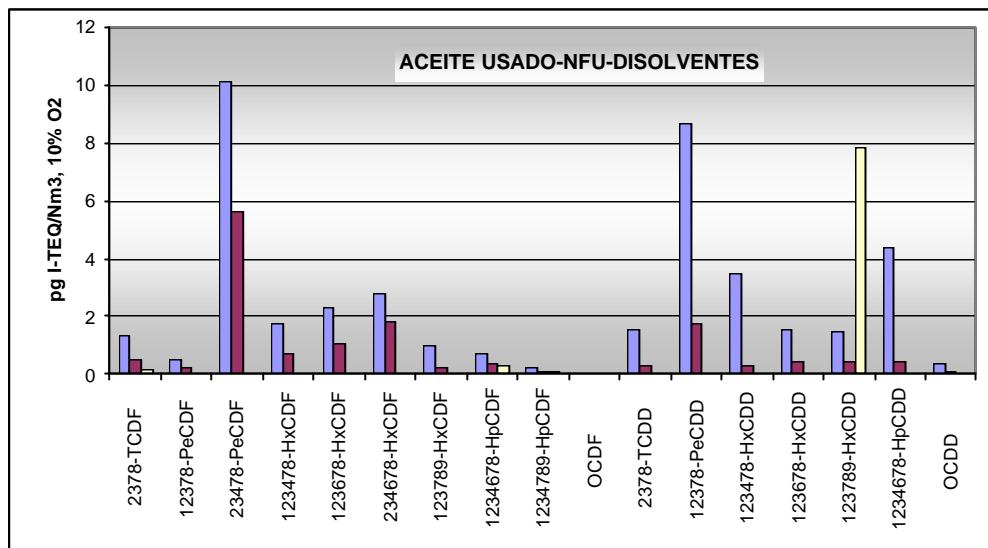


Figura 5.71. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando aceite usado/NFU/disolventes como combustible alternativo.

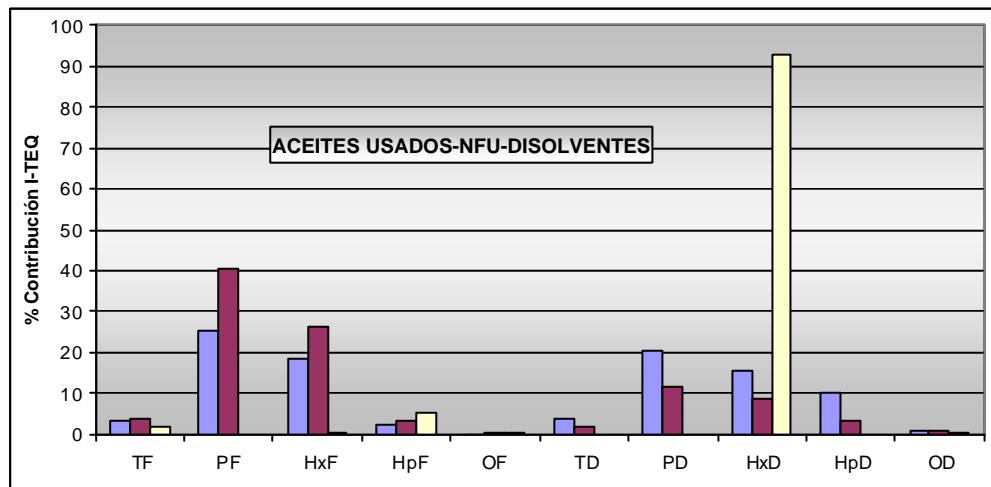


Figura 5.72. Contribución por familias de homólogos de los congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceites usados, NFU y disolventes como combustible alternativo.

Aun cuando no se haya podido realizar una evaluación detallada debido al escaso número de muestreros, sí resulta significativa la aportación de las dioxinas a estas emisiones. Incluso en el caso 3 aparece como isómero mayoritario de la emisión la 1,2,3,7,8,9-HxCDD.

5.3.7. NEUMÁTICOS FUERA DE USO (NFU)- HARINAS ANIMALES

Se dispone de la información de un horno, donde se han realizado dos muestreos. La Tabla 5.25 recoge sus condiciones de operación.

Tabla 5.25. *Condiciones de operación en el horno de clíker en el que se ha utilizado una mezcla de NFU y harinas animales como combustible alternativo.*

Ref. Horno	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/PCDFs ng I-TEQ/ Nm ³ ; 10% O ₂
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
H37	Coque de petróleo	mechero/ precalcinador	4,8-5,2/ 2,7-2,9	NFU/ Harinas animales	Precalcinador / mechero	1,5/ 1	0.0174
H37	Coque de petróleo	mechero/ precalcinador	3,9-4,8/ 1,8-3,2	NFU/ Harinas animales	precalcinador/ mechero	1,2/ 0,7	0.0206

En las Figuras 5.73, 5.74, 5.75 y 5.76 se representan, respectivamente, la concentración, contribución relativa de las familias de homólogos, toxicidad y contribución de los congéneres tóxicos de la emisión en el horno de clíker cuando se emplea una mezcla de NFU y harinas animales como combustible.

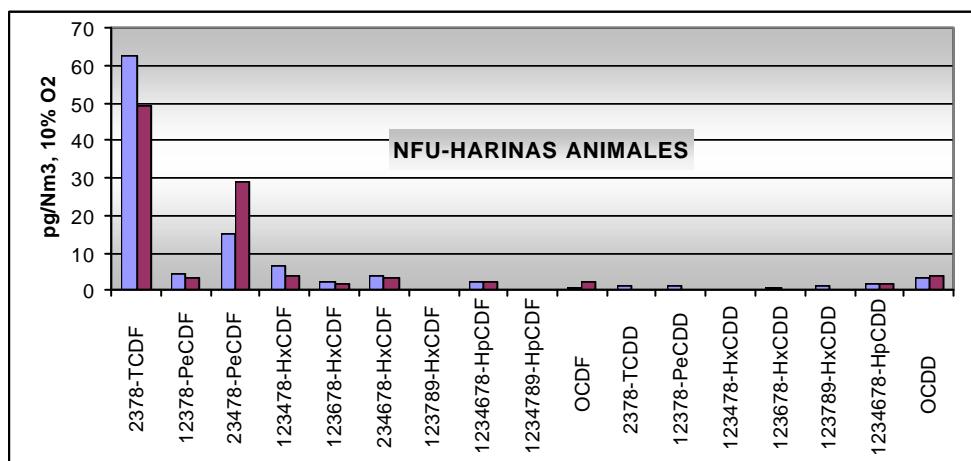


Figura 5.73. *Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU y harinas animales como combustible.*

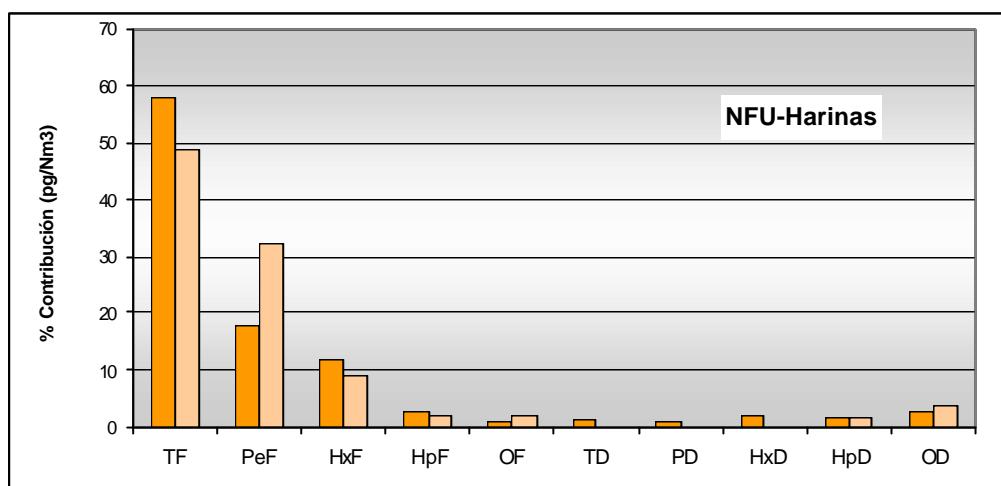


Figura 5.74. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU y harinas animales como combustible alternativo.

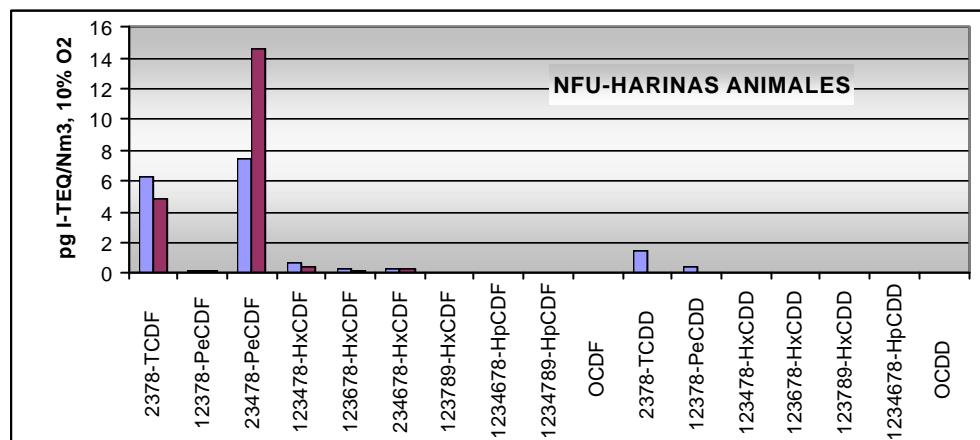


Figura 5.75. Toxicidad de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU y harinas animales como combustible alternativo.

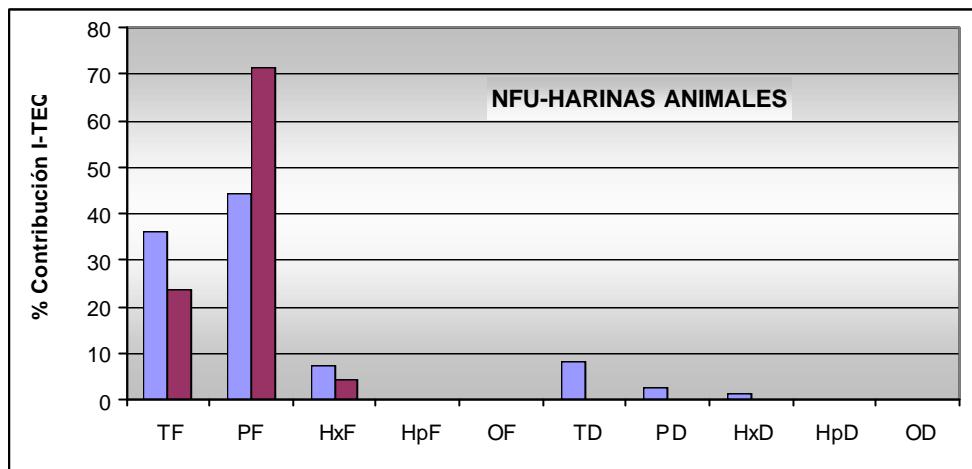


Figura 5.76. Contribución por familias de homólogos de los congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU y harinas animales como combustible alternativo.

En todas las figuras relativas al empleo de combustible de NFU/harinas animales se observa claramente la aportación mayoritaria de los furanos frente a las dioxinas, recordando al perfil de un combustible convencional. (Ver apartado 5.2).

5.3.8. ACEITE USADO Y DISOLVENTES

El uso como combustible de la mezcla aceite usado/disolventes se ha desarrollado en un solo horno, con un único muestreo. La Tabla 5.26 recoge sus condiciones de operación

Tabla 5.26. Condiciones de operación en el horno de clíker en el que se ha utilizado una mezcla de aceite usado y disolventes como combustible alternativo.

	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/PCDFs ng I-TEQ/ Nm ³ ; 10% O ₂
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
H31	Coque de petróleo + carbón	mechero principal	6 / 3	Aceite usado/ Disolventes	mechero principal	0.95 / 1,9	0.0021

Tabla 5.27. PCI y contenidos en Cl y S de la mezcla de combustible empleada.

Combustible	Cl (%)	S (%)	PCI (Kcal/Kg)
Coque	0,01	4,5	8335
Carbón	0,01	0,4	6630
Aceite	0,3	0,2	2630
Disolventes	-	0,2	4186

En las Figuras 5.77, 5.78, 5.79 y 5.80 se representan, respectivamente, la concentración, contribución relativa de las familias de homólogos, toxicidad y contribución de los congéneres tóxicos de la emisión en el horno de clíker cuando se emplea una mezcla de aceite usado y disolventes como combustible.

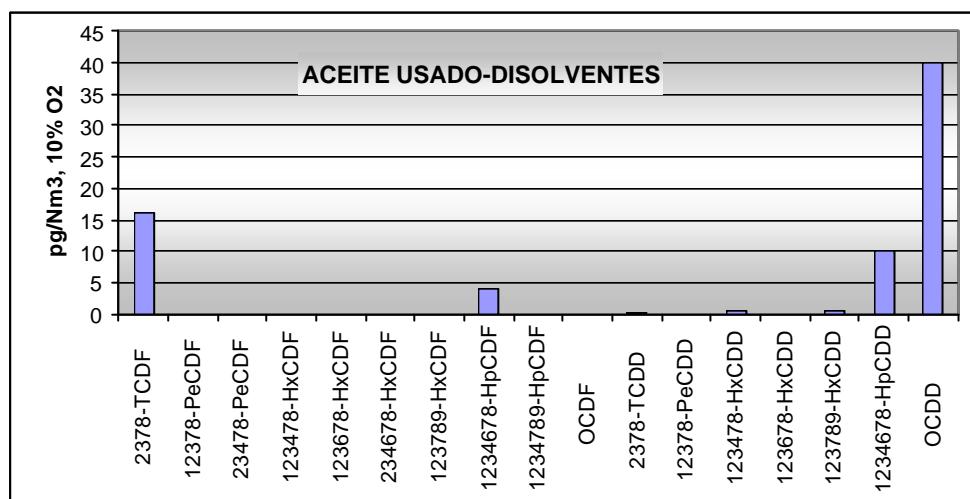


Figura 5.77. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceite usado y disolventes como combustible alternativo.

La Figura 5.77, indica que en este muestreo la mayor concentración corresponde a las octadioxinas.

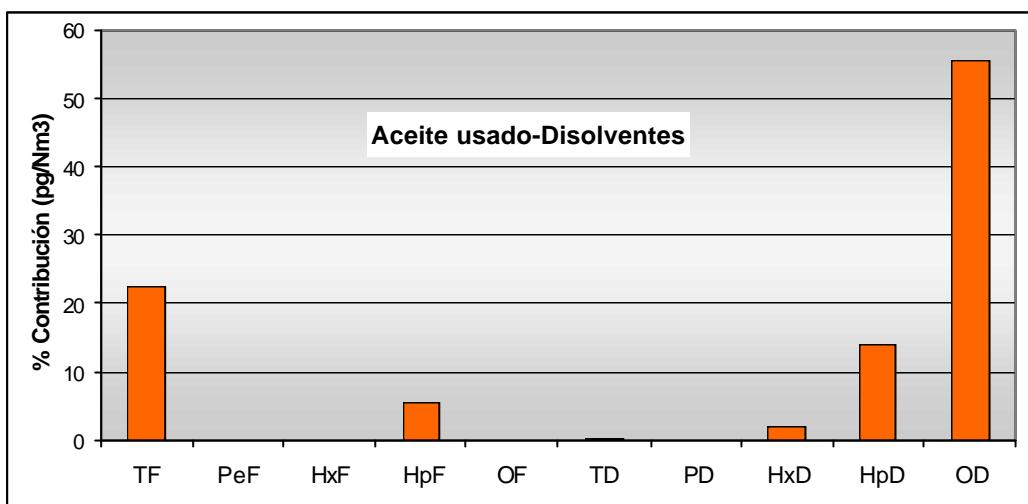


Figura 5.78. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceite usado y disolventes como combustible alternativo.

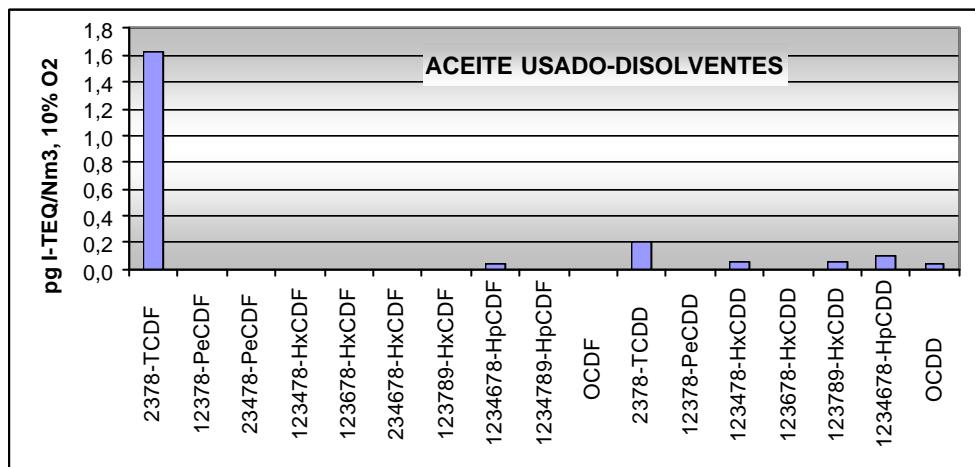


Figura 5.79. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceite usado y disolventes como combustible alternativo.

En la Figura 5.79 se aprecia cómo el 2,3,7,8 tetraclorodibenzofurano es el congénere que más toxicidad aporta a la emisión total (a concentraciones muy bajas). Esta circunstancia se confirma a través del análisis de las contribuciones a la toxicidad total de la emisión, para cada familia de homólogos (Figura 5.80).

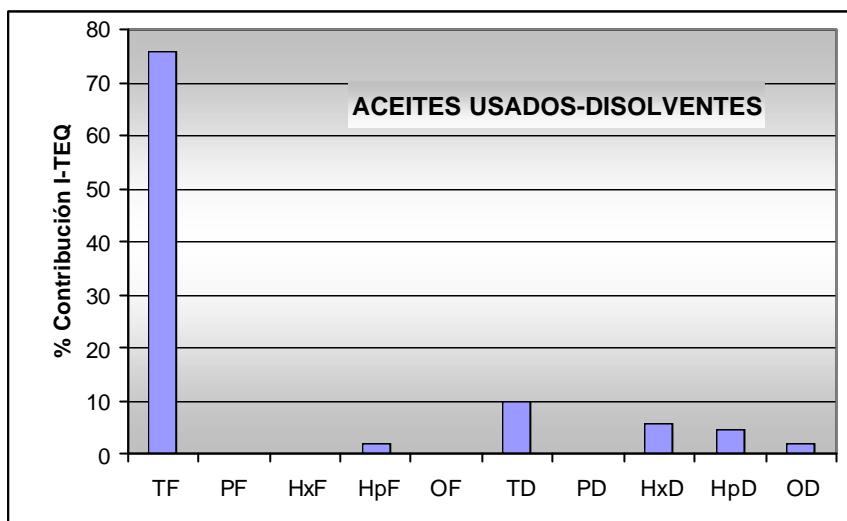


Figura 5.80. Contribución por familias de homólogos de los congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceites usados y disolventes como combustible alternativo.

5.3.9. ACEITE USADO Y FRACCIÓN LIGERA DE VFU

La fracción ligera de vehículos fuera de uso (VFU) consiste en plásticos, fibras y gomas que, al ser derivados de petróleo, presentan un alto poder calorífico. Los muestreos disponibles corresponden a un solo horno. Las condiciones de operación utilizadas se describen en la Tabla 5.28.

Tabla 5.28. Condiciones de operación en el horno en el que se ha utilizado una mezcla de aceites usados y la fracción ligera de VFU como combustible alternativo.

	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/PCDFs ng I-TEQ/ Nm ³ ; 10% O ₂
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
H30	Coque de petróleo	mechero principal	8.6	Aceite usado /Fracción ligera VFU	mechero principal	1,3 / 0,5	0.029

Tabla 5.29. PCI y contenidos en Cl y S de la mezcla de combustible empleada.

Combustible	Cl (%)	S (%)	PCI (Kcal/Kg)
Coque	-	4	8360
Aceite	2	3	5500
Fracción ligera VFU	-	-	4200

En las Figuras 5.81, 5.82, 5.83 y 5.84 se representan, respectivamente, la concentración, contribución relativa de las familias de homólogos, toxicidad y contribución de los congéneres tóxicos de la emisión en el horno de clíker cuando se emplea una mezcla de aceite usado y la fracción ligera de vehículos fuera de uso como combustible.

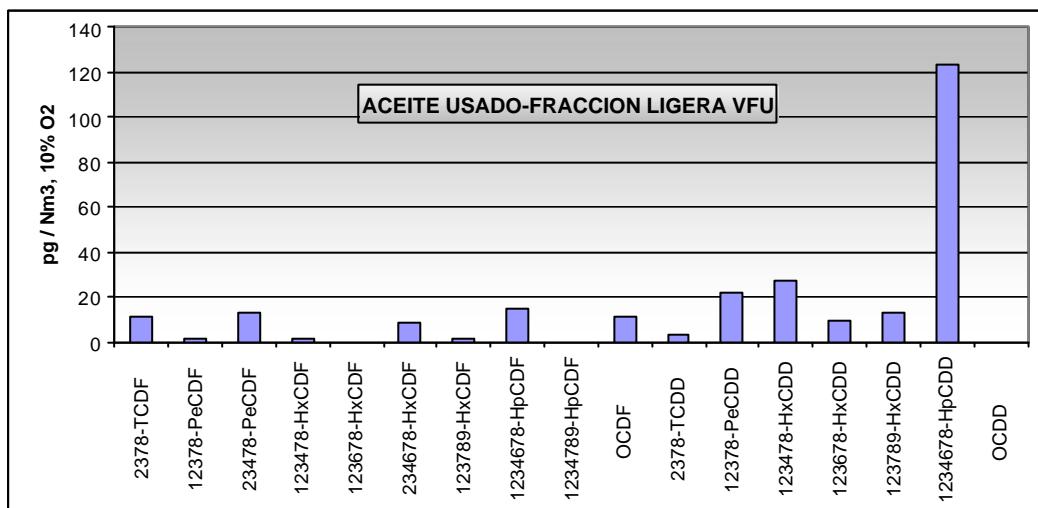


Figura 5.81. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceite usado y fracción ligera de vehículos fuera de uso como combustible alternativo.

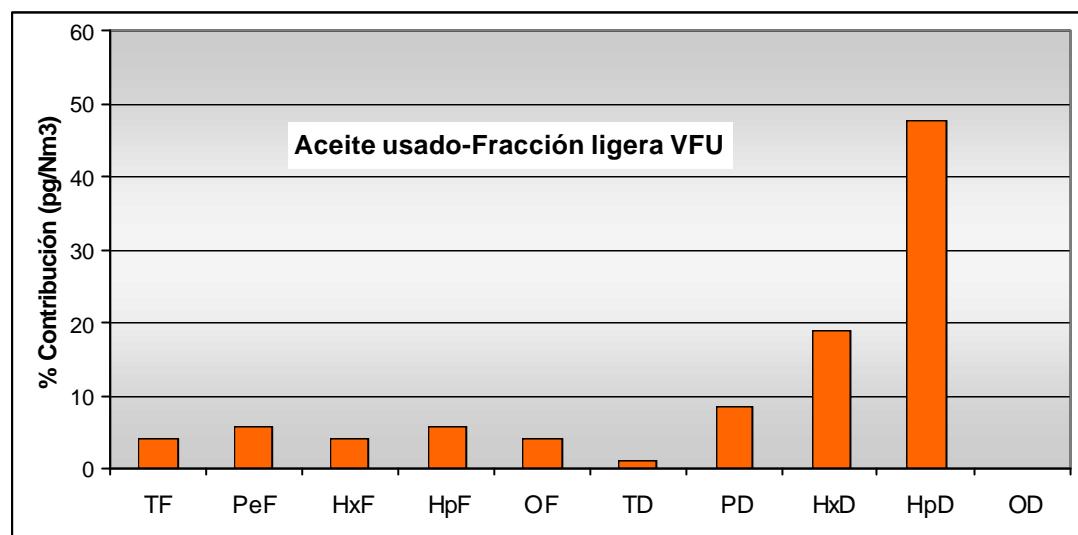


Figura 5.82. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceite usado y fracción ligera de VFU como combustible alternativo.

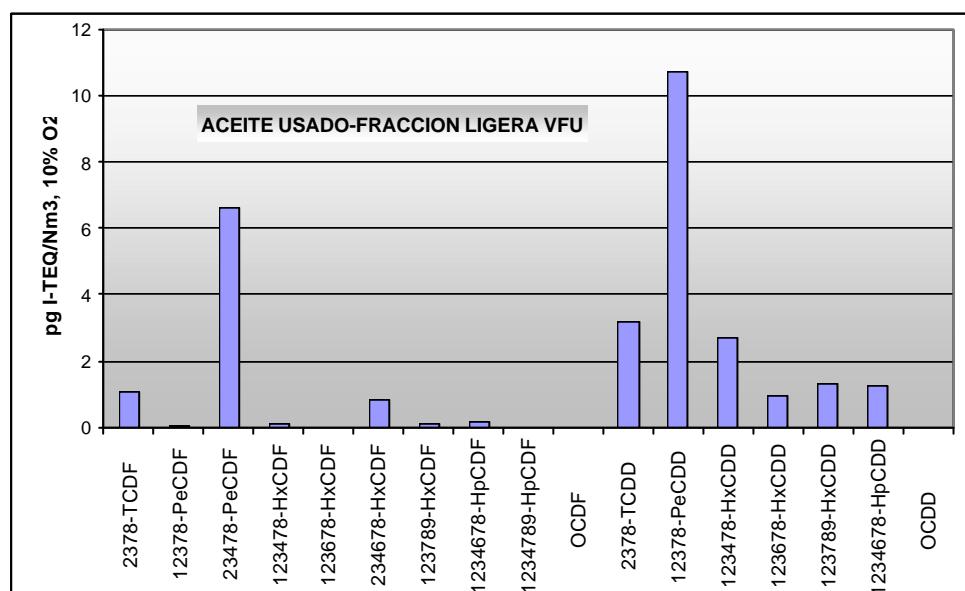


Figura 5.83. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceite usado y fracción ligera de VFU como combustible alternativo.

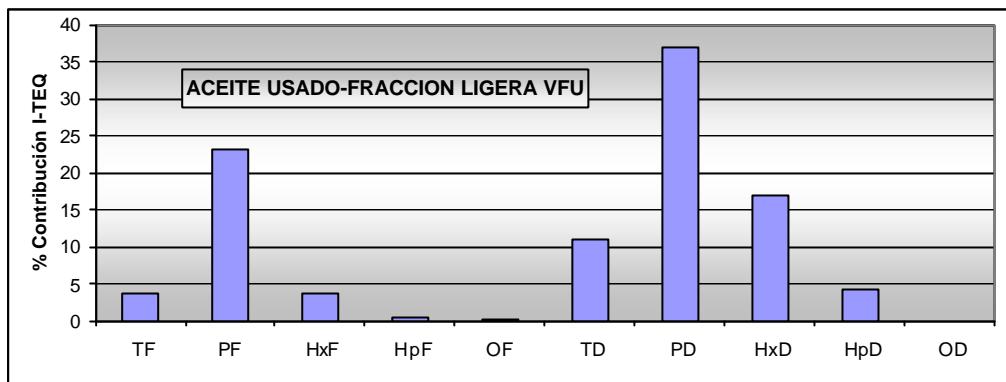


Figura 5.84. Contribución por familias de homólogos de los congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceite usado y fracción ligera de VFU como combustible alternativo.

En este caso se aprecia, tanto en concentraciones como en toxicidad, el predominio de los isómeros 2,3,7,8-clorosustituidos correspondientes a las dioxinas frente a los furanos.

5.3.10. SERRÍN / ASTILLAS + CELULOSA

El uso como combustible de una mezcla de serrín y astillas de celulosa, sólo se ha presentado en un solo horno, con un único muestreo. Las características operacionales del horno objeto de muestreo se recogen en la Tabla 5.30.

Tabla 5.30. Condiciones de operación en el horno de clíker en el que se ha utilizado serrín como combustible alternativo.

Ref. Horno	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/PCDFs ng I-TEQ/ Nm ³ ; 10% O ₂
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
H38	Coque de petróleo	mechero principal	2.77	Serrín/Astilla s de celulosa	mechero principal	0.62/ 0.42	0.0056

Tabla 5.31. PCI y contenidos en Cl y S de la mezcla de combustible empleada.

Combustible	Cl (%)	S (%)	PCI (Kcal/Kg)
Coque	-	6,5	7500
Serrín	-	-	3800
Astillas de celulosa	-	-	4500

En las Figuras 5.85, 5.86, 5.87 y 5.88 se representan, respectivamente, la concentración, contribución relativa de las familias de homólogos, toxicidad y contribución de los congéneres tóxicos de la emisión en el horno de clínker cuando se emplea una mezcla de serrín y astillas de celulosa como combustible.

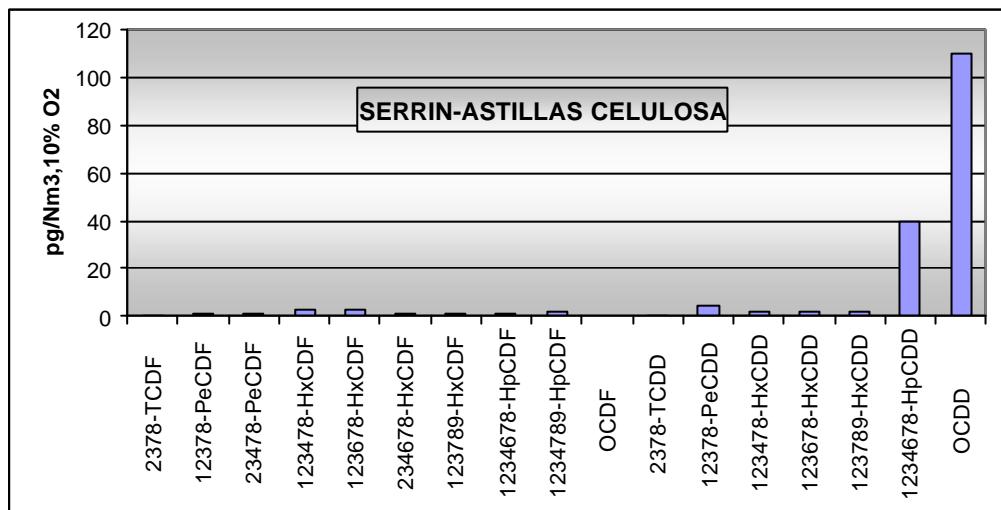


Figura 5.85. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de serrín y astillas de celulosa como combustible alternativo.

5. Resultados Experimentales. Interpretación y Discusión

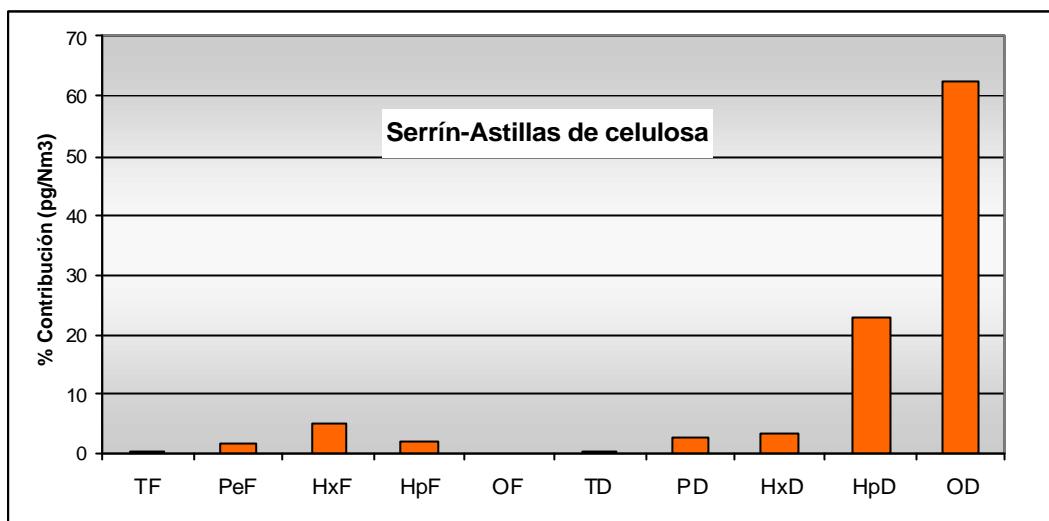


Figura 5.86. Contribución por familias de homólogos de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de serrín y astillas de celulosa como combustible alternativo.

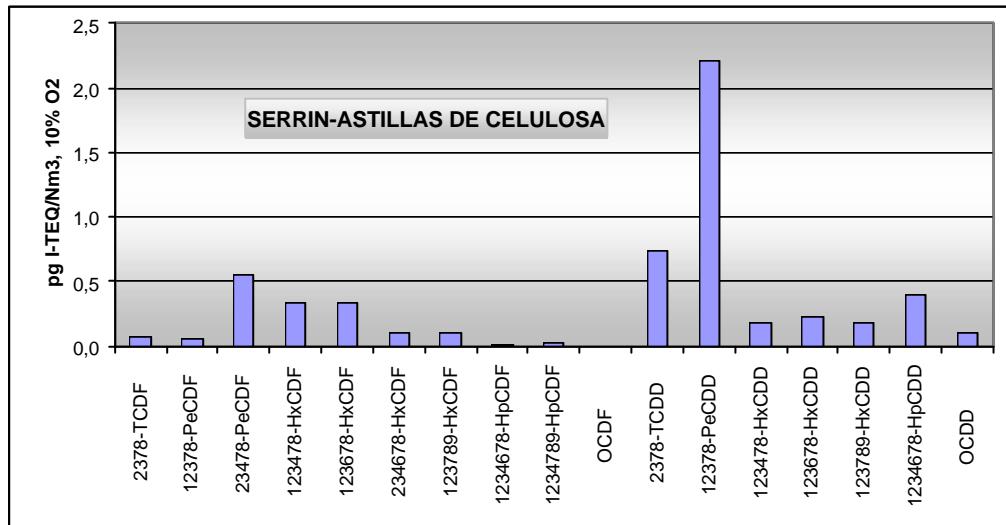


Figura 5.87. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de serrín y astillas de celulosa como combustible alternativo.

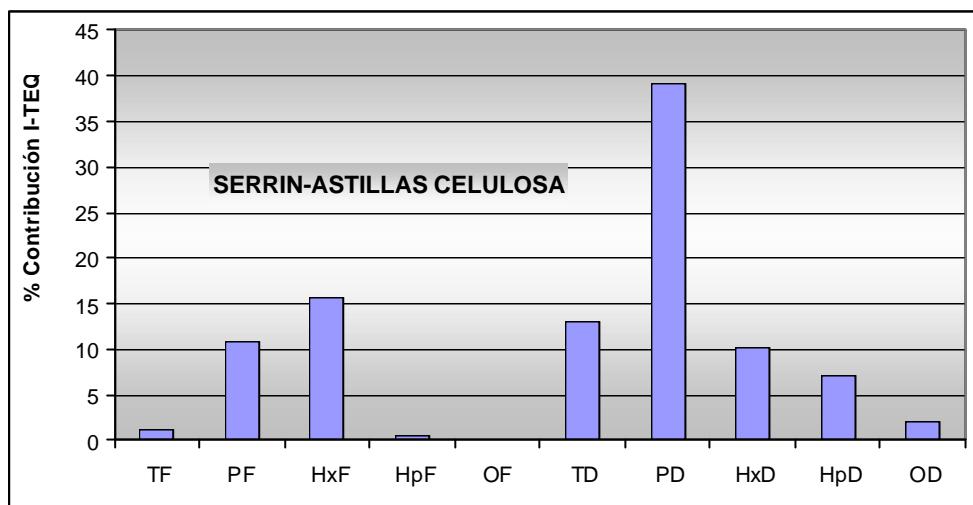


Figura 5.88. Contribución por familias de homólogos de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de serrín y astillas de celulosa como combustible alternativo.

De la Figura 5.88 se puede calcular que la toxicidad de las emisiones debida al conjunto de las dioxinas es de casi un 72%. Este porcentaje podría estar justificado por la presencia de precursores de las dioxinas de naturaleza fenólica en la lignina de la madera, así como en sus conservantes y fungicidas. Por último, los congéneres que influyen en mayor medida en la toxicidad, ya sean de dioxinas o furanos, son los pentasustituidos.

5.3.11. NFU-DISOLVENTES-GRASA ANIMAL

En la Tabla 5.32 se indica el modo de operación en el caso de la aportación de grasas animales, NFU y disolventes como combustibles alternativos en hornos de clínker. Se dispone de un único muestreo.

Tabla 5.32. Condiciones de operación en el caso del horno en el que se ha utilizado una mezcla de NFU, disolventes y grasas animales como combustible alternativo.

Ref. Horno	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/PCDFs ng I-TEQ/ Nm ³ ; 10% O ₂
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
H31	Carbón	mechero principal	8.3	NFU/ Disolventes/ Grasa animal	Mid kiln / mechero/ Mechero	/0,9/ 1,9/ 1,3	0.0030

Tabla 5.33. PCI y contenidos en Cl y S de la mezcla de combustible empleada.

Combustible	Cl (%)	S (%)	PCI (Kcal/Kg)
Carbón	0,01	0,4	6280
NFU	0,4	2	5250
Mezcla de disolventes	0,62	0,2	3567
Grasas Animales	-	-	-

En las Figuras 5.89, 5.90, 5.91 y 5.92 se representan, respectivamente, la concentración, contribución relativa de las familias de homólogos, toxicidad y contribución de los congéneres tóxicos de la emisión en el horno de clínker cuando se emplea una mezcla de NFU, disolventes y grasa animal como combustible.

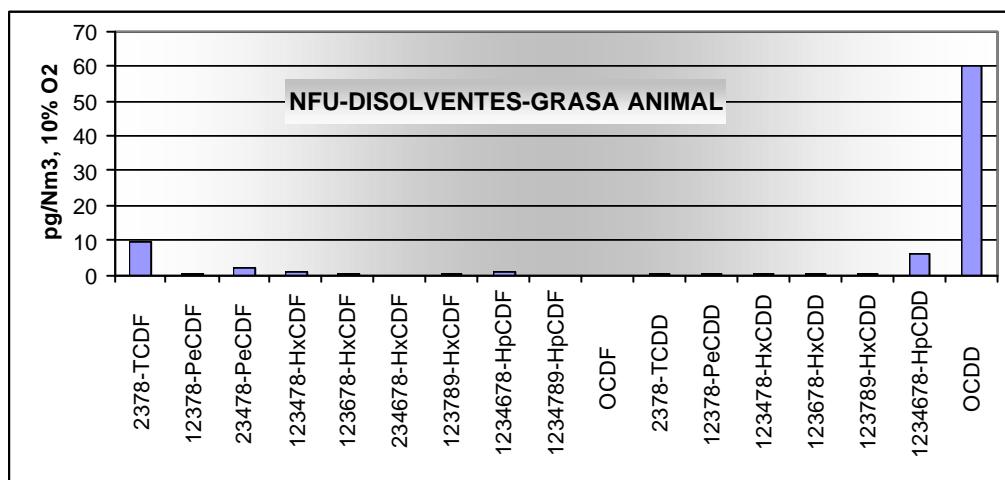


Figura 5.89. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU, disolventes y grasa animal como combustible alternativo.

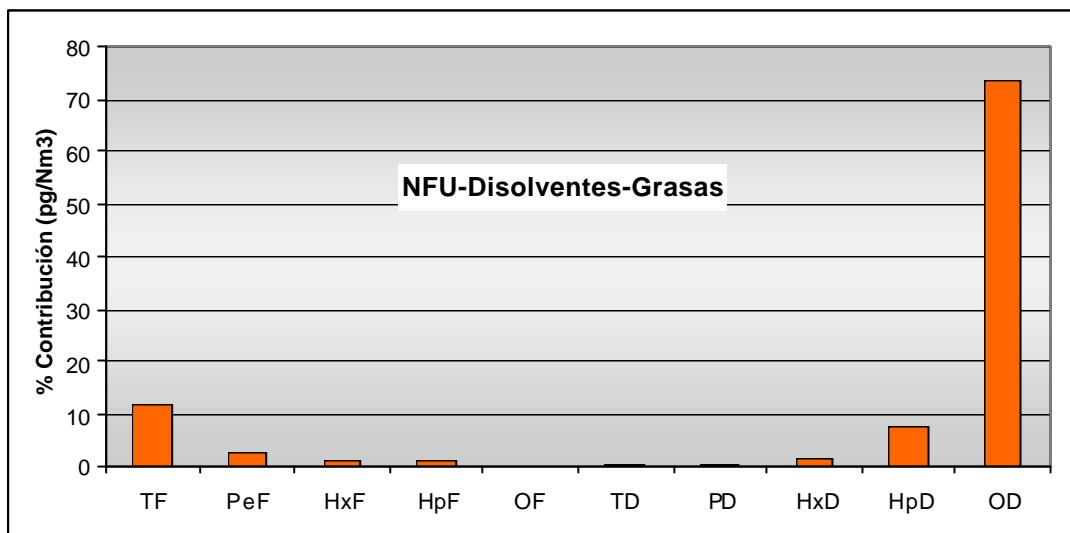


Figura 5.90. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU, disolventes y grasa animal como combustible alternativo.

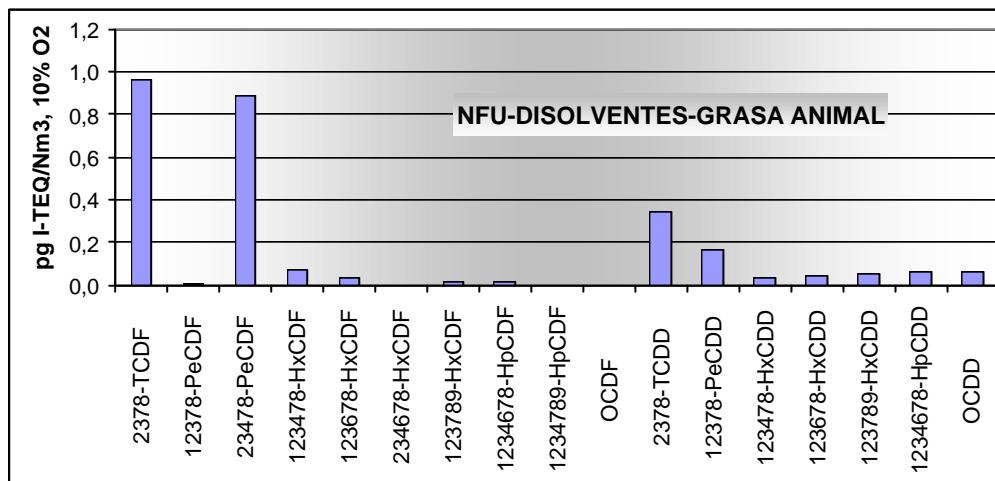


Figura 5.91. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU, disolventes y grasa animal como combustible alternativo.

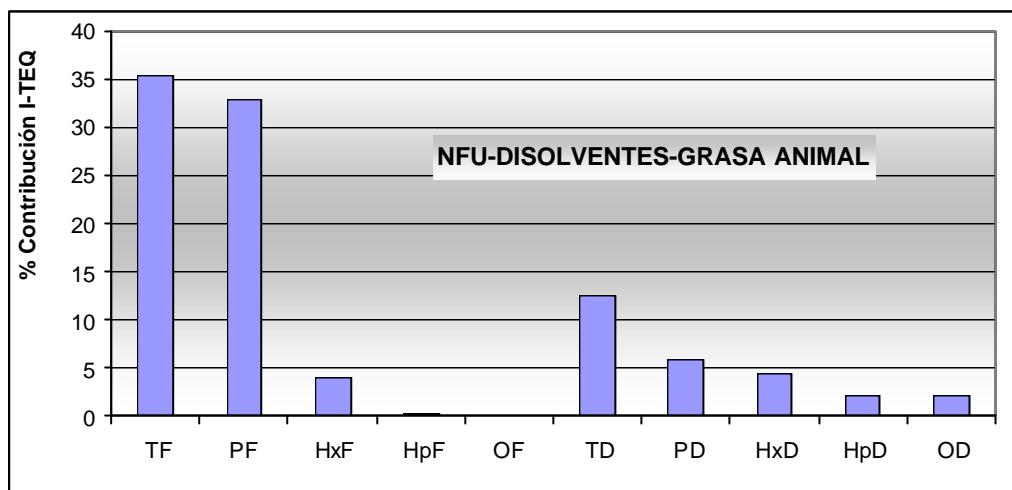


Figura 5.92. Contribución por familias de homólogos de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU, disolventes y grasa animal como combustible alternativo.

El contaminante de mayor concentración en el gas de salida del horno del clíker es la octo-dioxina (Figura 5.89). Sin embargo, en términos de toxicidad, la mayor contribución se debe, por orden, al 2,3,7,8-TCDF y al 1,2,3,7,8-PeCDF (Figuras 5.91 y 5.92).

5.3.12. NFU-DISOLVENTES-HARINAS ANIMALES-GRASA ANIMAL

Sólo se dispone de un único muestreo. Las condiciones de operación en el horno se resumen en la Tabla 5.34.

Tabla 5.34. Condiciones de operación en un horno de clíker en el que se ha utilizado una mezcla de NFU, disolventes, harinas animales y grasa.

Ref. Horno	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/PCDFs ng I-TEQ/ Nm ³ ; 10% O ₂
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
H31	Coque de petróleo + carbón	mechero principal	5.18	NFU/ Disolventes/ Harinas Animales/ Grasa animal	mid kiln/ mechero/ mechero/ Mechero	0,94/ 2,86 / 1,96/ 1,74	0.0110

Tabla 5.35. PCI y contenidos en Cl y S de la mezcla de combustible empleada.

Combustible	Cl (%)	S (%)	PCI (Kcal/Kg)
Carbón	0,01	0,4	6450
Coque	0,01	4,5	8286
NFU	0,4	2	5250
Mezcla de disolventes	0,4	0,2	5682
Grasas Animales	0,4	0,1	8000
Harinas	0,5	0,4	3000

En las Figuras 5.93, 5.94, 5.95 y 5.96 se representan, respectivamente, la concentración, toxicidad y contribución de los congéneres tóxicos de la emisión en el horno de clínker cuando se emplea una mezcla de NFU, disolventes, harinas animales y grasa animal como combustible.

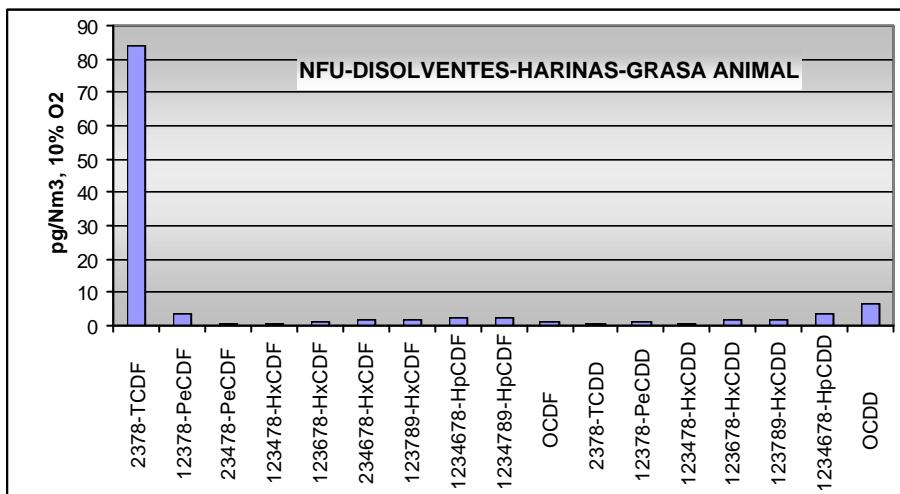


Figura 5.93. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU, disolventes, harinas animales y grasa animal como combustible alternativo.

5. Resultados Experimentales. Interpretación y Discusión

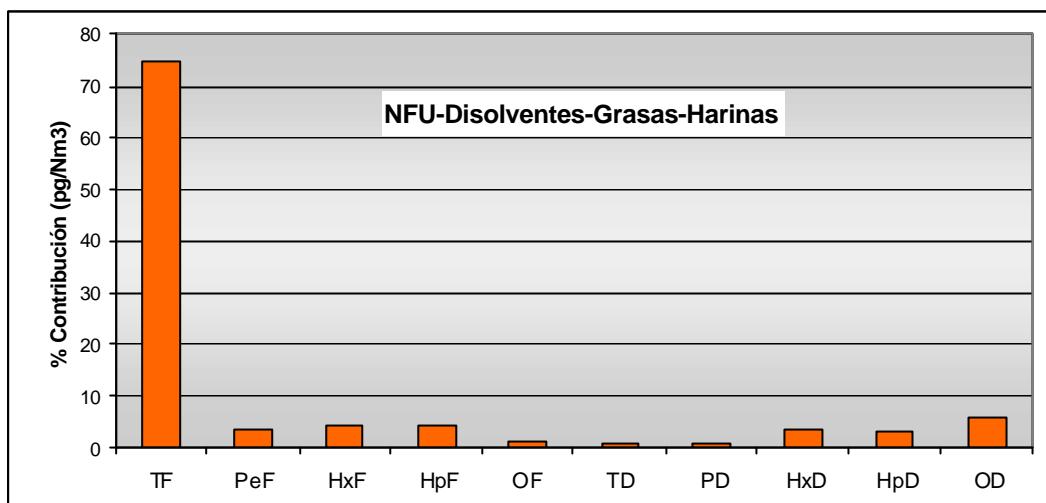


Figura 5.94. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU, disolventes, harinas animales y grasa animal como combustible alternativo.

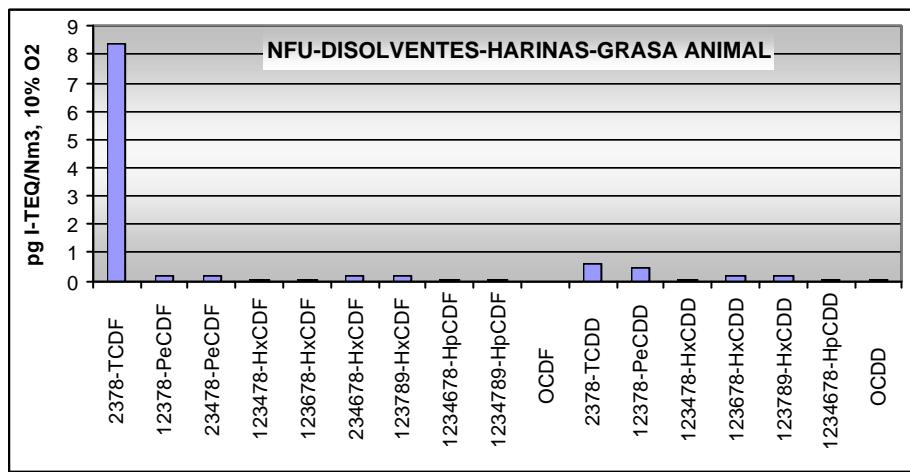


Figura 5.95. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos, empleando una mezcla de NFU, disolventes, harinas animales y grasa animal como combustible alternativo.

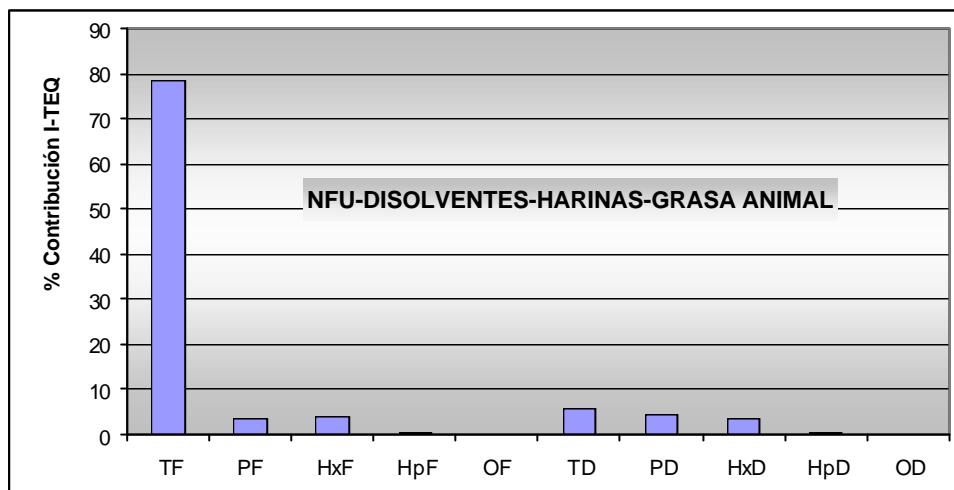


Figura 5.96. Contribución por familias de homólogos de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU, disolventes, harinas animales y grasa animal como combustible alternativo.

En este tipo de co-combustión se observa la emisión más que predominante de tetrafuranos en la emisión tóxica, tanto en términos de concentración como de toxicidad.

5.3.13. CONGÉNERES MAYORITARIOS SEGÚN EL COMBUSTIBLE ALTERNATIVO EMPLEADO.

En este apartado se pretende sintetizar lo expuesto hasta el momento en relación con las emisiones a que dan lugar los 12 combustibles alternativos utilizados. Como se observa a lo largo del estudio realizado, la influencia más importante que se produce cuando se alimentan combustibles alternativos al horno de clínker es la modificación de los perfiles de isómeros que se generan debido a la combustión. En el caso de aceite usado como combustible, se ha considerado sólo el muestreo realizado cuando el horno presenta como sistema de limpieza de gases el electrofiltro, con objeto de realizar el análisis comparativo entre combustibles alternativos en las condiciones más representativas del sector, sin introducir nuevas variables en la matriz a estudio.

La influencia del uso de combustibles alternativos sobre la toxicidad de la emisión se muestra en la Tabla 5.36. Se han seleccionado los 2 isómeros tóxicos

5. Resultados Experimentales. Interpretación y Discusión

predominantes respecto a los 15 restantes, tanto en términos de concentración (pg/Nm³) como de toxicidad (pg I-TEQ/Nm³). Estos isómeros proporcionan en la mayoría de los casos (ver los perfiles de los 17 isómeros en cada combustible alternativo estudiado) el grueso de la toxicidad de las emisiones en los 12 tipos de combustible considerados. En la tabla se indica el congénere mayoritario respecto a la concentración con color azul y con color rojo se señala el congénere mayoritario en cuanto a su toxicidad.

Tabla 5.36. Congéneres tóxicos mayoritarios según el combustible alternativo empleado, en unidades de concentración ■ (pg/Nm³) y de toxicidad ■ (pg I-TEQ/Nm³).

pg/Nm ³	2378 TCDF	23478 PeCDF	123478 HxCDF	1234678 HpCDF	OCDF	2378 TCDD	12378 PeCDD	123478 HxCDD	1234678 HpCDD	OCDD
pg I- TEQ/Nm ³										
Aceite usado								46,2	80,3	
		6,44						12,16		
Mezcla de disolventes					16,44					19,67
	0,46	0,68								
NFU				37,15						34,64
		7,07	2,00							
Harinas animales	20,7			12,85						
	2,07	2,26								
serrín/Astilla s-celulosa						0,74	2,21		40	110
Aceite usado /Disolventes	16,2									40
	1,62						0,21			
Aceite usado/ NFU					10,67					23,33
						1,52	4,2			
Aceite usado/NFU/ Disolventes								3,46	160,6	165
		5,27								
Aceite usado/ Fracción líquida VFU								26,84	123	
		6,62					10,73			
NFU/Harinas animales	55,9	22,09								
	5,59	11,04								
Grasas animales/ NFU /Disolventes	9,6									60
	0,96	0,89								
Grasa animal/ NFU/ Disolventes/ Harinas animales	84									6,5
	8,4						0,59			

La representación gráfica de los datos recogidos en la Tabla 5.36 se presentan en la Figura 5.97, en donde se describe el estudio por separado de las concentraciones y de las toxicidades de los isómeros mayoritarios para cada uno de los dos combustibles alternativos estudiados.

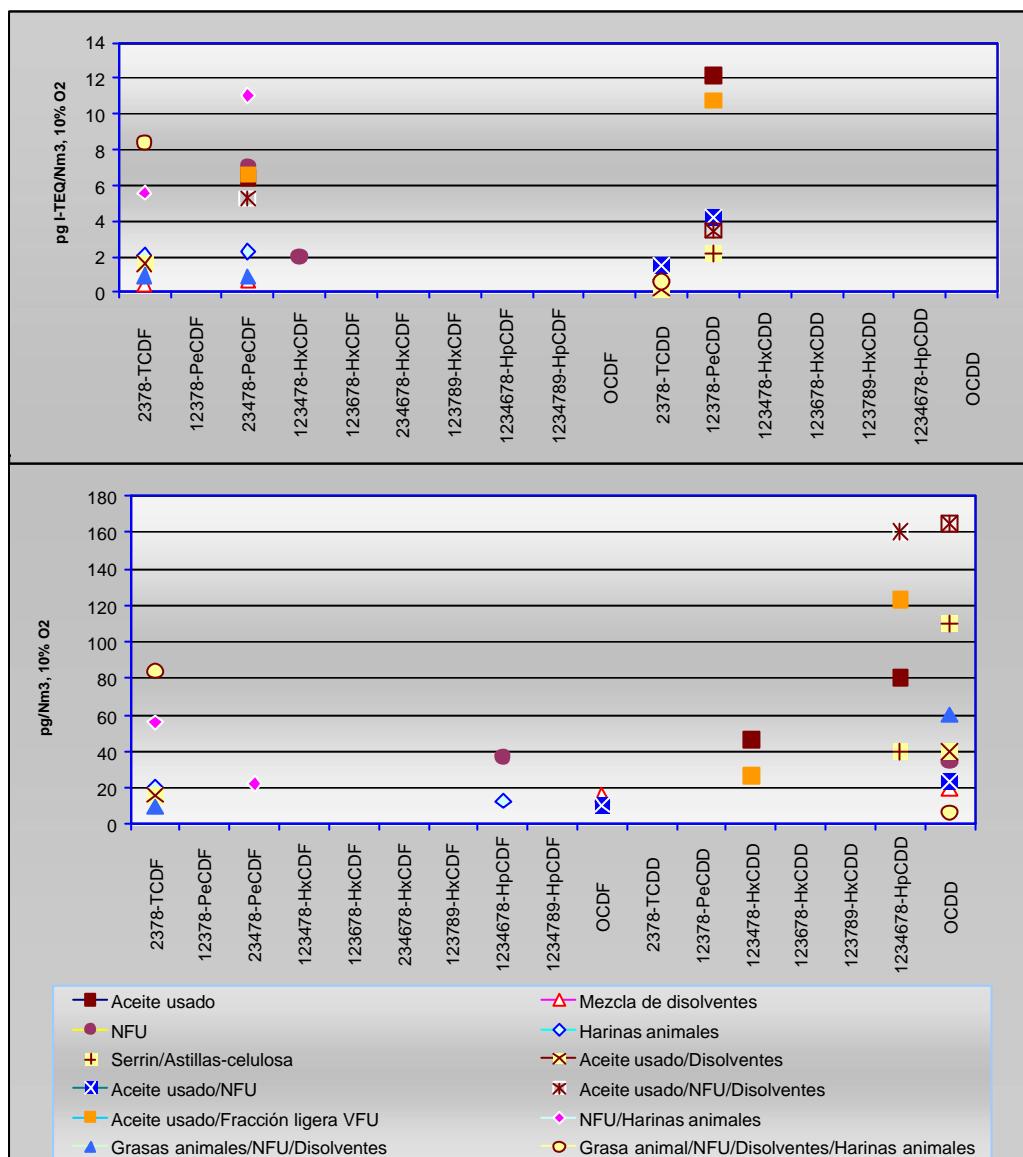


Figura 5.97. Congéneres tóxicos mayoritarios según el combustible alternativo empleado

Considerando los 12 tipos de combustibles utilizados en este trabajo y sus correspondientes perfiles de emisión para los 17 congéneres tóxicos, representados en la Figura 5.97, se puede realizar una serie de afirmaciones concretas:

- Respecto a los 17 isómeros tóxicos, los combustibles se dividen en aquellos que presentan una concentración mayoritaria de dioxinas o una concentración mayoritaria de furanos:
 - Dioxinas: aceite usado, disolventes, serrín, aceite usado-disolventes, aceite usado-NFU, aceite usado-NFU-disolventes, aceite usado-fracción ligera de vehículos fuera de uso, grasas- NFU-disolventes.
 - Furanos: NFU, harinas, harinas-NFU, Harinas-NFU-disolventes-grasas.
- En los combustibles que generan en las emisiones resultantes de su combustión mayoritariamente dioxinas los congéneres predominantes son aquellos que presentan un grado de cloración más alto, octadioxinas fundamentalmente.
- La presencia de aceite usado en el combustible en los casos a estudio (aceite usado-disolventes, aceite usado-neumáticos, aceite usado-neumáticos-disolventes, aceite usado-fracción ligera de vehículos fuera de uso), da como resultado la presencia mayoritaria de isómeros 2,3,7,8-clorodibenzo-p-dioxinas, correspondiendo a los de mayor grado de cloración (menos tóxicos).
- La aportación de harinas en el combustible (harinas, harinas-NFU, Harinas-NFU-disolventes-grasas), parece estar relacionado con la presencia de furanos en las emisiones, en especial del 2,3,7,8-TCDF.
- La combustión de serrín y astillas de celulosa en el caso estudiado da lugar a la presencia de los isómeros con mayor grado de cloración: octadioxinas y 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD.
- En el caso de la combustión de NFU como único combustible alternativo, sucede que si se alimentan estos residuos en el intercambiador de calor (práctica no recomendable), se produce un aumento en la emisión de PCDD/PCDFs, especialmente de furanos (68,4%). Si se alimenta en el precalcinador, existe un equilibrio al 50% entre la formación de dioxinas y furanos.
- Respecto a la toxicidad de las emisiones, si consideramos aquellos casos en los que se utilizan combustibles alternativos que dan lugar mayoritariamente a furanos, el congénere mayoritario es el 2,3,7,8-TCDF. En este tipo de co-combustión la toxicidad de la emisión aumenta frente a aquellos casos en los que las dioxinas son los congéneres mayoritario, dado que producen sobre todo congéneres de alto grado de cloración.

En la Tabla 5.37 se muestra el porcentaje de la toxicidad total de la emisión que representan los isómeros mayoritarios para cada combustible alternativo analizado. Se

observa que en algunos casos los 2 isómeros mayoritarios representan más del 83% de la toxicidad de la emisión. Para alcanzar algún tipo de correlación entre emisión total y congéneres mayoritarios sería necesario un mayor número de muestreos y plantear campañas en diferentes hornos.

Tabla 5.37. Porcentaje de toxicidad correspondiente a los isómeros mayoritarios emitidos en hornos de clíker para los combustibles alternativos estudiados.

COMBUSTIBLE ALTERNATIVO	1 ^{er} congénere	2 ^o congénere	% Total toxicidad	Nº
Aceite usado			63,4	1*
Mezcla de disolventes	26,70	18,00	44,7	6
NFU			52,9	4
Harinas animales	30,90		59,1	5
serrín/Astillas-celulosa			52,39	1
Aceite usado/Disolventes			85,95	1
Aceite usado/NFU			64,83	3
Aceite usado/NFU/Disolventes			40,08	3
Aceite usado/Fracción ligera VFU			59,75	1
NFU/Harinas animales			87,5	2
Grasas animales/NFU/Disolventes			68,06	1
Grasa animal/NFU/Disolventes/ Harinas animales			83,97	1

* Se han realizado 2 muestreos, pero en este estudio se ha descartado el muestreo correspondiente después del cambio de filtro de separación de polvos.

Como se ha comentado anteriormente, los combustibles utilizados en este trabajo producen fundamentalmente dos tipos de perfiles, por un lado, los basados en la predominancia de los congéneres 2,3,7,8-CDF y, por otro, correspondiendo a una mayoría de los congéneres 2,3,7,8-CDD. A partir de la contribución por familias de homólogos de los 17 congéneres tóxicos para los 12 combustibles alternativos estudiados se pone de manifiesto a continuación estos comportamientos. En la Figura 5.98 se representan los perfiles de familias de homólogos de aquellos combustibles que favorecen la presencia de dioxinas, observándose que están favorecidos los congéneres con mayor número de sustituciones de cloro. En la Figura 5.99 se representan los perfiles para el caso de los combustibles que favorecen la formación de furanos.

Por lo tanto, el empleo de uno u otro combustible como combustible alternativo en procesos de co-combustión en hornos de cemento no genera variaciones respecto a la concentración de la emisión total de PCDD/PCDFs, existiendo una variabilidad en función del horno investigado, pero sí existe una importante influencia sobre el perfil consiguiente de las emisiones.

Como se ha comentado en el apartado 3.6, los mecanismos y condiciones que podrían explicar la formación de dioxinas en los hornos de cemento son fundamentalmente a través de reacciones heterogéneas catalizadas en la zona en la que los gases de combustión se enfrián desde alrededor 450 a 200°C. La ceniza volante presente en la zona de pos-combustión favorece en gran medida la producción de PCDD/PCDFs. La formación puede tener dos orígenes diferentes: que provengan del combustible y/o materias primas y que se produzca una combustión incompleta, o que se sinteticen posteriormente en los sistemas de tratamiento de gases a temperaturas relativamente bajas, entre 200 a 450°C, a lo largo del proceso de enfriamiento de los gases de salida del horno, en presencia de catalizadores metálicos, materia orgánica, oxígeno, cloro y/o compuestos orgánicos clorados, conservándose estas condiciones durante largos tiempos de residencia. La síntesis de novo produce preferiblemente furanos frente a dioxinas, en contraste con las rutas a través de precursores, que generan preferentemente dioxinas. En base a este planteamiento, contrastado en numerosas investigaciones, se puede afirmar que cuando se adicionan combustibles alternativos al horno, se produce un cambio en el perfil de emisión de PCDD/PCDFs respecto al correspondiente a un horno convencional que quema sólo combustibles fósiles (coque de petróleo fundamentalmente), cuyo resultado final en cuanto a la distribución de congéneres estará condicionado por el mecanismo de formación predominante en cada caso.

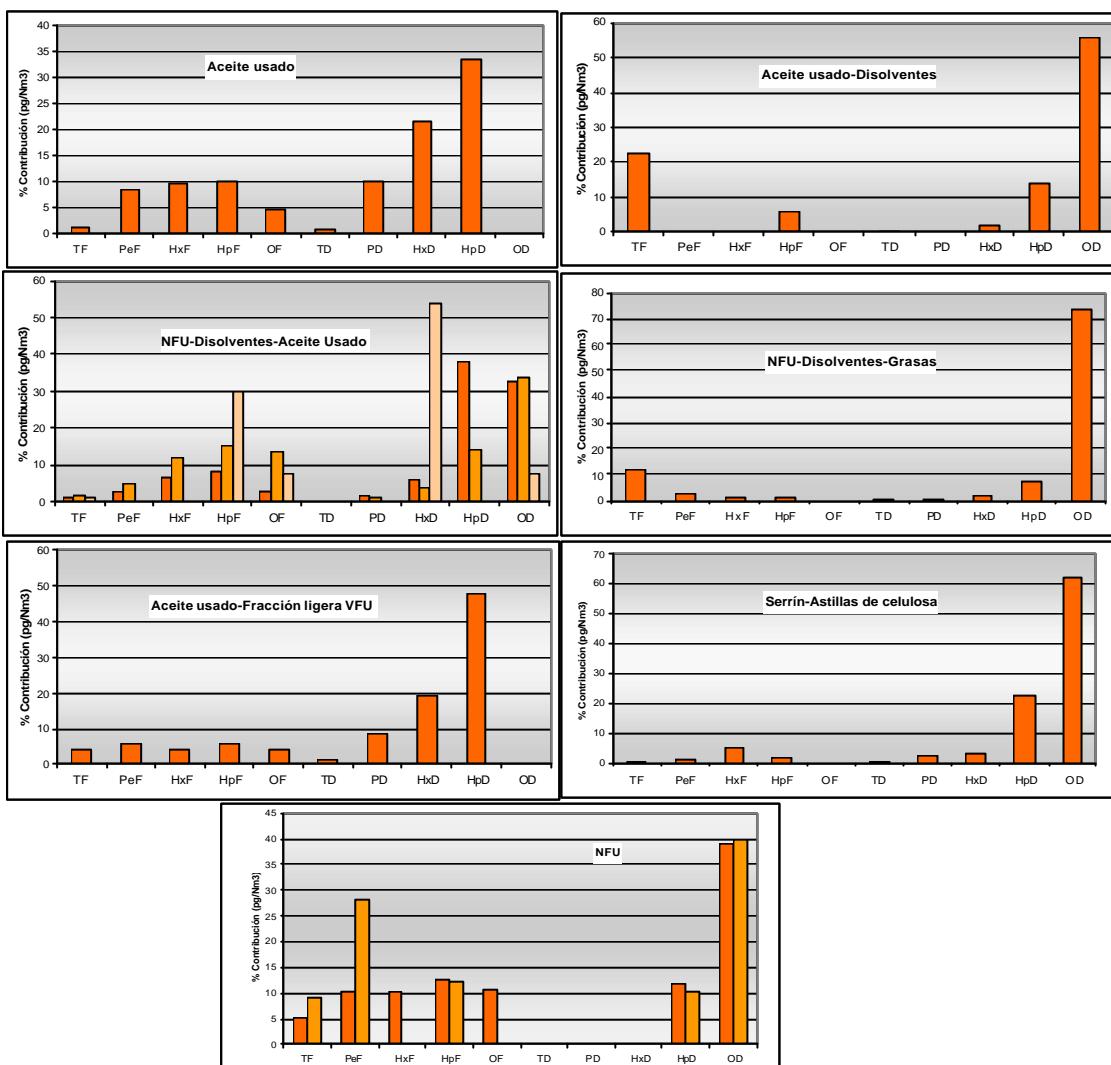


Figura 5.98. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos en el caso de aquellos combustibles que favorecen la formación de los congéneres 2,3,7,8-CDD.

Como se indica en el apartado 2.4.1, que describe el posible mecanismo de formación de PCDD/PCDFs a través de reacciones catalizadas de los compuestos precursores sobre la superficie de las cenizas volantes, este mecanismo de reacción comienza con la formación de precursores orgánicos en la zona de combustión como resultado de la pirolisis incompleta de la materia prima/combustible. A continuación, estos compuestos precursores experimentan las reacciones catalíticas que tienen lugar sobre la superficie de las cenizas volantes en el enfriador y en la zona de post-combustión, dando lugar a la formación de PCDDs y PCDFs (Hutzinger O. y Fiedler H., 1993).

Respecto a la distribución de los congéneres mayoritarios, en un intento de justificar la distribución resultante en el caso de co-combustión de combustibles que mayoritariamente produce dioxinas se hace mención a los experimentos llevados a cabo por Dickson (Dickson y Karasek, 1987; Karasek y Dickson, 1987) para evaluar la influencia de la temperatura sobre la cantidad y distribución de los PCDDs generados a partir del pentachlorofenol a través de la catálisis sobre la ceniza. Como resultado de sus investigaciones, llegó a la conclusión de que en función de la temperatura de formación se produce uno u otro congénere. A 150°C, sólo se detectó el OCDD congénere, pero en cantidad no cuantificable. A 250°C, el congénere predominante fue el OCDD. Tras un aumento de la temperatura de sólo 50°C, se formaron grandes cantidades de TCDD, PeCDD y HxCDD. A 340°C, las cantidades de PCDDs disminuyeron aproximadamente al 25% de los niveles encontrados a 300°C.

También se observó que con tiempos de residencia más cortos (9 segundos) la distribución de PCDDs cambió hacia los congéneres con grado de cloración más alto, en comparación con los 90 segundos del tiempo de residencia habitual. El tiempo de residencia más corto no fue suficiente para generar cantidades detectables de TCDD y PeCDD.

En el caso de los precursores de 2,4,5- y 3,4,5-triclorofenol, la distribución de homólogos de PCDD fue distinta a la que se obtuvo a partir de pentachlorofenol. El experimento con 2,4,5-triclorofenol dio lugar principalmente a HxCDD, mientras que el experimento con 3,4,5-triclorofenol condujo a OCDD y HpCDD como productos mayoritarios.

Por tanto, en el caso de los hornos de clíker, la distribución de congéneres mayoritarios en las emisiones puede estar condicionada por un conjunto de estas variables, tanto por las temperaturas en los sistemas de intercambio de calor gas-materia prima (torre multiciclónica en hornos de vía seca), como por el tipo de precursor predominante en las reacciones, así como por los tiempos de residencia en las condiciones favorables a la formación de PCDDs.

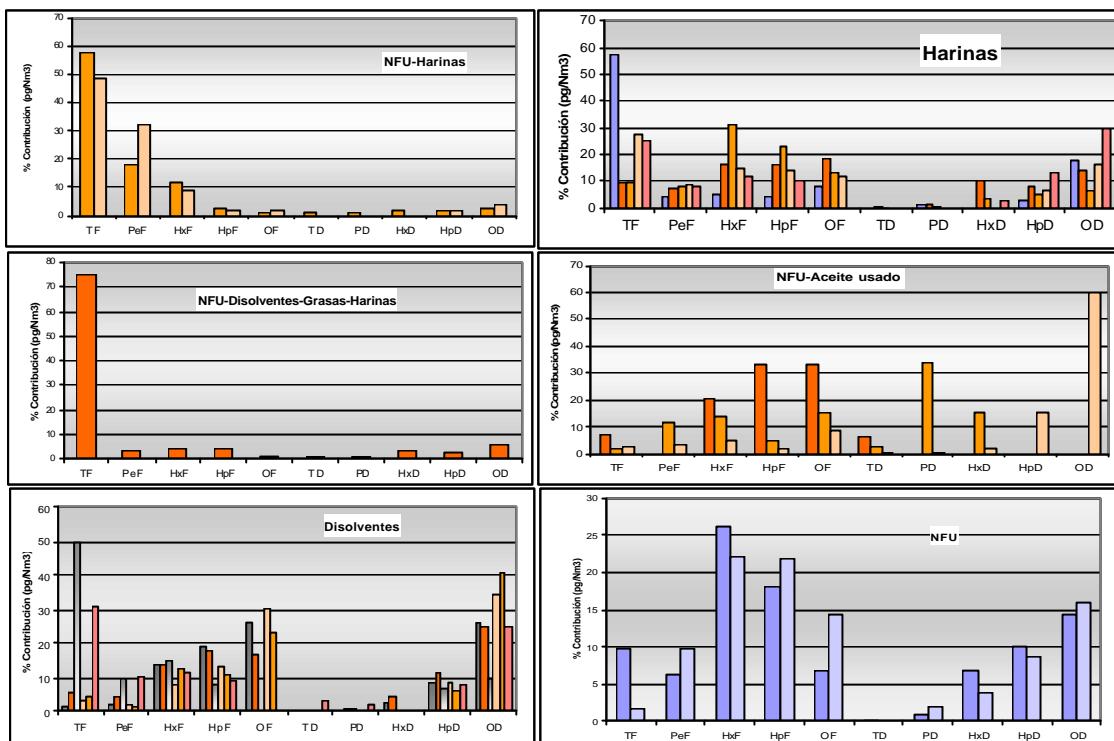


Figura 5.99. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos en el caso de aquellos combustibles que favorecen la formación de los congéneres 2,3,7,8-CDF.

El mecanismo de generación de PCDD/PCDFs a través de reacciones heterogéneas catalizadas sobre las partículas da como resultado una formación mayoritaria de furanos. Esta reacción precisa de mayores tiempos para que se produzca (Stieglitz, L et al., 1989). De las investigaciones realizadas acerca de este mecanismo (Vogg y Stieglitz, 1986; Stieglitz y Vogg, 1987; Stieglitz et al., 2003) se dedujo que al calentar la ceniza en una corriente de aire el contenido de PCDD/PCDF aumentaba. El incremento máximo se produjo a temperaturas dentro del intervalo de 250 a 350°C. Al aumentar la temperatura se observó una mayor concentración de congéneres con menor grado de cloración. A 500°C tiene lugar la descomposición, y a 600°C, tras varias horas, se produjo la degradación casi completa.

Como resumen de la distribución de PCDD/PCDFs en las emisiones procedentes de hornos que utilizan combustibles alternativos para la producción del clíker se muestra en la Figura 5.100 el porcentaje de PCDDs respecto al de PCDFs para cada combustible estudiado.

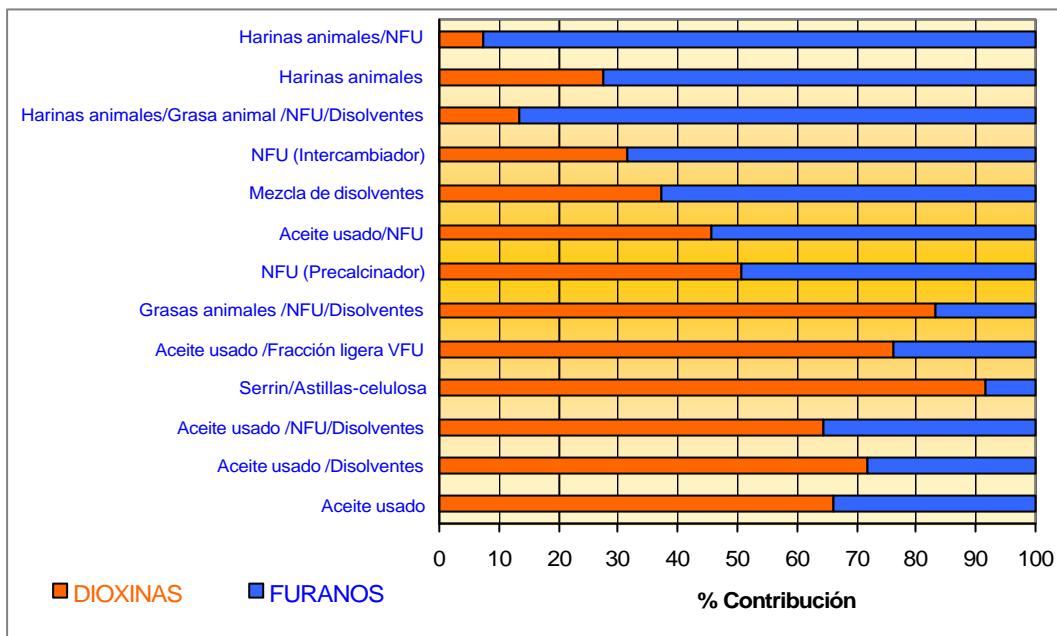


Figura 5.100. Porcentaje de concentración de PCDDs generadas frente a PCDFs para los 17 congéneres tóxicos, empleando diferentes combustibles alternativos.

Resumiendo, en el caso de la co-combustión de combustibles alternativos en un horno de clíker, la importancia relativa de los mecanismos de formación de las PCDD/PCDFs dependerá de las condiciones de operación de las instalaciones y, especialmente, de la evolución de la temperatura a lo largo del proceso de enfriamiento de los gases, etapa determinante de la posible formación de PCDDs y PCDFs en un horno de clíker. La formación de estos contaminantes puede provenir de precursores relacionados con el combustible o se produce vía reacciones en la ventana de 200-450°C en la zona del precalentador. La naturaleza de estos precursores de PCDDs y/o PCDFs es la que determina cuáles congéneres de PCDD/PCDFs se forman de manera preferente. La abundancia relativa de PCDFs frente a PCDDs y sus perfiles de congéneres estará determinado por la naturaleza de los precursores (Eduljee Gev, 1999), que puede variar de una instalación a otra.

5.4. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA FORMACIÓN DE PCDD/PCDFs

Tal y como se ha indicado en el Apartado 3.6, existe una serie de factores que influyen en el nivel de las emisiones de PCDD/PCDFs de un horno de cemento. Un factor importante es la temperatura a la entrada del dispositivo de retención de partículas, que afecta a la formación de PCDD/PCDFs, independientemente del combustible usado (Chadbourne, 1997). La reducción de la temperatura de los gases a la entrada del sistema de tratamiento de gases por debajo de 232°C se ha demostrado que influye de forma sustancial en la formación de PCDD/PCDFs. Las temperaturas más bajas previenen la formación catalizada de PCDD/PCDFs en la zona de post-combustión (EPA, 1997). El régimen de temperaturas dentro de los dispositivos de control de la contaminación en los hornos de cemento es crucial en el control de la formación de PCDD/PCDFs (Eduljee Gev, 1999).

Otros factores a tener en cuenta son: el tipo de proceso que se emplea en el horno para la producción de clínker y el sistema de retención de partículas operativo en las instalaciones. En el caso de realizarse prácticas de co-combustión en los hornos de clínker, el punto de alimentación de dichos combustibles también afecta a las emisiones de PCDD/PCDFs.

Considerando las variables que afectan a las emisiones de PCDD/PCDFs, a continuación se realiza una evaluación del sector cementero español en base a la información que suministraron las instalaciones el día en el que se realizó el muestreo de PCDD/PCDFs en cada una de las plantas estudiadas. Como se ha comentado en este trabajo, las fábricas realizan una descripción exhaustiva del proceso y condiciones de operación durante el intervalo de tiempo (8-10 horas) que requiere el muestreo en sus instalaciones. En las Tablas 4.2, 4.3 y 4.4 se muestran los modelos de fichas que cada instalación debía llenar, así como el detalle de las condiciones de operación en la fecha en que se realizaba el muestreo de PCDD/PCDFs.

5.4.1. TEMPERATURA A LA ENTRADA DE LOS SISTEMAS DE LIMPIEZA DE GASES

En la Figura 5.101 se representa la relación que existe entre la emisión total de PCDD/PCDFs, expresada en unidades de toxicidad, y la temperatura de los gases a la entrada del sistema de limpieza (SLG), equipo de retención de partículas en este caso.

Las temperaturas de los gases de entrada en los electrofiltros y filtros de mangas en estos casos varían entre 80 y 400°C. En la Figura 5.101 no se aprecia una correlación entre las emisiones de dioxinas y furanos y las temperaturas de los gases a la entrada del sistema de limpieza. Los niveles más elevados de concentración de PCDD/PCDFs en las emisiones no corresponden a mayores temperaturas de los gases en la entrada de los electrofiltros o filtros de mangas. Un dato reseñable es que en los 41 hornos analizados y considerando las especificaciones de los 78 muestreos realizados en estas instalaciones (con suficiente información disponible), las temperaturas de los gases a la entrada de los sistemas de retención de partículas son, en la mayoría, inferiores a 225°C, lo cual sitúa a estas instalaciones como fuentes de emisión de PCDD/PCDFs de bajo riesgo.

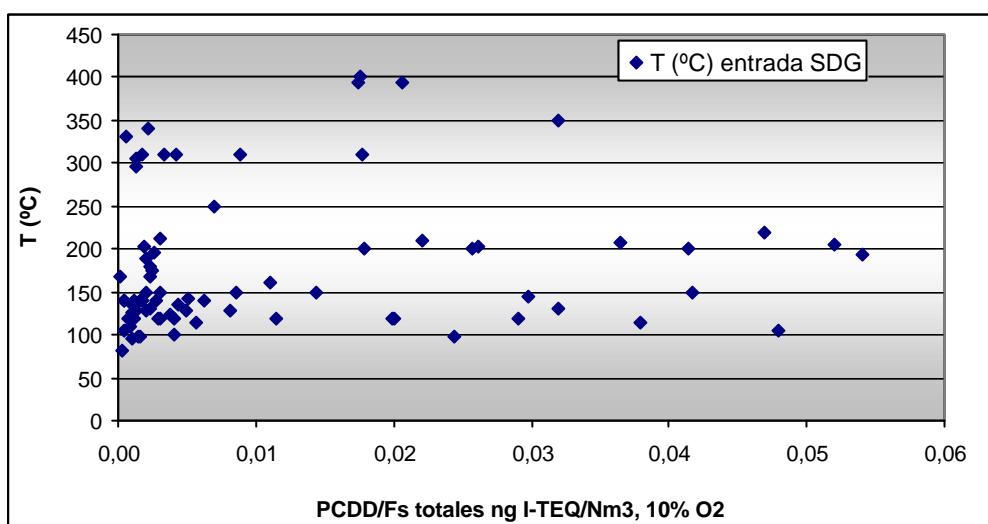


Figura 5.101. Emisión total de PCDD/PCDFs en relación con las temperaturas a la entrada del sistema de limpieza de gases correspondiente a cada horno muestreado ($n=41$).

En la Figura 5.102 se muestra la relación entre los factores de emisión de PCDD/PCDFs y la temperatura a la entrada de los sistemas de depuración de los gases instalados en los hornos (electrofiltros y filtros de mangas). Se ha reseñado en forma de rombo los valores correspondientes a los dos muestreos realizados en hornos que operan por vía húmeda. Como en el caso anterior (Figura 5.101), no se observa correlación alguna entre los niveles de toxicidad de la emisión y la temperatura de los gases a la entrada de sus correspondientes sistemas de limpieza. Es decir, el referir la toxicidad de la emisión por unidad de volumen (Nm^3) o por unidad de producción (tonelada de clínker) es indiferente a estos efectos.

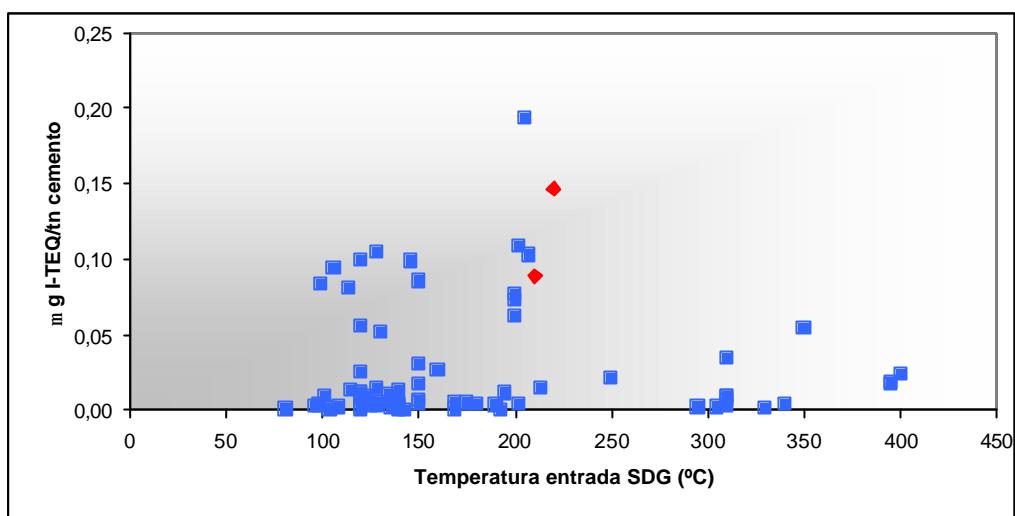


Figura 5.102. Factores de emisión de PCDD/PCDFs en relación con la temperatura de los gases a la entrada del sistema de limpieza de gases ($n=41$).

Los dos hornos de vía húmeda incorporan un electrofiltro en línea, donde las temperaturas de los gases a su entrada son de 210 y 220°C. Los factores de emisión de estos hornos presentan valores muy similares, de 0,09 y 0,14 µg I-TEQ/t. Teóricamente, y siguiendo la clasificación que realiza el Programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente en el documento “Instrumental normalizado para la identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos” en su 2^a edición (Toolkit, 2005) se les aplicaría un factor máximo de emisión de tipo 3, es decir, de 0,6 µg TEQ/t cemento (Ver Tabla 3.25: hornos húmedos, PES/filtro de tela temperatura 200-300°C). Las instalaciones muestradas están, pues, por debajo de estas asignaciones teóricas.

En hornos de vía seca con sistema de limpieza de gases, considerados como tipo 4 del documento Toolkit 2005, (Ver Tabla 3.25), el factor máximo de emisión que se aplicaría es de 0,05 µg TEQ/t cemento. Los muestreos realizados en los hornos de vía seca dan como resultado 0,0288 µg TEQ/t cemento como valor promedio (71 muestreos). De nuevo, los datos experimentales españoles están muy por debajo de las asignaciones teóricas aplicadas en el inventario europeo y el Programa de Naciones Unidas.

En suma, en las instalaciones muestradas no se observa ninguna correlación entre las temperaturas de los gases a la entrada de los sistemas de retención de partículas y los factores de emisión. Se trata de dispositivos de control que operan a bajas temperaturas, adecuadas para prevenir la posible formación de PCDD/PCDFs en el interior de estas instalaciones.

Se verifica en el caso de España que siempre y cuando la combustión sea buena, las plantas equipadas con precipitadores electrostáticos de baja temperatura ($< 300^{\circ}\text{C}$) parecen tener emisiones bien controladas con o sin desechos combustibles, y con concentraciones inferiores a 0,1 ng I-TEQ/Nm³ (Toolkit, 2003).

5.4.2. TIPO DE SISTEMA DE LIMPIEZA DE GASES

La emisión a la atmósfera de PCDD/PCDFs en los procesos térmicos y de combustión puede realizarse en forma gaseosa o adsorbida sobre la materia particulada. Es por ello que, en algunos casos, se encuentra una correlación entre la concentración de materia particulada emitida y las emisiones de estos contaminantes. La Figura 5.103 representa las concentraciones de partículas y de dioxinas y furanos emitidas en las instalaciones evaluadas.

La distribución en cuanto al tipo de sistema de retención de partículas que se han considerado en los 78 muestreos es la siguiente: 16 corresponden a hornos que presentan filtros de manga, 1 corresponde a un filtro híbrido y los restantes (el 78%) corresponden a instalaciones que disponen de electrofiltro.

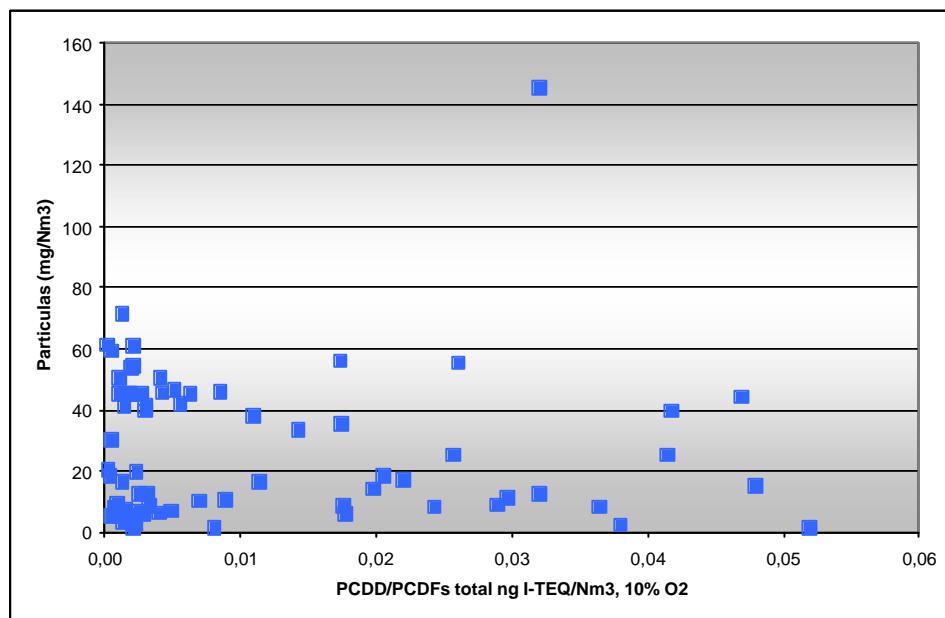


Figura 5.103. Emisiones de partículas y PCDD/PCDFs en los gases de chimenea de hornos de clíker. Campaña 2000-2003, (n= 78).

En la Figura 5.103 no se observa, en las instalaciones muestreadas, una correlación entre las concentraciones de partículas y de PCDD/PCDFs. Respecto al contenido de la emisión en PCDD/PCDFs y el tipo de dispositivo de retención de partículas instalado, en la Figura 5.104 se describe la posible influencia de tal variable, haciendo la diferenciación en cuanto al tipo de combustible empleado.

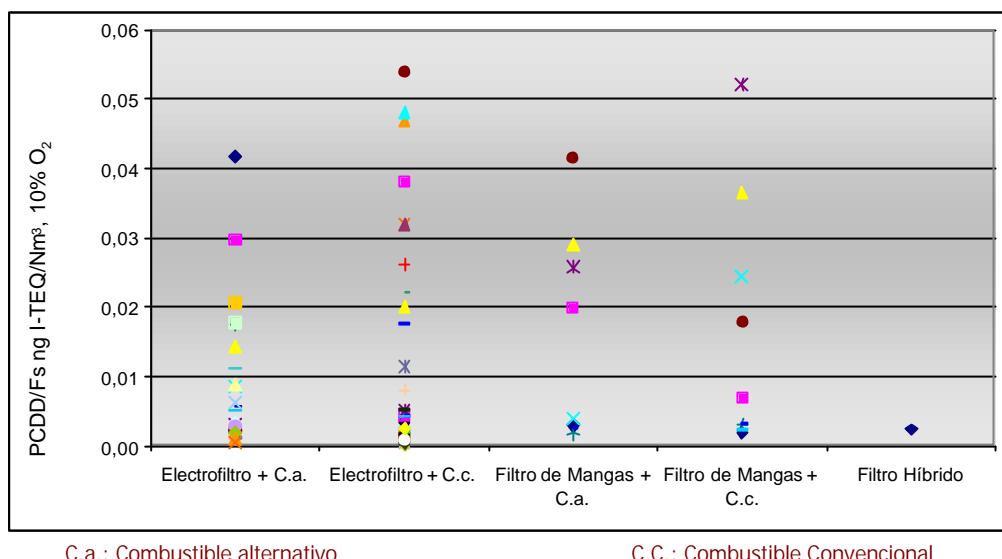


Figura 5.104. Emisión global de PCDD/PCDFs en hornos de clíker en función del tipo de sistema de limpieza de gases instalados.

En un principio, tampoco se pueden establecer diferencias significativas en cuanto a la emisión de PCDD/PCDFs atendiendo al sistema de limpieza de gases empleado, a diferencia de lo que le sucede al sector cementero australiano (apartado 3.6.1.4), en donde la producción de dioxinas está muy relacionada con el tipo de horno, con las condiciones operacionales y con el tipo y eficiencia de los mecanismos de control de las emisiones.

5.4.3. TIPO DE SISTEMA DE INTERCAMBIO DE CALOR MATERIA PRIMA-GAS DE SALIDA

Como ya se ha comentado, la formación de PCDD/PCDFs tiene lugar cuando convergen varios factores: temperaturas entre 250°C y 400°C, presencia de catalizadores

metálicos, oxígeno, cloro y/o compuestos orgánicos clorados con tiempos de residencia suficientemente largos en estas condiciones. En la Figura 3.10, que representa la distribución de temperaturas y tiempos de residencia de los gases y materias primas en un horno con precalentador multiciclónico y precalcinador, se observó que las condiciones idóneas para la formación de estos contaminantes se encuentran en la zona del intercambiador de calor, con tiempos de residencia de los gases de 10 segundos y tiempos de retención de materiales de 50 segundos. Por ello, y con los datos disponibles en este trabajo, se ha evaluado la influencia del sistema de intercambio de calor gas-materia prima sobre el contenido final de PCDD/PCDFs.

La mayoría de los hornos muestreados presentan como equipo de intercambio de calor un sistema multiciclónico, de ahí la importancia de considerar el número de etapas de dicho sistema.

La Figura 5.105 representa la relación entre el número de etapas del sistema de intercambio de calor multiciclónico, instalado para realizar el precalentamiento de la materia prima que se alimenta al horno, y las emisiones globales de PCDD/PCDFs de los diferentes hornos estudiados.

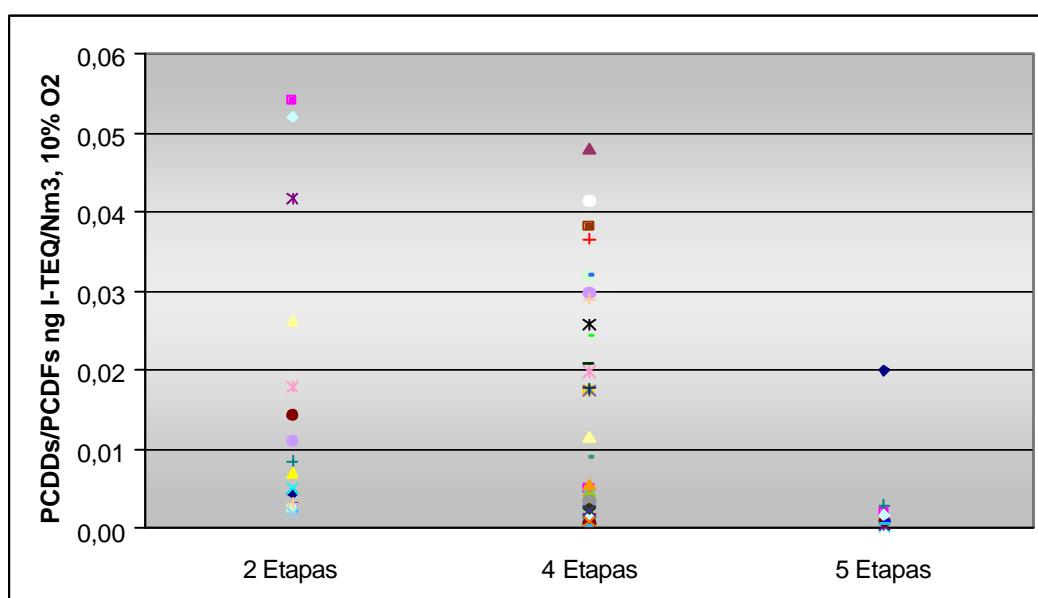


Figura 5.105. Emisión global de PCDD/PCDFs en hornos de clínker en función del nº de etapas del Dispositivo Ciclónico utilizado como sistema de Intercambio de Calor (Gas-Materia Prima) a la salida del horno.

Como resultado de la interpretación de los resultados representados en la Figura 5.105 se puede llegar a establecer que en un sistema de intercambio de calor multiciclónico, cuanto mayor es el número de etapas menor es la emisión de dioxinas y

furanos. Esto es debido a que el número de etapas condiciona la velocidad de enfriamiento de los gases. Por ello, la formación de las PCDD/PCDFs es función de la fracción orgánica presente en las materias primas utilizadas para la producción del clínker y del tiempo del gas a temperaturas críticas. Cuanto mayor es el número de etapas, tanto menor es la probabilidad de que confluyan las condiciones críticas para la formación de dichos contaminantes.

Un ejemplo de la disminución en los niveles de emisión de PCDD/PCDFs en un horno de clínker, considerando sin/con co-combustión de residuos, cuando se realiza un aumento en el número de etapas puede verificarse en los hornos H22 y H1, en donde se realizó una remodelación de las instalaciones. En dichos hornos se ha instalado un intercambiador de calor multiciclónico de 5 etapas, teniendo anteriormente 4. De igual manera se produce una reducción importante respecto al factor de emisión del horno, como se puede apreciar en las Tablas 5.38 y 5.39, que recogen los datos correspondientes. Se observa cómo independientemente del combustible utilizado, la tecnología del horno influye y no se producen diferencias en cuanto a los niveles de emisión, como ya se había verificado anteriormente en este trabajo.

Tabla 5.38. Emisiones y factores de emisión en el horno H22. Influencia del nº de etapas en el intercambiador de calor multiciclónico.

Intercambiador de Calor	Combustible	Cogeneración	PCDD/PCDFs ng I-TEQ/Nm ³ ; 10% O ₂	ng/t clinker
4 etapas	Coque de petróleo		0,0042	11,304
4 etapas	Coque de petróleo	Harinas animales	0,0034	8,6
4 etapas	Coque de petróleo	Harinas animales	0,0177	44,1
4 etapas	Coque de petróleo	Harinas animales	0,0089	11,9
5 etapas	Coque de petróleo	Harinas animales	0,0018	3,4

Tabla 5.39. Emisiones y factores de emisión en el horno H1. Influencia del nº de etapas en el intercambiador de calor multiciclónico.

Intercambiador de Calor	Combustible	Cogeneración	PCDD/PCDFs ng I-TEQ/Nm ³ ; 10% O ₂	ng/t clinker
4 etapas	Coque de petróleo		0,0200	
5 etapas	Coque de petróleo	NFU	0,0009	2,4
5 etapas	Coque de petróleo	NFU	0,0004	0,8

En ambos hornos, a la vez que se aumentó el número de etapas, se instaló un precalcinador, lo que no parece que influya de manera significativa en la emisión de PCDD/PCDFs en los hornos de clínker, como se muestra en la Figura 5.106, que representa los niveles de concentración de PCDD/PCDFs para los 78 muestreos en

donde se dispone de la información correspondiente, diferenciando aquellos que provienen de hornos con y sin precalcinador.

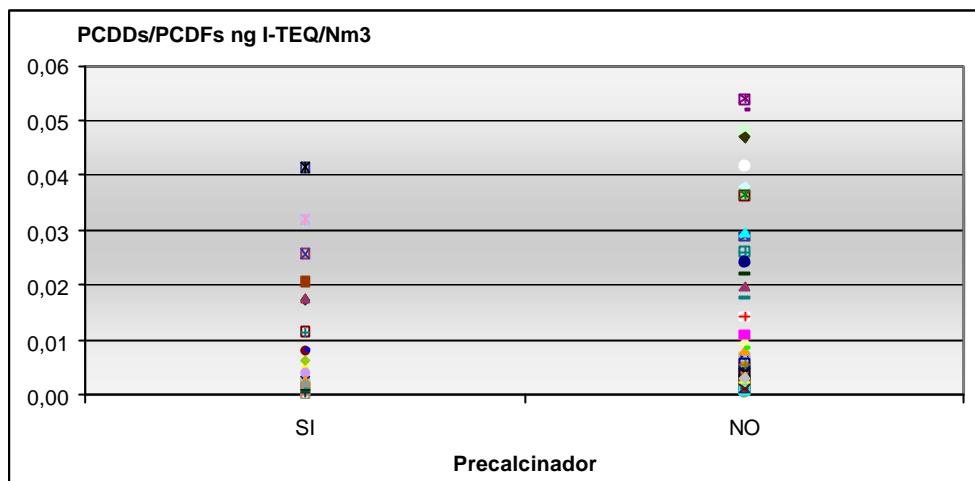


Figura 5.106. Emisión global de PCDD/PCDFs en hornos de clíker en función de la presencia de precalcinador ($n= 78$).

De los 41 hornos que se han muestreado, sólo 7 de ellos presentaba una instalación con precalentador multiciclónico de 5 etapas con precalcinador. Los valores de las emisiones en estos casos son poco significativas y corresponden a factores de emisión igualmente muy bajos, como se puede ver en la Tabla 5.40.

Tabla 5.40. Emisiones de PCDD/PCDFs y factores de emisión correspondientes a hornos de proceso seco con precalentador multiciclónico de 5 etapas y precalcinador ($n= 7$).

Ref. Horno	Combustible	Cogeneración	PCDD/PCDFs ng I- TEQ/Nm ³ ; 10% O ₂	ng/t clíker
H15	Coque petróleo+ carbón		0,0020	3,9
H17	Coque de petróleo		0,0016	2,9
H18	Coque de petróleo		0,0003	0,7
H33	Coque de petróleo		0,0004	0,8
H33	Coque de petróleo		0,0011	2,8
H30	Coque de petróleo		0,0030	10,7
H1	Coque de petróleo	NFU	0,0009	2,4
H1	Coque de petróleo	NFU	0,0004	0,8
H22	Coque de petróleo	Harinas animales	0,0018	3,4

En el documento "Draft Guidelines on BAT and BEP for cement kilns firing hazardous wastes" (UNEP, 2004) se recogen una serie de medidas para llegar a alcanzar una reducción de las emisiones de COP's en el Sector Cementero cuando se realizan prácticas de co-combustión de residuos peligrosos. En dicho informe se considera que la mejor tecnología disponible en el proceso de producción de cemento es la del proceso seco con horno multietapas y precalcinador, siendo recomendado para las nuevas plantas un precalentador multiciclónico de 5 etapas, que requiere un consumo energético medio de 2900-3200 MJ/Mg de clínker. Las referencias H1 y H22 corresponden a dicha tecnología, poniendo de manifiesto su eficacia en la reducción de los niveles de emisión de PCDD/PCDFs.

5.5. COMBUSTIBLES FÓSILES FRENTE A COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS

En la Tabla 5.41 se recogen los valores de las emisiones en el sector cementero español, habiéndose muestreado un 69,5% de los hornos operativos durante las campañas de muestreos realizadas entre los años 2000 al 2003 y considerando condiciones de operación en las que se utiliza como aporte energético tanto combustibles convencionales (carbón, coque de petróleo, principalmente) como residuos (harinas animales, mezcla de disolventes, residuos de madera, neumáticos...).

Tabla 5.41. Intervalos de emisiones de PCDD/PCDFs y factores de emisión determinados en el 69,5% de los hornos de clínker operativos en España (2000-2003).

Rango de emisiones (ng I-TEQ/Nm³)	
Combustible Convencional	0,0002-0,054
Uso de Combustible Alternativo	0,0004-0,049
Valor Medio (nº muestreos= 89)	0,0113
Rangos del Factor de Emisión de PCDD/PCDFs I-TEQ ng/t clínker	
Combustible Convencional	0,67-246
Uso de Combustible Alternativo	0,83-133
Valor Medio (nº muestreos= 75)	36,53

Todas las emisiones resultantes de los muestreos realizados en los hornos de clínker estudiados se encuentran por debajo del límite de emisión de dioxinas y furanos para hornos de cemento en los que se coincineran residuos (0,1 ng I-TEQ/m³ referido al

10% de O₂, gas seco). Ninguno de los análisis realizados dio como resultado concentraciones de dioxinas y furanos superiores al valor límite establecido por la normativa, 0,1 ng I-TEQ/Nm³, habiéndose incluido instalaciones que operan con combustible tanto convencional como alternativo. Al tiempo, queda confirmada la eficacia de los sistemas APCD de las instalaciones españolas. Se observa que la contribución más significativa al total de emisiones es por parte de aquellos hornos que operan mediante un proceso de vía húmeda.

En función de la práctica o no de la valorización energética de residuos como combustibles alternativos, los intervalos de los factores de emisión variarán. El uso de combustibles alternativos da lugar a factores de emisión un 50% más bajos que los correspondientes al empleo de combustibles convencionales.

Sobre la base de estos resultados se ha estimado la aportación anual del sector cementero a las emisiones de PCDD/PCDFs. La producción propia de clíker por parte del Sector Cementero español en 2002, tomado como año de referencia, es de 29,35 Millones de toneladas, que equivale a una producción propia de cemento de 37,2 Millones de toneladas (datos aportados por OFICEMEN). Por tanto, la estimación de la emisión global de PCDD/PCDFs en el Sector Cementero, año 2002, es de 1,07 g I-TEQ/a. Si se considera el valor estimado que se le adjudicó al sector de producción de cemento en el Inventario Europeo (3,6 g I-TEQ/a), haciendo uso de factores de emisión calculados en otros países, se observa una sobreestimación del valor asignado en un factor de 3 respecto al experimental.

La emisión global de PCDD/PCDFs a la atmósfera correspondiente al sector cementero en el Año 2002 se estima en **1,00-1,07 g I-TEQ/año**. La aportación no representa un porcentaje significativo de las emisiones nacionales. Como resultado del valor estimado de emisión anual de PCDD/PCDFs en España para el Sector Cementero se puede concluir que, al igual que sucede en el resto de países europeos, su aportación de dioxinas y furanos a la atmósfera es muy baja. Esta aportación presenta un valor muy pequeño con respecto al valor calculado para otros países, lo que es relevante dado que España es el primer país europeo productor de cemento.

Por otro lado, no existen liberaciones a través de residuos sólidos, como pueden ser los polvos recogidos en los equipos de separación de partículas, ya que éstos se reciclan al proceso productivo.

La discusión de los resultados obtenidos para los hornos que utilizan combustibles convencionales (coque de petróleo, carbón, fuel-oil...) se puede resumir en los siguientes puntos:

1. En los hornos de clíker que utilizan combustibles convencionales fósiles (fuel-oil, coque de petróleo, carbón...) la emisión de PCDD/PCDFs que liberan los gases de

salida muestra una presencia mayoritaria de furanos respecto a la de dioxinas. Las aportaciones de los congéneres tóxicos son muy semejantes y sólo en uno o dos casos aparecen ligeras distorsiones en los isómeros octasustituidos. Así mismo, el grupo de homólogos que se libera en mayor proporción es el de los tetrafuranos.

2. Existe un perfil típico de emisión de los 17 isómeros tóxicos de PCDD/PCDFs que es característico en la producción de clíker cuando se utilizan combustibles tradicionales; no influye el tipo de combustible en la distribución de los congéneres 2,3,7,8-cloro-sustituidos.
3. En el caso de los hornos que operan vía seca, mayoritarios en España y en el resto de Europa, se observa que el contenido de furanos en los gases es apreciablemente mayor respecto al de dioxinas. La mayor proporción (más del 65%) de la toxicidad en las emisiones de plantas de procesado del cemento procede de 2 grupos: los tetra y pentafuranos. Los grupos tetrafuranos presentan, a su vez, la máxima contribución tanto en concentraciones de emisión como en toxicidad.
4. Existe una distribución típica y estable de los isómeros tóxicos PCDD/PCDFs en los 43 hornos de producción de clíker estudiados, siendo representativa de procesos en instalaciones que utilizan combustibles convencionales (fuel de petróleo mayoritariamente) en procesos de vía seca. La contribución de furanos en las emisiones totales de PCDD/PCDFs es mayoritaria, siendo los congéneres predominantes el 2,3,7,8-TCDF y el 2,3,4,7,8-PeCDF.
5. Se han encontrado correlaciones entre ambos isómeros y la emisión total de PCDD/PCDFs en los intervalos de concentración medidos en las instalaciones (0,199-54,051 pg I-TEQ/Nm³, expresado en base seca y al 10% O₂), correspondiendo a intervalos de emisión representativos del sector cementero a nivel global (ver apartado 3.6.1).
6. El modelo matemático que mejor explica la correlación existente entre las emisiones totales de PCDD/PCDFs en los hornos de clíker y los isómeros mayoritarios en hornos de vía seca que operan con combustibles convencionales es un ajuste de los datos por regresión lineal múltiple, cuya expresión es la indicada como ecuación [6], cuyo valor del estadístico R² indica que el modelo explica un 97,699% de la variabilidad de la emisión total de PCDD/PCDFs observada (medida).

$$\begin{aligned} \text{[I-TEQ de PCDD/PCDFs]} = & 0,833893 + 0,943068 * [\text{isómero 2,3,7,8-TCDF}] + \\ & 1,81264 * [\text{isómero 2,3,4,7,8-PeCDF}] \end{aligned} \quad [6]$$

7. Como consecuencia de la buena correlación existente entre las concentraciones de los isómeros mayoritarios (2,3,4,7,8-PeCDF y 2,3,7,8-TCDF) y las concentraciones

de la emisión total de PCDD/PCDFs en este tipo de instalaciones, este modelo matemático plantea la posibilidad de economizar la determinación de dioxinas y furanos con una reducción en cuanto al número de isómeros a analizar, simplificando y abaratando el control de este tipo de instalaciones.

8. El análisis de la proporción de dioxinas frente a la de furanos suministra información sobre los mecanismos de formación de estos contaminantes. Atendiendo a la mayor proporción de furanos y a la bibliografía, se puede concluir que el mecanismo de formación que tiene lugar se basa en reacciones heterogéneas catalizadas en la zona de pos-combustión en la ventana de temperaturas de alrededor de 400°C a 250°C, vía “Síntesis de Novo”.
9. En el cálculo del valor de la emisión representativa de las mediciones que se han realizado ($n= 48$) se ha utilizado el valor de la media aritmética (0,0116 ng I-TEQ/Nm³) por encima de la mediana (0,003 ng I-TEQ/Nm³). El 50% de las emisiones liberadas por los hornos estudiados presentan valores por debajo del valor de la mediana, es decir, la mitad de las concentraciones son poco significativas, pudiendo considerarse la mediana un valor de emisión más representativo de la muestra, dado que la media está influida por datos singulares que se alejan del comportamiento general del conjunto. En el caso de que se considerara el estudio del perfil de la emisión de un horno de cementera en base a la mediana, para las 48 medidas estudiadas, el perfil representativo estaría compuesto cuantitativa y cualitativamente por la distribución de isómeros tóxicos que se recoge en la Figura 5.14. Se observa cómo al considerar la mediana, el perfil de congéneres tóxicos se mantiene y la única diferencia cuantitativa es generada por valores de emisión alejados del comportamiento mayoritario de las instalaciones.

La discusión de los resultados obtenidos sustituyendo los combustibles convencionales (coque de petróleo, carbón, fuel-oil...) por combustibles alternativos procedentes de residuos se puede resumir en los siguientes puntos:

1. En todos los casos estudiados en este trabajo los valores de emisión de PCDD/PCDFs se encuentran muy por debajo de los límites de emisión exigidos por la legislación en la co-combustión de residuos en instalaciones cementeras (0,1 ng I-TEQ/Nm³, 10% O₂).
2. Las emisiones de PCDD/PCDFs, cuantitativamente, no se ven afectadas por el empleo de combustibles alternativos, presentando intervalos de emisión dentro de los márgenes en que se encuentran las emisiones de un horno que opera con un combustible convencional.

3. El perfil típico de un horno convencional cambia significativamente cuando se utilizan combustibles alternativos o mezclas de ellos. Para los casos y condiciones estudiadas, los perfiles de los 17 isómeros tóxicos se agruparían según prevalezcan las dioxinas o los furanos de la forma siguiente:
 - Dioxinas: aceite usado, disolventes, serrín, aceite usado-disolventes, aceite usado-NFU, aceite usado-NFU-disolventes, aceite usado-fracción ligera de vehículos fuera de uso, grasas- NFU-disolventes.
 - Furanos: NFU, harinas, harinas-NFU, Harinas-NFU-disolventes-grasas.
4. Los combustibles que generan en las emisiones resultantes de su combustión mayoritariamente dioxinas, presentan como congéneres predominantes aquellos que poseen un grado de cloración más alto, octadioxinas fundamentalmente.
5. La presencia de aceite usado en el combustible en los casos a estudio (aceite usado-disolventes, aceite usado-neumáticos, aceite usado-neumáticos-disolventes, aceite usado-fracción ligera de vehículos fuera de uso), da como resultado la presencia mayoritaria de isómeros 2,3,7,8-clorodibenzo-p-dioxinas, correspondiendo a los de mayor grado de cloración (menos tóxicos).
6. La aportación de harinas en el combustible (harinas, harinas-NFU, Harinas-NFU-disolventes-grasas), parece estar relacionado con la presencia de furanos en las emisiones, en especial del 2,3,7,8-TCDF.
7. La combustión de serrín y astillas de celulosa en el caso estudiado da lugar a la presencia de los isómeros con mayor grado de cloración: octadioxinas y 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD.
8. No existe una relación directa entre la co-combustión de un tipo determinado de residuo y la emisión correspondiente, que parece estar más relacionada con el tipo de horno. (Ver apartado correspondiente a NFU).
9. Cualitativamente se han hallado variaciones de los perfiles en hornos alimentados con distinto tipo de residuos. Dentro de un mismo horno, y para un mismo tipo de residuo, se pueden obtener valores y perfiles de emisión diferentes, no pudiéndose establecer relaciones entre los tipos de residuos y el contenido de PCDD/PCDFs en las emisiones. Esto es consecuencia de que la formación de PCDD/PCDF depende del diseño del horno y del proceso, las condiciones de la combustión, las características de la alimentación, y del tipo y operación del equipo de control de la contaminación atmosférica (APCD).
10. En el caso de la co-combustión de combustibles alternativos en un horno de clíker se produce una variación en el perfil de la emisión respecto a los grupos de

homólogos y congéneres tóxicos, dependiente del combustible utilizado. La importancia relativa de los mecanismos de formación de las PCDD/PCDFs dependerá especialmente de la evolución de la temperatura a lo largo del proceso de enfriamiento de los gases y de la naturaleza de los precursores de PCDDs y/o PCDFs relacionados con el combustible. La abundancia relativa de PCDFs frente a PCDDs y sus perfiles de congéneres estará determinada por la naturaleza de los precursores (Eduljee Gev, 1999), que pueden variar de una instalación a otra.

11. Los factores de emisión de PCDD/PCDFs por unidad de producción cuando se utilizan combustibles alternativos se encuentran dentro de los márgenes habituales de los hornos que operan con combustibles convencionales.
12. Los sistemas no son especialmente reproducibles. Es decir, se observan comportamientos diferentes en cada horno. Se ha de continuar con la medida de estos contaminantes (dioxinas y furanos), ya que cualquier variación de algún parámetro puede incidir en su aumento o disminución. Deben evitarse las extrapolaciones y mantener las campañas de medidas periódicas.
13. Distintas proporciones de combustibles alternativos suponen cambios en la cantidad de dioxinas y furanos generados (muestreos 42, 45, 47 en horno H31), debiéndose optimizar la composición de dicha mezcla para evitar posibles situaciones en las que se pudieran superar los límites establecidos de emisión.

En la Figura 5.107 se muestra el comportamiento de las emisiones y los factores de emisión del horno H31 cuando se realizan sustituciones del combustible convencional (carbón y coque de petróleo) por aceite usado/NFU/disolventes (3 casos), NFU/disolventes/grasas animales (1 caso), aceite usado/disolventes (1 caso) y NFU/disolventes/harinas animales/grasa animal (1 caso). Como se puede apreciar, la proporción de la mezcla en los 3 primeros casos influye sobre la toxicidad de la emisión. En los otros 3 casos, el nivel de la emisión, muy bajo siempre, está condicionado por el tipo de combustible empleado.

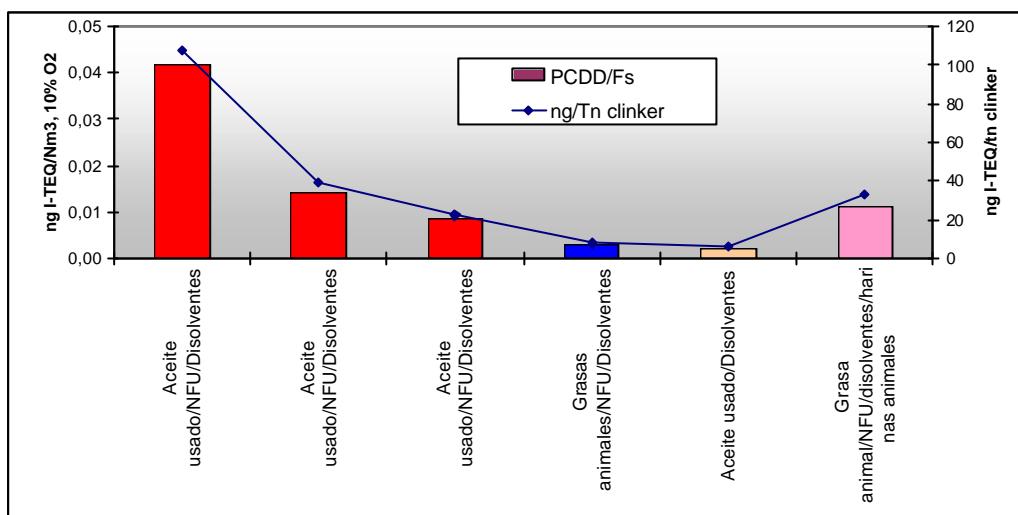


Figura 5.107. Emisión de PCDD/PCDFs y factores de emisión en el Horno H31 cuando se realizan diferentes tipos de sustituciones del combustible en el horno.

Un mismo horno puede presentar mayor o menor emisión de PCDD/PCDFs, independientemente del uso de combustibles alternativos. Hay otros factores con más influencia sobre esta cuestión, como ya se ha apuntado. Es decir, no existe una influencia clara del tipo de combustible sobre las emisiones de PCDD/PCDFs, sino que éstas dependen básicamente del horno en donde se realiza la co-combustión.

La incidencia que representa la utilización de residuos como combustible de sustitución en los hornos de clíker no es significativa desde el punto de vista de las emisiones de PCDD/PCDFs. Como beneficio medioambiental existe una valorización de estos residuos. Sin embargo, es fundamental el control en la alimentación/introducción de los residuos en el sistema, así como la correcta dosificación y la optimización de la composición de las mezclas. El comportamiento del sistema se puede volver inestable si las dosis no presentan un margen de seguridad suficientemente amplio.

Respecto al comportamiento de los hornos de clíker operativos en España, éste sigue la tónica general de los europeos. El tipo de horno mayoritario es el que opera vía seca y utiliza indistintamente filtros de mangas o electrofiltros. En los hornos de clíker estudiados en este trabajo no se aprecian diferencias significativas en la emisión de PCDD/PCDFs respecto al equipo instalado para el control de las emisiones, es decir, electrofiltros o filtros de mangas. Las temperaturas a las que operan estos sistemas de desempolvado de los gases de salida son bajas, la mayoría inferiores a 225°C, lo cual sitúa a las instalaciones en un riesgo limitado de emisión de PCDD/PCDFs según el PNUMA, que establece que el factor máximo de emisión es de 0,05 ng I-TEQ/t Cemento (Toolkit, 2005).

En lo que concierne al uso del filtro híbrido (un caso estudiado), ello supone una disminución muy significativa de las emisiones de PCDD/PCDFs, así como un cambio sustancial en el tipo de congéneres emitidos, disminuyendo los furanos frente a las dioxinas. Valoración que habría que contrastar con otros muestras.

La influencia que presenta el tipo de sistema de intercambio de calor gas-sólido sobre las emisiones de PCDD/PCDFs es crítica. Se puede llegar a establecer que en un sistema de intercambio de calor multiciclónico cuanto mayor es el número de etapas tanto menor es la emisión de dioxinas y furanos. Esto es debido a que el número de etapas determina la velocidad de enfriamiento de los gases. La materia orgánica presente en las materias primas utilizadas para la producción del clíker, los precursores de PCDD/PCDFs derivados de los combustibles convencionales o alternativos que se forman en la zona de mayores temperaturas del precalentador y el tiempo del gas a temperaturas críticas influyen también en la formación de las PCDD/PCDFs. Cuanto mayor es el número de etapas, menor es la probabilidad de que confluyan las condiciones críticas para la formación de dichos contaminantes.

El mecanismo de formación de PCDD/PCDFs en hornos de cemento no está claro completamente, pero la bibliografía y a la vista de los resultados de este estudio, se sugiere que la etapa condicionante en su formación es la zona del precalentador, donde se realiza el calentamiento de las materias primas que se alimentan al horno. Estos materiales atraviesan zonas con unas temperaturas iniciales de alrededor de 60°C en la entrada de la torre de alimentación y llegan a la entrada del horno a unas temperaturas de alrededor de 850°C. En la zona de altas temperaturas del precalentador pueden formarse precursores derivados del combustible o de la materia prima, y en presencia del cloro que aporta la materia prima o formado vía reacción de Deacon (reacción favorable a temperaturas entre 500-900°C), y de oxígeno, y además, catalizadores metálicos que pueden provenir tanto de componentes de la materia prima como de la materia particulada de los gases de salida del horno, se puede inducir dadas las condiciones que confluyen, la formación de las dioxinas y furanos en el intervalo de temperaturas 200-450°C, es decir, en el recorrido del gas por el precalentador.

El equipo de intercambio de calor previo a la entrada del material al horno (precalentador) condiciona la formación y, de forma directa, la emisión de PCDD/PCDFs. La alimentación de residuos ha de realizarse en zonas del horno donde se eviten las posibles volatilizaciones de materia orgánica, cloro y metales pesados, que determinan la formación de PCDD/PCDFs. Se ha de evitar incluirlos con el crudo entrante al precalentador y procurar hacerlo en puntos donde las temperaturas excedan los 1000°C. Se concluye que en los hornos españoles de producción de clíker la formación y emisión de dioxinas es muy baja, ya que no se dan los factores determinantes para su formación, deduciéndose que existe un control respecto al tipo de residuo que se emplea (presencia de compuestos orgánicos o sustancias cloradas) y de la posición por donde se alimenta al horno, siendo recomendable que se introduzca en

zonas donde las altas temperaturas favorezcan una total destrucción de la materia orgánica, es decir, en el precalcinador y en el quemador principal.

Las alimentaciones de residuos en los hornos muestreados se han realizado en todos los casos en la zona del quemador principal o por el precalcinador o precalentador, no influyendo en los niveles de emisión de PCDD/PCDFs respecto al uso de combustibles convencionales, en concordancia con los resultados alcanzados en la bibliografía (EC, 2001; WBCSD, 2004).

5.6. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES. IDENTIFICACIÓN DE FUENTES

Las PCDD/PCDFs son contaminantes ambientales, se forman y se emiten como consecuencia de una actividad industrial de una manera no intencionada, apareciendo como producto secundario de dicha actividad. Las diferentes fuentes de emisión de estos contaminantes se singularizan por generar unos isómeros característicos (congéneres) y perfiles de familias de homólogos característicos, que dan lugar a unos perfiles que permiten identificar las fuentes de emisión de estos compuestos (patterns o perfiles). Los perfiles están íntimamente ligados con los procesos y mecanismos de formación de estas moléculas. Por tanto, es posible diferenciar si la presencia de PCDD/PCDFs en una muestra procede de una actividad u otra (refinerías, industria química, plantas incineradoras, etc.).

La contaminación por dioxinas procedente de los procesos de combustión e industriales que afectan a diferentes compartimentos ambientales, residuos, alimentos, efluentes, etc., se detecta como una mezcla de los 75 congéneres de dioxinas y 135 congéneres de furanos. La composición de esa mezcla determina la “huella dactilar” o “firma” de su origen.

En la Figura 5.108 se recogen perfiles de las familias de homólogos de PCDD/PCDFs en emisiones atmosféricas de sectores industriales tales como los del hierro y acero, producción de metales no ferreos, producción y reciclado de metales, en donde se puede apreciar la “huella” que identifica a cada una de las fuentes de emisión y su especificidad.

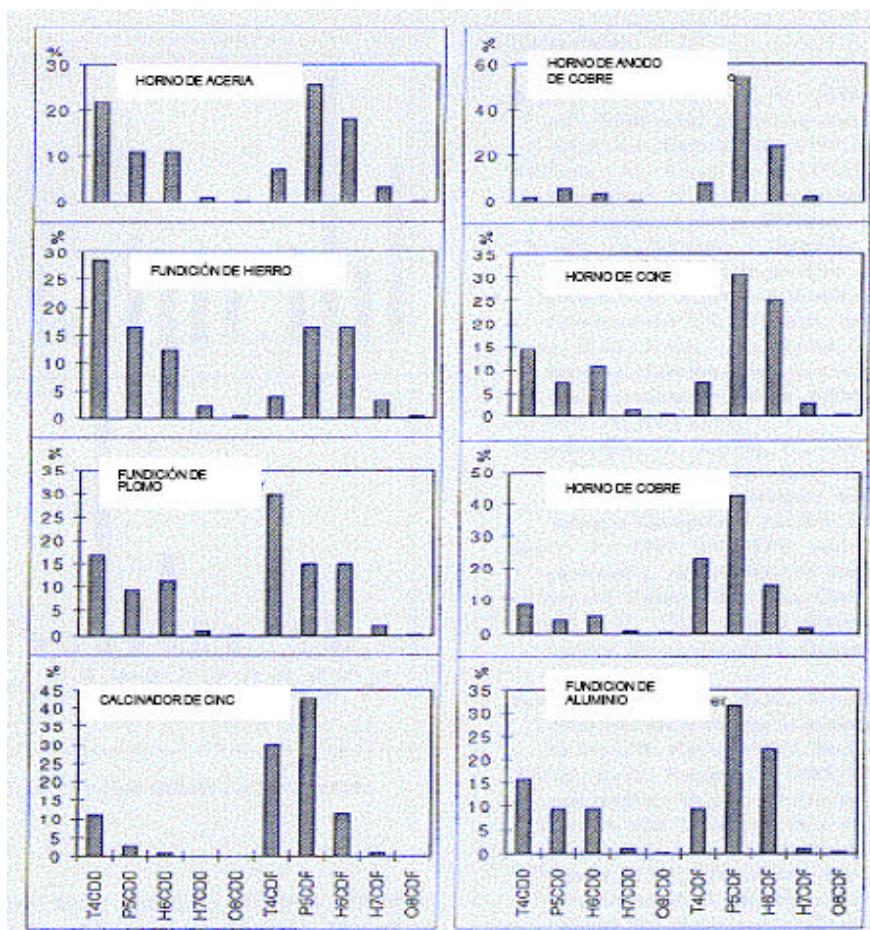


Figura 5.108. Perfiles de emisiones procedentes de diversos procesos metalúrgicos.

Como se ha comentado anteriormente, las PCDD/PCDFs se forman y se emiten debido a diferentes procesos. Cada uno de ellos genera unos congéneres característicos, que dan lugar a unos determinados perfiles, que permiten identificar las fuentes de emisión de estos compuestos.

En la interpretación de los perfiles de dioxinas se han encontrado interesantes aplicaciones tales como la identificación de las fuentes que las originan, sus mecanismos de formación, los fenómenos involucrados en los transportes a través de la atmósfera y sus transformaciones, etc. Así, Buekens y sus colaboradores compararon los perfiles de homólogos de PCDD/PCDFs de una planta de fundición de cobre con los formados en experimentos que simulaban la síntesis de novo (Buekens A. et al, 1998). Kjeller y colaboradores (Kjeller L-O. y Rappe C., 1995; Kjeller L-O et al., 1996) utilizaron los

análisis de componentes principales en el estudio de los perfiles de las dioxinas en muestras ambientales y dedujeron el perfil típico de un proceso de combustión y el debido a la contaminación por uso de pentaclorofenol.

Un estudio de los “fingerprints” en procesos industriales y de combustión ha sido realizado por Fabrellas y colaboradores para identificar las contribuciones específicas de PCDD/PCDFs al medio ambiente a través de emisiones, de cenizas, escorias y de muestras de lodos procedentes de diferentes plantas de depuración de aguas residuales (Fabrellas B. et al., 2002c). El estudio arrojó diferencias considerables respecto a los perfiles característicos entre diferentes fuentes, observándose a su vez similitudes entre los perfiles de la emisión y las cenizas recogidas en las instalaciones correspondientes.

Un gran número de investigadores sigue avanzando en el análisis de los perfiles de dioxinas para conocer mejor sus mecanismos y condiciones de formación y poder encontrar similitudes entre los procesos industriales que permitan aplicar las mismas correcciones y/o tecnologías.

Considerando que existen variaciones en los perfiles correspondientes dependiendo de la actividad contaminante es posible identificar los focos de una emisión. Para ello se utilizan técnicas de análisis estadístico de Análisis Multivariante. Este ha sido el caso de la interpretación de perfiles de PCDD/PCDFs en las emisiones atmosféricas provenientes de diferentes focos en procesos térmicos (Wehmeier A et al., 1998).

Las técnicas estadísticas de Análisis Multivariante y en concreto el Análisis de Componentes Principales (PCA) es una herramienta muy eficaz para poder conocer el origen de una contaminación por PCDD/PCDFs en un área determinada donde se realizan diversas actividades. Este método estadístico compara y detecta las similitudes y diferencias entre la distribución de perfiles de PCDD/PCDFs en muestras medioambientales entre los diferentes focos de emisión, permitiendo identificarlos dependiendo de sus congéneres (Laue et al., 1994; Blumenstock et al., 2000; Masunaga et al., 2001).

El análisis de Componentes Principales realiza la transformación lineal de un conjunto de variables en otro conjunto sustancialmente menor que se denomina “componentes” y que tiene la máxima información del conjunto original. Los componentes facilitan una representación gráfica en dos o tres dimensiones, agrupando los datos por similitudes.

Una aplicación de la técnica estadística multivariante, en concreto el análisis del componente principal (PCA), se describe a continuación. El objetivo es evaluar las semejanzas y/o diferencias de las emisiones de dos focos diferentes, analizando los perfiles de emisión de los 17 congéneres tóxicos para las muestras evaluadas. Como

herramienta estadística se ha utilizado el programa Statgraphics para Windows, versión 4.0 (Ruiz M.L. et al., 2002).

El análisis se realiza considerando 25 valores de emisión de PCDD/PCDFs de muestras ambientales procedentes de dos focos diferentes de combustión: incineradoras municipales de residuos sólidos urbanos (9 muestras) y hornos de producción de clíker de vía seca que queman combustibles convencionales (16 muestras) En la Tabla 5.42 se indica la referencia dada a cada una de las muestras que identifican su origen.

Tabla 5.42. Referencia de las muestras de emisión.

Fuente	Referencia
Incineradora de RSU	A,B,C,D,E,F,G,H,I
Hornos de clíker, vía seca	Z,X,W,V,R,U,S,T,P,Q,O,M,N,L,Ñ,K

Las concentraciones de PDDs/PCDFs en las emisiones fueron tomadas en condiciones normales de operación de las instalaciones y el muestreo y análisis se realizaron de acuerdo con el método UNE-EN-1948 (1,2,3). La expresión de las concentraciones de PCDD/PCDFs en unidades de toxicidad fueron calculadas según NATO/CCMS y convertidas a una concentración de oxígeno del 10% vol, en condiciones normales, base seca.

La distribución de los isómeros tóxicos 2,3,7,8-clorosustituidos de PCDD/PCDFs en las muestras analizadas se representa en la Figura 5.109, normalizado al total de la emisión de dichos congéneres (pg-ITEQ/Nm³).

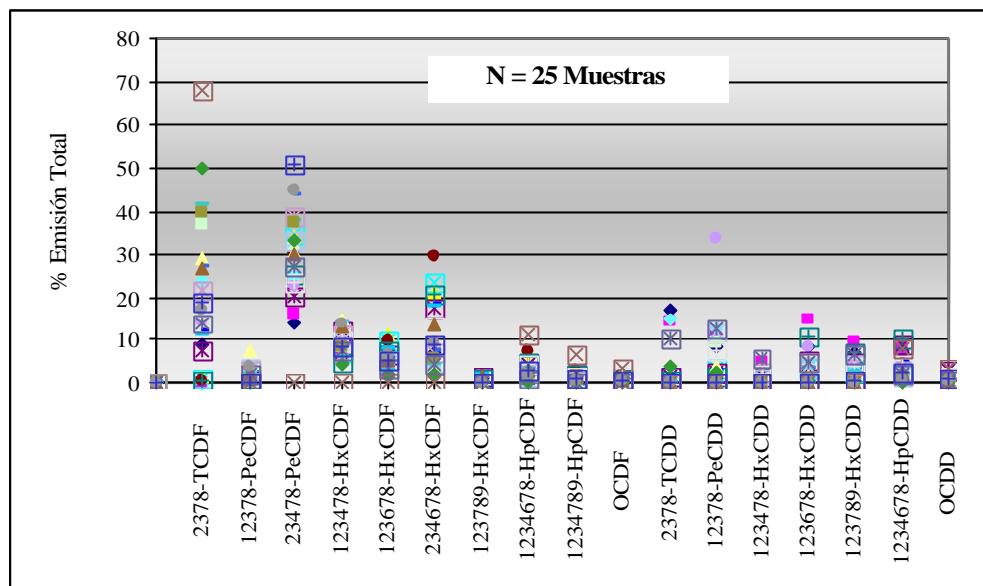


Figura 5.109. Distribución de isómeros 2,3,7,8-clorosustituidos en muestras de emisión de PCDD/PCDFs procedentes de incineradoras de RSU y hornos de clínker de vía seca convencionales (n= 25).

La referencia de cada una de las variables consideradas en el análisis de componentes principales figura en la Tabla 5.43, representando cada uno de los 17 congéneres tóxicos una variable diferente.

Tabla 5.43. Referencia de las variables en el Análisis de Componentes Principales (PCA).

Variable	Referencia	Variable	Referencia
2,3,7,8 -TCDF	C1	2,3,7,8-TCDD	C11
1,2,3,7,8-PeCDF	C2	1,2,3,7,8-PeCDD	C12
2,3,4,7,8-PeCDF	C3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	C13
1,2,3,4,7,8-HxCDF	C4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	C14
1,2,3,6,7,8-HxCDF	C5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	C15
2,3,4,6,7,8-HxCDF	C6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	C16
1,2,3,7,8,9-HxCDF	C7	OCDD	C17
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	C8		
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	C9		
OCDF	C10		

El resultado del análisis del componente principal, en este caso, muestra dos componentes que explican el 88,015% de la variabilidad en los datos originales, donde el primer componente principal (PC1) explica el 79,7% de la variación total. El peso de las dos componentes principales para todas las variables (los 17 isómeros tóxicos) se representa en la Figura 5.110.

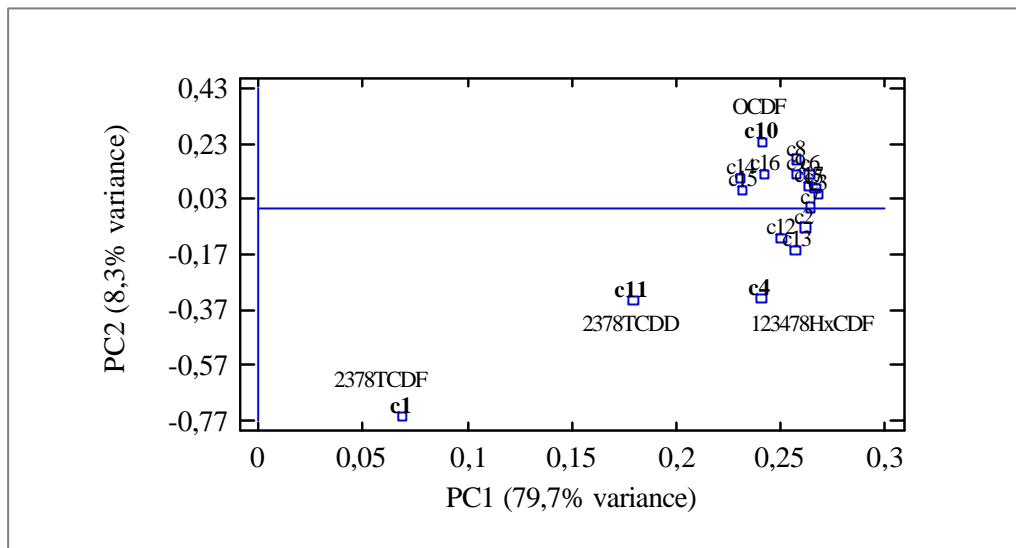


Figura 5.110. Peso de las dos componentes principales para cada congénere tóxico.

El diagrama de la dispersión de los dos componentes principales, que representan el 88% de la variación en el perfil de los 17 isómeros tóxicos de PCDD/PCDFs, conforme a los 25 valores de emisión que se han muestreado, se representa en la Figura 5.111.

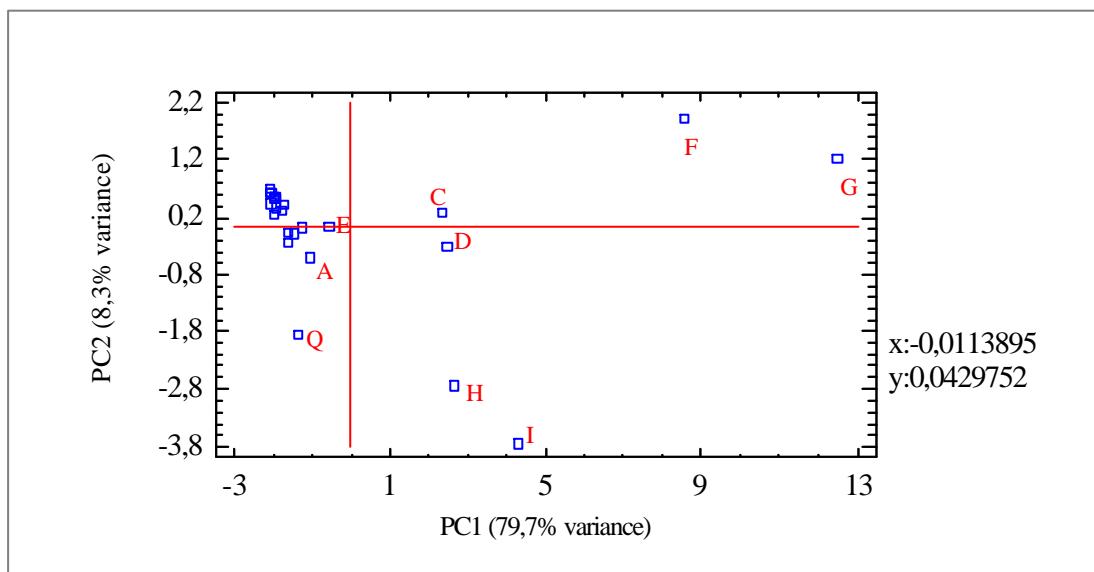


Figura 5.111. Resultado del PCA para el perfil de isómeros tóxicos de PCDD/PCDFs considerando como focos de emisión: incineradora de RSU y hornos de clinker convencionales ($n=25$).

Como resultado de este análisis de componentes principales se obtiene que el congénere que más contribuye en diferenciar un foco de emisión de otro en las muestras analizadas es el 2,3,7,8-TCDF (C1), isómero más discriminatorio que predomina a lo largo del cuadro de PC2 (véase Figura 5.110). El primer componente contiene básicamente el resto de isómeros en la misma proporción. Respecto a la influencia de las variables en la distribución de la muestra (véase Figura 5.111), estas se separan en dos grupos: todas las muestras analizadas originarias de hornos de clíker están a la izquierda y las que provienen de incineradoras de RSU se encuentran a la derecha. Por tanto, la variación en el perfil de isómeros de PCDD/PCDFs en los dos grupos parece tener diverso origen, siendo el congénere predominante (C1) explicado por la distribución isomérica típica de los hornos de clíker. Estos resultados pueden comprobarse si se representan los perfiles promedios normalizados de la toxicidad de los 17 isómeros tóxicos en los dos conjuntos de muestras analizadas, Figura 5.112 y 5.113. Como se puede ver, el isómero 2,3,7,8-TCDF tiene una contribución importante en el perfil de isómeros de los hornos de clíker.

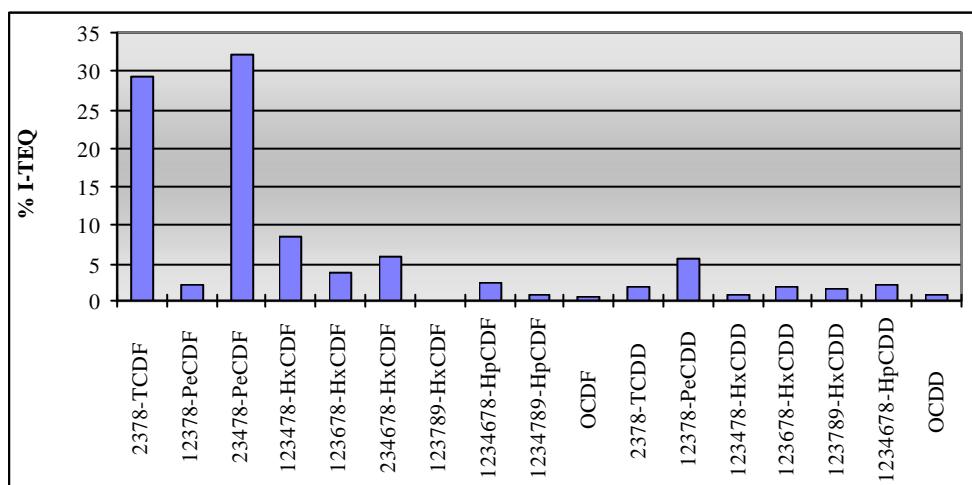


Figura 5.112. Perfil promedio normalizado de las emisiones de PCDD/PCDFs para los 17 congéneres tóxicos procedente de hornos de clíker de vía seca que utilizan combustibles convencionales ($n=16$).

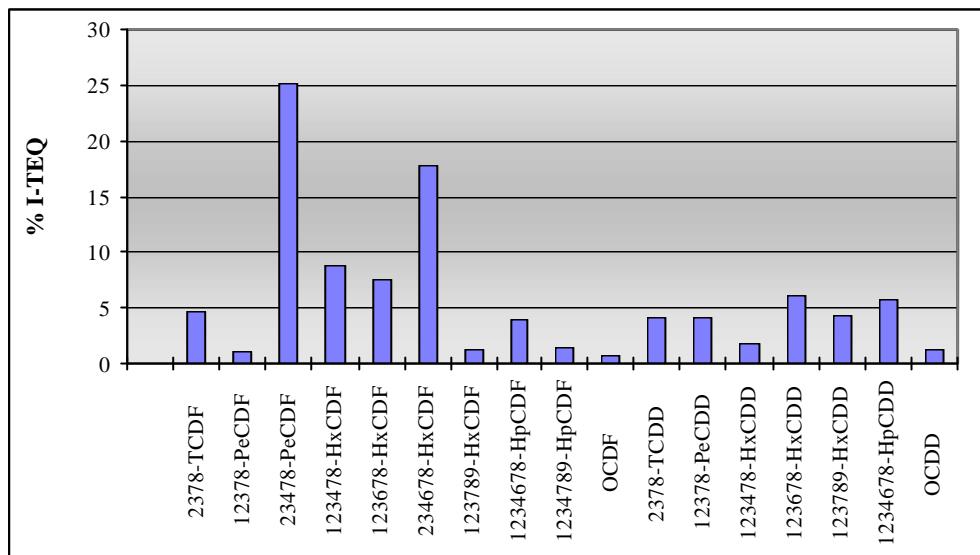


Figura 5.113. Perfil promedio normalizado de las emisiones de PCDD/PCDFs para los 17 congéneres tóxicos procedente de incineradoras de RSU ($n=9$).

Como consecuencia de este análisis se ha encontrado que el isómero 2,3,7,8-TCDF es el factor discriminante en las emisiones respecto a las dos fuentes de combustión estudiadas, pudiendo identificar una respecto a otra. Por consiguiente, se puede afirmar que el análisis de componentes principales es una importante herramienta para identificar las fuentes de emisión de PCDD/PCDFs entre varias.

5. 7. REFERENCIAS

- Blumenstock M. et al., 2000. "Application of Monochlorobenzene as a reliable surrogate for the prediction of the I-TEQ value in Combustion Facilities". M. Blumenstock, R. Zimmermann, K.-W. Schramm and A. Kettrup. Organohalogen Compounds, Vol. 46, 174-177, 200.
- Buekens A. et al., 1998: Fingerprints of dioxin from Thermal Industrial Processes. Buekens A., Cornellis E., Huang H. and Dewettinck. Organohalogen Compounds, vol.36 (1998), 123-126.
- Chadbourne J.F., 1997: Cement Kilns. Freeman, H.M. (ed.), 1997. Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal. ISBN 0-07-022044-1. McGraw-Hill.

- CORINAIR, 2003: Emission Inventory Guidebook. 3rd Edition. Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe (EMPEP) and The Core Inventory of Air Emissions in Europe (CORINAIR). September 2003 UPDATE.
- Dickson, L.C. y Karasek, F.W., 1987: "Mechanism of Formation of Polychlorinated Dibenz-p-dioxins Produced on Municipal Fly Ash from Reactions of Chlorinated Phenols." *Journal of Chromatography*, 389, 127.
- EC, 2001: Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries. December 2001. European Commission, Technologies for Sustainable Development, European IPPC Bureau, Seville, Spain
- Eduljee Gev, 1999: Waste Disposal in Cement Kilos: a Review of Dioxin Formation and Control. *Environmental & Waste Management*, 2 (1), 1999.
- EPA, 1997: "Draft technical support document for hazardous waste combustors MACT standards (NODA). Volume I: MACT evaluations based on revised database". Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response. April 1997.
- Fabrellas B. et al., 2002a: "Primera evaluación de las emisiones de PCDD/PCDFs a la Atmósfera procedentes de la fabricación de cemento en España". Fabrellas B., Maria Luisa Ruiz, P. Sanz, E. Abad, J. Rivera. *Cemento Hormigón*, N° 842 (2002), 42-47
- Fabrellas B. et al., 2002b: "First Evaluation of PCDD/PCDFs releases to the atmosphere from the manufacture of Cement in Spain". B. Fabrellas; **M.L. Ruiz**; Esteban Abad; Josep Rivera and P. Sanz. 22nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs. *Organohalogen Compounds* Vol. 56. (pp. 139.142). 2002
- Fabrellas B. et al., 2002c. Fingerprints of PCDD/PCDFs as identification tools of contamination sources of environment. Fabrellas B., P. Sanz, **M.L. Ruiz**. Presentado al VII Congreso: International "Symposium on Analytical Methodology in the environmental field". Organizado por la Universidad de Valladolid, Universitat de les Illes Balears, Sociedad Española de Química Analítica, Fundación MAPFRE, Agbar, Intoxcal, Instituto Universitario de Medio Ambiente da Universidad da Coruña
- Fabrellas B. et al., 2004: Global assessment of PCDD/PCDF emissions from the Spanish Cement Sector. Effect of conventional/alternative fuels. B. Fabrellas, D. Larrazabal, **M. L. Ruiz**, M. Ángeles Martínez, P. Sanz, E. Abad y J. Rivera. Publicado en: *Proceedings of the 24th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs*, Berlin .*Organohalogen Compounds* 66 (2004) 905-911. ISBN: 3-928379-30-5.
- Hutzinger O. y H. Fiedler, 1993: From source to exposure: some open questions. *Chemosphere*, 27: 121-129, 1993.
- Iino et al., 2001; Fukuya Iino; Takumi Takasuga, Abderrahmane Touati and B. Gullet. *Organohal. Compounds*. 54, 315-354, 2001.
- Karasek F. W. y Dickson L.C., 1987: Model studies of Polychlorinated Dibenz-p-dioxins formation during municipal refuse incineration. *Science*, 237: 754-756.

- Karstensen K. H., 2004: Formation and release of POP's in the Cement Industry. SINTEF, Oslo. Organohalogen Compounds. Vol. 66 pp 1301-1304 (2004).
- Karstensen K. H., 2006: Formation and Release of POP's in the Cement Industry. Second Edition, 23 January 2006. World Business Council for Sustainable Development/SINTEF..
 - Kato M. y Urano K., 2001: Chemosphere, 21, 55-62, 2001.
 - Kjeller L-O y Rappe C., 1995: Time Trends in Levels, Patterns, and Profiles for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls in a Sediment Core from the Baltic Proper. Lars-Owe Kjeller and Christoffer Rappe. Environ. Sci. Technol. 1995, 29, pp 346-355.
 - Kjeller L.O. et al., 1996: Evidence for a Decline in Atmospheric Emissions of PCDD/PCDFs in the U.K.L.-O. Kjeller, K. C. Jones, A. E. Johnston, and C. Rappe. Environ. Sci. Technol.; 1996; 30(4) pp 1398-1403.
 - Laue G. et al., 1994: "Analysis of slags and filter dusts from aluminium recycling processes". G. Laue, D. Herrmann, M. Moder, R. Herzschuh. Chemosphere, Vol.29, Nos. 9-11, pp 1947-1956, 1994
 - LUA, 2000: The European Dioxin Emission Inventory – Stage II. Final Report December 2000. Materialien No. 59, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, Germany, 2001. (DG ENV.96/771/3040/DEB/E1, 2000)
 - Masunaga et al., 2001: "Quantitative Estimation of Dioxin Sources on the basic of congener-specific information. Shigeki Masunaga, Yuan Yao, Isamu Ogura, Takeo Sakurai and Junko Nakanishi. Organohalogen Compounds, Vol.51, pp 22-25, 2001.
 - N.Vulykh y V. Shatalov, 2001: Investigation of Dioxin/Furan Composition in Emissions and in Environmental Media. June 2001. www.emep.int
 - Ni-Bin Cang y Shy Horng Huan, 1995: Chemosphere 32, 209-215. 1995.
 - Real Decreto 653/2003, de 30 de mayo, sobre incineración de residuos. (BOE nº142 de 14 de junio de 2003)
 - Ruiz M. Luisa et al., 2005. Estudio y resultados de la Participación del Sector Cementero Español en el inventario Nacional de Dioxinas y Furanos (2000-2003). Ruiz M. Luisa (Autora), Martinez M.A. y Torre A. (Colaboradores.), Fabrellas B. (Ed.). Editorial CIEMAT 2005. ISBN: 84-7834-506-X
 - Ruiz M.L. et al., 2002: "Principal Component Analysis as a tool to elucidate the origin of PCDD/PCDFs releases to the atmosphere". M.L. Ruiz; P. Sanz and B. Fabrellas; presentado al DIOXIN 2002, 22nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs. August 11-16, 2002 Barcelona, Spain. Organohalogen Compounds Vol. 56 (pp 261-264). 2002
 - SC, 2001: Stockholm Convention (2001): Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. <http://www.pops.int>.
 - Stieglitz L. y Vogg H., 1989: On formation conditions of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators. Chemosphere, 16:1917, 1989.
 - Stieglitz, L et al., 1989: "Carbonaceous Particles in Fly Ash - A Source for the De-Novo-Synthesis of Organochlorocompounds". Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., Roth, W. Chemosphere, 19, 283, 1989.

- Stieglitz, L et al., 1989: "On the De-Novo Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash of Municipal Waste Incinerators." Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., Roth, W., Vogg, H., Chemosphere, 18, 1219, 1989.
- Stieglitz, L. et al., 2003: Investigation of the Formation of Polychlorodibenzodioxins/-Furans and of other Organochlorine Compounds in Thermal Industrial Processes. Stieglitz, L.; Jay, K.; Hell, K.; Wilhelm, J.; Polzer, J.; Buekens, A. Scientific Report FZKA 6867; Forschungszentrum Karlsruhe 2003.
- Toolkit, 2003: Instrumental normalizado para la identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. Mayo 2003
- Toolkit, 2005: Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, PNUMA Productos Químicos, Geneva, Switzerland Febrero 2005.
- UNE-EN 1948-1:1996: Emisiones en fuentes estacionarias. Determinación de la concentración mísica de PCDD/PCDFs. Parte 1. Muestreo.
- UNE-EN 1948-2:1996: Emisiones en fuentes estacionarias. Determinación de la concentración mísica de PCDD/PCDFs. Parte 2. Extracción y purificación.
- UNE-EN 1948-3:1996: Emisiones en fuentes estacionarias. Determinación de la concentración mísica de PCDD/PCDFs. Parte 3. Identificación y cuantificación.
- UNEP, 2004: "Guidelines on Best Available Techniques (BAT) and Guidance on Best Environmental Practice (BEP) relevant to the provisions of article 5 and Annex C of the Stockholm Convention" Draft UNEP/POPS/EGB.3/2. Julio 2004.
- Vogg H y Stieglitz L., 1986: Thermal behaviour of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators. Chemosphere, 15: 1373.
- WBCSD, 2004: Draft - Formation and Release of POP's in the Cement Industry. World Business Council for Sustainable Development. Cement Sustainable Initiative, Geneva, Switzerland, 31 March 2004.
- Wehrmeier A. et al., 1998: "Patterns of isomers of Chlorinated dibenzo-p-dioxins as tool for elucidation of thermal formation mechanisms". A. Wehrmeier, D. Lenoir, K.-W. Schramm, R. Zimmermann, K. Hahn, B. Henkelmann, A. Kettrup. Chemosphere, Vol. 36, Nº 13, pp. 2775-2801, 1998.

6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

En el presente estudio se han caracterizado y evaluado las emisiones de PCDD/Fs en el sector cementero español para una muestra representativa, compuesta por 41 hornos (69,5% del total), muestreados en las campañas de 2000-2003. Se han considerado tanto hornos que sólo utilizan combustibles convencionales (fósiles) como los que co-incineran diferentes tipos de residuos. Como resultado de este estudio se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Emisión total de PCDD/PCDFs.

- Todas las emisiones resultantes de los muestreos realizados en los hornos de clíker estudiados se encuentran por debajo del límite de emisión de dioxinas y furanos para hornos de cemento (0,1 ng I-TEQ/m³ referido al 10% de O₂, gas seco), incluyendo las instalaciones en las que se co-incineran residuos.
- Los valores de emisión del sector están comprendidos entre 0,0002 y 0,054 ng I-TEQ/m³ referido al 10% de O₂. Los datos se deben al 69,5% de los hornos operativos en España durante 2003.
- Las emisiones de PCDD/PCDFs en los gases de salida de los hornos de clíker presentan niveles muy bajos, el 73% de los muestreos ofrecen valores 10 veces inferiores al límite de emisión que establece la normativa para la incineración o coincineración de residuos.
- Para un mismo horno se obtienen variaciones en cuanto a los niveles de emisión de PCDD/PCDFs, independientemente del combustible utilizado. El factor determinante en las emisiones es el correspondiente a las condiciones de operación en el horno.
- La concentración media de las emisiones de PCDD/PCDFs en hornos europeos es aproximadamente de 0,02 ng I-TEQ/Nm³ (Kartensen, 2006). El valor de emisión medio en el sector cementero objeto de estudio es de 0,0113 ng I-TEQ/Nm³. Por tanto, se puede afirmar que el parque español de instalaciones de producción de cemento emite PCDD/PCDFs en concentraciones muy por debajo de la concentración media europea de estos compuestos. Los valores obtenidos son del orden del 50% de dicho valor.

2. Factor de emisión de PCDD/PCDFs

- El factor de emisión de PCDD/PCDFs para el sector cementero español basado en datos reales, presenta un valor promedio de 0,0288 µg I-TEQ por tonelada de cemento. Si se compara con el factor de emisión extraido del documento “Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques” (European Commission, 2001), en donde al sector cementero mundial se le adjudica el valor medio de 0,2 µg I-TEQ por tonelada de cemento (CORINAIR, 2003), se puede concluir que los datos del sector cementero son sensiblemente mejores.
- En función de la práctica o no de la valorización energética de residuos como combustibles alternativos, los márgenes entre los que varían los factores de emisión son 0,65-105 y 0,53-194 ng I-TEQ/t de cemento, respectivamente.
- El factor de emisión obtenido para las instalaciones estudiadas, 0,0288 µg I-TEQ/t de cemento, es aproximadamente la mitad del establecido como guía para la elaboración de inventarios de dioxinas y furanos en el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 0,05 µg I-TEQ/t de cemento (Toolkit, 2005).

3. Estimación de la emisión anual de PCDD/PCDFs en el sector cementero.

El intervalo de emisiones de PCDD/PCDFs determinado, 1,07-1,16 g I-TEQ/año, está muy por debajo de las estimaciones presentadas en el Inventario Europeo para el año 2005, que se cifraban en 3,6 g I-TEQ/año. Esta aportación, a la espera de obtener datos experimentales de otros sectores donde se apliquen las metodologías y métodos armonizados del Programa de Medidas del Inventario Nacional, no representa un porcentaje significativo de las emisiones españolas (se obtendrán datos representativos de otros sectores a lo largo del año 2007), por lo que se puede afirmar que el Sector Cementero español no es una fuente significativa en términos relativos de PCDD/PCDFs.

4. El perfil típico de un horno convencional de producción de clínquer.

Los hornos españoles operan en su mayoría mediante vía seca (81,35% del total, año de referencia 2004) y utilizan fundamentalmente coque de petróleo como combustible. La influencia de otros combustibles tales como carbón o mezcla de coque y

carbonos no es significativa respecto a la concentración de PCDD/PCDFs en las emisiones consiguientes y no tiene influencia sobre el perfil de isómeros que se producen durante la combustión.

■ Existe un perfil típico de emisión de los 17 isómeros de PCDD/PCDFs en la producción de clíker cuando se utilizan combustibles tradicionales; el tipo de combustible no influye sobre la distribución de los congéneres 2,3,7,8 cloro-sustituidos.

■ En el caso de los hornos que operan por vía seca, se observa que el contenido de furanos en los gases es apreciablemente mayor al de las dioxinas.

■ Existe una distribución típica y estable de los isómeros tóxicos PCDD/PCDFs en los 43 hornos de producción de clíker estudiados, representativa de las instalaciones que utilizan combustibles convencionales (coque de petróleo mayoritariamente) en procesos de vía seca. La contribución de furanos en las emisiones totales de PCDD/PCDFs es mayoritaria, siendo los congéneres predominantes el 2,3,7,8-TCDF y el 2,3,4,7,8-PeCDF.

■ Se han encontrado correlaciones entre ambos isómeros y la emisión total de PCDD/PCDFs en los intervalos de concentración medidos en las instalaciones (0,199-54,051 pg I-TEQ/Nm³, expresada en base seca y al 10% O₂).

■ El modelo matemático que mejor explica la correlación existente entre las emisiones totales de PCDD/PCDFs en los hornos de clíker, y los isómeros mayoritarios en hornos de vía seca que operan con combustibles convencionales, se debe a un ajuste de los datos mediante una regresión lineal múltiple, cuya expresión es la denotada como ecuación [6]. El valor del coeficiente de correlación del ajuste (R²) indica que el modelo explica un 97,699% de la variabilidad de la emisión total de PCDD/PCDFs observada (medida).

$$\begin{aligned} \text{[I-TEQ de PCDD/PCDFs]} = & 0,833893 + 0,943068 * [\text{isómero 2,3,7,8-TCDF}] + \\ & 1,81264 * [\text{isómero 2,3,4,7,8-PeCDF}] \end{aligned} \quad [6]$$

■ Como consecuencia de la buena correlación existente entre las concentraciones de los isómeros mayoritarios (2,3,4,7,8-PeCDF y 2,3,7,8-TCDF) y las de la emisión total de PCDD/PCDFs en este tipo de instalaciones, este modelo matemático plantea la posibilidad de economizar la determinación de dioxinas y furanos, con la consiguiente reducción en cuanto al número de isómeros a analizar, simplificando y abaratando el control de este tipo de plantas.

■ El análisis de la proporción de dioxinas frente a la de furanos suministra información sobre los mecanismos de formación de estos contaminantes. Atendiendo a

la mayor proporción de furanos y a los datos aportados por la bibliografía, se puede concluir que el mecanismo de formación que tiene lugar se basa en reacciones heterogéneas catalizadas en la zona de pos-combustión, en la ventana de temperaturas que va de 250-400°C, vía “Síntesis de Novo”.

■ En el cálculo del valor de la emisión representativa de las mediciones que se han realizado (n= 48) se ha utilizado el valor de la media aritmética (0,0116 ng I-TEQ/Nm³), por encima del de la mediana (0,003 ng I-TEQ/Nm³). El 50% de las emisiones liberadas por los hornos estudiados presentan valores por debajo del valor de la mediana, es decir, la mitad de las concentraciones son poco significativas. Pudiendo considerarse la mediana un valor de emisión más representativo de la muestra, dado que la media está influida por datos singulares que se alejan del comportamiento general del conjunto. En el caso de que se considerara el perfil de la emisión de un horno de cementera según la mediana para las 48 medidas estudiadas, aquél se mantendría y la única diferencia sería cuantitativa y generada por valores de emisión determinados, alejados del comportamiento mayoritario de las instalaciones.

5. Influencia de las condiciones de operación sobre la formación de PCDD/PCDFs

■ La tecnología utilizada para alcanzar la producción del clínquer, que se traduce en diferentes configuraciones de hornos (procesos de vía seca, semi-seca y húmeda), presenta escasa influencia sobre el perfil de las emisiones de PCDD/PCDFs, afectando al caso de los hornos que operan vía húmeda (2) en un incremento en las aportaciones relativas del isómero pentaclorosustituido frente al tetra. Respecto a las emisiones, sí se aprecia un aumento de los niveles de las emisiones de PCDD/PCDFs en los hornos de vía húmeda estudiados -siempre muy por debajo de los límites permitidos, < 0,04 ng I-TEQ/Nm³, en los 2 hornos estudiados-, lo que corrobora los resultados alcanzados en otros países y la tendencia a su sustitución siguiendo las recomendaciones del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP, 2005).

- Incorporación de residuos como combustible alternativo.
 - En todos los casos estudiados en este trabajo, los valores de emisión de PCDD/PCDFs se encuentran muy por debajo de los límites de emisión exigidos por la legislación cuando se co-incineran residuos en instalaciones cementeras (0,1 ng I-TEQ/Nm³, 10% O₂).
 - Las emisiones de PCDD/PCDFs, cuantitativamente, no se ven afectadas por el empleo de combustibles alternativos, presentando intervalos de

concentración dentro de los límites correspondientes a las emisiones de un horno que opera con un combustible convencional.

- El perfil típico de un horno convencional cambia significativamente cuando se utilizan combustibles alternativos o mezclas de ellos. Para los casos y condiciones estudiadas, los perfiles de los 17 isómeros tóxicos se agruparían según prevalezcan las dioxinas o los furanos de la forma siguiente:
 - Dioxinas: aceite usado, disolventes, serrín, aceite usado-disolventes, aceite usado-NFU, aceite usado-NFU-disolventes, aceite usado-fracción ligera de vehículos fuera de uso, grasas- NFU-disolventes.
 - Furanos: NFU, harinas, harinas-NFU, Harinas-NFU-disolventes-grasas.
- Los combustibles que generan en las emisiones resultantes de su combustión mayoritariamente dioxinas, presentan como congéneres predominantes aquellos que poseen un grado de cloración más alto, octadioxinas fundamentalmente.
- La presencia de aceite usado en el combustible en los casos a estudio (aceite usado-disolventes, aceite usado-neumáticos, aceite usado-neumáticos-disolventes, aceite usado-fracción ligera de vehículos fuera de uso), da como resultado la presencia mayoritaria de isómeros 2,3,7,8-clorodibenzo-p-dioxinas, correspondiendo a los de mayor grado de cloración (menos tóxicos).
- La aportación de harinas en el combustible (harinas, harinas-NFU, Harinas-NFU-disolventes-grasas), parece estar relacionado con la presencia de furanos en las emisiones, en especial del 2,3,7,8-TCDF.
- Para un mismo horno y tipo de residuo, se pueden obtener valores y perfiles de emisión diferentes, no pudiéndose establecer relaciones entre los tipos de residuos y el contenido de PCDD/PCDFs en las emisiones. Esto es consecuencia de que su formación depende del diseño del horno, proceso, condiciones de la combustión, características de la alimentación, tipo y operación del dispositivo de control de la contaminación atmosférica.
- En el caso de la co-combustión de combustibles alternativos se produce una variación en el perfil de emisión respecto al grupo de homólogos y congéneres tóxicos, siendo dependiente del combustible utilizado. La importancia relativa de los mecanismos de formación de las PCDD/PCDFs, será función especialmente de la evolución de la temperatura a lo largo del proceso y del sistema de enfriamiento de los gases, así como de la naturaleza de los

precursores de PCDDs y PCDFs, que puede variar de una planta a otra para un mismo residuo.

- Los factores de emisión de PCDD/PCDFs por unidad de producción cuando se utilizan combustibles alternativos, se encuentran dentro de los márgenes habituales de los hornos que operan con combustibles convencionales.
 - La variación de la proporción de los residuos en el combustible supone cambios respecto a las emisiones de dioxinas y furanos generados (muestreos 42, 45, 47 en horno H31), lo que se ha de tener en cuenta para no sobrepasar los límites establecidos para la emisión de PCDD/PCDFs.
 - En la alimentación de los residuos es importante que se alcancen temperaturas tales que produzcan la descomposición total de los compuestos orgánicos presentes en los mismos, y eviten así las volatilizaciones. Este aspecto es determinante en la posterior formación de dioxinas y furanos.
- No se pueden establecer diferencias cualitativas y/o cuantitativas significativas en las emisiones de PCDD/PCDFs atendiendo al sistema de limpieza de gases empleado (electrofiltro o filtro de mangas). En el único caso del filtro híbrido estudiado, se produjo en el horno donde fue instalado una reducción importante de las emisiones de PCDD/PCDFs. Este resultado habría que reafirmarlo en sucesivas campañas de muestreo y contrastar en diferentes hornos.
- Las temperaturas de los gases a la entrada de los electrofiltros y filtros de mangas varían entre 80 y 400°C, no apreciándose una correlación entre los niveles de toxicidad de la emisión y esta variable. Las concentraciones más elevadas de PCDD/PCDFs en las emisiones no se corresponden necesariamente con las mayores temperaturas de los gases en la entrada de los separadores de partículas.
- La variable que realmente influye sobre los niveles de emisión de PCDD/PCDFs en los hornos de clínquer es el tipo de sistema de intercambio de calor materia prima-gases de salida del horno. Se puede llegar a establecer que, en un sistema de intercambio de calor multiciclónico, cuanto mayor es el número de etapas tanto menor es la emisión de PCDD/PCDFs. Su formación es función de la fracción orgánica de las materias primas utilizadas y del tiempo de residencia del gas a temperaturas críticas.
- Este trabajo permite concluir que la mejor tecnología disponible en la producción de cemento es el proceso seco con horno multietapas y precalcinador, siendo recomendado para las nuevas plantas un precalentador multiciclónico de 5 etapas. Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo corroboran, asimismo, la idoneidad de las medidas propuestas por la UNEP.

6. 1. REFERENCIAS

- CORINAIR, 2003: Emission Inventory Guidebook. 3rd Edition. Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants.
- European Commission, 2001: Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries. December 2001. European Commission, Technologies for Sustainable Development, European IPPC Bureau, Seville, Spain
- Karstensen K. H., 2006: Formation and Release of POP's in the Cement Industry. Second Edition, 23 January 2006. World Business Council for Sustainable Development/SINTEF..
- Toolkit, 2005: Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, PNUMA Productos Químicos, Geneva, Switzerland Febrero 2005.
- UNEP, 2005: Directrices sobre Mejores Técnicas Disponibles y orientación provisoria sobre Mejores Prácticas Ambientales según el Artículo 5 y el Anexo C del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. Enero 2005. UNEP/POPS/COP.1/INF.7

ANEXOS

INDICE DE TABLAS

ANEXO 1. INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Factores de equivalencia tóxica.....	30
Tabla 2.2. Comparación entre sistemas de captación de PCDD/PCDF	44
Tabla 2.3. Principales fuentes posibles de emisión de PCDD/PCDFs (Toolkit, 2001).....	55
Tabla 2.4. Inventarios de liberaciones de PCDD/PCDF realizados según la normativa de PNUMA.....	57
Tabla 2.5. Emisiones de PCDD/PCDF a la atmósfera en la Comunidad Europea. Comparación de los resultados que figuran en los informes nacionales con la nueva estimación de LUA; años de referencia 1993-1995 (g I-TEQ/a) (Quaß et al., 1998).....	63
Tabla 2.6. Estimaciones de las emisiones de PCDD/PCDFs (en g I-TEQ/a) para los años 1995, 2000 y 2005 sobre la base de las evaluaciones de los 17 países europeos que participan en el Inventario Europeo de PCDD/PCDFs, Estado II (DG ENV.96/771/3040/DEB/E1, 2000).....	64
Tabla 2.7. Resumen de los datos correspondientes al Inventario nacional de PCDD/PCDF de 2000 y estimación de las emisiones de PCDD/PCDFs en España para 2005 (emisión anual en g I-TEQ/a). Inventario Europeo de Dioxinas y Furanos. Estado II. (Final Report Vo. III).....	68
Tabla 3.1. Evolución de la producción mundial de cemento desde 2000 a 2004.....	82
Tabla 3.2. Evolución de la producción y el comercio exterior del cemento en la Unión Europea. Unidades expresadas en miles de toneladas. (OFICEMEN, 2004).....	84
Tabla 3.3. Composición típica y especificaciones del clínker (% en peso).....	86
Tabla 3.4. Condiciones de combustión según el tipo de horno de clínker.....	89
Tabla 3.5. Evolución histórica de la eficiencia de los hornos de clínker.....	97
Tabla 3.6. Poder calorífico de los combustibles alternativos más utilizados, expresado en unidades de Kcal/Kg (CER, 2001).....	98
Tabla 3.7. Porcentajes de consumo de los distintos combustibles en ocho de los nueve mayores productores de cemento de la Unión Europea durante 1998.	99
Tabla 3.8. Composición típica de los gases de salida de los hornos de cementerias europeas. Intervalos de emisión en porcentaje en peso. (OFICEMEN, 2002).....	101
Tabla 3.9. Datos representativos de la emisión de los gases de los hornos de cementerias en Europa. (CEMBUREAU, 1999).....	108

Tabla 3.10. Resumen de los límites de emisión a la atmósfera para la industria del cemento en España. Caso de los combustibles convencionales.....	110
Tabla 3.11. Resumen de los límites de emisión a la atmósfera para la industria del cemento en España. Caso de la valorización de residuos	118
Tabla 3.12. Límites de emisión de dioxinas y furanos en hornos de cemento.	118
Tabla 3.13. Compromiso de límites de emisión a la atmósfera para fuentes puntuales en la industria del cemento en España.....	119
Tabla 3.14. Concentración de cloro y metales pesados en los combustibles más utilizados en el sector de producción de cemento. (Fuente: PMT-Zyklontechnik GmbH, 2002)....	127
Tabla 3.15. Tipos de residuos más frecuentemente utilizados como combustibles alternativos en la industria europea de producción de cemento. EIPPC, 2001. Fuente CEMBUREAU.....	127
Tabla 3.16. Factores de emisión por defecto para la producción de cemento. ($\mu\text{g I TEQ/t}$). Fuente: European Dioxin Inventory (Comisión Europea Energía, 1997).....	140
Tabla 3.17. Estimaciones de la emisión de PCDDs/Fs en el sector cementero de la Unión Europea, (emisión anual en g I-TEQ/año). Fuente: Inventario Europeo. Estado II (LUA, 2000).....	141
Tabla 3.18. Factores de emisión en la producción de cemento en UK.....	143
Tabla 3.19. Estimación media de las emisiones de dioxinas al aire en Estados Unidos. Inventario de dioxinas, 1998. Fuente: USEPA Draft Dioxin Inventory 2000.....	144
Tabla 3.20. Factores de emisión en la producción de cemento en USA durante 1998.....	144
Tabla 3.21. Estimación de la emisión de dioxinas en el sector australiano de cemento respecto a otras fuentes (Australian Government, 2004).....	145
Tabla 3.22. Factores de emisión en la producción de cemento en Australia. Fuente CIF, 2003	146
Table 3.23. Alimentación de combustibles alternativos al precalentador/precacinador. Influencia en las emisiones de PCDD/PCDFs.	150
Tabla 3.24. Resumen de las medidas de 244 hornos de la Compañía Holcim (vía seca y húmeda) en el mundo 2001-2003.	152
Tabla 3.25. Factores de emisión de la producción de cemento. (Toolkit, 2005).....	155
Tabla 3.26. Resumen de las medidas de PCDD/PCDF en hornos de cemento a nivel mundial. Fuente: Karstensen, 2006.....	159
Tabla 3.27. Medidas secundarias para la reducción de las emisiones de PCDD/PCDFs en hornos de clíker y eficiencia.	165
Tabla 3.28. Evolución del consumo de combustibles alternativos en el sector de producción de cemento español. Fuente: OFICEMEN.....	169

Tabla 4.1. Modelo de impreso a cumplimentar por las instalaciones en donde se realizó el muestreo de PCDD/PCDFs. Descripción del horno.....	184
Tabla 4.2. Modelo de impreso a cumplimentar por las instalaciones en donde se realizó el muestreo de PCDD/PCDFs. Condiciones del proceso durante la toma de muestra para el análisis de PCDD/PCDFs.....	185
Tabla 4.3. Modelo de impreso a cumplimentar por las instalaciones en donde se realizó el muestreo de PCDD/PCDFs. Descripción del proceso de determinación de PCDD/PCDFs.....	185
Tabla 4.4. Normativa de las condiciones de muestreo.....	186
Tabla 4.5. Especificaciones de muestreo aportadas por la OCA que realiza el muestreo de PCDD/PCDFs.....	186
Tabla 4.6. Factores Equivalentes Tóxicos Internacionales (I-TEF) para los 17 congéneres tóxicos 2,3,7,8-clorosustituidos.....	187
Tabla 4.7. Relación de hornos de cimenteras españolas muestreados.....	189
Tabla 4.8. Relación de combustibles utilizados en los hornos muestreados que operan en condiciones de co-combustión de combustibles alternativos.....	202
Tabla 5.1. Emisión de PCDD/PCDFs en los hornos muestreados en el sector cimentero español. Años 2000-2003*.....	210
Tabla 5.2. Intervalo de emisión de PCDD/PCDFs en los hornos de producción de clinker del Sector Cimentero en España.....	212
Tabla 5.3. Valor promedio de las emisiones de PCDD/PCDFs y caudal de gas seco por t de clinker (años 2000, 2001, 2002, 2003).....	212
Tabla 5.4. Intervalo de los Factores de Emisión de PCDD/PCDFs en función de la práctica o no de co-combustión de residuos (años 2000, 2001, 2002, 2003).....	213
Tabla 5.5. Estimación de la emisión global de PCDD/PCDFs en el sector cimentero español. Año 2002.....	215
Tabla 5.6. Estadística del sector cimentero español en el año 2005 (Datos proporcionados por OFICEMEN) y estimación de la emisión global de PCDD/PCDFs en el año 2005.....	215
Tabla 5.7. Estadística de las emisiones de PCDD/PCDFs en hornos que utilizan combustibles convencionales. (ng I-TEQ/Nm ³ , 10% O ₂).....	223
Tabla 5.8. Percentiles correspondientes a la emisión total de PCDD/PCDFs en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales. Expresado en unidades de toxicidad ng I-TEQ/Nm ³ , 10% O ₂ (n= 48).....	225
Tabla 5.9. Valores de las medias y medianas de los 17 isómeros tóxicos correspondientes a la emisión de hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales (n= 47).....	227
Tabla 5.10. Estadística de las emisiones de PCDD/PCDFs en hornos de vía seca que utilizan combustibles convencionales. (ng I-TEQ/Nm ³ , 10% O ₂).....	238

Tabla 5.11. Percentiles correspondiente a la emisión total de PCDD/PCDFs en hornos de vía seca de cemento que utilizan combustibles convencionales. Expresado en unidades de toxicidad (ng I-TEQ/Nm ³), (n= 44).....	239
Tabla 5.12. Valores de las medias, medianas y percentil 75% de los 17 isómeros tóxicos correspondientes a la emisión de hornos de cemento de vía seca que utilizan combustibles convencionales, (n= 43). (Baja, Sube).....	240
Tabla 5.13. Intervalos de emisión de PCDD/PCDFs en hornos de clíker que utilizan diferentes combustibles en su proceso de fabricación.....	257
Tabla 5.14. Características de las condiciones de operación de los hornos de clíker que utilizan mezcla de disolventes como combustible alternativo.....	260
Tabla 5.15. Condiciones de operación en los hornos de clíker en los que se han utilizado harinas animales como combustible alternativo.	263
Tabla 5.16. Condiciones de operación en los hornos de clíker en los que se ha utilizado NFU como combustible alternativo.	266
Tabla 5.17. Contenidos de Cl y S en los combustibles empleados.	266
Tabla 5.18. Contribución de los furanos a la toxicidad total de la emisión en los hornos que han utilizado NFU como combustibles alternativos.....	269
Tabla 5.19. Características de las condiciones de operación en el horno de clíker que ha utilizado aceite usado como combustible.....	269
Tabla 5.20. PCI y contenidos en Cl y S de la mezcla de combustible empleada.....	270
Tabla 5.21. Condiciones de operación en el horno de clíker en el que se han utilizado aceites usados y NFU como combustible alternativo.	273
Tabla 5.22. PCI y contenidos en Cl y S de la mezcla de combustible empleada.....	273
Tabla 5.23. Condiciones de operación en el horno de clíker en el que se ha utilizado la mezcla de aceite usado, NFU y disolventes como combustible alternativo.....	276
Tabla 5.24. PCI y contenidos en Cl y S de la mezcla de combustible empleada.....	276
Tabla 5.25. Condiciones de operación en el horno de clíker en el que se ha utilizado una mezcla de NFU y harinas animales como combustible alternativo.	279
Tabla 5.26. Condiciones de operación en el horno de clíker en el que se ha utilizado una mezcla de aceite usado y disolventes como combustible alternativo.	281
Tabla 5.27. PCI y contenidos en Cl y S de la mezcla de combustible empleada.....	282
Tabla 5.28. Condiciones de operación en el horno en el que se ha utilizado una mezcla de aceites usados y la fracción ligera de VFU como combustible alternativo.	284
Tabla 5.29. PCI y contenidos en Cl y S de la mezcla de combustible empleada.....	285
Tabla 5.30. Condiciones de operación en el horno de clíker en el que se ha utilizado serrín como combustible alternativo.....	287
Tabla 5.31. PCI y contenidos en Cl y S de la mezcla de combustible empleada.....	288

Tabla 5.32. Condiciones de operación en el caso del horno en el que se ha utilizado una mezcla de NFU, disolventes y grasas animales como combustible alternativo.....	291
Tabla 5.33. PCI y contenidos en Cl y S de la mezcla de combustible empleada.....	291
Tabla 5.34. Condiciones de operación en un horno de clíker en el que se ha utilizado una mezcla de NFU, disolventes, harinas animales y grasa.....	293
Tabla 5.35. PCI y contenidos en Cl y S de la mezcla de combustible empleada.....	294
Tabla 5.36. Congéneres tóxicos mayoritarios según el combustible alternativo empleado, en unidades de concentración (pg/Nm ³) y de toxicidad (pg I-TEQ/Nm ³).....	297
Tabla 5.37. Porcentaje de toxicidad correspondiente a los isómeros mayoritarios emitidos en hornos de clíker para los combustibles alternativos estudiados.....	300
Tabla 5.38. Emisiones y factores de emisión en el horno H22. Influencia del nº de etapas en el intercambiador de calor multiciclónico.....	312
Tabla 5.39. Emisiones y factores de emisión en el horno H1. Influencia del nº de etapas en el intercambiador de calor multiciclónico.....	312
Tabla 5.40. Emisiones de PCDD/PCDFs y factores de emisión correspondientes a hornos de proceso seco con precalentador multiciclónico de 5 etapas y precalcinador (n= 7).....	313
Tabla 5.41. Intervalos de emisiones de PCDD/PCDFs y factores de emisión determinados en el 69,5% de los hornos de clíker operativos en España (2000-2003).....	314
Tabla 5.42. Referencia de las muestras de emisión.....	325
Tabla 5.43. Referencia de las variables en el Análisis de Componentes Principales (PCA)....	326

INDICE DE FIGURAS

ANEXO 2. INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Hornos y muestreos realizados.....	11
Figura 2.1. Movimiento de los Compuestos Orgánicos Persistentes entre diversas latitudes. (UNEP, 2003. Global Report).....	18
Figura 2.2. Estructura molecular de PCDDs y PCDFs.....	21
Figura 2.3. Mecanismo celular a través del Receptor Ah. Fuente: Persistent Organic Pollutants. Swedish Environmental Protection Agency, Bernes C. Stockholm 1998.	28
Figura 2.4. Condiciones para la generación de PCDD/PCDFs y compuestos relacionados.....	32
Figura 2.5. Localización de las posibles formaciones de PCDD/PCDFs en una caldera de combustión. Fuente SC BAT/BEP, 2004.....	34
Figura 2.6. Representación esquemática de las 3 vías o mecanismos de formación de PCDD/PCDFs en un proceso de combustión.....	36
Figura 2.7. Representación esquemática del mecanismo de formación de PCDD/PCDFs por reacciones catalizadas en la superficie de las cenizas volantes. Fuente SC BAT/BEP, 2004.	37
Figura 2.8. Reducción Catalítica Selectiva (SCR).....	46
Figura 2.9. Mecanismos de transporte de PCDD/PCDF a largas distancias.....	51
Figura 2.10. Flujos anuales de PCDD/PCDF a la atmósfera (g TEQ/a), para los 20 países que disponen de Inventario Nacional de Dioxinas. Fuente: PNUMA “Asia Dioxin Toolkit Project, Kick-off Workshop”, 2001.	59
Figura 2.11. Contribución porcentual por sectores y países al total del inventario de emisiones de PCDD/PCDF a la atmósfera; Año 2001. Fuente: PNUMA “Asia Dioxin Toolkit Project, Kick-off Workshop”, 2001.	60
Figura 2.12. Contribución porcentual para las 9 categorías principales de fuentes al total del Inventario Europeo de emisiones de PCDD/PCDFs a la atmósfera; año de referencia 2000. (DG ENV.96/771/3040/DEB/E1, 2000).....	65
Figura 3.1. Producción mundial de Cemento por regiones en 2005. Fuente: CEMBUREAU.....	83
Figura 3.2. Esquema de fabricación del cemento.....	86

Figura 3.3. Esquema del proceso de producción de cemento por vía seca (CEMBUREAU, 1999a).....	91
Figura 3.4. Esquema de horno con intercambiador de ciclones y precalcinador.....	93
Figura 3.5. Balance de materia para la producción de una tonelada de cemento. Fuente OFICEMEN 2003.	95
Figura 3.6. Porcentaje de sustitución en el consumo de combustibles fósiles por combustibles alternativos en la UE, año 2002. Expresado en porcentaje del consumo calorífico total. Fuente OFICEMEN.	100
Figura 3.7. Evolución de los combustibles derivados de residuos en hornos de cemento en Francia (Boyd, 2001).....	128
Figura 3.8. Evolución de los combustibles derivados de residuos en hornos de cemento en España. Fuente OFICEMEN.	129
Figura 3.9. Puntos de alimentación de los residuos utilizados como combustible en los hornos de clínker. (Fuente: PMT-Zyklontechnik GmbH, 2002).....	130
Figura 3.10. Distribución de temperaturas y tiempos de residencia de los gases y materias primas a lo largo del proceso de producción del clínker. Fuente CEMBUREAU, 1999a.	136
Figura 3.11. Factores de emisión de PCDD/PCDF para la producción del cemento según los inventarios nacionales de dioxinas. Fuente: European Dioxin Inventory (Comisión Europea Energía, 1997).....	139
Figura 3.12. Emisiones de dioxinas en el Reino Unido. Fuente: National Atmospheric Emissions Inventory (NAEI, 2002).....	142
Figura 3.13. "Emisiones de dioxinas en plantas cementeras de Australia, 1991-2001". Los resultados están expresados como ng I-TEQ dioxina por metro cúbico de gas seco y corregido al 11% O ₂	147
Figura 3.14. Emisión de dioxinas por unidad de clínker producido en plantas cementeras australianas, 1991-2001.	148
Figura 3.15. Distribución de las concentraciones de 230 medidas de PCDD/PCDFs en 110 hornos de cemento de 11 países de la UE.....	151
Figura 3.16. Emisiones de PCDD/PCDFs en hornos de la Compañía Heidelberg. Comparación entre hornos que realizan más del 40% de sustitución de combustible frente a hornos que utilizan sólo combustibles fósiles.....	152
Figura 3.17. Comparación de factores de emisión de PCDD/PCDFs para la producción del cemento procedentes de inventarios nacionales de dioxinas: Suecia, Alemania, UK, USA, Australia y Suiza.	154
Figura 3.18. Régimen de temperaturas en un horno de vía seca con precalentador multietapas (Eduljee Gev, 1999).....	162
Figura 3.19. Distribución geográfica de las fábricas de cemento españolas. Año 2005	167

Figura 3.20. Evolución que ha seguido la producción de cemento en España, años 2000-2005. Fuente OFICEMEN	168
Figura 4.1. Distribución de hornos operativos y hornos muestreados. Año 2003.....	188
Figura 4.2. Esquema general del tren de muestreo para la medición en discontinuo de PCDD/PCDFs en chimenea.....	191
Figura 4.3. Esquema del método del método de muestreo filtro/condensador. Variante sin división de flujo.....	196
Figura 4.4. Fotos del equipo y punto de muestreo utilizado para la medida de PCDD/PCDFs en la chimenea de salida de gases de una instalación estándar de producción de cemento.....	198
Figura 4.5. Resumen del plan de muestreo llevado a cabo en los hornos de cemento españoles	202
Figura 5.1. Emisión de PCDD/PCDFs en los hornos muestreados en el sector cementero español. Años 2000-2003	211
Figura 5.2. Perfil de homólogos de PCDD/PCDFs en hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales (n= 46)	217
Figura 5.3. Distribución de congéneres tóxicos 2,3,7,8-clorosustituidos en 47 muestreos realizados en hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales.....	218
Figura 5.4. Perfil promedio de los porcentajes de emisiones totales de PCDD/PCDFs, por familia de homólogos en el caso de hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales. (n= 46)	218
Figura 5.5. Perfil promedio de los porcentajes de contribución de los congéneres 2,3,7,8-clorosustituidos, en el caso de hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales (n= 47).....	219
Figura 5.6. Proporción de PCDD/PCDFs totales (tóxicos y no tóxicos) en la emisión global de hornos de cementera que utilizan combustibles convencionales. Expresado en unidades de masa (pg/Nm ³ , 10% O ₂).....	220
Figura 5.7. Distribución de congéneres tóxicos 2,3,7,8-clorosustituidos en muestreos realizados en hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales (n= 47).....	221
Figura 5.8. Perfil promedio de los porcentajes de contribución a la toxicidad de los congéneres 2, 3, 7,8-clorosustituidos en el caso de hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales. (n= 47).....	221
Figura 5.9. Perfil promedio de los porcentajes de contribución a la toxicidad para cada grupo de familia de homólogos, en el caso de hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales (n= 47).....	222
Figura 5.10. Proporción de PCDD/PCDFs tóxicos en la emisión global de hornos de cementera que utilizan combustibles convencionales. (Unidades de masa pg/Nm ³).....	222

Figura 5.11. Diagrama de cajas y bigotes correspondiente a la emisión total de PCDD/PCDFs en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales (n= 48).....	224
Figura 5.12. Histograma de los valores de emisión de PCDD/PCDFs en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales (n= 48).....	225
Figura 5.13. Diagrama de cajas y bigotes de la emisión de cada isómero tóxico de PCDD/PCDFs en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales. (N= 47).....	226
Figura 5.14. Mediana del perfil característico de la emisión de hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales. Expresado en unidades de toxicidad (N= 47).....	228
Figura 5.15. Valor promedio del perfil característico de la emisión de hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales. Expresado en unidades de toxicidad (N= 47).....	229
Figura 5.16. Promedio de la contribución total de los grupos de homólogos de PCDD/PCDFs en hornos que operan vía seca (n= 43).....	229
Figura 5.17. Contribución de los congéneres tóxicos en hornos de vía seca en unidades de masa (n= 43).....	230
Figura 5.18. Promedio de la contribución de los 17 congéneres tóxicos en la emisión total de PCDD/PCDFs en hornos que operan vía seca (n= 43).....	230
Figura 5.19. Perfil promedio de la contribución de los congéneres tóxicos en el caso de horno de clíker vía seca. Expresado en unidades de toxicidad (n= 43).....	231
Figura 5.20. Perfil de las contribuciones por familia de homólogos en emisiones de plantas que operan con vía seca.....	232
Figura 5.21. Contribución a la toxicidad de los grupos de familia de homólogos prioritarios en el proceso de vía seca.....	232
Figura 5.22. Contribución de los grupos de homólogos de PCDD/PCDFs en hornos que operan por vía semi-seca (n= 2).....	233
Figura 5.23. Contribución de los congéneres tóxicos en hornos de vía semi-seca (n= 2).....	233
Figura 5.24. Contribución de los congéneres tóxicos a la toxicidad total de la emisión de PCDD/PCDFs en hornos de vía semi-seca (n= 2).....	234
Figura 5.25. Perfiles de las contribuciones a la emisión de PCDD/PCDFs en Hornos de Vía Húmeda de grupos de homólogos y de los 17 congéneres tóxicos (n= 2).....	234
Figura 5.26. Perfil de las contribuciones por familia de homólogos en emisiones de hornos que operan con vía húmeda.....	235
Figura 5.27. Contribución a la toxicidad de los grupos de homólogos prioritarios en el proceso de vía húmeda.....	236
Figura 5.28. Perfil promedio de la contribución a la toxicidad de los congéneres en hornos de clíker por vía húmeda (n= 2).....	236

Figura 5.29. Concentraciones de los isómero 2,3,7,8-clorosustituidos en los 43 muestras realizados en hornos de vía seca.....	237
Figura 5.30. Perfil de los 17 isómeros tóxicos en función del tipo de proceso en hornos que utilizan combustibles convencionales.....	237
Figura 5.31. Diagrama de cajas y bigotes correspondiente a la emisión total de PCDD/PCDFs en hornos de cemento de vía seca que utilizan combustibles convencionales. (N= 44).....	239
Figura 5.32. Diagrama de cajas y bigotes para los 17 congéneres tóxicos correspondientes a la emisión total de PCDD/PCDFs en hornos de cemento de vía seca que utilizan combustibles convencionales (n= 43).....	240
Figura 5.33. Mediana del perfil característico de la emisión de hornos de cemento de vía seca que utilizan combustibles convencionales (n= 43).....	241
Figura 5.34. Perfil promedio de los 17 isómeros tóxicos en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales (n= 22).....	243
Figura 5.35. Representación gráfica de la correlación entre emisión total de PCDD/PCDFs y el isómero 2,3,7,8-TCDF en hornos que utilizan combustibles convencionales (n= 22).....	244
Figura 5.36. Representación gráfica de la correlación entre emisión total de PCDD/PCDFs y el isómero 2,3,4,7,8-PeCDF en hornos que utilizan combustibles convencionales (n= 22).....	245
Figura 5.37. Residuos estudiantados para la variable independiente del modelo [2].....	246
Figura 5.38: Residuos estudiantados para las instalaciones estudiadas en el modelo [2].....	246
Figura 5.39. Relación entre valor de PCDD/PCDFs estimado por el modelo (b) y el valor observado.....	247
Figura 5.40. Perfil promedio de los 17 isómeros tóxicos en hornos de cemento de vía seca y que utilizan combustibles convencionales (n= 43).....	249
Figura 5.41. Representación gráfica de la correlación entre emisión total de PCDD/PCDFs y el isómero 2,3,7,8-TCDF en hornos de vía seca que utilizan combustibles convencionales(n= 43).....	250
Figura 5.42. Representación gráfica de la correlación entre emisión total de PCDD/PCDFs y el isómero 2,3,4,7,8-PeCDF, en hornos de vía seca que utilizan combustibles convencionales(n= 43).....	251
Figura 5.43. Representación gráfica de la relación entre emisión total de PCDD/PCDFs observada y PCDD/PCDFs estimada, en hornos de vía seca que utilizan combustibles convencionales (n= 43).....	252
Figura 5.44: Residuos estudiantados para las instalaciones estudiadas en el modelo [7].....	253
Figura 5.45. Emisión global de PCDD/PCDFs en función del tipo de combustible en hornos de producción de clíker (n= 89).....	255

Figura 5.46. Emisión de PCDD/PCDFs en hornos de producción de clínker en función de los diferentes tipos de combustibles utilizados.....	256
Figura 5.47. Factores de emisión globales de PCDD/PCDFs en función del tipo de combustible en hornos de producción de clínker que operan con/sin co-combustión de residuos (n= 75).....	258
Figura 5.48. Intervalos de los factores de emisión de PCDD/PCDFs en hornos de producción de clínker en función de los diferentes tipos de combustibles utilizados.....	259
Figura 5.49. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de disolventes como combustible alternativo.....	261
Figura 5.50. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de disolventes como combustible alternativo.....	261
Figura 5.51. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de disolventes como combustible alternativo.....	262
Figura 5.52. Contribución por familia de homólogos de los congéneres tóxicos empleando una mezcla de disolventes como combustible alternativo.....	262
Figura 5.53. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando harinas animales como combustible alternativo.....	264
Figura 5.54. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando harinas animales como combustible alternativo.....	264
Figura 5.55. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando harinas animales como combustible alternativo.....	265
Figura 5.56. Contribución por familia de homólogos de los congéneres tóxicos empleando harinas cárnicas como combustible.....	265
Figura 5.57. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando NFU como combustible alternativo.....	267
Figura 5.58. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando NFU como combustible alternativo.....	267
Figura 5.59. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando NFU como combustible alternativo.....	268
Figura 5.60. Contribución por familias de homólogos de los congéneres tóxicos empleando NFU como combustibles alternativos.....	268
Figura 5.61. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando aceite usado como combustible alternativo.....	270
Figura 5.62. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando aceite usado como combustible alternativo.....	271
Figura 5.63. Toxicidad de los 17 congéneres tóxicos empleando aceite usado como combustible alternativo.....	271
Figura 5.64. Contribución por familias de homólogos de los congéneres tóxicos empleando aceites usados como combustible alternativo.....	272

Figura 5.65. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando aceite usado/NFU como combustible alternativo.....	274
Figura 5.66. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando aceite usado/NFU como combustible alternativo.....	274
Figura 5.67. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando aceites usados/NFU como combustible alternativo.....	275
Figura 5.68. Contribución por familias de homólogos de los congéneres tóxicos empleando aceite Usado/NFU como combustible alternativo.....	275
Figura 5.69. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando aceite Usado/NFU/disolventes como combustible alternativo.....	277
Figura 5.70. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando aceite Usado/NFU/disolventes como combustible alternativo.....	277
Figura 5.71. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando aceite usado/NFU/disolventes como combustible alternativo.....	278
Figura 5.72. Contribución por familias de homólogos de los congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceites usados, NFU y disolventes como combustible alternativo	278
Figura 5.73. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU y harinas animales como combustible.....	279
Figura 5.74. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU y harinas animales como combustible alternativo	280
Figura 5.75. Toxicidad de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU y harinas animales como combustible alternativo	280
Figura 5.76. Contribución por familias de homólogos de los congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU y harinas animales como combustible alternativo.....	281
Figura 5.77. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceite usado y disolventes como combustible alternativo.....	282
Figura 5.78. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceite usado y disolventes como combustible alternativo	283
Figura 5.79. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceite usado y disolventes como combustible alternativo.....	283
Figura 5.80. Contribución por familias de homólogos de los congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceites usados y disolventes como combustible alternativo.....	284
Figura 5.81. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceite usado y fracción ligera de vehículos fuera de uso como combustible alternativo	285

Figura 5.82. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceite usado y fracción ligera de VFU como combustible alternativo.....	286
Figura 5.83. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceite usado y fracción ligera de VFU como combustible alternativo.....	286
Figura 5.84. Contribución por familias de homólogos de los congéneres tóxicos empleando una mezcla de aceite usado y fracción ligera de VFU como combustible alternativo.....	287
Figura 5.85. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de serrín y astillas de celulosa como combustible alternativo.....	288
Figura 5.86. Contribución por familias de homólogos de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de serrín y astillas de celulosa como combustible alternativo.....	289
Figura 5.87. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de serrín y astillas de celulosa como combustible alternativo.....	289
Figura 5.88. Contribución por familias de homólogos de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de serrín y astillas de celulosa como combustible alternativo.....	290
Figura 5.89. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU, disolventes y grasa animal como combustible alternativo.....	291
Figura 5.90. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU, disolventes y grasa animal como combustible alternativo.....	292
Figura 5.91. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU, disolventes y grasa animal como combustible alternativo.....	292
Figura 5.92. Contribución por familias de homólogos de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU, disolventes y grasa animal como combustible alternativo.....	293
Figura 5.93. Concentración de emisión de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU, disolventes, harinas animales y grasa animal como combustible alternativo.....	294
Figura 5.94. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU, disolventes, harinas animales y grasa animal como combustible alternativo.....	295
Figura 5.95. Toxicidad de la emisión de los 17 congéneres tóxicos, empleando una mezcla de NFU, disolventes, harinas animales y grasa animal como combustible alternativo.....	295
Figura 5.96. Contribución por familias de homólogos de los 17 congéneres tóxicos empleando una mezcla de NFU, disolventes, harinas animales y grasa animal como combustible alternativo.....	296
Figura 5.97. Congéneres tóxicos mayoritarios según el combustible alternativo empleado....	298

Figura 5.98. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos en el caso de aquellos combustibles que favorecen la formación de los congéneres 2,3,7,8-CDD.....	302
Figura 5.99. Contribución relativa de las familias de homólogos para los 17 congéneres tóxicos en el caso de aquellos combustibles que favorecen la formación de los congéneres 2,3,7,8-CDF.....	304
Figura 5.100. Porcentaje de concentración de PCDDs generadas frente a PCDFs para los 17 congéneres tóxicos, empleando diferentes combustibles alternativos.....	305
Figura 5.101. Emisión total de PCDD/PCDFs en relación con las temperaturas a la entrada del sistema de limpieza de gases correspondiente a cada horno muestreado (n= 41).....	307
Figura 5.102. Factores de emisión de PCDD/PCDFs en relación con la temperatura de los gases a la entrada del sistema de limpieza de gases (n= 41).....	308
Figura 5.103. Emisiones de partículas y PCDD/PCDFs en los gases de chimenea de hornos de clíker. Campaña 2000-2003, (n= 78).....	309
Figura 5.104. Emisión global de PCDD/PCDFs en hornos de clíker en función del tipo de sistema de limpieza de gases instalados.....	310
Figura 5.105. Emisión global de PCDD/PCDFs en hornos de clíker en función del nº de etapas del Dispositivo Ciclónico utilizado como sistema de Intercambio de Calor (Gas-Materia Prima) a la salida del horno.....	311
Figura 5.106. Emisión global de PCDD/PCDFs en hornos de clíker en función de la presencia de precalcinador (n= 78).....	313
Figura 5.107. Emisión de PCDD/PCDFs y factores de emisión en el Horno H31 cuando se realizan diferentes tipos de sustituciones del combustible en el horno.....	320
Figura 5.108. Perfiles de emisiones procedentes de diversos procesos metalúrgicos.....	323
Figura 5.109. Distribución de isómeros 2,3,7,8-clorosustituidos en muestras de emisión de PCDD/PCDFs procedentes de incineradoras de RSU y hornos de clíker de vía seca convencionales (n= 25).....	326
Figura 5.110. Peso de las dos componentes principales para cada congénere tóxico.....	327
Figura 5.111. Resultado del PCA para el perfil de isómeros tóxicos de PCDD/PCDFs considerando como focos de emisión: incineradora de RSU y hornos de clíker convencionales (n= 25).....	327
Figura 5.112. Perfil promedio normalizado de las emisiones de PCDD/PCDFs para los 17 congéneres tóxicos procedente de hornos de clíker de vía seca que utilizan combustibles convencionales (n= 16).....	328
Figura 5.113. Perfil promedio normalizado de las emisiones de PCDD/PCDFs para los 17 congéneres tóxicos procedente de incineradoras de RSU (n= 9)	329

NOMENCLATURA

ANEXO 3. NOMENCLATURA

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ACI	Asociación de Cementos Inglesa
Ah-R	Aryl Hidrocarbonasa, receptor proteico específico de hidrocarburos aromáticos
AMBIO	Empresa acreditada por el MMA para la gestión ambiental en España (Organismo ENICRE)
APCD	Dispositivos de control de la contaminación atmosférica (Air Pollution Control Device)
ATEG	Asociación Técnica Española de Galvanización
B	Bélgica
BAT	Mejores técnicas disponibles (Best Available Techniques)
BCA	British Cement Association
BEP	Mejores prácticas medioambientales (Best Environmental Practise)
BOE	Boletín Oficial del Estado
BREF	Documento de referencia sobre mejores técnicas disponibles (MTD) (Bat REferente)
BTX	Benceno, tolueno y xileno
CCA	(Sistema) de control de la contaminación atmosférica
CCME	Consejo Canadiense de Ministros de Ambiente (Canadá-Wide Standards For Dioxins and Furans for Incineration)
CCMS	Comité para los desafíos a la sociedad moderna
CDSM	Comité para los Desafíos de la Sociedad Moderna de la OTAN (Comité sur les Défis de la Société Moderne). En inglés “CCMS”
CEMBUREAU	Asociación Europea del Cemento
CEN	Organización Europea de Estandarización (Comité Européen de Normalisation)

CER	Club Español de los Residuos
CH	Suiza
CIEMAT	Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas
CIF	Federación australiana de la industria del cemento (Cement Industry Federation)
CITMA-CIGEA	Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente - Centro de Información, Gestión y Educación Ambiental, La Habana, Cuba
CKD	Cenizas de los hornos de cemento (cement kiln dust)
COPs	Compuestos Orgánicos Persistentes
CORINAIR	Inventario Central de Emisiones Atmosféricas (Core Inventory of Air Emissions in Europe)
COT	Carbono Orgánico Total
COVs	Compuestos Orgánicos Volátiles
CSI	Cement Sustainability Initiative
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
D	Alemania
DDT	Dicloro difenil tricloroetano
DEH	Environment for Australian Government, Department of Environment and Herita
DEPR	Department of Environment, Parks and Recreation of the Ministry of Development, Brunei Darussalam
DFIU/FARE	Instituto franco alemán de investigaciones sobre el medio ambiente (French-German Institute for Environmental)
DG	Dirección General
DINAMA	Dirección Nacional de Medio Ambiente del Ministerio de Vivienda, Ordenamiento Territorial y Medio ambiente de Uruguay
Dioxinas	Término abreviado para policlorodibenzo-p-dioxinas y policlorodibenzofuranos (ver también PCDD/PCDFs)
DL	Límite de detección (Detection limit)

DL50	Dosis Letal media
DLCs	Compuestos semejantes a las dioxinas (Dioxin-like Compounds)
E.C.	Environment Canada
EC	Comisión Europea (European Comisión)
ECA	Empresa acreditada por el MMA para la gestión ambiental en España (Organismo ENICRE)
EC-JRC	Centro de Investigación conjunto de la Comisión Europea (European Comisión. Joint Research Centre)
EE.UU	Estados Unidos
EIPPC	Prevención y Control Integrados de la Contaminación en Europa (European Integrated Pollution Prevention and Control)
EMEP	Programa Concertado para la Vigilancia Continua (Monitoreo) y Evaluación de la Transmisión a Larga Distancia de Contaminantes Atmosféricos en Europa (Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range of Air Pollutants in Europe)
EN	Norma Europea
ENICRE	Entidad de Control e Inspección Reglamentaria, empresa acreditada por el MMA para la gestión ambiental en España
EPA	Agencia para la Protección del Medio Ambiente (Environmental Protection Agency)
EPER	Registro de Emisión de Contaminantes en Europa (European Pollutant Emisión Register)
EP's	Precipitadores Electrostáticos
<i>et al.</i>	Del Latín: "y otros"
EU	Unión Europea (European Union)
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (Food and Agriculture Organisation of the United Nations)
FMAM	Fondo para el Medio Ambiente Mundial
GC-MS	Cromatografía de gases combinado con Espectrometría de masas (Gas Chromatography with Mass Spectrometry)
GPC	Cromatografía de permeación por gel
Grass-hopping	"Saltos por etapas", describe la forma de movilizarse los compuestos orgánicos persistentes en la atmósfera

HAPs	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
HCB	Hexaclorobenceno
HELCOM	Convenio Helsinki - cuerpo administrativo del “Convenio sobre Protección del Ambiente Marino del Mar Báltico”-
HIMP	Inspectorado de Contaminación de su Majestad (Her Majesty's Inspectorate of Pollution of UK)
HK	Hong Kong
HOPs	Hidrocarburos Orgánicos Principales
HxCDD	Heptaclorodibenzo-p-dioxina
HxCDF	Heptaclorodibenzofurano
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución (High Performance Liquid Chromatography)
HRGC	Cromatografía de gases de alta resolución (High-Resolution Gas Chromatography)
HRGC-MS	Cromatografía de Gases de alta resolución combinado con Espectrometría de Masas (High-Resolution Gas Chromatography and Mass Spectrometry)
HRMS	Espectrometría de masas de alta resolución High-Resolution Mass Spectrometry)
HxCDD	Hexaclorodibenzo-p-dioxina
HxCDF	Hexaclorodibenzo furano
IDT	Ingesta Diaria Tolerable
IMTP	Ingesta Mensual Tolerable Provisoria
IPCS	Programa Internacional en Seguridad en Sustancias Químicas de la OMS (International Programme on Chemical Safety)
IPPC	Prevención y Control Integrados de la Contaminación. (Integrated Pollution Prevention and Control)
ISO	Organismo Internacional para la Estandarización (International Organization for Standardization)
ITDI	Industrial Technology Development Institute of the Department of Science and Technology, the Philippines
I-TEF	Factor de Equivalencia Tóxica Internacional (International Toxicity Equivalency Factor)
JECFA	Expertos en aditivos alimentarios de la FAO/OMS

LAI	Comité de los estados alemanes para la protección del medio ambiente (Laenderausschuss fuer Immissionsschutz)
LD	Límite de detección (en inglés: LOD Limit of detection)
LRMS	Espectrometría de masas de baja resolución (Low Resolution Mass Spectrometry)
LRTAP	Contaminantes de Aire Transfronterizos de Largo Alcance (Long Range Transboundary Air Pollutant)
LUA	Agencia Estatal del Medio Ambiente del Rhin Septentrional-Westphalia
m.s.	Materia seca
MMA	Ministerio de Medio Ambiente de España
MoE Jordan	Ministry of Environment, Jordan
MoE Lebanon	Ministry of Environment Lebanon
MOPTMA	Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente. Secretaría de Estado de Medio Ambiente y Vivienda. Dirección General de Política Ambiental
MPM	Mejores Prácticas Medioambientales
MS	Espectrometría de masas (Mass spectrometry)
MSW	Residuos sólidos municipales (Municipal Solid Waste)
MTD	Mejores Técnicas Disponibles (Best Available Techniques, BAT)
NA	No aplicable
NAEI	National Atmospheric Emissions Inventory
NATO	Organización del Tratado del Atlántico Norte (North Atlantic Treaty Organisation)
ND	No determinado/no hay datos disponibles
NEC	Comisión de Medioambiente de Bhutan (National Environment Commission of the Kingdom of Bhutan)
NFU	Neumáticos Fuera de Uso
Nm ³	Metro cúbico normalizado (estándar); volumen de gas ocupado a la presión atmosférica (101,3 kPa) y a 273,15 K (0°C)

NPI	Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (The National Pollutant Inventory, Australia)
NTEQ	Equivalentes de toxicidad nórdicos (se usa comúnmente en los países escandinavos)
NZ	Nueva Zelanda
OCA	Organismo de Control Autorizado (actualmente ENICRE)
OCDD	Octaclorodibenzo-p-dioxina
OCDF	Octaclorodibenzofurano
OECD	Organización para la cooperación económica y el desarrollo (Organisation for Economic Co-operation and Development)
OFICEMEN	Agrupación de Fabricantes de Cemento de España
OMS	Organización Mundial de la Salud
OSPAR	Comisión for the Protection of the Marine Environment (Comisión para la Protección del Ambiente Marino del Atlántico Norte)
OTAN	Organización del Tratado del Atlántico Norte (North Atlantic Treaty Organisation, NATO)
PAE	Consultora de Medio ambiente del Pacífico (Pacific Air & Environment)
PAH	Hidrocarburos aromáticos policíclicos (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)
PARCOM	Comisión París-Oslo
PCA	Portland Cement Association (USA)
PCB	Policlorobifenilos (Polychlorinated biphenyls)
PCDD/PCDFs	Término utilizado en este documento para PCDDs y PCDFs
PCDDs	Policlorodibenzo-p-dioxinas
PCDFs	Policlorodibenzofuranos
PCIC	Prevención y Control Integrados de la Contaminación (igual a IPPC)
PCIs	Productos de Combustión Incompleta
PCN	Naftalenos policlorados

PCP	Pentaclorofenol
PeCDD	Pentaclorodibenzo-p-dioxina
PeCDF	Pentaclorodibenzofurano
PES	Precipitador electrostático
PM	Materia particulada (Particulate matter)
PNA	Plan Nacional de Aplicación (según el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes)
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
POHCs	Fracción inquemada de los hidrocarburos orgánicos principales (Principal Organic Hazardous Constituents)
POP	Contaminantes orgánicos persistentes (Persistent Organic Pollutants)
ppm	Partes por millón
Presión normal	101,325 kPa (equivalente a 1 atm)
PRTR	Registro de Liberaciones y Transferencia de Contaminantes (Pollutant Release and Transfer Register)
PTFE	Politetrafluoroetileno
PU	Poliuretano
PVC	Cloruro de polivinilo
R	Coeficiente de determinación
r	Coeficiente de correlación de Pearson
RCS	Reducción catalítica selectiva
RSU	Residuos sólidos urbanos
S	Suecia
SAYDS	Ministerio de Salud, Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Buenos Aires, Argentina
SC	Convenio de Estocolmo

SCC	Sistemas de control de la contaminación
SCEP	Comité del Estado para la protección del medio ambiente de Alemania (State Committee for Emission Protection, Germany)
SCR	Reducción catalítica selectiva (Selective Catalytic Reduction)
SEAM	Secretaría del Medio Ambiente, Asunción, Paraguay
SGS TECNOS	Empresa acreditada por el MMA para la gestión ambiental en España (Organismo ENICRE)
SINTEF	Fundación para la investigación Científica e Industrial de Noruega (Foundation for Industrial and Scientific Research of Norway)
SIR	Registro Selectivo de Iones
SLG	Sistema de Limpieza de Gases
SNAP	Nomenclatura Seleccionada para la Contaminación Atmosférica (Selected Nomenclature for Air Pollution/ NSCA, en inglés SNAP)
SNCR	Reducción catalítica no selectiva (Selective Non Catalytic Reduction)
TCDD	Tetraclorodibenzo-p-dioxina, abreviatura de 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxinas
TCDF	Tetraclorodibenzo furano, abreviatura de 2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano
TEF	Factor de Equivalencia Tóxica (Toxicity Equivalency Factor)
Temperatura normal	273,15 K (equivalente a 0°C)
tep	Toneladas de petróleo equivalente
TEQ	Equivalente de Toxicidad (Toxic Equivalent), I-TEQ, N-TEQ ó WHO-TEQ
TiO ₂ -DENOX	Catalizador utilizado en el proceso de reducción catalítica selectiva de dioxinas
TNO	Instituto de Ciencias Ambientales, Investigaciones sobre Energía e Innovación de Procesos de Apeldoorn en Países Bajos (Institute of Environmental Sciences, Energy and Process Innovation)
TOC	Carbono orgánico total (Total Organic Carbon)
UBA	Agencia Medio Ambiental Alemana
UE	Unión Europea

UK	Reino Unido (United Kingdom)
UNECE	Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa (United Nations Economic Commission for Europe)
UNEP	Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (United Nation Environment Programme)
USEPA	Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency)
UV	Ultravioleta
VDZ	Asociación del sector cementero alemán (Verein Deutsche Zementwerke ó German Cement Works Association)
VFU	Vehículos Fuera de Uso
VLEs	Valores Límite de Emisión
VOC	Compuestos orgánicos volátiles (Volatile Organic compounds)
WBCSD	Consejo de negocios mundial para el desarrollo sostenible (World Business Council for Sustainable Development)
WHO	Organización Mundial de la Salud (World Health Organization)
WHO-TEF	Factor de equivalencia tóxica propuesto por la Organización Mundial de la Salud
WISE	Sistema de Indicadores de desechos para el Ambiente (Waste Indicator System for the Environment)
XAD-2	Resina sólida adsorbente utilizada en el proceso de captación de dioxinas en emisiones gaseosas
2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-para-dioxina, también denominada la “dioxina de Seveso”
2,4,5-T	Ácido triclorofenoxyacético o agente naranja, herbicida defoliante

UNIDADES DE MASA

kt	kilotonelada 1.000 t
t	tonelada 10^6 g (1.000 kg) también: Mg Megagramos (un millón de gramos)
kg	kilogramo 10^3 g
g	gramo 1g
mg	miligramo 10^{-3} g
μ g	microgramo 10^{-6} g
ng	ng nanogramo 10^{-9} g
pg	picogramo 10^{-12} g