

Editado por: Begoña Fabrellas

---

# **Estudio y resultados de la participación del Sector Cementero Español en el Inventario Nacional de Dioxinas y Furanos (2000-2003)**

---



M.Luisa Ruiz

Colaboran:  
M.Ángeles Martínez  
Adrián de la Torre



Editado por: Begoña Fabrellas

**Estudio y resultados de la  
participación del Sector Cementero  
Español en el Inventario Nacional de  
Dioxinas y Furanos (2000-2003)**

M.Luisa Ruiz

Colaboran:  
M.Ángeles Martínez  
Adrián de la Torre

Es propiedad:

EDITORIAL CIEMAT  
Avd. Complutense, 22  
2005

ISBN: 84-7834-506-X

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

*Este documento es fruto de la estrecha colaboración entre los técnicos del Ministerio de Medio Ambiente (Subdirección de Calidad Ambiental primero y más recientemente de la Subdirección de Calidad del Aire y Prevención de Riesgos), del Departamento de Tecnología y Medio Ambiente de OFICEMEN y del Departamento de Medio Ambiente del CIEMAT.*

*Está motivado por el deseo, por parte de todos, de difundir información y generar conocimiento en un campo tan interesante como el de las dioxinas y furanos, basándose en los datos estudiados en el sector cementero en el Inventario de Dioxinas y Furanos español, promovido éste por el Ministerio de Medio Ambiente y el CIEMAT.*

*Es un claro ejemplo de trabajo en grupo. Ha sido una experiencia multidisciplinar que nos ha enriquecido a todos los que hemos participado en ella. El Grupo de Compuestos Orgánicos Persistentes del CIEMAT ha participado, como suele hacerlo, con rigurosidad y mucho entusiasmo, deseando que el trabajo realizado sirva de inicio y plataforma a la realización de otros estudios que aporten conocimiento sobre la situación en España de las fuentes y orígenes antropogénicos de los denominados Compuestos Orgánicos Persistentes, entre ellos, las dioxinas y furanos.*

*Dra. Begoña Fabrellas.  
Responsable del Grupo de Compuestos Orgánicos Persistentes  
CIEMAT.*

*Noviembre de 2005*



## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ACI	Asociación del cemento inglesa
ATEG	Asociación Técnica Española de Galvanización
BOE	Boletín oficial del Estado
BTX	Benceno, tolueno y xileno
CAMBUREAU	Organización representante de la industria cementera en Europa
CER	Club español de los residuos
CIEMAT	Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas
CIF	Federación australiana de la industria del cemento
COPs	Compuestos orgánicos persistentes
CORINAIR	Información coordinada sobre el medio ambiente en el aire de la Comunidad Europea
COT	Carbono orgánico total
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
DDT	Dicloro difenil tricloroetano
DFIU/FARE	Instituto franco alemán de investigaciones sobre el medio ambiente
DG	Dirección General
DL50	Dosis letal media
EMEP	Programa de cooperación para la supervisión y evaluación de la transmisión de los agentes contaminantes en Europa
EPA	Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos
GPC	Cromatografía de permeación por gel
HAPs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
HIMP	Inspectorado de Contaminación de su Majestad
HOPs	Hidrocarburos orgánicos principales
HpCDD	Heptaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina
HpCDF	Heptaclorodibenzo furano
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
HRGC	Cromatografía de gases de alta resolución
HRGC-MS	Espectrometría de masas de alta resolución
HRMS	Espectrometría de masas de alta resolución
HxCDD	Hexaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina
HxCDF	Hexaclorodibenzo furano
IDT	Ingesta diaria tolerable
IPPC	Prevención y control integrado de la contaminación
ISO	Organismo internacional para la estandarización
I-TEF	Factor de equivalencia tóxica internacional
LD	Límite de detección

LRMS	Espectrometría de masas de baja resolución
LUA	Agencia Estatal del Medio Ambiente del Rhin Septentrional-Westphalia
MMA	Ministerio de Medio Ambiente
MPM	Mejores prácticas medioambientales
MTD	Mejore técnicas disponibles
NFU	Neumáticos fuera de uso
Nm <sup>3</sup>	Metro cúbico normalizado
OCA	Organismo colaborador con la Administración
OCDD	Octaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina
OCDF	Octaclorodibenzo furano
OFICEMEN	Agrupación de Fabricantes de Cemento de España
OMS	Organización Mundial de la Salud
PCIs	Productos de una combustión incompleta
PeCDD	Pentaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina
PeCDF	Pentaclorodibenzo furano
PNUMA	Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente
PVC	Cloruro de polivinilo
RSU	Residuos sólidos urbanos
SCC	Sistemas de control de la contaminación
SIR	Registro selectivo de iones
SLG	Sistema de limpieza de gases
SNCR	Reducción catalítica no selectiva
TCDD	Tetraclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina
TCDF	Tetraclorodibenzo furano
TEF	Factor de equivalencia tóxica
TEQ	Tetraequivalente tóxico
UNEP	Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente
USEPA	Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos
VFU	Vehículos fuera de uso
VLEs	Valores límite de emisión
WBCSD	Consejo de negocios mundial para el desarrollo sostenible
WHO-TEF	Factor de equivalencia tóxica propuesto por la Organización Mundial de la Salud

## INDICE

<b>INDICE DE TABLAS .....</b>	<b>V</b>
<b>INDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>IX</b>
<b>PRESENTACIÓN .....</b>	<b>XIII</b>
<b>CAPITULO 1. LA INDUSTRIA DEL CEMENTO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Proceso de fabricación del Cemento .....</b>	<b>3</b>
1.2.1. Condiciones Termodinámicas.....	6
<b>1.3. Aspectos Medioambientales en la Industria del Cemento .....</b>	<b>9</b>
1.3.1. Consumo de energía .....	10
1.3.2. Emisiones Atmosféricas.....	15
<b>1.4. Legislación básica.....</b>	<b>20</b>
<b>1.5. Mejores Técnicas Disponibles (MTD).....</b>	<b>24</b>
1.5.1. Muestreo y análisis de PCDD/Fs.....	26
1.5.2. MTD en hornos de cementeras que realizan practicas de valorización de residuos .....	26
<b>Referencias.....</b>	<b>30</b>
<b>CAPITULO 2. PROBLEMÁTICA DE LAS DIOXINAS Y FURANOS.....</b>	<b>33</b>
<b>2.1. Introducción. ....</b>	<b>33</b>
<b>2.2. Características Físico-Químicas de Dioxinas y Furanos.....</b>	<b>35</b>
<b>2.3. El Concepto de Factor de Equivalencia Tóxica. ....</b>	<b>37</b>
<b>2.4. Exposición Mecanismos de Actuación a Nivel Celular.....</b>	<b>38</b>
<b>2.5. Formación y Emisión de Dioxinas y Furanos al Medio Ambiente.....</b>	<b>41</b>
<b>2.6. Compartimentos Ambientales Afectados.....</b>	<b>42</b>
<b>2.7. Mecanismos de formación de PCDD/Fs en Procesos de Combustión .....</b>	<b>43</b>
2.7.1. Reacciones catalíticas .....	44
2.7.2. Formación catalítica y descomposición .....	45
2.7.3. Síntesis de novo.....	46
<b>2.8. Control de los mecanismos de formación de dioxinas y furanos en un proceso de combustión.....</b>	<b>46</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>47</b>
<b>CAPITULO 3. INVENTARIOS DE DIOXINAS Y FURANOS.....</b>	<b>51</b>
<b>3.1. Introducción .....</b>	<b>51</b>
<b>3.2. Sistemática del “Instrumental normalizado para la identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos”. (PNUMA).....</b>	<b>52</b>
<b>3.3. Inventario Global de PCDDs/PCDFs. Datos del PNUMA.....</b>	<b>53</b>
<b>3.4. Inventario Europeo. Datos de la Unión Europea. Iniciativas de la DG XI.....</b>	<b>57</b>
<b>3.5. Caso de España. El Inventario Nacional. ....</b>	<b>60</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>63</b>
<b>CAPITULO 4. EL SECTOR DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO COMO POTENCIAL FUENTE EMISORA DE PCDDs/PCDFs.....</b>	<b>67</b>
<b>4.1. Introducción .....</b>	<b>67</b>
<b>4.2. Antecedentes: El sector cementero y emisiones de PCDDs/PCDFs .....</b>	<b>69</b>
4.2.1. Inventario Europeo de Dioxinas .....	69
4.2.2. Actualizaciones europeas. Reino Unido y Dinamarca.....	72

4.2.3. Datos americanos: Estados Unidos y Canadá.....	73
4.2.4. Datos de Australia .....	74
<b>4.3. Antecedentes: Factores de emisión.....</b>	<b>77</b>
4.3.1. Programa de la Naciones Unidas para el Medio Ambiente, PNUMA.....	77
<b>4.4. Antecedentes: La influencia de la co-combustión de residuos en la emisión de PCDDs/PCDFs. ....</b>	<b>80</b>
<b>4.5. Antecedentes: Tipo de combustible y emisión de PCDDs/PCDFs.....</b>	<b>82</b>
Referencias.....	84
<b>CAPITULO 5. DETERMINACIÓN DE PCDDs/PCDFs EN EL SECTOR DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO.....</b>	<b>87</b>
<b>5.1. Introducción .....</b>	<b>87</b>
<b>5.2. Etapas del análisis .....</b>	<b>88</b>
Muestreo .....	88
Preparación y tratamiento de la muestra.....	89
Determinación final por HRGC-MS .....	90
<b>5.3. Determinación de PCDDs/PCDFs en el Sector Cementero .....</b>	<b>90</b>
5.3.1. Muestreo .....	91
5.3.2. Extracción y purificación .....	96
5.3.3. Análisis.....	96
5.3.4. Calculo de los resultados de la medición.....	97
Referencias.....	98
<b>CAPITULO 6. APORTACIÓN DEL SECTOR CEMENTERO AL INVENTARIO DE DIOXINAS Y FURANOS.....</b>	<b>101</b>
<b>6.1. Introducción .....</b>	<b>101</b>
<b>6.2. El marco legislativo en España.....</b>	<b>102</b>
<b>6.3. Situación actual del Sector Cementero Español.....</b>	<b>103</b>
<b>6.4. Aportación del Sector Cementero al Inventario Nacional de dioxinas y furanos.....</b>	<b>106</b>
6.4.1. Objetivos y Alcance del Programa de Medidas.....	108
6.4.1. Metodologías utilizadas: Tratamiento de los datos .....	109
6.4.2. Metodología de muestreo y análisis de PCDD/Fs.....	110
<b>6.5. Análisis de Resultados .....</b>	<b>110</b>
6.5.1. Emisiones a la atmósfera de PCDD/Fs .....	110
6.5.2. Factores de emisión .....	113
6.5.3. Emisión total .....	114
6.5.4. Caracterización de PCDDs/PCDFs en un horno de clínker convencional .....	115
6.5.5. Evaluación estadística de los datos del uso de combustibles convencionales .....	119
6.5.6. Influencia del tipo de proceso en un horno de clínker convencional.....	122
6.5.8. Influencia de la sustitución del combustible en la formación de PCDD/Fs.....	132
6.5.9. Influencia de los parámetros operacionales en la formación de PCDDs/PCDFs .....	162
<b>6.6. Conclusiones.....</b>	<b>166</b>
Referencias.....	168
<b>CAPITULO 7. TECNOLOGIAS PARA LA REDUCCIÓN DE LA EMISIÓN DE PCDDs/PCDFs.....</b>	<b>169</b>
<b>7.1. Introducción .....</b>	<b>169</b>
<b>7.2. Convenio de Estocolmo.....</b>	<b>170</b>
<b>7.3. Mejores Prácticas Medioambientales para Hornos de Cemento que queman residuos peligrosos. Programa Medioambiental de Naciones Unidas .....</b>	<b>172</b>
7.3.1. Medidas Primarias y procesos de Optimización para reducir PCDD/PCDF.....	173
7.3.2. Medidas Secundarias .....	175

<b>7.4. Otras consideraciones sobre la reducción de la emisión de PCDDs/PCDFs aplicadas al Sector .....</b>	<b>176</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>177</b>



## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b> Evolución de la producción mundial de cemento, desde 1998-2002.....	2
<b>Tabla 1.2.</b> Evolución de la producción y comercio exterior del cemento en la Unión Europea. Unidades expresadas en miles de toneladas.....	3
<b>Tabla 1.3.</b> Composición típica y límites del clínker (% en peso).....	4
<b>Tabla 1.4.</b> Condiciones de combustión en los diferentes sistemas de operación en el horno de clínker. ....	8
<b>Tabla 1.5.</b> Evolución histórica de la eficiencia de los hornos de clínker.....	11
<b>Tabla 1.6.</b> Poder calorífico de los combustibles alternativos más utilizados (Kcal/Kg.).....	12
<b>Tabla 1.7.</b> Porcentajes de consumo de los distintos combustibles en ocho de los nueve mayores productores de cemento de la Unión Europea .....	13
<b>Tabla 1.8.</b> Composición típica de los gases de salida en los hornos de cementera. Rangos de emisión en porcentaje en peso.....	15
<b>Tabla 1.9.</b> Datos representativos de la emisión de los hornos de cementeras en Europa.....	18
<b>Tabla 1.10.</b> Resumen de los límites de emisión a la atmósfera existentes para la industria del cemento en España.....	23
<b>Tabla 1.11.</b> Ejemplos de Límites de emisión de dioxinas y furanos en hornos decemento.....	23
<b>Tabla 1.12.</b> Compromisos de los límites emisión a la atmósfera, para fuentes puntuales en la industria del cemento en España.....	24
<b>Tabla 2.1.</b> Factores de equivalencia tóxica.....	38
<b>Tabla 3.1.</b> Principales Categorías de fuentes posibles de emisión de PCDD/Fs.....	53
<b>Tabla 3.2.</b> Emisiones de PCDD/PCDF a la atmósfera en la Comunidad Europea-Comparación de los resultados que figuran en los informes nacionales y la nueva estimación de LUA.....	58
<b>Tabla 3.3.</b> Estimaciones de las emisiones de PCDD/Fs (en gr 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 el Inventario Europeo de PCDD/Fs.....	59
<b>Tabla 3.4.</b> Resumen de los datos correspondientes al Inventario de PCDD/PCDF y estimación de las emisiones de PCDD/Fs en España hasta 2005 (emisión anual en g I-TEQ/a).....	62
<b>Tabla 4.1.</b> Factores de emisión por defecto para la producción de cemento. ( $\mu\text{g I-TEQ/t}$ ).....	70
<b>Tabla 4.2.</b> Estimaciones de la emisión de PCDDs/Fs en la Unión Europea, Sector Cementero.....	71
<b>Tabla 4.3.</b> Factores de emisión en la producción de cemento en UK.....	72
<b>Tabla 4.4.</b> Estimación media de las emisiones de dioxinas al aire en Estados Unidos.....	73
<b>Tabla 4.5.</b> Factores de emisión en la producción de cemento en US.....	73
<b>Tabla 4.6.</b> Estimación de la emisión de dioxinas para las principales fuentes de emisión en Australia, respecto a la producción de productos minerales.....	74
<b>Tabla 4.7.</b> Factores de emisión en la producción de cemento en Australia.....	75
<b>Tabla 4.8.</b> Factores de emisión de la producción de cemento.....	79
<b>Tabla 4.9.</b> Resumen de las medidas de PCDD/PCDF en hornos de cemento a nivel mundial.....	81
<b>Tabla 4.10.</b> Tipos de productos mas frecuentemente utilizados como combustibles alternativos en la industria europea de producción de cemento.....	82
<b>Tabla 4.11.</b> Concentración de cloro y metales pesados en los combustibles más utilizados en el sector de producción de cemento.....	82
<b>Tabla 5.1.</b> Masa de los patrones de muestreo marcados.....	95
<b>Tabla 6.1.</b> Relación de Empresas Cementeras asociadas a OFICEMEN y Hornos de clínker existentes en España, Año 2002.....	105
<b>Tabla 6.2.</b> Modelo a rellenar por las instalaciones en donde se realiza el muestreo de PCDDs/PCDFs.....	107

<b>Tabla 6.3.</b> Modelo a rellenar por las instalaciones en donde se realiza el muestreo de PCDDs/PCDFs. Condiciones del proceso durante la toma de muestra para el análisis de PCDDs/PCDFs.....	107
<b>Tabla 6.4.</b> Modelo a rellenar por las instalaciones en donde se realiza el muestreo de PCDDs/PCDFs. Descripción del proceso de determinación de PCDDs/PCDFs.....	108
<b>Tabla 6.5.</b> Relación de hornos de cementeras que han participado en el Inventario Nacional de Dioxinas y Furanos. Año 2003.....	109
<b>Tabla 6.6.</b> Emisión total de PCDD/Fs en los hornos muestreados en el Sector Cementero. Años 2000-2003.....	112
<b>Tabla 6.7.</b> Rango de emisión de PCDDs/PCDFs en los hornos de producción de clínker del Sector Cementero en España.....	112
<b>Tabla 6.8.</b> Valor promedio de las emisiones de PCDD/Fs y caudal de gas seco por t de clínker, considerando los datos aportados por OFICEMEN (Años 2000, 2001, 2002, 2003).....	113
<b>Tabla 6.9.</b> Rango de los Factores de Emisión de PCDDs/PCDFs en función de la práctica o no de co-combustión de residuos, considerando los datos aportados por OFICEMEN (Años 2000, 2001, 2002, 2003).....	113
<b>Tabla 6.10.</b> Estimación de la emisión global de PCDDs/PCDFs en el Sector Cementero. Año 2002.....	114
<b>Tabla 6.11.</b> Estadísticos de las emisiones de PCDD/Fs en hornos que utilizan combustibles convencionales.....	119
<b>Tabla 6.12.</b> Percentiles correspondiente a la emisión total de PCDDs/PCDFs en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales.....	120
<b>Tabla 6.13.</b> Valores de las medias y medianas de los 17 isómeros tóxicos correspondientes a la emisión de hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales.....	121
<b>Tabla 6.14.</b> Estadísticos de las emisiones de PCDD/Fs en hornos que utilizan combustibles convencionales.....	129
<b>Tabla 6.15.</b> Percentiles correspondiente a la emisión total de PCDDs/PCDFs en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales, vía seca.....	130
<b>Tabla 6.16.</b> Valores de las medias y medianas de los 17 isómeros tóxicos correspondientes a la emisión de hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales, vía seca.....	131
<b>Tabla 6.17.</b> Relación de combustibles utilizados en los hornos muestreados que operan en condiciones de co-generación.....	133
<b>Tabla 6.18.</b> Rangos de emisión de PCDDs/PCDFs en hornos de clínker que utilizan diferentes combustibles en el proceso de fabricación.....	135
<b>Tabla 6.19.</b> Características de las condiciones de operación de los hornos de clínker que utilizan mezcla de disolventes como combustible alternativo.....	137
<b>Tabla 6.20.</b> Características de las condiciones de operación en los hornos de clínker que han utilizado harinas animales como combustible alternativo.....	139
<b>Tabla 6.21.</b> Características de las condiciones de operación en los hornos de clínker en los que se ha utilizado NFU como combustible alternativo.....	141
<b>Tabla 6.22.</b> Contribución de los furanos a la toxicidad total de la emisión en los hornos que han utilizado NFU como combustibles alternativos.....	142
<b>Tabla 6.23.</b> Características de las condiciones de operación en el horno de clínker que ha utilizado aceites usados y NFU como combustibles alternativos.....	143
<b>Tabla 6.24.</b> Características de las condiciones de operación en el horno de clínker que ha utilizado la mezcla de Aceite usado, NFU y disolventes como combustibles alternativos.....	146
<b>Tabla 6.25.</b> Características de las condiciones de operación en el horno de clínker que ha utilizado aceite usado como combustible.....	148
<b>Tabla 6.26.</b> Características de las condiciones de operación en el horno de clínker donde se ha utilizado la mezcla de NFU y harinas animales como combustibles alternativos.....	150
<b>Tabla 6.27.</b> Características de las condiciones de operación en el horno de clínker que ha utilizado aceite usado y disolventes como combustibles alternativos.....	152
<b>Tabla 6.28.</b> Características de las condiciones de operación en el horno que ha utilizado aceites usados y la fracción ligera de VFU como combustibles alternativos.....	154

<b>Tabla 6.29.</b> Características de las condiciones de operación en el horno de clínker que ha utilizado serrín como combustible alternativo. ....	155
<b>Tabla 6.30.</b> Características de las condiciones de operación en el caso de utilización de NFU, disolventes y grasas animales como combustibles alternativos. ....	157
<b>Tabla 6.31.</b> Características de las condiciones de operación en un horno de clínker que ha utilizado NFU, disolventes, harinas animales y grasa. ....	159
<b>Tabla 6.32.</b> Rangos de emisiones de PCDDs/PCDFs y los factores de emisión obtenidos en el 69,5% de los hornos de clínker operativos en España. ....	167
<b>Tabla 7.1.</b> Medidas secundarias para la reducción de las emisiones de PCDDs/PCDFs en hornos de clínker, eficiencia y aplicabilidad. ....	175



## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Producción mundial de Cemento por regiones en el Año 2003.....	2
<b>Figura 1.2.</b> Esquema del proceso de producción de cemento vía seca .....	7
<b>Figura 1.3.</b> Esquema de horno con intercambiador de ciclones y precalcinador.....	8
<b>Figura 1.4.</b> Balance de masas para la producción de 1 tonelada de cemento.....	10
<b>Figura 1.5.</b> Porcentaje de sustitución en el consumo de combustibles fósiles por combustibles alternativos en la UE. Año 2002. Expresado en porcentaje del consumo calorífico total.....	14
<b>Figura 2.1.</b> Movimiento de los Compuestos Orgánicos Persistentes en diversas latitudes.....	34
<b>Figura 2.2.</b> Estructura molecular de PCDDs y PCDFs.....	36
<b>Figura 2.3.</b> Mecanismo celular a través del Receptor Ah.....	40
<b>Figura 2.4.</b> Condiciones para la generación de PCDD/Fs y compuestos relacionados.....	41
<b>Figura 2.5.</b> Localización de las posibles formaciones de PCDD/Fs en una caldera de combustión.....	43
<b>Figura 2.6.</b> Representación esquemática de un posible mecanismo de formación de PCDD/Fs en el sistema de postcombustión.....	44
<b>Figura 3.1.</b> Flujos anuales de PCDD/PCDF a la atmósfera (g TEQ/a), para los 20 países que disponen de Inventario Nacional de Dioxinas.....	54
<b>Figura 3.2.</b> Contribución porcentual por sectores y países al total del inventario de emisiones de PCDD/PCDF a la atmósfera.....	55
<b>Figura 3.3.</b> Contribución porcentual para las 9 categorías principales al total del Inventario Europeo de emisiones de PCDD/Fs a la atmósfera.....	60
<b>Figura 4.1.</b> Distribución de temperaturas y tiempos de residencia de los gases y materias primas a lo largo del proceso de producción del clínker.....	68
<b>Figura 4.2</b> Factores de emisión de PCDD/F para la producción del cemento procedentes de inventarios nacionales de dioxinas.....	69
<b>Figura 4.3</b> Emisiones de dioxinas en el Reino Unido.....	72
<b>Figura 4.4.</b> "Emisiones de dioxinas en plantas cementeras de Australia, 1991-2001".....	76
<b>Figura 4.5.</b> Emisión de dioxinas por unidad de clínker producido en plantas cementeras australianas, 1991-2001.....	76
<b>Figura 4.6.</b> Comparación de factores de emisión de PCDD/Fs para la producción del cemento procedentes de inventarios nacionales de dioxinas: Suecia, Alemania, U.K. USA, Australia y Suiza.....	77
<b>Figura 4.7.</b> Evolución de los combustibles derivados de residuos en hornos de cemento en Francia.....	82
<b>Figura 4.8.</b> Posición de alimentación de los residuos utilizados como combustible en los hornos de clínker.....	83
<b>Figura 5.1.</b> Esquema general del tren de muestreo para la medición en discontinuo de PCDDs/PCDFs en chimenea.....	91
<b>Figura 5.2</b> Representación esquemática del método del filtro/condensador.....	92
<b>Figura 5.3.</b> Representación esquemática del método de dilución.....	92
<b>Figura 5.4.</b> Representación esquemática del método de la sonda enfriada.....	93
<b>Figura 6.1.</b> Utilización de combustibles Alternativos (t) en las Cementeras Españolas. Año 2002.....	103
<b>Figura 6.2.</b> Distribución geográfica de las fábricas de cemento españolas.....	104
<b>Figura 6.3.</b> Emisión de PCDD/Fs totales en los hornos de clínker muestreados durante los años 2000-2003, ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub> .....	111
<b>Figura 6.4.</b> Perfil de homólogos de PCDDs/PCDFs en hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales (pg/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub> ).....	115
<b>Figura 6.5.</b> Distribución de congéneres tóxicos 2,3,7,8-clorosustituídos en muestreos realizados en hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales, (pg/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub> ). (n=48).....	116

<b>Figura 6.6.</b> Perfil promedio de los porcentajes de emisiones totales de PCDDs/PCDFs, por familia de homólogos en el caso de hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales. (n=48).....	116
<b>Figura 6.7.</b> Perfil promedio de los porcentajes de contribución en masa de los congéneres 2,3,7,8 clorosustituídos, en el caso de hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales. (n=48).....	117
<b>Figura 6.8.</b> Proporción de PCDDs/PCDFs totales (tóxicos y no tóxicos) en la emisión global de hornos de cementera que utilizan combustibles convencionales. ....	117
<b>Figura 6.9.</b> Distribución de congéneres tóxicos 2,3,7,8-clorosustituídos en muestreos realizados en hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales, (pg I-TEQ/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub> ).....	118
<b>Figura 6.10.</b> Perfil promedio de los porcentajes de contribución a la toxicidad de los congéneres 2,3,7,8 clorosustituídos, en el caso de hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales. (n=48).....	118
<b>Figura 6.11.</b> Proporción de PCDDs/PCDFs tóxicos en la emisión global de hornos de cementera que utilizan combustibles convencionales.(Unidades de masa pg/Nm <sup>3</sup> ). ....	119
<b>Figura 6.12.</b> Diagrama de cajas y bigotes correspondiente a la emisión total de PCDDs/PCDFs en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales, (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub> (N=48)).....	120
<b>Figura 6.13.</b> Diagrama de cajas y bigotes de la emisión de PCDDs/PCDFs en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales, (pg I-TEQ/Nm <sup>3</sup> , (N=47)). ....	121
<b>Figura 6.14.</b> Mediana del perfil característico de la emisión de hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales.....	122
<b>Figura 6.15.</b> Promedio de la contribución total de los grupos de homólogos de PCDDs/PCDFs en hornos que operan vía seca. ....	123
<b>Figura 6.16.</b> Contribución de los congéneres tóxicos en hornos de vía seca en unidades de masa. ....	123
<b>Figura 6.17.</b> Promedio de la contribución de los 17 congéneres tóxicos en la emisión total de PCDDs/PCDFs en hornos que operan vía seca. pg/Nm <sup>3</sup> .....	124
<b>Figura 6.18.</b> Perfil promedio de la contribución de los congéneres tóxicos en el caso de horno de clínker vía seca, (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub> ). ....	124
<b>Figura 6.19.</b> Perfil de las contribuciones por familia de homólogos en emisiones de plantas que operan con vía seca.....	125
<b>Figura 6.20.</b> Grupo de homólogos prioritarios en el proceso de vía seca, contribución en toxicidad.....	125
<b>Figura 6.21.</b> Contribución de los grupos de homólogos de PCDDs/PCDFs en hornos que operan vía semi-seca en unidades de masa (pg/Nm <sup>3</sup> ).....	126
<b>Figura 6.22.</b> Contribución de los congéneres tóxicos en hornos de vía semi-seca en unidades de masa.....	126
<b>Figura 6.23.</b> Contribución de los congéneres tóxicos a la toxicidad total de la emisión de PCDD/Fs, en el caso de 2 hornos de clínker vía semi-seca, (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub> ). ....	127
<b>Figura 6.24.</b> Perfil de las contribuciones de la emisión de PCDDs/PCDFs en Hornos de Vía Húmeda.....	127
<b>Figura 6.25.</b> Perfil de las contribuciones por familia de homólogos en emisiones de hornos que operan con vía húmeda.....	128
<b>Figura 6.26.</b> Distribución de los grupos de homólogos tóxicos prioritarios en el proceso de vía húmeda.....	128
<b>Figura 6.27.</b> Perfil promedio de la contribución de los congéneres tóxicos en el caso de horno de clínker vía húmeda, (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub> ). ....	129
<b>Figura 6.28.</b> Diagrama de cajas y bigotes correspondiente a la emisión total de PCDDs/PCDFs en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales y operan vía seca, ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> (N=44). ....	130
<b>Figura 6.29.</b> Diagrama de cajas y bigotes para los 17 congéneres tóxicos correspondientes a la emisión total de PCDDs/PCDFs en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales, vía seca. pg I-TEQ/Nm <sup>3</sup> . (N=43). ....	131
<b>Figura 6.30.</b> Mediana del perfil característico de la emisión de hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales vía seca.(N=43).....	132
<b>Figura 6.31.</b> Emisión global de PCDDs/PCDFs en función del tipo de combustible, en hornos de producción de clínker, (I-TEQ ng/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub> ).....	133
<b>Figura 6.32.</b> Emisión de PCDDs/PCDFs en hornos de producción de clínker, en función de los diferentes tipos de combustibles alternativos utilizados, (I-TEQ ng/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub> ).....	134

<b>Figura 6.33.</b> Factores de emisión globalde PCDDs/PCDFs en función del tipo de combustible, en hornos de producción de clínker que operan con/sin co-combustión de residuos. (I-TEQ ng/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub> ) .....	135
<b>Figura 6.34.</b> Rangos de los factores de emisión de PCDDs/PCDFs en hornos de producción de clínker, en función de los diferentes tipos de combustibles alternativos utilizados, (I-TEQ ng/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub> ).....	136
<b>Figura 6.35.</b> Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el caso del aporte de mezcla de disolventes como combustible alternativo. ....	137
<b>Figura 6.36.</b> Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el caso de aplicación de mezcla de disolventes como combustible alternativo. Expresado en unidades de toxicidad. ....	138
<b>Figura 6.37.</b> Perfil en porcentaje de la distribución por familia de homólogos de los congéneres tóxicos en el caso de aplicación de mezcla de disolventes como combustibles alternativos. ....	138
<b>Figura 6.38.</b> Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el caso de utilizar harinas animales como combustible alternativo. Expresado en unidades de masa. ....	139
<b>Figura 6.39.</b> Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el caso del uso de harinas animales como combustible alternativo. Expresado en unidades de toxicidad. ....	140
<b>Figura 6.40.</b> Perfil en porcentaje de la distribución por familia de homólogos de los congéneres tóxicos, en el caso de hornos que han utilizado harinas cárnicas como combustible. ....	140
<b>Figura 6.41.</b> Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el caso de los hornos que han utilizado NFU como combustible alternativo. Expresado en unidades de masa. ....	142
<b>Figura 6.42.</b> Emisión de los 17 congéneres tóxicos en el caso de los hornos que han utilizado NFU como combustibles alternativos, expresada en unidades de toxicidad. ....	142
<b>Figura 6.43.</b> Contribución de las familias de homólogos en unidades de toxicidad en el caso de los hornos que han utilizado NFU como combustibles alternativos.....	143
<b>Figura 6.44.</b> Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado Aceite Usado/NFU como combustible alternativo. Expresado en unidades de masa. ....	144
<b>Figura 6.45.</b> Emisión de los 17 congéneres tóxicos en el caso del horno que ha utilizado Aceites Usados /NFU como combustibles alternativos, expresada en unidades de toxicidad.....	145
<b>Figura 6.46.</b> Contribución de las familias de homólogos en unidades de toxicidad en el caso del horno que ha utilizado Aceite Usado/NFU como combustibles alternativos.....	145
<b>Figura 6.47.</b> Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el caso del horno que ha utilizado Aceite Usado/NFU/Disolventes como combustibles alternativos. Expresado en unidades de masa. ....	147
<b>Figura 6.48.</b> Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el caso del horno que ha utilizado Aceite Usado/NFU/Disolventes como combustibles alternativos. Expresado en unidades de toxicidad. ....	147
<b>Figura 6.49.</b> Contribución de las familias de homólogos en unidades de toxicidad, en el caso del horno que ha utilizado mezcla de aceites usados, NFU y disolventes como combustibles alternativos.....	148
<b>Figura 6.50.</b> Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el caso del horno que ha utilizado Aceite Usado/ como combustible alternativo. Expresado en unidades de masa.....	149
<b>Figura 6.51.</b> Emisión de los 17 congéneres tóxicos en el caso del horno que ha utilizado aceite usado como combustible alternativo. Expresado en unidades de toxicidad.....	150
<b>Figura 6.52.</b> Emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado NFU y harinas animales como combustibles alternativos. Expresado en unidades de masa.....	151
<b>Figura 6.53.</b> Perfil de congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado NFU y harinas animales como combustibles alternativos. Expresado en unidades de toxicidad.....	151
<b>Figura 6.54.</b> Perfil de las contribuciones a la toxicidad de la emisión para cada grupo de homólogos, para el caso del horno que ha utilizado NFU y harinas animales como combustibles alternativos. ....	151
<b>Figura 6.55.</b> Emisión de los 17 congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado aceite usado y disolventes como combustibles alternativos. Expresado en unidades de masa. ....	152
<b>Figura 6.56.</b> Emisión de los 17 congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado aceite usado y disolventes como combustibles alternativos. Expresado en unidades de toxicidad. ....	153
<b>Figura 6.57.</b> Contribución de las familias de homólogos en unidades de toxicidad, en el horno que ha utilizado aceites usados y disolventes como combustibles alternativos . ....	153

<b>Figura 6.58.</b> Emisión de los 17 congéneres tóxicos en el caso del horno que ha utilizado aceite usado y fracción ligera de vehículos fuera de uso como combustible alternativo. Expresado en unidades de masa.....	154
<b>Figura 6.59.</b> Emisión de los 17 congéneres tóxicos en el caso del horno que ha utilizado aceite usado y fracción ligera de VFU como combustibles alternativos. Expresado en unidades de toxicidad. ....	154
<b>Figura 6.60.</b> Contribución de las familias de homólogos en unidades de toxicidad, para el caso del horno que ha utilizado aceite usado y fracción ligera de VFU como combustibles alternativos. ....	155
<b>Figura 6.61.</b> Emisión de los 17 congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado serrín y astillas de celulosa como combustibles alternativos. Expresado en unidades de masa. ....	156
<b>Figura 6.62.</b> Perfil de la emisión de PCDDs/PCDFs en unidades de toxicidad en el horno que ha utilizado serrín y astillas de celulosa como combustibles alternativos. Expresado en toxicidad. ....	156
<b>Figura 6.63.</b> Contribución de las familias de homólogos de los 17 congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado serrín y astillas de celulosa como combustibles alternativos. ....	157
<b>Figura 6.64.</b> Perfil de emisión de los 17 congéneres tóxicos, en el horno que ha utilizado NFU, disolventes y grasas como combustibles alternativos. Expresado en unidades de masa. ....	158
<b>Figura 6.65.</b> Perfil de PCDD/Fs tóxicos en el horno que ha utilizado NFU, disolventes y grasa como combustibles alternativos. Expresado en unidades de toxicidad. ....	158
<b>Figura 6.66.</b> Contribución de las familias de homólogos en la toxicidad de la emisión en el horno que ha utilizado NFU, disolventes y grasa como combustibles alternativos. ....	158
<b>Figura 6.67.</b> Perfil de los congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado NFU, disolventes, harinas animales y grasa como combustibles alternativos. Expresado en unidades de masa. ....	160
<b>Figura 6.68.</b> Perfil de la emisión de los congéneres tóxicos, en el horno que ha utilizado de utilizado NFU, disolventes, harinas animales y grasa como combustibles alternativos. Expresado en unidades de toxicidad.....	160
<b>Figura 6.69.</b> Contribución de las familias de homólogos de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado NFU, disolventes, harinas animales y grasa como combustibles alternativos. Expresado en unidades de toxicidad. ....	160
<b>Figura 6.70.</b> Emisión de PCDDs/PCDFs y factores de emisión en el Horno H31, cuando se realizan diferentes tipos de sustituciones del combustible en el horno. ....	162
<b>Figura 6.71.</b> Emisión total de PCDDs/PCDFs en relación con las temperaturas de entrada del sistema de limpieza de gases correspondiente a cada horno muestreado.....	163
<b>Figura 6.72.</b> Relación entre la temperatura de los gases a la entrada del sistema de limpieza de gases y los factores de emisión de PCDDs/PCDFs para los muestreos realizados en 41 hornos de producción de clínker.....	163
<b>Figura 6.73.</b> Emisiones de partículas y PCDD/Fs en los gases de chimenea de hornos de clínker. Campaña 2000-2001.....	164
<b>Figura 6.74.</b> Emisión global de PCDDs/PCDFs en hornos de clínker en función del tipo de sistema de limpieza de gases instalados, y la práctica de co-combustión de residuos. ....	165
<b>Figura 6.75.</b> Emisión global de PCDDs/PCDFs en hornos de clínker, en función del nº de etapas del Dispositivo Ciclónico utilizado como sistema de Intercambio de Calor (Gas-Materia Prima) en el horno. ....	166

## PRESENTACIÓN

El Convenio de Estocolmo sobre Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs) ha entrado en vigor el 26 de agosto de 2004, siendo 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 (Stockholm Convention, 2001). En su Anexo C se definen como una posible fuente no intencionada de policlorodibenzo-para dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs), 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 estimación de las liberaciones de dichos contaminantes. Bajo este marco de actuación se ha venido realizando desde el año 1998 el Inventario de policlorodibenzo-para dioxinas y policlorodibenzofuranos, más comúnmente llamados dioxinas, en España, acometiendo la evaluación de sus liberaciones al Medio Ambiente en los diferentes sectores industriales considerados fuentes potenciales de estos contaminantes a nivel nacional.

Como se indica en el Capítulo 4, la estimación de la aportación del Sector de producción de Cemento en el 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 O<sub>2</sub>, gas seco (The European Dioxin Inventory. Stage II. Volume 1. 2000). Dicha estimación corresponde en el Inventario Nacional a un porcentaje del 2,68% en la aportación global de PCDD/Fs a la atmósfera. La estimación de este valor se realizó en base al factor de emisión 0,150 ng I-TEQ/tonelada de clínker, 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.

El factor de emisión utilizado para realizar la estimación de la contribución del sector cementero en el Inventario Nacional, presenta un rango de incertidumbre de 0,005-5 ng I-TEQ/tonelada de clínker, y es el resultado de datos experimentales de 8 países, con procesos, tecnologías y sistemas de control de las emisiones diferentes, por ello se considera que dicho valor de estimación aplicado a España presenta una elevada incertidumbre. Por ello, a partir del año 2000, a través de un acuerdo de Colaboración entre el Sector Cementero, representado por la agrupación empresarial constituida por las empresas dedicadas a la fabricación del cemento artificial con producción propia de clínker (OFICEMEN), el Ministerio de Medioambiente y el CIEMAT, se plantea evaluar cual es la aportación real de la emisión de PCDD/Fs en dicho Sector, estimar un factor de emisión representativo de la actividad en España y calcular la aportación del sector cementero en el inventario Nacional de PCDDs/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. 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/Fs, es decir, perfiles de homólogos, concentración e influencia de parámetros.

En el año 2001 se efectuó una primera evaluación del Sector sobre 22 medidas de emisiones de PCDDs/PCDFs en hornos de clínker, en donde intervinieron 20 hornos (40% del Sector) y en donde intervinieron hornos que operaban con combustibles fósiles convencionales, fuel, coke principalmente. Se estimó una aportación de emisión de PCDD/Fs del 0,578 g I-TEQ/a, referencia año 2001. En una posterior etapa, se realizó una evaluación más representativa de la situación actual, en donde se opera en condiciones de co-combustión de residuos en algunos hornos, y en donde se han realizado modificaciones en sus instalaciones. Para ello se consideran los muestreos efectuados en las diversas campañas de muestreos que han tenido lugar durante los años 2000-2001-2002-2003. Se ha estudiado la influencia de parámetros operacionales en la emisión de PCDDs/PCDFs así como la sustitución de combustibles convencionales por combustibles alternativos, es decir, las condiciones de co-combustión de residuos.

# CAPITULO 1. LA INDUSTRIA DEL CEMENTO

## 1.1. Introducción

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 cálcicos 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 Pórtland (éste es el origen del llamado "*cemento Pórtland*", 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 practican 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 "*Pórtland*" no han sufrido cambios. No obstante, han sufrido 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 Portland.

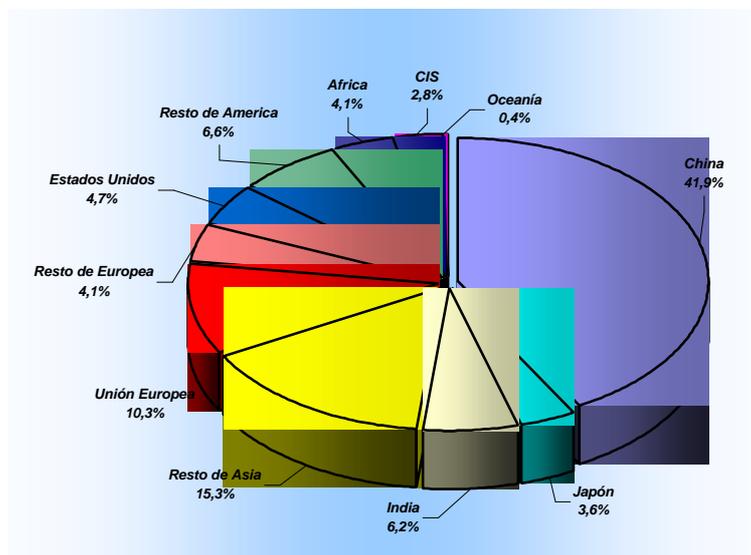
La producción mundial de cemento ha crecido progresivamente desde comienzos de los años 50, con una fabricación creciente en los países en desarrollo, particularmente en Asia, que cuenta con la mayor parte del crecimiento en la producción mundial de cemento en los años 90. Dicha evolución se describe en la Tabla 1.1.

PRODUCCION MUNDIAL DE CEMENTO									
(Cifras en millones de toneladas)									
	1998	1999	2000	2001	2002	% Variación		% S/Total Año	
						02/01	02/98	2002	1998
<b>ASIA</b>	938.1	993.7	1018.2	1066.7	1100.2	3.1	17.3	63.3	61.1
China	536.0	573.0	586.2	627.2	704.7	12.4	31.5	40.6	34.9
Japón	83.3	83.5	85.9	79.4	76.4	-3.8	-8.3	4.4	5.4
India	85.6	97.8	101.8	104.6	118.5	13.3	38.4	6.8	5.6
<b>EUROPA Oriental</b>	78.9	82.5	86.9	87.6	89.0	1.6	12.8	5.1	5.1
Ex U.R.S.S	40.7	43.6	47.5	50.6	53.4	5.5	31.2	3.1	2.6
<b>EUROPA Occidental</b>	226.1	229.9	238.3	230.9	236.4	2.4	4.6	13.6	14.7
España	32.4	35.8	38.1	40.5	42.4	4.7	30.7	2.4	2.1
<b>AMÉRICA</b>	216.8	217.5	218.1	218.9	221.0	1.0	1.9	12.7	14.1
USA	83.8	86.0	87.9	88.9	89.0	0.1	6.2	5.1	5.5
<b>ÁFRICA</b>	67.6	68.9	74.8	79.2	82.3	3.9	21.7	4.7	4.4
<b>OCEANÍA</b>	8.9	9.0	8.8	8.3	8.0	-3.6	-10.1	0.5	0.6
<b>TOTAL</b>	<b>1536.4</b>	<b>1601.5</b>	<b>1645.1</b>	<b>1619.6</b>	<b>1736.9</b>	<b>2.7</b>	<b>13.0</b>	<b>100%</b>	<b>100 %</b>

**Tabla 1.1.** Evolución de la producción mundial de cemento, desde 1998-2002.

Sobre la base de los datos aportados por la Asociación CEMBUREAU, la producción mundial de cemento en el año 2003 se incrementó aproximadamente un 6,5% respecto al año 2002, presentando una producción de 1.940 millones de toneladas. (CEMBUREAU, 2003)

La Figura 1.1. muestra la distribución de la producción de cemento por regiones geográficas en el Año 2003.



**Figura 1.1.** Producción mundial de Cemento por regiones en el Año 2003.

Asia es el mayor productor. Este continente alcanza el 67% de la producción mundial y de este porcentaje el 42% corresponde a China. India es, en el 2003, el segundo productor del mundo con un incremento de cerca del 25% respecto al año 2000.

Europa representa un 14,4% de la producción mundial, con un 10,3% correspondiente a la Unión Europea. En los países que componían la Unión Europea la producción de cemento alcanzó en el año 2002 los 193,5 millones de toneladas (CEMBUREAU, 2002). El informe de la tendencia de dicha actividad se describe en la Tabla 1.2. en la cual se describe la evolución de la producción y el comercio exterior del cemento en la Unión Europea, hasta el año 2002. Los valores se expresan en miles de toneladas.

		Alemania	Austria	España	Francia	Italia	Reino Unido	Benelux	Resto	TOTAL U.E.
<b>Producción</b>	<b>2002</b>	<b>30.800</b>	<b>3.967</b>	<b>42.451</b>	<b>20.032</b>	<b>41.450</b>	<b>11.433</b>	<b>11.909</b>	<b>33.758</b>	<b>193.371</b>
(incluido exportación de clínker)	2001	30.989	3.863	40.521	20.559	39.885	11.261	12.230	35.092	191.607
	%Variación 02/01	-0.6 %	2.7 %	4.8 %	-2.6 %	3.9 %	1.5 %	-2.6 %	-3.8 %	0.9 %
<b>Importaciones</b>	<b>2002</b>	<b>2.021</b>	<b>1.077</b>	<b>7.479</b>	<b>2.596</b>	<b>3.900</b>	<b>2.481</b>	<b>4.082</b>	<b>2.597</b>	<b>26.233</b>
(Importaciones de clínker y cemento)	2001	2.912	1.013	6.595	2.148	3.193	1.532	4.318	3.570	25.281
	%Variación 02/01	-30.6 %	6.3 %	13.4 %	20.9 %	22.1 %	61.9 %	-5.5 %	-27.3 %	3.8 %
<b>Exportaciones</b>	<b>2002</b>	<b>3.711</b>	<b>154</b>	<b>1.452</b>	<b>1.527</b>	<b>2.388</b>	<b>482</b>	<b>3.976</b>	<b>6.733</b>	<b>20.423</b>
(Exportaciones de clínker y cemento)	2001	3.747	189	1.445	1.755	2.558	456	3.740	8.556	22.446
	%Variación 02/01	-1.0 %	-18.5 %	0.4 %	-13.0 %	-6.6 %	5.7 %	6.3 %	-21.3 %	-9.0 %

Las cifras correspondientes a 2002 de todos los países miembros, excepto España son provisionales

**Tabla 1.2.** Evolución de la producción y comercio exterior del cemento en la Unión Europea. Unidades expresadas en miles de toneladas. (OFICEMEN, 2002).

España, Italia y Alemania aparecen como los mayores productores correspondiendo al 59,3% del total producido. En el caso de España las cifras de producción de cemento en el Año 2002 se situaron en 42,4 millones de toneladas, siendo la mayor de la Unión Europea así como el mayor incremento en producción de la Unión Europea (4,8%) respecto al año 2001. Dicha evolución se justifica por la influencia de la coyuntura económica del país.

En el año 2003 en la Unión Europea, y sobre la base de datos de la oficina CEMBUREAU, se ha producido un aumento del 3% respecto al año 2002, atribuido fundamentalmente al elevado incremento en la producción en España e Italia

## 1.2. Proceso de fabricación del Cemento

Como se ha comentado en el apartado anterior, el cemento es un conglomerante hidráulico resultado de moler una roca artificial conocida como clínker 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, lo 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 semifusión 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 fabricación del cemento se puede considerar una actividad industrial de procesamiento 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 ( $\text{CaCO}_3$ ), óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). 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 ( $1.450\text{ }^\circ\text{C}$ ), para ser enfriado bruscamente y obtener de esta manera un producto intermedio llamado clínker.
3. Molienda del clínker 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. Las materias primas se introducen por el extremo superior (etapas de intercambio de calor) y gradualmente van descendiendo hacia la extremidad inferior encontrándose en contra corriente con los gases calientes que proceden del quemador. 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 ( $>1.400\text{ }^\circ\text{C}$  en el extremo más caliente, donde el clínker), y largos tiempos de residencia (5-7 s).

La composición típica del clínker expresado en porcentaje en peso, se muestra en la Tabla 1.3, así como los márgenes de concentración.

Componentes	clínker (% en peso)	Límites del clínker (% en peso)
CaO	64	60-69
SiO <sub>2</sub>	20	18-24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	4-8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	1-8
Otros:	7	
MgO	1.47	<2.0
Álcalis (K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O)	1.47	2.0
SO <sub>3</sub>	0.81	<3.0 (en cemento)
<b>TOTAL</b>	<b>100.0</b>	

**Tabla 1.3.** Composición típica y límites del clínker (% en peso).

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

- En el proceso seco, 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 comúnmente, 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 húmedo las materias primas se trituran con agua para formar una pasta bombeable, con 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 la calcinación ha comenzado.

En todos los casos, los gases circulan en sentido contrario al avance de los materiales (contracorriente) y el flujo de los mismos está forzado por la aspiración de un ventilador situado en el extremo contrario del horno, capaz de mantener todo el horno con una presión menor que la atmosférica (depresión).

La cocción del clínker 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 semihúmedo o semisecho; de un sistema de horno con precalentador de suspensión de proceso seco; o de un sistema de horno con precalentador o precalciner. Se considera que la mejor técnica disponible (MTD) para la producción de clínker, es el horno de proceso seco con precalentamiento (etapas) y precalciner. El balance térmico asociado a esta MTD para un fábrica de nueva construcción es de 2.900-3.200 MJ por tonelada de clínker (IPPC, 2001).

La última etapa comprende el enfriamiento del clínker con objeto de congelar su estructura cristalina y estabilizar los componentes formados a 1450 °C. A medida que el clínker caliente va saliendo del extremo inferior del horno, es enfriado rápidamente por el aire ambiente en un enfriador de clínker, es decir una rejilla desplazable con ventiladores inferiores que lanzan un chorro de aire frío a través del clínker (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 alcanzándose el producto final. El cemento se almacena en silos antes de su transporte a granel o envasado.

Un esquema general del proceso de producción de cemento vía seca, el proceso mayoritario en las instalaciones cementeras europeas, se representa en la Figura 1.2.

### 1.2.1. Condiciones Termodinámicas

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 5s, en atmósfera oxidante. Esta opción se encuentra en todos los hornos de producción del clínker.
- 2) En la zona del horno en que se produce la descarbonatación de la caliza (calcinación), en la que 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 semiseca o semihúmeda, 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.

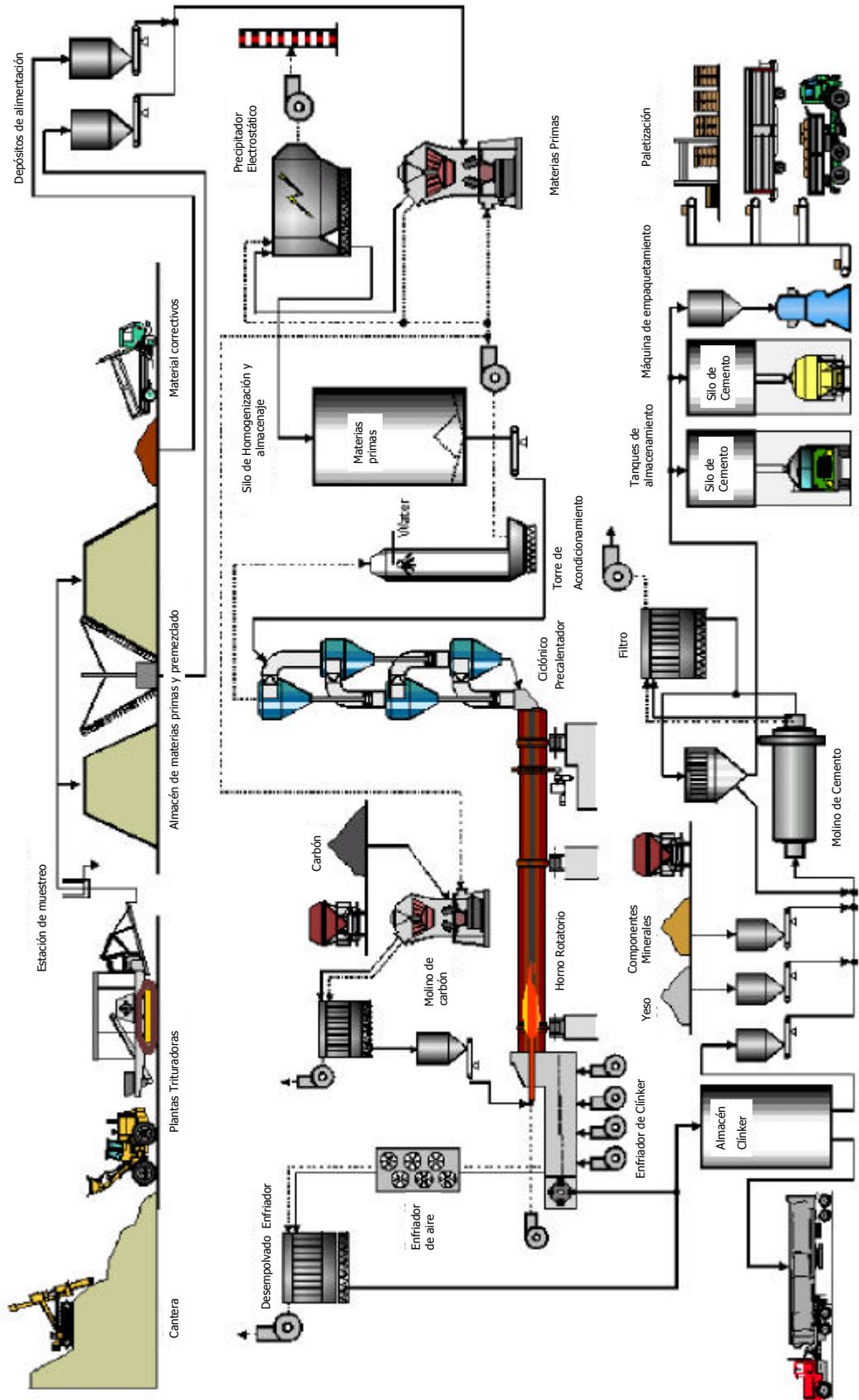
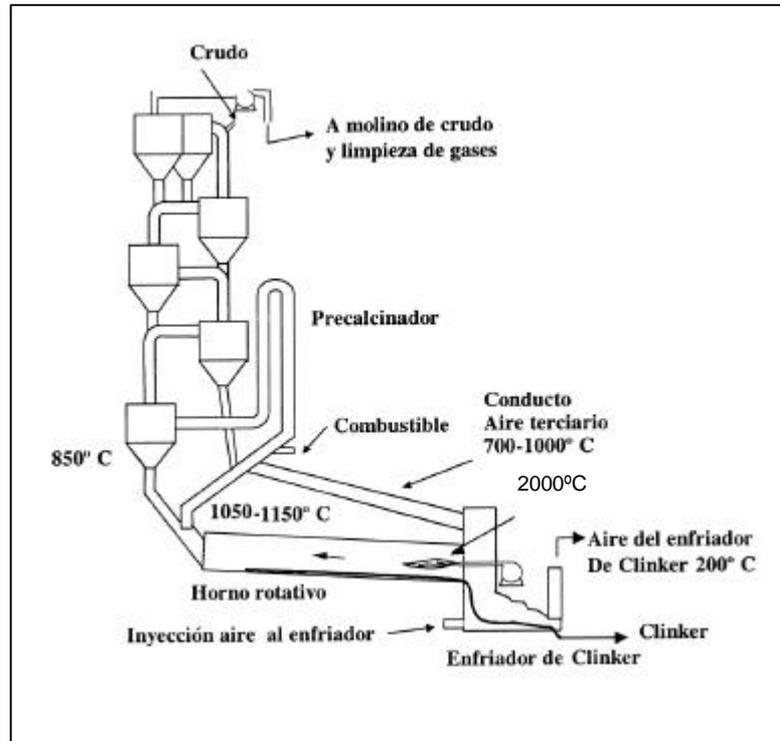


Figura 1.2. Esquema del proceso de producción de cemento vía seca (BAT 1999).

En la Figura 1.3 se representa la distribución de temperaturas en un horno de clínker típico con sistema de precalentador multiciclónico y precalciner (Comisión Europea. Energía, 1997)



**Figura 1.3.** Esquema de horno con intercambiador de ciclones y precalciner.

Las condiciones de combustión en los diferentes sistemas de operación se recogen en la Tabla 1.4.

Sistema	Tiempo residencia (seg) $T > 1.200\text{ }^{\circ}\text{C}$	Temperatura llama ( $^{\circ}\text{C}$ )
Húmedo	>11	1.950-2.300
Seco	>5.4	2.150
Semihúmedo/semiseco	>6.7	1.930-2.000

**Tabla 1.4.** Condiciones de combustión en los diferentes sistemas de operación en el horno de clínker.

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, aún 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 y 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 proceso semihúmedo y semiseco. En España el 98,5% de la producción de cemento se realiza en 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).

### **1.3. Aspectos Medioambientales 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 la 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, óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y óxidos de azufre (SO<sub>2</sub>) principalmente.

La cocción de clínker 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.

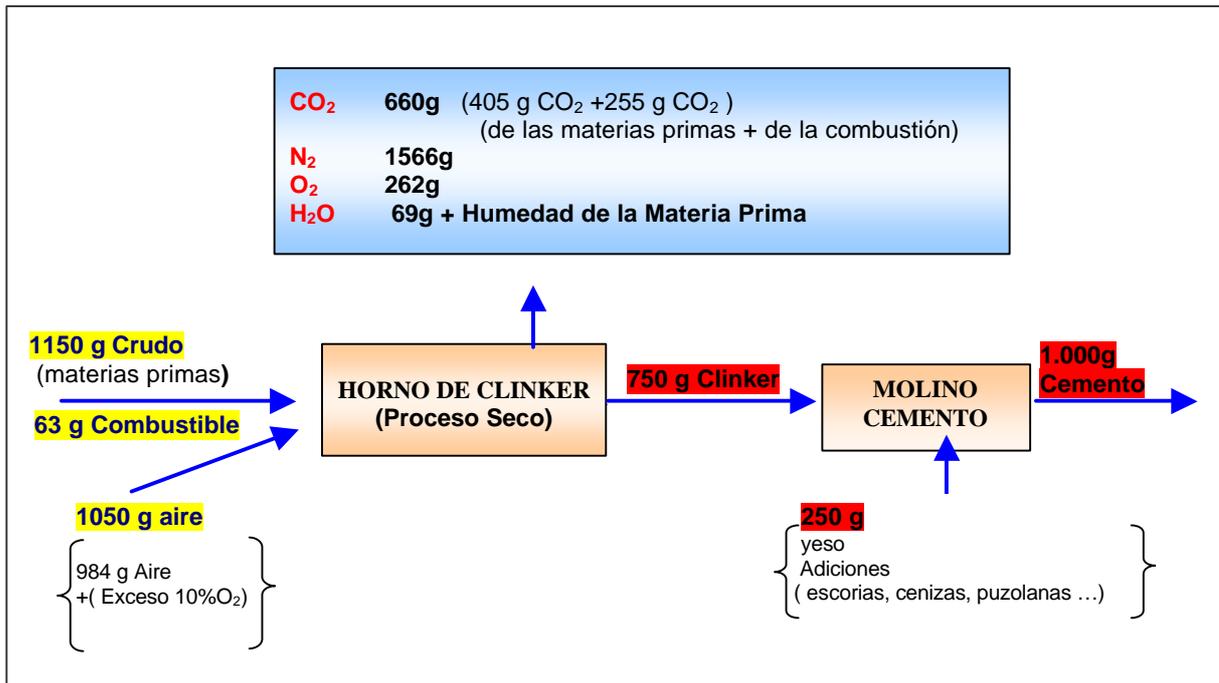
No es significativa la producción de residuos en la producción de cemento, a excepción del polvo del sistema de limpieza de gases, que se recicla al propio proceso de producción del clínker.

Un balance de masa típico para una producción de 1 Kg de cemento se representa en la Figura 1.4. considerando las siguientes condiciones de operación:

- 10 % exceso de Aire
- Combustible: Fuel Oil; Poder Calorífico: 40000 KJ/Kg (base seca)
- Factor de la Materia Prima: 1.54
- Factor del clínker: 0.75
- Energía específica: 3.35 MJ/ Kg clínker
- Aire: 10-11 Vol. % O<sub>2</sub>

El volumen de los gases de salida del horno expresados como Nm<sup>3</sup>/t de clínker (gas seco, 101,3 kPa, 273 °K) se encuentra en un rango de 1.700-2.500 para todos los tipos de hornos. Los sistemas de precalentador y precalciner de estos hornos normalmente presentan

unos volúmenes de salida de gases alrededor de 2.000 Nm<sup>3</sup>/t de clinker (gas seco, 101,3 kPa, 273 °K).



**Figura 1.4.** Balance de masas para la producción de 1 tonelada de cemento.(IPPC 2001).

### 1.3.1. Consumo de energía

El proceso de fabricación de cemento es un proceso con 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", se realiza principalmente en las operaciones de molienda, tanto de las materias primas antes de su cocción, como del clinker y las adiciones para obtener el cemento. Entre 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 despolvado 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.

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 1.5.). 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 procedentes de residuos o subproductos.

Tipo de Horno	Año	Eficiencia (Kcal/kg clínker)	CO <sub>2</sub> combustión (Kg/t clínker)
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 precalciner	1980	800	507
Precalciner con 40% combustible	1995	750	380
Precalciner con 60 % combustible	2000	725	298

**Tabla 1.5.** Evolución histórica de la eficiencia de los hornos de clínker.

En estas circunstancias el consumo de combustibles en el horno de clínker se sitúa entre 700 y 1.300 kcal/Kg de clínker (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 petcoque 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 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 clínker y las demás características del proceso de producción del cemento. Los más usados 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 clínker.

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 características propias de un buen combustible: suficiente poder calorífico, ausencia de interferencias en las características del producto y ausencia 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 1.6.

Material	PCI (Kcal/Kg.)	
Polietileno puro	11.000	<b>PODER CALORÍFICO ALTO</b>
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	<b>PODER CALORÍFICO MEDIO</b>
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	<b>PODER CALORÍFICO BAJO</b>
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	

**Tabla 1.6.** Poder calorífico de los combustibles alternativos más utilizados (Kcal/Kg.).(CER, 2001).

Bajo determinadas condiciones ambientales, especialmente en países como Austria, Francia, Bélgica, Alemania y otros, el alcance de dicho uso en la industria cementera europea presenta una distribución en el año 1998 como la indicada en la Tabla 1.7, donde se recoge un 85% del total de la producción de la Unión Europea de ese año.

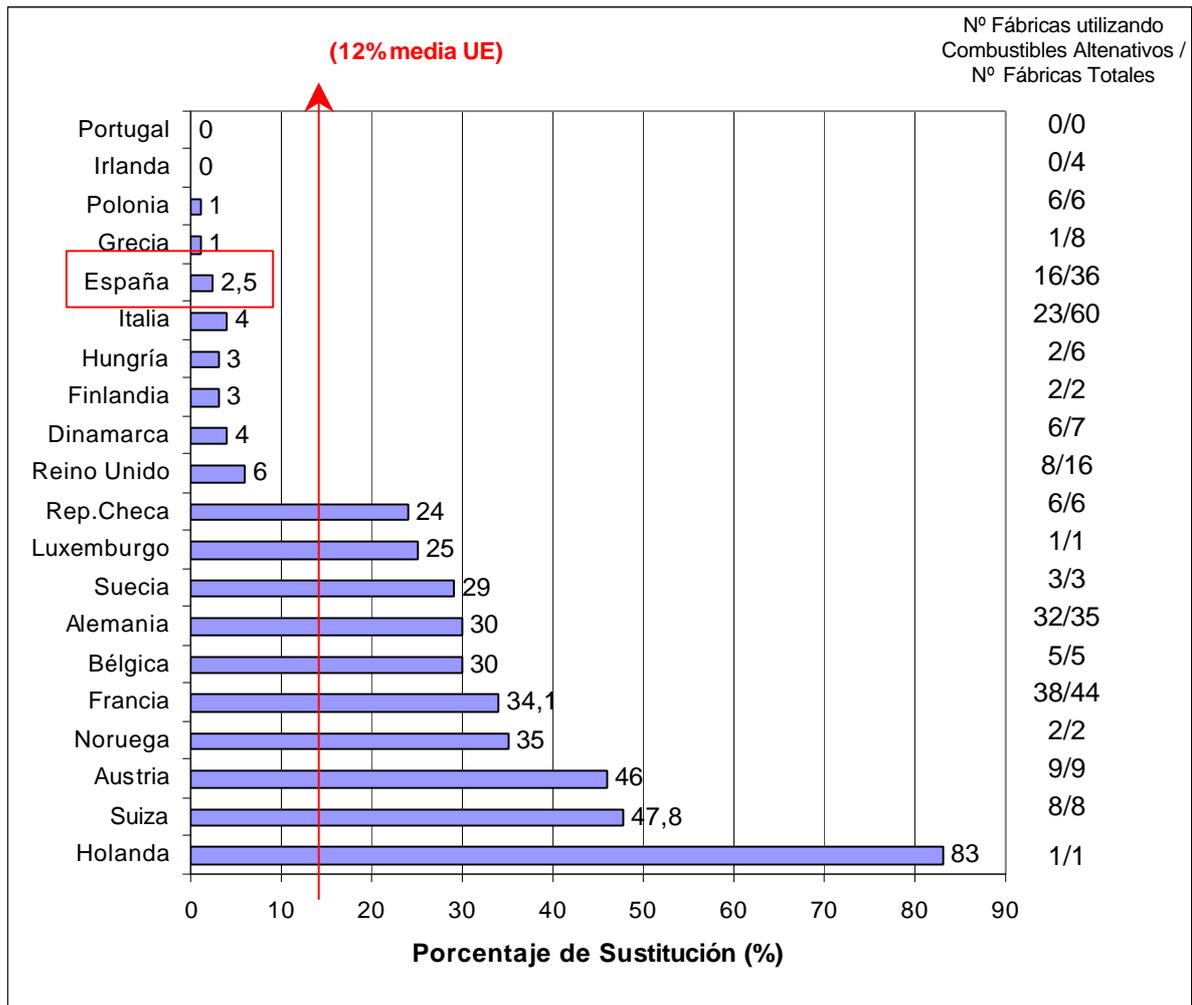
Países	Carbón (%)	Coque de petróleo (%)	Fuel Oil (%)	Otros fósiles (%)	Alternativos (%)
Alemania	32	10	5	35	18
Austria	46	4	15	2	33
Bélgica	28	32	3	16	21
España	11	84	4	0.1	0.5
Francia	18	40	3	14	25
Italia	17	68	7	4	4
Portugal	48	49	2		1
Reino Unido	75	19			6

**Tabla 1.7.** Porcentajes de consumo de los distintos combustibles en ocho de los nueve mayores productores de cemento de la Unión Europea .

Tal como se observa en la citada Tabla, la evolución seguida desde 1995 como referencia, en los países principales productores (como es el caso de España), supone una disminución del consumo de carbón y fuel-oil, y un aumento del consumo de petcoque y gas natural y también un aumento de los combustibles alternativos.

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. En la Figura 1.5 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. Datos correspondientes al Año 2002.

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 1.5.), se encuentra dentro de las actuaciones planteadas en el Libro Verde de la Comisión Europea *"Hacia una estrategia europea de seguridad del abastecimiento energético"*, reduciendo progresivamente la dependencia energética respecto a los combustibles fósiles convencionales: carbón, derivados del petróleo y gas natural.



**Figura 1.5.** Porcentaje de sustitución en el consumo de combustibles fósiles por combustibles alternativos en la UE. Año 2002. Expresado en porcentaje del consumo calorífico total. (OFICEMEN 2002).

### 1.3.2. Emisiones Atmosféricas

Las emisiones procedentes del horno de cemento tienen su origen en las reacciones químicas y físicas de las materias primas y en los procesos de combustión. Dichas emisiones están ligadas a las propiedades de las materias primas (humedad, contenido en compuestos sulfurosos volátiles, dificultad de cocción, resistividad, etc.) y a la tipología de sistema de horno empleada (vías húmeda, semihúmeda, semiseca y seca).

Los constituyentes principales de los gases emitidos por el horno de cemento son los siguientes:

- Óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ). Dos son las principales fuentes de producción de  $\text{NO}_x$ , el térmico derivado de la oxidación del nitrógeno del aire de combustión, y el derivado de la oxidación del nitrógeno presente en el combustible. La formación de  $\text{NO}_x$  es una inevitable consecuencia de la alta temperatura de combustión (llama del orden de 2.000 °C).
- $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  se sitúa entre 850 y 900 Kg/t de clínker. Aproximadamente un 66% de esta emisión proviene del proceso de calcinación (descarbonatación de la caliza) (World Business Council for Sustainable Development, 2002), y es por tanto inevitable.
- $\text{H}_2\text{O}$ , proveniente del propio proceso de combustión, además del que presentan las materias primas alimentadas al horno.
- Oxígeno.

La composición típica de los gases de salida de los hornos de cementera europeos, expresado en tanto por ciento se refleja en la Tabla 1.8.

Composición de los gases	%
Nitrógeno ( $\text{N}_2$ )	45-66
Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )	11-29
Vapor de Agua ( $\text{H}_2\text{O}$ )	10-39
Oxígeno ( $\text{O}_2$ )	3-10
Otros (incluidos contaminantes)	<1

**Tabla 1.8.** Composición típica de los gases de salida en los hornos de cementera. Rangos de emisión en porcentaje en peso. (OFICEMEN, 2002).

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

- Dióxido de azufre y otros compuestos sulfurosos ( $\text{SO}_x$ ).

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

El azufre que entra como sulfuro en las materias primas es parcialmente evaporado (aprox. 30%) en las primeras etapas del proceso, y emitido directamente a la atmósfera en su mayor parte. El resto del azufre que entra por las materias primas y el total aportado por los combustibles será capturado totalmente en el clínker y no aparecerá en las emisiones.

En general, los hornos de vía seca con intercambiador, trabajando con materias primas no altas en azufre, no tendrán problema significativo de emisiones de SO<sub>x</sub>.

- Compuestos orgánicos volátiles (COVs).

Las emisiones de compuestos orgánicos pueden ocurrir en las primeras etapas del proceso, al volatizarse la materia orgánica presente en las materias primas naturales que intervienen en el proceso de producción del clínker. Dependiendo de las condiciones geológicas de los depósitos de materiales tales como: pizarras, calizas, margas y arcillas que pueden llegar a contener hasta un 0,8% en peso de materia orgánica. La mayor parte de esta materia orgánica puede volatilizarse en el sistema del horno cuando se alcanzan temperaturas entre 400-600 °C, al entrar en contacto con los gases calientes que abandonan el horno en la zona del precalentador.

Los ensayos realizados en hornos con alimentaciones de crudo de diferentes orígenes han demostrado que aproximadamente 85-95% de la materia orgánica de las materias primas se convierten en CO<sub>2</sub> en presencia de 3% de exceso de oxígeno en los gases de salida del horno y del 5-15% son oxidados 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, 1999).

Los niveles de emisión de VOCs en los gases de salida de los hornos de cementeras son bajos, normalmente entre 10-100 mg/Nm<sup>3</sup> (IPPC, 2001) y en pocos casos llega hasta 500 mg/Nm<sup>3</sup>. La concentración de CO en los gases limpios es de 1.000 mg/Nm<sup>3</sup> aproximadamente, llegando a exceder a 2000 mg/Nm<sup>3</sup> en algunos casos.

Los contenidos en 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 y convencionales. (CEMBUREAU, 1999).

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

- Metales pesados.

Las materias primas y los combustibles contienen, siempre, metales en concentraciones variables. El proceso cementero tiene una gran capacidad para capturar los metales que entran con los materiales o los combustibles. Los metales son embebidos en la estructura cristalina del clínker, no afectando a su calidad. En el clínker 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 cuya entrada, por ello, se limita estrictamente). 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 entradas de los volátiles (el Hg).

Respecto a la presencia de metales en los residuos, los numerosos estudios realizados sobre su comportamiento han demostrado que éstos son retenidos mayoritariamente en el clínker, con cifras de retención 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 entren en el horno (Willitsch, F.; Sturm, G.; Wurst, F., 2003). 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/Fs)

La presencia de cloro o hidrocarburos precursores en materias primas o combustibles en cantidades suficientes, podrían ser causa de formación de estos productos en los procesos de combustión. Dichos contaminantes se trataran con más detalle en el Capítulo 4, "El Sector de producción de cemento como fuente emisora de PCDD/Fs".

- Partículas

Los gases procedentes de los hornos de cemento se desempolvan en filtros (electrofiltros o filtros de mangas), siendo fuentes localizadas o puntuales de partículas. El polvo recogido se alimenta normalmente de nuevo al proceso de fabricación. La elevada eficiencia de los dispositivos de desempolvado (>99,96%) justifica la baja emisión de partículas en los hornos de cemento.

- Gases ácidos

En los hornos de cemento la materia prima alimentada al horno es altamente alcalina, actuando como sistema de control de la emisión de gases ácidos (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 el cloruro de hidrógeno y el óxido de azufre. Estos gases son neutralizados y absorbidos en su práctica totalidad por la materia prima, de naturaleza alcalina. Las sales inorgánicas formadas se incorporan al clínker.

En la Tabla 1.9 se describen los datos de concentración típica de contaminantes en los gases del horno de clínker, representativos de los rangos dentro de los cuales operan normalmente los hornos de cementeras europeas. En función de la antigüedad y el diseño de las plantas, la naturaleza de las materias primas, etc., los hornos operan dentro de estos rangos.

En general existen una serie de limitaciones respecto a la sustitución con combustibles alternativos. La Directiva 2000/76/CE relativa a la incineración de residuos fija unos límites para las emisiones a la atmósfera que habrá que respetar a partir del momento de aplicación, 28 de diciembre de 2002 para nuevas instalaciones y 28 de diciembre de 2005 para instalaciones existentes.

Concentración de Contaminantes	mg/Nm <sup>3</sup>
Polvo	20-200
NOx	500-2.000
SO <sub>2</sub>	5-2.500
TOC	10-100
CO	500-2000
Fluoruros	<5
Cloruros	<25
PCDD/F (Dioxinas y Furanos)	<0.1 (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> )
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

**Tabla 1.9.** Datos representativos de la emisión de los hornos de cementeras en Europa. (CEMBUREAU, 1999).

Por otro lado la utilización de residuos y subproductos como combustibles alternativos no debe perjudicar el comportamiento ambiental de la instalación, 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 vaporizando de nuevo en la zona de sinterización. Se forma así un circuito cerrado hasta que por pegaduras 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, 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 combina hasta un 2 % en las fases principales del clínker. Si se supera ese 2 % aparece MgO, que reacciona con el agua para el fraguado, formando Mg(OH)<sub>2</sub>, reacción que es muy lenta, continuando incluso cuando las demás reacciones de endurecimiento ya han concluido. Como el Mg(OH)<sub>2</sub> 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 dar lugar a la formación de anillos en el horno, creando 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  $\text{SO}_3$  que se admite en el cemento es entre el 3 % y el 4 %.
- **Fósforo**, el contenido de  $\text{P}_2\text{O}_5$  debe limitarse, ya que contenidos mayores del 0,5 % pueden provocar fuertes retrocesos en las características del cemento, particularmente en la resistencia inicial.
- **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**.
- 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 específicos.

A la vista de estas limitaciones del proceso, se deberán controlar en la entrada total 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.

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.

Respecto al punto de alimentación de los residuos utilizados como combustible suplementario en el proceso, los residuos líquidos se inyectan normalmente en el extremo más caliente del horno, mientras que los residuos 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 (SINTEF, 2004).

En el caso de residuos peligrosos que contengan sustancias tóxicas tales como sustancias orgánicas halogenadas y para asegurarse 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 al menos temperaturas de combustión en un rango de 1.000-1.200 °C.

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, la planta cementera sólo tiene que disponer de ciertas reservas de residuos preparados para alimentar el horno. Esto supone que al ser reservas variables y su mercado se encuentra en continuo cambio y desarrollo, es aconsejable un diseño adecuado del almacenaje y una multifuncionalidad de las plantas.

#### **1.4. Legislación básica**

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 integrados de la contaminación, recoge las bases para el desarrollo de 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 integrado 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 y 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, 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 incorporación 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, de los compromisos que asuma el Estado español 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, se recoge 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.

Por otro lado, la Directiva 2000/76/CE, relativa a la incineración de residuos, establece límites y exigencias de control para los hornos de clínker que realizan actividades de co-incineración de residuos. En el Anexo II de dicha Directiva se establecen disposiciones especiales para los hornos de cemento en que se co-incineren 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:

- NO<sub>x</sub>
- SO<sub>2</sub>
- Cloruro y fluoruro de hidrógeno (HCl y HF)
- Carbono Orgánico Total (COT)
- Dioxinas y furanos (PCDD/Fs)
- Metales pesados

La Directiva 2000/76 es aplicable a la incineración de residuos peligrosos y no peligrosos de manera conjunta. La diferenciación entre residuos peligrosos y no peligrosos tiene su fundamento en las características de los residuos con carácter previo a su incineración, pero es irrelevante en relación con la emisión de contaminantes a la atmósfera, por lo que la Directiva 2000/76/CE 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, 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.), por lo que los límites figurarán en las condiciones de autorización de cada planta.

El Real Decreto 653/2003 sobre incineración de residuos, incorpora 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 coincineren a partir del 28 de diciembre de 2005.

Como consecuencia de las normativas aplicables, existen diferentes límites de emisión en función del tipo de combustible que utilice la instalación. La Tabla 1.10, indica los límites de emisión aplicables a la industria del cemento en España, diferenciando aquéllos que son aplicables a la combustión de combustibles fósiles (Decreto 833/75) o a la combustión de residuos como combustibles alternativos (Real Decreto 653/2003).

Los límites de emisiones a la atmósfera para la industria del cemento están en general expresados como medias diarias y, normalmente calculadas a partir de valores semihorarios, y son aplicables en condiciones estables de operación de las instalaciones.

En la Tabla 1.11 se relacionan los límites recomendados o legislados para las emisiones de dioxinas en hornos de cemento y hornos de cemento en donde se co-incineran residuos en Canadá, UE y EEUU

Los resultados de las concentraciones de emisión son generalmente normalizados por una concentración de oxígeno de los gases de escape habitualmente al 7% o al 11% para permitir una comparación de las diferentes condiciones de los procesos.

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 han fijado los compromisos de emisión para fuentes puntuales que se incluyen en la Tabla 1.12.

NORMATIVA	EMISIÓN		LÍMITES (mg/Nm <sup>3</sup> )	
Decreto 833/75 de 6 de febrero	Partículas sólidas	Instalaciones existentes	Hornos de cemento	400 <sup>(1)</sup>
			Enfriadores de clínker	170
			Machacadoras, molinos, transportadores y ensacadoras	300
		Instalaciones nuevas	Hornos de cemento	250 <sup>(1)</sup>
			Enfriadores de clínker	100
			Machacadoras, molinos, transportadores y ensacadoras	250
		Previsión 1980	Hornos de cemento	150 <sup>(1)</sup>
			Enfriadores de clínker	50
			Machacadoras, molinos, transportadores y ensacadoras	150
Decreto 653/2003 aplicable a los hornos de cemento existentes que coincieran residuos a partir del 28 de diciembre de 2005 <sup>(4)</sup>	Partículas sólidas		30 (50) <sup>(5)</sup>	
	NOx		800 (1200) <sup>(5)</sup> (500) <sup>(6)</sup>	
	SO <sub>2</sub>		50 <sup>(2)</sup>	
	COT		10 <sup>(3)</sup>	
	HCl		10	
	HF		1	
	PCDD/Fs		0.1 ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup>	
	Metales pesados	Cd + Tl		0.05
		Hg		0.05
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V		0.5		

(1) Se admite una tolerancia de 1.000 mg/Nm<sup>3</sup> durante 48 horas consecutivas. Las instalaciones de depuración no podrán funcionar más de 200 h/año.

(2) y (3) La autoridad competente podrá autorizar exenciones en los casos en que el COT y el SO<sub>2</sub> 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

**Tabla 1.10.** Resumen de los límites de emisión a la atmósfera existentes para la industria del cemento en España.

País	Tipo	Límites (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> )
Canadá	Horno Cemento	0.5 (11% O <sub>2</sub> )
Unión Europea	Plantas Incineradoras de Residuos y Plantas de Coincineración	0.1 (11% O <sub>2</sub> )
Estados Unidos	Horno Cemento	0.2 (7% O <sub>2</sub> ) <sup>1</sup>

(1): Equivalente a 0,16 ng/m<sup>3</sup> al 11% O<sub>2</sub>

**Tabla 1.11.** Ejemplos de Límites de emisión de dioxinas y furanos en hornos de cemento.

NORMATIVA	EMISIÓN			LÍMITES (mg/Nm <sup>3</sup> )
<b>Acuerdo Voluntario para la Prevención y el Control de la contaminación de la Industria Española del Cemento</b>	<b>Partículas sólidas</b>	Hornos de cemento y enfriadores	Líneas integrales de fabricación de clínker de nueva construcción	<b>30</b>
			Líneas existentes de fabricación de clínker que sustituyen totalmente los equipos de desempolvamiento	<b>50</b>
			Líneas existentes	<b>75</b>
		Otras fuentes localizadas	Plantas nuevas	<b>30</b>
			Plantas existentes	<b>50</b>
<b>Objetivos ambientales año 2005</b>	<b>NO<sub>x</sub></b>	Plantas nuevas	Hornos de vía seca	<b>500</b>
			Otros hornos	<b>800</b>
		Plantas existentes	Hornos de vía seca	<b>1200</b>
		<b>SO<sub>2</sub></b>	Hornos de vía seca	

(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.

**Tabla 1.12.** Compromisos de los límites emisión a la atmósfera, para fuentes puntuales en la industria del cemento en España.

### 1.5. 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 relación indicativa de las principales sustancias contaminantes que deben considerarse en el caso de la fabricación del cemento son:

- Óxidos de Nitrogeno (NO<sub>x</sub>)
- Dióxido de Azufre (SO<sub>2</sub>)
- Partículas

La directiva establece que en octubre del año 2007, todas las fábricas habrán obtenido una autorización permiso ambiental integrada que establecerá, las condiciones de funcionamiento de acuerdo con los criterios contemplados en la misma. Estos criterios incluyen la consideración de las "Mejores Técnicas Disponibles" en adelante 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).

La información recogida en el documento “Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España de fabricación de cemento”, (Ministerio de Medio Ambiente, 2003), pone de manifiesto que la mayor parte de las fábricas de cemento españolas y europeas han adoptado las MTD consideradas como técnicas primarias generales:

- optimización del control del proceso,
- sistemas gravimétricos de alimentación de combustibles sólidos, en los enfriadores y
- sistemas de gestión de energía.

Estas medidas redundan en mejoras de calidad, reducción de costes y reducción de los consumos energéticos y de las emisiones a la atmósfera.

Las MTD para la reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$  son una combinación de las técnicas primarias mencionadas y:

- quemadores de bajo  $\text{NO}_x$ ,
- combustión por etapas (o escalonada), y
- reducción selectiva no catalítica (SNCR).

El nivel de emisión asociado a estas MTD se sitúa entre 500 y 1.200  $\text{mg NO}_x/\text{Nm}^3$  (como  $\text{NO}_2$ ), 500-800  $\text{mg NO}_x/\text{Nm}^3$  para instalaciones nuevas, 800-1.200  $\text{mg NO}_x/\text{Nm}^3$  para instalaciones existentes en vía seca.

Las MTD para reducir las emisiones de  $\text{SO}_2$  son una combinación de las técnicas primarias mencionadas y la adición de absorbente. El nivel de emisión asociado a estas técnicas sería de 200-400  $\text{mg SO}_2/\text{Nm}^3$  para hornos vía seca

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

- protección de los sistemas de transporte (pavimentación y acondicionamiento de viales, cerramiento de cintas, etc.)
- cerramiento total o parcial de los almacenamientos (silos de clínker, 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 son, además de las técnicas generales primarias:

- filtros electrostáticos
- filtros de mangas

De forma específica, las mejores técnicas aplicables a la reducción de las emisiones de partículas por chimeneas esta recomendado mediante la instalación 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 en 10-50  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ , 30-50  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  para hornos y enfriadores, 10-30  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  para otras instalaciones de desempolvamiento.

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

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 requieren una media de 2900-3200 MJ/Mg clínker (UNEP, 2003). La optimización de la entrada de energía en los sistemas de hornos existentes es posible, cambiando la configuración del horno a hornos de procesamiento seco cortos con precalentador multietapas y precalcinador. Normalmente esto no es posible al menos que se realice una actualización de las instalaciones con un incremento de la producción. 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 estos consumos entre 3300 y 3800 MJ/mg clínker.

#### 1.5.1. Muestreo y análisis de PCDD/Fs

Actualmente para el muestreo de PCDD/Fs se utiliza uno de estos tres métodos: US EPA método 23, EN 1948 y el método alemán VDI de dilución 3499.

El análisis de PCDD/Fs se lleva a cabo mediante espectrometría de masas de alta resolución (GC-MS). En estos procedimientos se hace necesario el control de la calidad en cada etapa del análisis y la recuperación de las concentraciones pinchadas tanto en el muestreo como en la extracción. El método US EPA 23 especifica que todas las recuperaciones deben estar entre el 70% y 130%.

Los límites de detección (LD) medidos durante el test de validación de la norma EN 1948 en una incineradora de residuos sólidos urbanos (RSU) varían entre 0,0001-0,0088 ng/m<sup>3</sup> para los 17 congéneres tóxicos. En el borrador de la norma EN 1948-3 de febrero de 2004, Anexo B, se estima la incertidumbre para el proceso completo en un 30-35% y la variabilidad externa en ±0,05 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> para una concentración media de 0,035 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>.

#### Emisiones de HCB

El hexaclorobenceno no es una sustancia que deba ser controlada regularmente en las fábricas de cemento. Algunas medidas no han detectado HCB, por lo que no se considera un tema de la industria del cementera.

#### 1.5.2. MTD en hornos de cementeras que realizan prácticas de valorización de residuos

Un grupo de expertos del Programa Medioambiental de Naciones Unidas han elaborado un documento sobre mejores tecnologías disponibles (MTD) y mejores prácticas medioambientales (MPM) en el caso del Sector Cementero 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, 2003), enmarcado en el Artículo 5 y Anexo C del Convenio de Estocolmo sobre COPs.

Establecen en dicho documento, una serie de medidas generales de gestión aplicables en un concepto integrado del proceso, por otro lado una serie de medidas específicas en el caso de prácticas de valorización de residuos y por último recomiendan 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:

- Cuando se realiza la co-combustión de residuos peligrosos en hornos de producción de clínker, recomiendan que los residuos utilizados como combustible se alimenten a través del quemador.
- No son recomendadas practicas 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 clínker y podrían incrementar las emisiones de dichos contaminantes en los hornos de clínker.

Los tipos de residuos más utilizados como combustibles en los hornos de producción de clínker 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 combustible es generalmente realizada fuera de las plantas cementeras por distribuidores autorizados o por organismos especializados en el tratamiento de residuos. Por tanto, las instalaciones de las cementeras han de disponer de zonas de almacenaje de reservas de dichos residuos para el posterior suministro al horno de clínker. 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 de almacenaje/preparación que sean multipropósito.

Para un buen funcionamiento de operación y combustión hay que tener en cuenta una serie de condicionantes; para producir un clínker homogéneo se requiere una completa y constante combustión de los combustibles. La oxidación de los constituyentes de los combustibles ocurre de forma más rápida cuando los combustibles se encuentran íntimamente mezclados y la superficie específica es mayor, esto significa asegurar en el caso de combustibles líquidos una inyección lo más suave posible, y en el caso de adición de combustibles sólidos, una buena mezcla con los otros combustibles que se utilizan al mismo tiempo, es decir, un perfecto acondicionamiento del combustible con elevada

superficie específica (pequeño tamaños de partícula) y buena relación de mezcla ( Willitsch, F.; Sturm, G.; Wurst, F., 2003).

### Medidas generales de gestión

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

- 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<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, material particulado, metales...)
- Desarrollo de monitorización medioambiental estableciendo protocolos de monitorización.
- Fomento de auditorías y de sistemas de información.
- Implantación de permisos específicos y sistemas de auditoría para el caso de quemar residuos.
- Demostración, mediante la monitorización de las emisiones, de que las nuevas instalaciones cumplen con los valores límite de emisión correspondientes.
- Medidas laborales de salud y seguridad: la alimentación de residuos al horno de clínker 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 tienen un impacto en el uso de la energía y las emisiones al aire, de esta forma para las nuevas plantas y mejoras de envergadura en las plantas existentes se considera la mejor técnica disponible para la producción de clínker de cemento al proceso en vía seca con precalentamiento en múltiples etapas y precalcinador.

A continuación 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 clínker 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 caliza como materia prima. Es posible utilizar tecnología de precalentador/precalcinador para el procesado de la caliza, secando la lechada de cal como un secador de flash en la parte final del proceso).

- Desde el punto de vista de optimización del proceso es necesario: caracterizar las condiciones de un funcionamiento óptimo y utilizar éstas para mejorar el rendimiento de otras operaciones. Habiendo caracterizado datos de referencia respecto a buen funcionamiento del horno, dosis de residuos como adiciones controladas, y buscar cambios, requerimientos de control y practicas para controlar las emisiones.

- 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 precalentador.
- Es necesario establecer diferencias cuando se opera con residuos peligrosos frente a otros residuos sin dicha clasificación.
- Para garantizar unas condiciones estables de funcionamiento en la operación, es necesario prever aprovisionamiento suficiente a largo plazo (un mes o más) cuando se adicionan alimentaciones secundarias y residuos.
- Por otro lado, minimizar las liberaciones de residuos al medioambiente mediante la recirculación al horno de los polvos que se retienen en los equipos de control -separadores de partículas, electrofiltros, filtros de mangas-. Cuando no sea posible, realizar una buena gestión de dichos residuos.

#### Monitorización o Control de procesos

En el proceso de producción de cemento para realizar el control del proceso que tiene lugar en el horno, *se recomienda* realizar medidas continuas de los siguientes parámetros (IPPC. 2001):

- Presión
- Temperatura
- Contenido en O<sub>2</sub>
- NO<sub>x</sub>
- CO, y posiblemente cuando la concentración de SO<sub>x</sub> es alta
- SO<sub>2</sub> (se están desarrollando técnicas para optimizar CO con NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub>)

Para cuantificar con exactitud las emisiones, se recomiendan medidas en continuo de los siguientes parámetros (estos pueden ser medidos varias veces sí existe variación de los niveles en el punto de medida, siendo una herramienta de control del proceso):

- Volumen de emisión (es posible su estimación aunque puede resultar complicada)
- Humedad
- Temperatura
- Emisión de material particulado.
- O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> y CO

Además es apropiado llevar a cabo un control periódico de las siguientes sustancias:

- Metales y otros compuestos,
- TOC
- HCl
- HF
- NH<sub>3</sub>
- y PCDD/F

Es necesario para condiciones de funcionamiento especiales, realizar medidas para las siguientes sustancias:

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

Es especialmente importante el control de los metales cuando se utilizan residuos con alto contenido en los mismos como materias primas en la alimentación o como combustibles.

### **Referencias**

- CEMBUREAU, 1997: Alternative fuels in cement manufacture
- CEMBUREAU, 1999: "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
- CER 2001: Contribución de la Industria del cemento a la gestión de residuos en Europa. Club Español de los Residuos. Diciembre 2001.
- 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](http://www.citepa.org/forums/egtei/cement-lime-draft.pdf)
- 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)
- EMEP/CORINAIR, 2002: Emission Inventory Guidebook –3<sup>rd</sup> edition October 2002.
- Energía. Comisión Europea, 1997: Empleo de residuos como combustibles alternativos en la industria del cemento. Nuevas soluciones para la utilización de energía. DIS-1289-97-ES
- H. Klee, 2004: World Business Council for Sustainable Development;, personal communication 02/2004
- 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>.
- Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. (BOE nº 157 de 2 de julio de 2002)
- Norma UNE-EN 197-1/2000, 2000: "Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes".
- OFICEMEN, Anuario 2002.
- Real Decreto 653/2003, de 30 de mayo, sobre incineración de residuos. (BOE nº142 de 14 de junio de 2003)
- U.S. Environmental Protection Agency, 1998: Technical Background Document on Ground Water Controls at CKD Landfills. Draft. Washington, D.C.: Office of Solid Waste, U.S. Environmental Protection Agency.

- UNEP, 2003: "Draft Guidelines on BAT and BEP for cement kilns firing hazardous wastes" UNEP/POPs/EGB.2/INF/8. 2003
- 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
- Willitsch, F.; Sturm, G.; Wurst, F., 2003: Alternative Fuels in the Cement Industry; PMT-Zyklontechnik GmbH, Austria. [www.ciigbc.org/Documents/](http://www.ciigbc.org/Documents/)
- WISE, 2002: Waste Generation: Indicator: Volume of Cement Kiln Dust Produced and Reused. <http://www.pepps.fsu.edu/WISE/>
- 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
- World Business Council for Sustainable Development, 2002: "Toward a sustainable Cement Industry. Substudy 10: Environment, health, and safety performance improvement" December 2002



## CAPITULO 2. PROBLEMÁTICA DE LAS DIOXINAS Y FURANOS

### 2.1. Introducción.

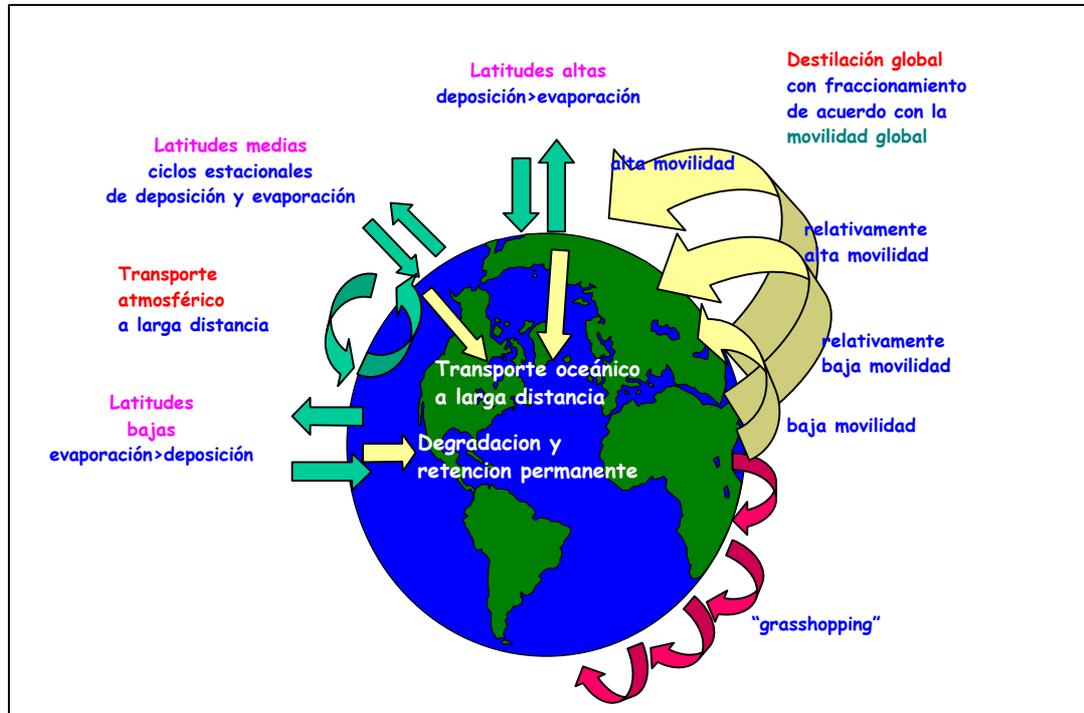
A lo largo de la segunda mitad de este siglo se ha producido un auge espectacular en las capacidades tecnológicas de los países más desarrollados y de los sectores químico-industriales de manera que han ido apareciendo miles de nuevos productos sintéticos. Si bien han hecho nuestra vida más fácil (pesticidas) y fueron diseñados para conseguir mejoras en los productos finales (plastificantes, retardantes de llama, lubricantes, productos dieléctricos...), presentan unas características físico-químicas que han hecho 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 los 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 el DDT se halló ampliamente distribuido por todo el medio. Alrededor de 1970 se detectó en la grasa de mamíferos marinos del Ártico, a miles de kilómetros de la 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 regiones 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 revolatilizarse a la atmósfera o moverse entre compartimentos, como se muestra en la Figura 2.1. (*Fabrellas, B., Sánchez, B, Sanz, P., 1998*). Por tanto, tanto los humanos como los organismos medioambientales 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, incluso a niveles extremadamente bajos en el medio ambiente. 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 la 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 en diversas latitudes.

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*: policloro bifenilos (PCBs), y *los subproductos o productos de producción no intencionada*: las dioxinas y furanos y el hexaclorobenceno. En una primera fase, el Convenio tiene por objeto prohibir la producción y uso de los PCBs y de los pesticidas, excepto para el DDT donde se pretende 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. (Fabrellas, B., Sánchez, B, Sanz, P., 1998).

La producción, uso y emisión al medio ambiente de los pesticidas y productos químicos industriales del convenio alcanzaron su nivel máximo durante la década 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.

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).

## **2.2. Características Físico-Químicas de Dioxinas y Furanos**

Las policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) y policlorodibenzofuranos (PCDFs), conocidos abreviadamente como dioxinas y furanos son dos grupos de sustancias cloradas de estructura y propiedades similares que engloban a un total de 210 compuestos. También están incluidos algunos policlorobifenilos (PCBs), también llamados "PCBs semejantes a las dioxinas" (dioxin-like), muestran una actividad y una estructura química similar a las dioxinas con mecanismos de actuación y efectos en 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, obteniéndose según el número o posición de los átomos de cloro, hasta 75 PCDDs y 135 PCDFs. 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 todos los PCDDs y 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-tetraclorodibenzoparadioxina (2,3,7,8-TCDD) es la más peligrosa, constituyendo, de hecho, una de las sustancias más tóxicas conocidas por el hombre. (Figura 2.2).

Sus propiedades físico-químicas más relevantes son: alta estabilidad térmica, 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. Son muy insolubles en agua (0,019 µg/L para la 2378-TCDD), 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 materiales, de manera que un agua con partículas en suspensión puede llegar a tener mucha más cantidad de PCDFs y PCDDs adsorbidos en las partículas que la que está propiamente solubilizada en el agua.

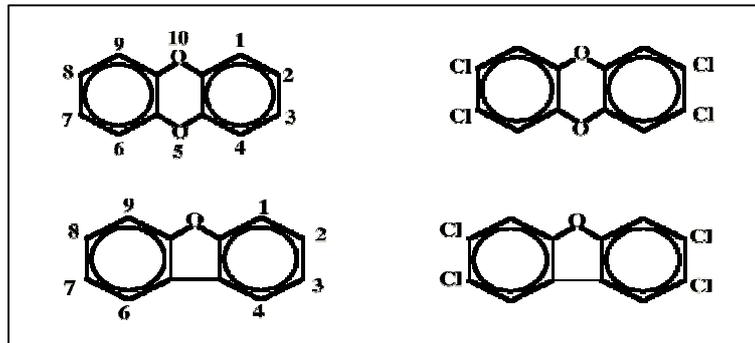


Figura 2.2. Estructura molecular de PCDDs y PCDFs.

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. Esta 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 hace 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 permiten a los COPs estar presentes tanto en la fase vapor como el estar adsorbidos a las partículas atmosféricas que les permiten viajar a largas distancias a través de la atmósfera, su medio de transferencia primario, y llegar a precipitarse hacia 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 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 de Yu-Cheng (1.979), la utilización de herbicidas contaminados con 2378-TCDD en la guerra del Vietnam (1962-70), el incendio de transformadores de Bighampton (1.981) y en especial el accidente de Seveso (1.976), seguramente el más conocido por su incidencia y repercusión pública. 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. Este hecho constituye actualmente una de las principales causas del rechazo actual de las incineradoras.

Básicamente éste 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. 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 a la salud humana.

### **2.3. El Concepto de Factor de Equivalencia Tóxica.**

Los primeros estudios sobre la toxicidad del isómero 2,3,7,8-TCDD realizados con cobayas de laboratorio fueron alarmantes, precisamente porque esta especie es una de las más sensibles a la acción de este congénere, ya que presenta una dosis letal DL50 de 0,6 µg/Kg de peso. La extrapolación de estos resultados al hombre hizo que se considerara a ese congénere como extremadamente peligroso. Posteriormente, según se ha ido avanzando en las investigaciones se constató que la toxicidad depende no sólo del congénere investigado, sino de la especie, raza, edad, sexo y de otros factores. En Febrero de 1.997 la Organización Mundial de la Salud recalificó la 2,3,7,8,-TCDD 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.

Debido a que normalmente en las muestras reales no se encuentra 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 nos proporciona mucha información sobre el conjunto. De todos los isómeros la 2378-TCDD se considera la más peligrosa y es la molécula de 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 2378-TCDD. Se introdujo, 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 2378-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, con lo cual se valorará el riesgo toxicológico de la misma (Tabla 2.1)

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-PeCDF	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-HpCDD	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	---	---	---

**Tabla 2.1.** Factores de equivalencia tóxica.

#### 2.4. Exposición Mecanismos de Actuación a Nivel Celular

Como ya se ha comentado, las numerosas fuentes de dioxinas hacen que se encuentren ubicuas en el medio ambiente: suelo, sedimentos y aire, de manera que afectan a las cadenas tróficas. 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. Particularmente están presentes en los productos grasos: leche y los productos lácteos, 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 alto contenido de lípidos en el pescado consumido por estas poblaciones.

La OMS recomendó, en 1998, que la ingestión de dioxinas en humanos adultos no debería sobrepasar los límites de 1-4 pg/Kg peso/día, añadiendo que deberían realizarse todos los esfuerzos necesarios para conseguir un límite por debajo de 1 pg. Actualmente, un

porcentaje importante de la población de los países industrializados recibe una exposición por encima de la ingesta diaria tolerable (IDT). 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 alimentarias.

En el ámbito laboral y en los accidentes industriales pueden hallarse exposiciones mucho más altas que las recibidas por la población general, como en el caso de Seveso, Italia, donde en 1976 tuvo lugar una explosión en una industria productora de herbicidas triclorofenoles que contaminó un gran área cercana.

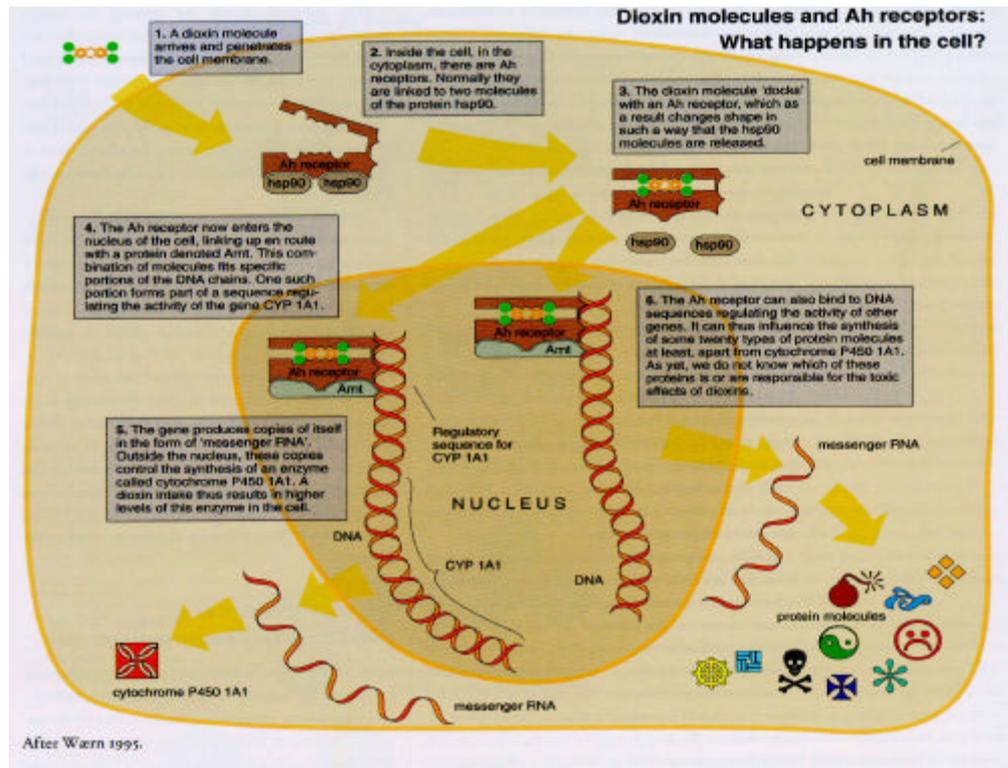
En los últimos años, la investigación sobre los posibles efectos de las dioxinas en los humanos se ha centrado en los efectos que aparecen en los niños debido a su elevada exposición. Los embriones están expuestos a las dioxinas a través de la placenta durante el embarazo, y además, reciben una exposición 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.

A nivel molecular y en el modelo de mecanismo aceptado se asume que las dioxinas y furanos una vez que atraviesan la membrana celular se unen inicialmente a receptores especiales de hidrocarburos aromáticos (Ah- receptores) que se encuentran en el citoplasma celular. (Figura 2.3). Estos receptores, cuando están libres están a su vez unidos a dos moléculas de la proteína hsp90. Los estudios realizados en ratones knock-out (sin el gen del receptor Ah) han indicado que en ausencia del gen del receptor Ah no se observan las manifestaciones clásicas de la exposición, como la hepatotoxicidad, el cáncer y las malformaciones. La activación del receptor Ah por un ligando, como es la TCDD, induce a la siguiente secuencia de efectos: el receptor Ah y el ligando penetran en el núcleo, conectan con la proteína ARNT, y posteriormente con el ADN, induciendo a la transcripción de los genes diana. El complejo AhR-AhR está reconocido por las secuencias reguladoras de los genes diana (DRE-dioxin response elements), presentes en un gran número de genes como por ejemplo el CYP1A1, el -1A2, el -1B1, la NAD(P)H-menadión oxirreductasa, las glutatión transferasas, la interleucina 1 (IL1), los factores del crecimiento transformantes (TGF,2) y los protooncogenes c-jun y c-fos.

La vía de exposición a la TCDD tiene poca importancia en relación al tipo de efectos inmunotóxicos, efectos sobre el desarrollo y otros, siendo estos efectos parecidos independientemente de si la exposición ha sido crónica o aguda .



**Figura 2.3.** Mecanismo celular a través del Receptor Ah. Fuente: *Persistent Organic Pollutants*. Swidesh EPA. C. Bernes.

Como consecuencia de la alteración del gen *CYP 1A1*, que controla la síntesis del citocromo *P450 1A1*. La exposición prolongada o una ingestión importante de dioxinas da lugar a niveles altos de esta enzima P450 en las células. Siendo ésta una de las alteraciones a nivel molecular que sirven para conocer los niveles de exposición de un organismo vivo a estos contaminantes. Así mismo, se induce a la síntesis de nuevas proteínas, alrededor de unas veinte hasta ahora descubiertas, responsables de los efectos tóxicos de las dioxinas, dando lugar a complejos cambios en los metabolismos hormonales e inmunológicos. La mayor toxicidad del isómero 2,3,7,8 es debida a que se une con gran fuerza al receptor debido a su planaridad. Los isómeros de PCBs coplanares presentan por ello los mismos efectos. En el caso de HCB se estima que la unión al receptor Ah es 10.000 veces inferiores a la TCDD, es decir tendría una potencia toxicológica de 0,0001.

Otro de los efectos más importantes de estos contaminantes es la reducción del número de linfocitos T, haciendo más susceptible al organismo a las infecciones, produciendo bajada de defensas y, por lo tanto, haciendo más probable 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. Al nivel de órganos se han demostrado: Alteraciones en el sistema reproductor, endometriosis, infertilidad, alteraciones hepáticas, dérmicas, cloracné, diabetes, alteraciones neurológicas, atrofiás testiculares. Existen infinidad de referencias bibliográficas que recogen los estudios llevados a cabo en los últimos años

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

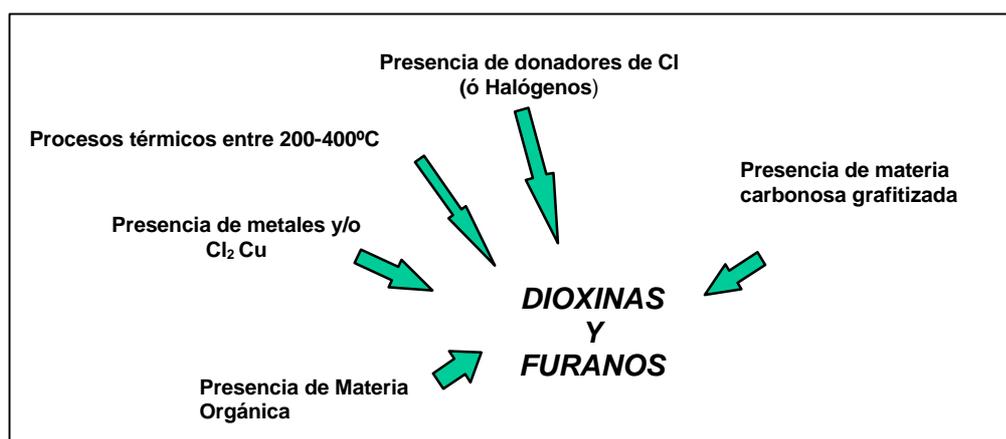
exposición ambiental a estos contaminante originan un patrón de contaminación más uniforme. El principal problema en este aspecto es conocer la contaminación de fondo que afecta a todo el mundo y que tiene lugar durante toda la vida del individuo.

## 2.5. Formación y Emisión de Dioxinas y Furanos al Medio Ambiente

Se han realizado un gran número de estudios a partir de los cuales se conocen aspectos importantes en la formación y posibles fuentes de estos compuestos. Aunque es posible su formación a través de la oxidación de fenoles clorados por la acción de lactoperoxidasas bovinas y peroxidasas de rábano y por la acción del cultivo del hongo de la putrefacción ante el 2,4,5-triclorofenol, 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-para-dioxinas y policlorodibenzofuranos aparecen como subproductos indeseables en una gran cantidad de procesos energéticos e industriales. Pueden estar presentes en los procesos de producción, incluidas en los materiales de partida o presentes 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 el proceso objeto de estudio.

En general, se considera que un proceso es "previsiblemente" generador de estos contaminantes cuando: Sean procesos térmicos donde no se sobrepasen los 800°C, exista presencia de materia orgánica, átomos de halógenos y medios alcalinos. La formación queda favorecida cuando existe además presencia de materia carbonácea y metales que aparecen como catalizadores para su formación. Como puede observarse, estas condiciones hacen que las fuentes de este tipo de contaminantes sea mucho más amplia de lo que en principio se había considerado, ya que en numerosos procesos industriales, productivos y domésticos, pueden darse situaciones térmicas con esas características. (Figura 2.4).



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

Las fuentes se pueden clasificar como:

**Fuentes procedentes de procesos de Combustión donde existan precursores que contengan carbono, átomos de cloro, presencia de átomos de 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.

**Procesos industriales de metales no férreos**, tanto en operaciones primarias como secundarias, donde existan procesos de refinado, fundición o reprocesado y existan 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 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, catalizadores clorados. El uso de colorantes en la industria textil, tintorerías y limpiezas en seco.

**Procesos biológicos y fotoquímicos**: Estudios recientes han sugerido que los PCDD/Fs 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/Fs se pueden formar durante la fotólisis de fenoles altamente clorados.

**Depósitos (Reservoirs)**: Considerados como fuentes secundarias, los depósitos son materiales o lugares que contienen PCDD/Fs 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.

## **2.6. Compartimentos Ambientales Afectados**

Las dioxinas son transferidas y movilizadas a través de los diferentes compartimentos ambientales (por ejemplo, del suelo al agua a través de los arrastres provocados por la lluvia). 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 regidos 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.

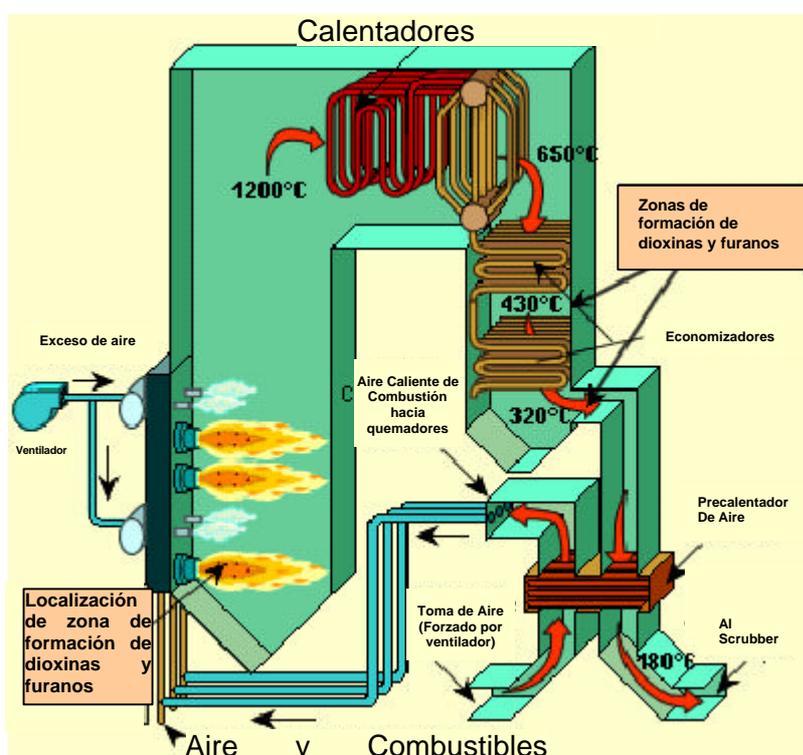
Los compartimentos y matrices que se ven involucrados son:

- 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

## 2.7. Mecanismos de formación de PCDD/Fs en Procesos de Combustión

Las dioxinas y furanos se generan, probablemente, a través de una gran variedad de mecanismos de formación. 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/Fs en una caldera de combustión.

Las observaciones realizadas en las instalaciones de incineración de residuos sólidos urbanos y en estudios de laboratorio han aportado datos para establecer parámetros y condiciones clave para explicar la generación de estos subproductos. Éstas 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):

- Los PCDD/Fs ya se encuentran presentes en la corriente de residuos entrante, y se destruyen o transforman de manera incompleta durante la combustión.
- Los PCDD/Fs 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 suelen ser entre los 300-800°C y suelen desarrollarse en fase gas.

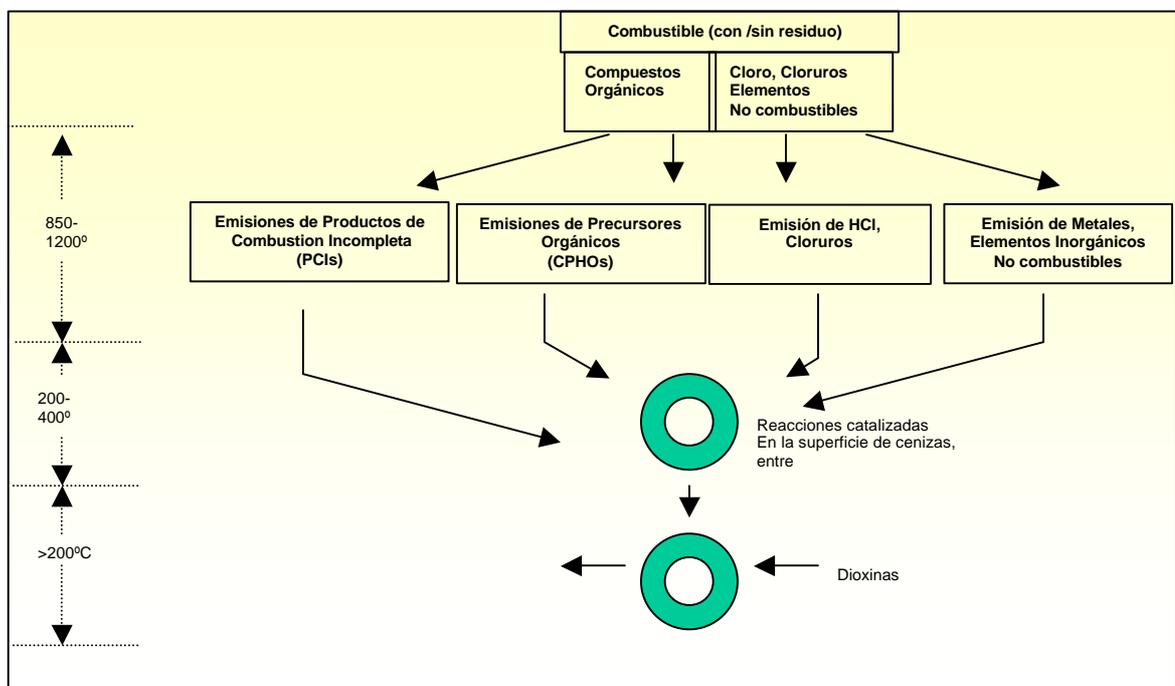
- Los PCDD/Fs se forman vía síntesis *de novo*, a partir de compuestos que químicamente no guardan ninguna relación con ellos, tales como cloruro de polivinilo (PVC) u otros compuestos orgánicos clorados, y/o a partir de la combustión de materia orgánica no-clorada tal como poliestireno, celulosa, lignina, 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.

Se considera que el principal motivo que explica la presencia de PCDD/Fs en las emisiones de los sistemas de combustión son las reacciones heterogéneas catalizadas que tienen lugar en la superficie de las cenizas volantes (Ver 2.7.1).

### 2.7.1. Reacciones catalíticas

Este mecanismo de reacción comienza con la formación de precursores orgánicos en la zona de combustión como resultado de la combustión pirolítica incompleta de la materia prima. Los compuestos precursores comprenden la fracción inquemada de los hidrocarburos orgánicos principales (HOPs) 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 (Froese y Hutzinger, 1993). Un esquema de este comportamiento se representa en la Figura 2.6.

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 2.6.** Representación esquemática de un posible mecanismo de formación de PCDD/Fs en el sistema de postcombustión.

La ceniza volante no es una sustancia inerte, sino que más bien favorece las reacciones en fase gas-sólida sobre su superficie (Rghei y Eiceman, 1985a). Las dibenzodioxinas que se adsorben sobre la superficie de la ceniza volante reaccionan fácilmente con HCl y NO<sub>2</sub> 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 a la 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 oxiclорación 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 entre 352° y 550° C. La formación de PCDFs está más favorecida que la de PCDDs, observándose una relación de formación de PCDF:PCDD de 4:1 ó 5:1.

### 2.7.2. Formación catalítica y descomposición

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

En ensayos de laboratorio se ha observado que al calentar ceniza volante procedente de una incineradora de RSM en una corriente de aire los niveles de PCDD/Fs 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/Fs 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

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/Fs y los precursores. Después del tratamiento, se calentó la ceniza volante en una corriente de aire. Se encontraron mayores niveles 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.

### 2.7.3. 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. Esta reacción, llamada *síntesis de novo*, tiene lugar en el plasma de la combustión o en la zona de salida de la misma. La presencia de ClH, a través de la reacción de Deacon, genera el Cl<sub>2</sub> necesario, así mismo la presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O a temperaturas entre 250 y 400°C, garantizan la formación de las dioxinas (Buekens, 1998). La reacción está catalizada por varios metales, como hierro, cobre, óxidos metálicos, silicatos y la presencia de cenizas volantes (Williams, 1994; Lohman, 1998). La viabilidad del mecanismo de la síntesis de novo está soportada por la observación de los bajos niveles de PCDD/Fs en el horno y la alta presencia, 100 veces mayor en algunos casos, en las cenizas de los precipitadores electrostáticos de las plantas muestreadas. (Hagenmaier, 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/Fs que se generan durante la incineración de residuos sólidos urbanos (Stieglitz et al, 1987). 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 en gran medida del diseño del proceso y de las condiciones de operación.

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/Fs 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 200° C, en presencia de un exceso de aire u oxígeno. Preferentemente, la formación de PCDD/F tiene lugar en la zona en la que los gases de combustión se enfrían de alrededor de 450° C a 250° C (*síntesis de novo*). La ceniza volante presente en la zona de pos-combustión favorece en gran medida la producción de PCDD/Fs vía un mecanismo de reacción heterogéneo.

### **2.8. 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/Fs. Se ha demostrado (Williams, 1994; Edulgee, 1996) que la optimización de ciertas condiciones de combustión tienen un efecto directo en las emisiones de estos contaminantes. Lemieux (1998) resume, en orden decreciente en importancia, los parámetros que, una vez bajo control, disminuyen las emisiones de PCDD/Fs:

- Calidad de la combustión, indicada por:
  - CO, Hidrocarburos totales, generación de hollín
  - Generación de nubes particuladas e inquemados

- Velocidad de enfriamiento y temperaturas del sistemas de tratamiento de gases
- Parámetros de Combustible/Residuo Alternativo
  - Azufre
  - Metales
  - Cloro

Estos parámetros se han de conseguir controlando 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 las condiciones de 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 rango de temperaturas comprendido entre 200-400°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 rango entre 200 y 400°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 incluya el carbón como combustible (Tsai M, 2002). Se ha observado que la relación Cl:S cercana a 0,1 resulta beneficiosa para la emisión de dioxinas, aunque, en estos casos, habría que controlar especialmente los derivados sulfurados presentes en los gases de la combustión.

## **Referencias**

- ATSDR (2004) Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) <http://www.atsdr.cdc.gov/>
- Aarhus Convention Protocol to the 1979 Convention on Long-range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutant. *United Nations Economic Commission for Europe*. <http://www.unece.org/env/lrtap/full%20text/1998.POPs.e.pdf>
- Bailey RE (2001) "Global hexachlorobenzene emissions." *Chemosphere* 43(2): 167-182.
- Blue Ridge Environmental Defence League (BREDL) Clean Air Campaign (2000) <http://www.bredl.org/air/riverbend-danriver.htm>
- Buekens A and 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.

- CIBO (2002) Submission to USEPA by Council of Industrial Boiler Owners (CIBO), <http://www.epa.gov/airmarkets/fednox/mar99/bessette.pdf>
- Dyke P (2004) PCB and PAH Releases from Incineration and Power Generation Processes, R&D Technical Report P4-052 Environment Agency, Bristol UK <http://www.pops.int/documents/implementation/nips/guidance/en/techrep.pdf>
- 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. and 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. Egyptian Environmental Affairs Agency (2004). [http://www.eeaa.gov.eg/English/NIPP/NIPP\\_conv.asp](http://www.eeaa.gov.eg/English/NIPP/NIPP_conv.asp)
- Environment Canada (2004) Controlling PCBs: The options available, Canadian Council of Resource and Environment Ministers.
- EPRI (1994) Electric utility trace substances synthesis report. Electric Power Research Institute, EPRI, Palo Alto, EPRI TR-104614 cited in *USEPA*, 2000b.
- 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.
- Harrad S (1996) "Sources and fates of polychlorinated dibenzo-*p*- dioxins, dibenzofurans and biphenyls: the budget and source inventory approach" in ed. R.E. Hester and R.M. Harrison, *Chlorinated Organic Micropollutants*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp 1-52.
- IPEN (2003) Information relevant to the Basel Convention's hazardous characteristic H11 –Toxic (delayed or chronic), i.e. *de minimis* concentrations in waste and the Stockholm Convention's "Low POPs content", International POPs Elimination Network (IPEN), [http://www.ciel.org/Publications/POPs\\_Basel\\_Sep03.pdf](http://www.ciel.org/Publications/POPs_Basel_Sep03.pdf)
- Kreis S, Hunisger H and Seifert H (2000) Polypropylene as regenerable absorber for PCDD/F emission control, *Chemosphere*, 40, pp 1029-1031
- 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 and 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.
- Luthe C, Karidio I and Uloth V (1997) Towards controlling dioxins emissions from power boilers fuelled with salt-laden wood waste, *Chemosphere*, 35, 3, pp557-574.
- Magasiner N, van Alphen C, Inkson MB, et al., (2002) Characterising fuels for biomass - Coal fired cogeneration, *International Sugar Journal* 104 (1242): 251
- Magasiner N (1996) Bagasse-fired boiler design with reference to co-generation, *International Sugar Journal* 98 (1167): 100.
- Manno J, Riedel D and Trembley N (1995) Effects of Great Lakes Basin environmental contaminants on human health. SOLEC Working Paper presented at *State of the Great Lakes Ecosystem Conference*. Environmental Protection Agency <http://www.epa.gov/grtlakes/solec/94/health>.
- McKay G (2002) Dioxin characterization, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration: review, *Chemical Engineering Journal*, 86, 343-368.
- Meij R and te Winkel H (2001) Health Aspects of Coal Fly Ash, Paper No. 21, 2001 International Ash Utilization Symposium, Kentucky, USA.
- NCASI (1995) Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds in *USEPA 2000b*. January 13, 1995.
- New Zealand Ministry of Environment (2000) New Zealand Inventory of Dioxin Emissions to Air, Land Water, and Reservoir Sources. <http://www.mfe.govt.nz/publications/hazardous/dioxin-emissions-inventory-mar00.pdf>.

- Oberg T and Bergstrom J (1985) Hexachlorobenzene as an Indicator of Dioxin Production from Combustion. *Chemosphere* 14(8): 1081-1086.
- Oland CB (2002) Guide to Low-Emission Boiler and Combustion Equipment Selection. US Department of Energy, Office of Industrial Technologies, Report No. ORNL/TM-2002/19 <http://www.oit.doe.gov/cfm/fullarticle.cfm/id=653>
- Olsen A (2001) Co-Burning Biomass Opportunities in Wisconsin: A Strategic Assessment. Final Report for Contract No. 80081 for the Division of Energy. [http://www.doa.state.wi.us/docs\\_view2.asp?docid=56](http://www.doa.state.wi.us/docs_view2.asp?docid=56).
- Rentz O, Gütling K and Karl U (2002) Exemplary investigation into the state of practical realization of integrated environmental protection with regard to large combustion plants in Germany, Project 200 46 317, German Federal Environment Agency. <http://www.umweltdaten.de/nfp-bat-e/feuerungsanlagen-e.pdf>
- Richards J (2004) Basic Concepts in Environmental Sciences. [http://www.epin.ncsu.edu/apti/ol\\_2000/module6/dioxins/control/contfram1.htm](http://www.epin.ncsu.edu/apti/ol_2000/module6/dioxins/control/contfram1.htm)
- Rigo HG, Chandler AJ and Lanier WS (1995) The Relationship Between Chlorine in Waste Streams and Dioxin Emissions from Waste Combustor Stacks. American Society of Mechanical Engineers. <http://www.heartland.org/pdf/23143b.pdf>.
- Ruuskanen J, Vartiainen T, et al. (1994) Formation of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Co-combustion of Mixed Plastics with Coal: Exploratory Principal Component Analysis." *Chemosphere* 28(11): 1989-1999.
- Sloss L (2001) Organic Compounds from Coal Utilisation. International Energy Agency Coal Research, London UK [http://www.enel.it/ambiente/directory/iea\\_VOC\\_pf01-08.pdf](http://www.enel.it/ambiente/directory/iea_VOC_pf01-08.pdf).
- Tillman DA (2000) Biomass Co-firing: the Technology, the Experience, the Combustion Consequences, *Biomass and Bioenergy*, 19, 6, pp 365-384.
- Tsai M-Y, Wu K-T, Huang C-C and Lee H-T (2002) 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.
- UNEP (2003a) Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases, *United Nations Environment Programme*. <http://pops.gpa.unep.org/01what.htm>
- 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](http://www.pops.int/documents/meetings/bat_bep/2nd_session/inf10/EGB2_INF10_mun_waste_incineration.pdf)
- USEPA (2003) PCDD and PCDF: Sources and Regulations Addendum. *United States Environment Protection Agency*. [www.epa.gov/bns/dioxin/PCDD\\_DF\\_regs.PDF](http://www.epa.gov/bns/dioxin/PCDD_DF_regs.PDF)
- USEPA (2000a) Draft exposure and health assessment for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds. Part III: Integrated summary and risk characterization for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds. *United States Environment Protection Agency*. <http://www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/part2/fm-chap9.pdf>
- USEPA (2000b) Draft Final Report- Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds Part I: Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds Volume 2: Sources of Dioxin-Like Compounds in the United States. *United States Environmental Protection Agency* <http://www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/part1/volume2/volume2.pdf>
- USEPA (1998a) The Inventory of Sources of Dioxin in the United States. *United States Environment Protection Agency*. [www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/dioxin.pdf](http://www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/dioxin.pdf)
- USEPA (1998b) AP-42, Fifth Edition, Volume I, Chapter 1: External Combustion Sources, 1.1: Bituminous and Subbituminous Coal Combustion <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch01/>,
- USEPA (1997) Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Dioxins and Furans. *United States Environment Protection Agency*. [http://www.epa.gov/ttn/chief/le/benzene/benz\\_c1.pdf](http://www.epa.gov/ttn/chief/le/benzene/benz_c1.pdf).

- Van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld BTC, Brunstrom B, Cook P, Feeley M, Giesy JP, Hanberg A, Hasegawa R, Kennedy SW, Kubiak T, Larsen JC, van Leeuwen FXR, Liem AKD, Nolt C, Peterson RE, Poellinger L, Safe S, Schrenk D, Tillitt D, Tysklind M, Younes M, Waern F & Zacharewski T (1998) Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. *Environmental Health Perspectives*, 106: 775-792.
- Van Remmen T (1998) Evaluation of the available air pollution control technologies for the achievement of the MACT requirements in the newly implemented new source performance standards (NSPS) and emission guidelines (EG) for hospital and medical/infectious waste incinerators. *Waste Management* 18:393-402.
- WHO (1998) Assessment of the Health Risks of Dioxins: Re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI). Executive Summary of the WHO Consultation, May 25-29 1998, *World Health Organisation*, Geneva, Switzerland.
- 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.
- Yan JY, Alvfors P, Eidensten L and Svedberg G (1997) A future for Biomass. *Mechanical Engineering*, 119 (10): 94-96.
- Zevenhoven R and Kilpinen P (2001) Control of Pollutants in Flue Gases and Fuel Gases. <http://www.hut.fi/~rzevenho/gasbook>

## **CAPITULO 3. INVENTARIOS DE DIOXINAS Y FURANOS**

### **3.1. Introducción**

Tal y como se ha comentado, las policlorodibenzo-p-dioxinas y los policloro dibenzofuranos (PCDD/PCDF), se forman como productos secundarios indeseables en numerosos procesos industriales y en todos los procesos de combustión (Fiedler et al. 1990). Por tanto, es imposible eliminar las dioxinas y los furanos prohibiendo simplemente su producción y uso. Para reducir las emisiones de PCDD/PCDF al medio ambiente y llevar al mínimo la exposición humana 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 contaminantes.

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 en 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. La cuantificación se realiza 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/Fs 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.

### 3.2. Sistemática del “Instrumental normalizado para la identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos”. (PNUMA)

El objetivo fundamental es llegar a determinar una estimación de la liberación anual media a cada compartimento (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 :

$$\text{Intensidad de la fuente (emisiones de dioxinas por año)} = \text{factor de emisión} \times \text{“tasa de actividad”}$$

La emisión de PCDD/PCDF al año 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) – lo que se denomina *tasa de actividad*.

El procedimiento normalizado dirigido a obtener inventarios de fuentes coherentes y comparables consiste 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 3.1) 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 anterior.
- 5) La última etapa consiste en compilar el inventario normalizado de PCDD/PCDF utilizando los resultados obtenidos en las etapas 1 a 4.

La matriz de selección de las principales fuentes de PCDD/Fs se describe en la Tabla 3.1.

Las diez principales categorías de fuentes de liberaciones de PCDD/Fs 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 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.

Principales categorías y subcategorías de 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				

**Tabla 3.1.** Principales Categorías de fuentes posibles de emisión de PCDD/Fs (PNUMA 2001).

### 3.3. Inventario Global de PCDDs/PCDFs. Datos del PNUMA

Según el PNUMA, se tiene información de 20 inventarios nacionales, en donde la mayor parte solo se refieren las emisiones a la atmósfera, no incluyendo otras fuentes ni compartimentos (suelo, agua, productos, residuos). Estos inventarios resultan difícilmente comparables, ya que al haberse realizado en años diferentes y con métodos no armonizados no comprenden ni siquiera el mismo tipo de fuentes, por ejemplo: todos los países incluyen emisiones de la incineración de residuos pero otros sectores significativos respecto a la emisión, como las industrias de hierro y de metales no ferrosos, son ignorados en algunos países.

La evolución de los inventarios de PCDD/Fs en cuanto a cobertura geográfica y metodología se resume de la forma siguiente:

- 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 categoría 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).

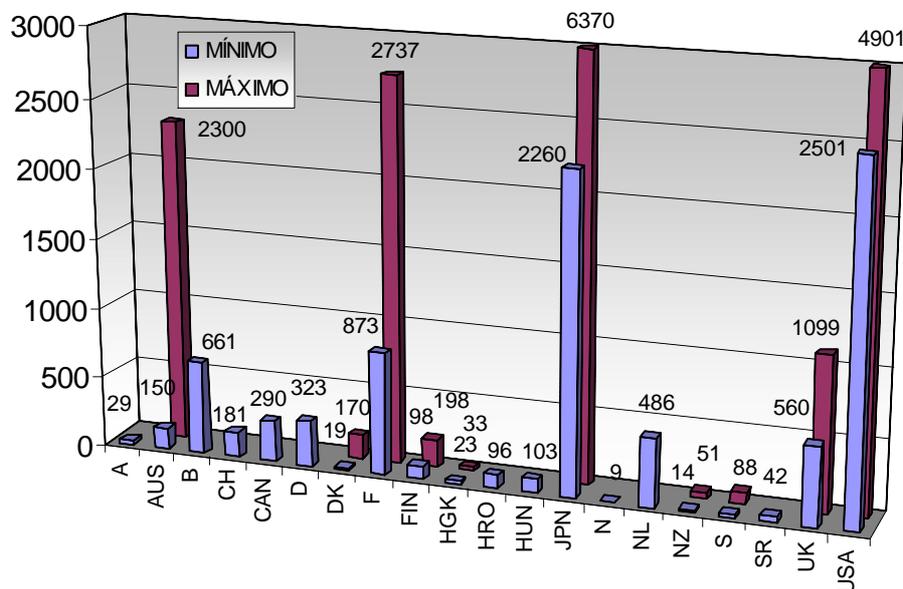
Además se aportan datos preliminares de 3 países más: Finlandia, Croacia (referencia año 1996) y Noruega.

- 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/Fs (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 el año 2001, la emisión de PCDD/Fs a la atmósfera (g TEQ/año), de las fuentes conocidas para los 20 países identificados por el PNUMA, se representa en la Figura 3.1.



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

**Figura 3.1.** Flujos anuales de PCDD/PCDF a la atmósfera (g TEQ/a), para los 20 países que disponen de Inventario Nacional de Dioxinas. PNUMA "Asia Dioxin Toolkit Project, Kick-off Workshop", 2001.

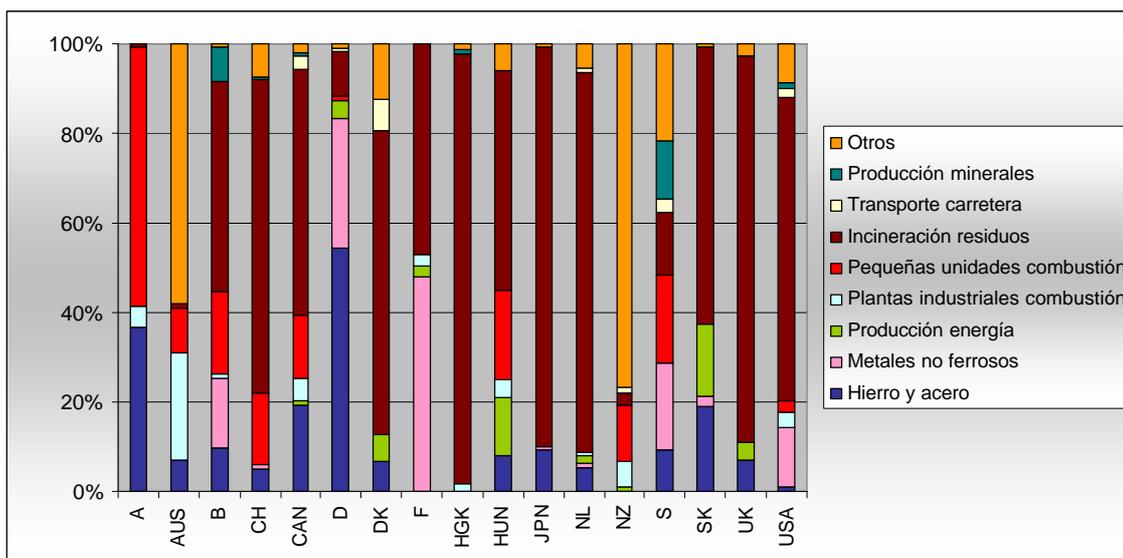
Con objeto de comparar las fuentes más importantes de emisiones que figuran en los inventarios nacionales, éstas se clasificaron según los nueve sectores principales siguientes:

1. Hierro y acero: Plantas siderometalúrgicas, incluidas las fundiciones, y las plantas de sinterización y cokerías (en muchos países se produce el coke 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 plomo o sin él, 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/Fs 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 3.2. se representa la contribución porcentual por sectores y países al total del inventario de emisiones de PCDD/PCDF a la atmósfera; Año 2001.



**Figura 3.2.** 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 ubicados en Japón. Sólo este sector es responsable de casi el 40 por ciento 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 residuos contribuye en muy pequeña medida a todos los inventarios nacionales.

De los inventarios existentes pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- ❑ 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 van cambiando con gran rapidez. En consecuencia, los países dotados de una tecnología moderna o de una legislación rigurosa 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 los 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 en cierta medida las liberaciones de PCDD/PCDF en vertederos y suelos. Ciertos países presentan rangos 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 permitirán 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, 2001).

Se están realizando inventarios nacionales de PCDD/Fs en numerosos países; países del Caribe (UNEP Chemicals/Caribbean Industrial Research Institute (CARIRI, 2003), Uruguay (DINAMA, 2002), Jordania con referencia al año 2000 (MoE Jordan, 2003), Líbano

referencia al año 1999/2001 (MoE Lebanon, 2003), Filipinas referencia año 1999 (ITDI, 2003); países del este de Europa (Lassen et al., 2003) como Polonia (referencia año 2000) Estonia (referencia año 2001), Lituania (año 2000) Latvia (año 2000)...), y otros países como Tailandia con referencia al año 1999 (PCD, 2002), Brunei Darussalam referencia año 2001 (DEPR, 2003). Todos estos inventarios nacionales han sido promovidos por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, con el objetivo de alcanzar una estimación más aproximada de la emisión global de PCDD/Fs, lograr la reducción de las emisiones de estos contaminantes, y establecer estrategias que conduzcan a cumplir los objetivos del Convenio de Estocolmo sobre COPs (SC, 2001).

### **3.4. 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 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 Rin 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 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 3.2), 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.

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
<b>TOTAL</b>	<b>3273</b>	<b>5750</b>

**Tabla 3.2.** Emisiones de PCDD/PCDF a la atmósfera en la Comunidad Europea-Comparación de los resultados que figuran en los informes nacionales y la nueva estimación de LUA; años de referencia, 1993-1995 (g de I-TEQ/a) (Quaß et al., 1998).

En la Fase II del Programa, año 2000, se realiza la re-evaluación de los 17 inventarios nacionales considerados en la Etapa I, elaborados por instituciones nacionales o a través de proyectos internacionales. Se ha utilizado la información relativa a los inventarios publicados en la etapa I y al documento TNO/UBA (1997), y en muchos casos también se ha contado con información adicional propia de cada país.

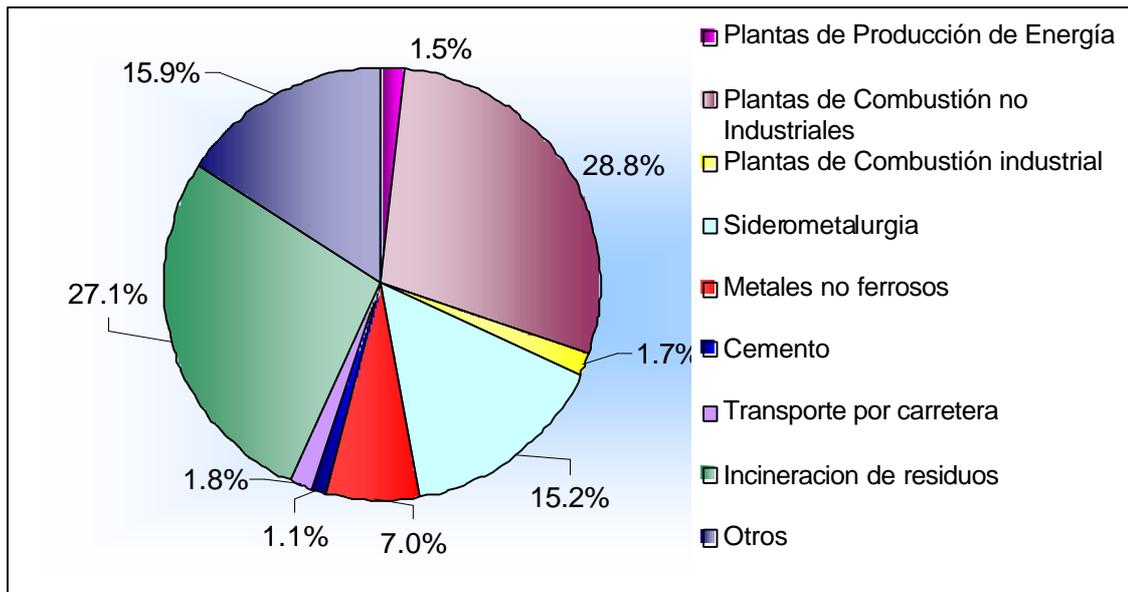
Con ello, se realiza una estimación de emisiones de PCDD/Fs para los años 2000 y 2005, teniendo en cuenta el grado de desarrollo de las diferentes tecnologías y de la actividad de cada sector evaluado.

En la Tabla 3.3 se presentan los datos resumidos del Inventario Europeo de PCDD/Fs, Fase II, Informe final, correspondiente a las estimaciones de las emisiones de PCDD/Fs (en gr 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.

La Figura 3.3 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 3.3.).

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

**Tabla 3.3.** Estimaciones de las emisiones de PCDD/Fs (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 el Inventario Europeo de PCDD/Fs, Estado II. (DG ENV.96/771/3040/DEB/E1. 2000).



**Figura 3.3.** Contribución porcentual para las 9 categorías principales al total del Inventario Europeo de emisiones de PCDD/Fs a la atmósfera; año de referencia, 2000. (DG ENV.96/771/3040/DEB/E1, 2000).

### 3.5. Caso de España. El 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 industria 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 (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, 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 g I-TEQ/a), procesos de combustión de uso industrial (67,5), proceso de producción del acero (18 g I-TEQ/a) e incineración de residuos urbanos (0,6 g I-TEQ/a). 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 aportación en la emisión de 327 gr I-TEQ/a, como valor máximo, casi tres veces la reseñada en el año 1990.

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 son 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 sobretodo, 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 2, DG ENV.96/771/3040/DEB/E1 (2000), se establecen para el caso de España mínimos, haciendo uso de las estimaciones del Inventario Nacional Español, presentados en el 19º Congreso Internacional sobre Contaminantes Orgánicos Halogenados celebrado en Venecia (B. Fabrellas, P. Sanz, E. Abad and J Ribera, 1999), y como valor máximo las estimaciones aportadas en la etapa I.

En la Tabla 3.4. se aporta 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 en base a los factores de emisión teóricos, calculados en otros países.

Actualmente, y en el marco del convenio de colaboración MMA-CIEMAT-CSIC, 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 muestreos reales. Como resumen del trabajo realizado se indica que:

- Han sido numerosas las iniciativas llevadas a cabo por el MMA, hasta el momento los sectores que han participado activamente en la elaboración del Inventario Nacional de emisión de PCDD/Fs han sido, en una primera etapa, las Incineradoras de RSU. Durante el período 1998-1999, se recogió información de la totalidad del sector (8 incineradoras), caracterizando sus emisiones por chimenea, los polvos recogidos en el sistema de limpieza de gases, es decir las cenizas, y las escorias residuales de estas instalaciones. A su vez se han analizado diferentes fracciones del residuo que llegan a las incineradoras urbanas (papel, madera, materia orgánica y textil) para conocer la composición de la materia prima que alimentan los hornos de las incineradoras y estudiar la influencia de ésta en la formación de dichos contaminantes. 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.

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
<b>Cemento</b>		<b>3,6</b>			<b>3,6</b>	
Recuperación de metal en cables						
Fundición de acero, arco eléctrico		24,5			32,2	
Fundición de metales no féreos		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	
Incineración de residuos industriales						
Incineración de residuos hospitalarios	5,0		57,5	5,0		57,5
Crematorios					2,0	
Fuegos	4,0		39,4	4,0		39,4
<b>TOTAL FUENTES CONSIDERADAS</b> (g I-TEQ/año)	<b>117-327</b>			<b>122-323</b>		
<b>Fuentes Industriales</b>	<b>64-132</b>			<b>71-137</b>		
<b>Fuentes no Industriales</b>	<b>53-195</b>			<b>51-187</b>		

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

**Tabla 3.4.** Resumen de los datos correspondientes al Inventario de PCDD/PCDF y estimación de las emisiones de PCDD/Fs en España hasta 2005 (emisión anual en g I-TEQ/a). Inventario Europeo de Dioxinas y Furanos. Estado II. (Final Report Vo. III).

- Otro sector estudiado es el de 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/Fs y al llegar a la conclusión que no era determinante, en el Año 2002 se seleccionaron 15 Estaciones Depuradoras grandes y consolidadas, aportadas por dicho sector. Estas instalaciones producen, en cantidad y tipo, los lodos más representativos de España. Los datos obtenidos demuestran el bajo contenido, en general, de 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.
- El tercer sector estudiado ha sido el de Producción de Cemento, habiéndose 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 una representación del 69,5% de los hornos. En colaboración con OFICEMEN (Agrupación de Fabricantes de Cementos de España) se han realizado 69 muestreos en los hornos de cementera. (Fabrellas B. *et al*, 2004).

- Para llegar a analizar el Sector de la 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/Fs. Se ha determinado el factor de emisión correspondiente (Fabrellas B., Ruiz Lorenzo M.L., 2003).
- Otro estudiado ha sido 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 presentan un contenido de dioxinas comprendido entre 2,57 a 32,2 pg I-TEQ/l, único compartimento medioambiente implicado.

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

El Sector de producción de energía está siendo evaluado durante los años 2003-2004, realizando campañas de muestreo sobre muestras de emisiones y las cenizas del sistema de limpieza de gases. Así mismo, se prevé estudiar, en las próximas campañas, la producción de dioxinas en los sectores metalúrgicos y petrolífero.

Es importante reseñar, tanto la recopilación de datos, como la programación de los muestreos, se ha llevado a cabo con aquellos sectores e instalaciones que voluntariamente han querido participar en la elaboración de este inventario. Por ello, la confidencialidad del origen de los datos esta asumida en el compromiso de colaboración con la administración, y recogida en las cláusulas del convenio. No se trata de identificar ninguna instalación, sino establecer estimaciones generales. La publicación de datos que impliquen esta identificación, debe ser consentida por el sector o instalación referida.

Para alcanzar la realización de la identificación y caracterización de las emisiones de dioxinas y furanos se han desarrollado procedimientos específicos de toma de muestras en cada uno de los sectores para las muestras tomadas, así como procedimientos de manipulación y acondicionamiento para su posterior análisis en el laboratorio.

### **Referencias**

- B. Fabrellas; M.L. Ruiz; M. A. Martinez; Esteban Abad; Josep Rivera and P. Sanz, 2003. PCDD/F Emissions in Hot-Dip Galvanising Facilities. Evaluation in the frame of Spanish Dioxin Inventory. "23rd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs". Organohalogen Compounds. Vol. 63 (pp 5-8). 2003

- CARIRI, 2003: 2003 UNEP Chemicals/Caribbean Industrial Research Institute. Sub-Regional Workshop on National Inventory of Dioxin and Furan Releases in the Context of the Stockholm Convention Port of Spain, Trinidad and Tobago.
- CORINAIR, 2001: "The Core Inventory of Air Emissions in Europe, 3<sup>rd</sup> Edition". Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe. European Environment Agency, Denmark, November 2001.
- Chang Y.-S., J.-E. Oh, and D.-C. Sin, 1998: The Evaluation of Emission and Environmental Levels of PCDD/Fs in Korea. *Organohalogen Compd.* 36, 11-15
- 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. Ulrich Quass, Michael Fermann, Gunter Broker. December 2000
- 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
- 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.
- E. Abad, J. Caixach and J. Rivera, 1997. PCDD/PCDF from Emission Sources and Ambient Air in Northeast Spain, *Chemosphere* 35, 453-463 (1997).
- B. Fabrellas, D. Larrazabal, M.L Ruiz, M.A. Martinez, P. Sanz, E. Abad, J. Rivera. Global assesment of PCDD/F emissions from the Spanish Cement Sector. effect of conventional/alternative fuels. Dioxin'04, Boston, EEUU, Sep, 13-17. *Organohalogen Compounds* 66 pp. 905-911 (2004)
- Fabrellas, B.; Sanz, P.; Abad, E. and Rivera, J., 1999. 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)*Chemosphere*, 43, 683-688.
- Fiedler *et al.* 1990: Fiedler H., O. Hutzinger, C. Timms (1990): Dioxins: Sources of Environmental Load and Human Exposure. *Toxicol. Environ. Chem.* 29, 157-234
- HK, 2000: An Assessment of Dioxin Emissions in Hong Kong: Final Report. Environmental Resources Management, Kwoloon, Hong Kong, March 2000.
- ITDI, 2003: Industrial Technology Development Institute of the Department of Science and Technology, the Philippines, *in*: UNEP 2003b
- 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, 2003. Survey of Dioxin Sources in the Baltic Region – Extended. Summary. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* 10, 49-56
- LUA, 1997:. Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe (The European Dioxin Inventory). Final report. Materialien n° 43. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 1997.
- MoE Jordan, 2003: Ministry of Environment, Jordan, *in*: UNEP 2003b
- MoE Lebanon, 2003: Ministry of Environment, Lebanon, *in*: UNEP 2003b
- 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.
- 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 2001: Instrumental normalizado para la identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.
- 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, s.R. Vietnam, Octubre 2001.

- Quaß U., M.W. Fermann, and G. Bröker, 1998. Steps Towards an European Emission Inventory. *Organohalogen Compd.* 36, 7-10 (1998).
- SC, 2001: Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). UNEP Chemicals, Geneva. Text for download at <http://www.pops.int>.
- 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.
- UNEP, 2003b: Asia Dioxin Toolkit Project - National PCDD/PCDF Release Inventories from Brunei Darussalam, Jordan, Lebanon, Philippines, and Vietnam. UNEP Chemicals, Geneva.



## **CAPITULO 4. EL SECTOR DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO COMO POTENCIAL FUENTE EMISORA DE PCDDs/PCDFs**

### **4.1. Introducción**

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, 2002) y considerando un total de 39 países, la actividad de producción de cemento contribuye en un 0,2% a las emisiones atmosféricas de PCDD/Fs (incluyendo emisiones procedentes de la naturaleza).

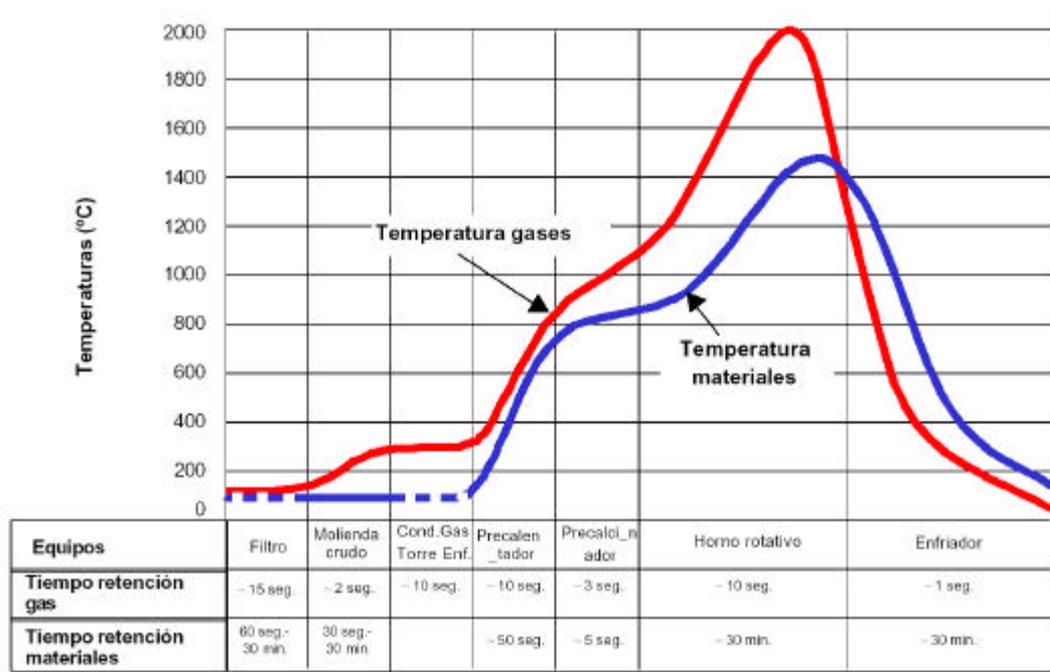
Los hornos rotativos utilizados en la fabricación del cemento difieren de los clásicos procesos de combustión, en que los materiales de entrada y los gases de salida se cruzan en contracorriente produciendo una minuciosa mezcla a altas temperaturas,  $>1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en el extremo más 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).

En la Industria de Producción de Cemento, la presencia de PCDD/Fs como microcontaminantes puede tener dos orígenes: que provengan del combustible y/o resulten de una combustión incompleta y que se sinteticen posteriormente en los sistemas de tratamiento de gases (ver capítulo 2, síntesis de novo).

Las dioxinas y furanos pueden formarse si se introduce dentro del horno algún elemento clorado como constituyente de las materias primas o en el combustible. La formación ocurre 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 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.1999). Una pequeña proporción de dichos compuestos orgánicos se volatilizan a lo largo del sistema del horno cuando se alcanzan temperaturas entre 400-600°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).

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 4.1. se representa la distribución de temperaturas y los tiempos de residencia de los gases y materias primas en un horno de clínker con precalentador multiciclónico y precalcinador.



**Figura 4.1.** Distribución de temperaturas y tiempos de residencia de los gases y materias primas a lo largo del proceso de producción del clínker. Fuente CEMBUREAU BAT Reference Document. 1999.

El mecanismo de formación de dioxinas y furanos en los hornos de cemento no ha sido totalmente descrito. Algunos estudios (Gev Eduljee. 1999) sugieren que se forman en la zona del precalentador y en los dispositivos de tratamiento de gases, a partir de precursores tales como clorobenzenos y clorofenoles que se forman en la zona de alta temperatura del precalentador. El régimen de temperaturas en esas zonas (filtros de mangas, electrofiltros), parece ser crucial en el control de la formación de PCDDs/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 son:(EMEP/CORINAIR, 2002):

- Algunos combustibles y aditivos de los combustibles utilizados para la combustión primaria en el horno y formación del clínker, pueden producir compuestos hidrocarburos aromáticos que más tarde pueden formar estructuras de anillos cloradas. Está demostrado que la cloración de los anillos aromáticos tiene lugar a partir del Cloro resultante de la oxidación del gas HCl (Reacción de Deacon);
- Los compuestos aromáticos clorados pueden actuar como moléculas precursoras de la formación termolítica de PCDDs/PCDFs sobre la superficie activa de las partículas carbonosas;
- La "síntesis de novo" de PCDDs/PCDFs sobre la superficie activa de las partículas carbonosas en presencia de agentes catalíticos tal como iones metálicos;
- Las temperaturas de los gases de combustión a la salida del horno presentan un rango de temperaturas que puede promover la formación continuada de PCDDs/PCDFs;
- 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.1999). Una pequeña proporción de dichos compuestos orgánicos se volatilizan a lo largo del

sistema del horno cuando se alcanzan temperaturas entre 400-600°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).

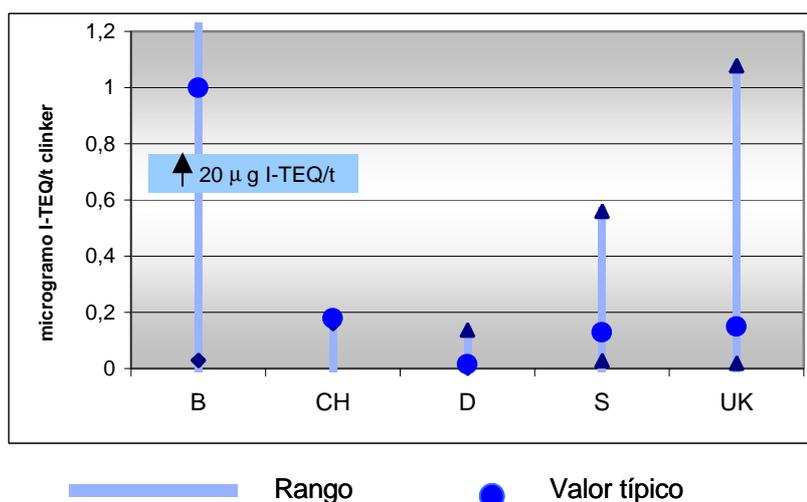
A continuación se realiza una recopilación de los estudios más relevantes sobre el sector de producción de cemento como fuente emisora de PCDDs/PCDFs.

## 4.2. Antecedentes: El sector cementero y emisiones de PCDDs/PCDFs

### 4.2.1. Inventario Europeo de Dioxinas

En el primer inventario de dioxinas que se realizó en la UE se recogía información de las estimaciones de emisión de PCDDs/PCDFs de 17 países (LUA 1997) respecto a la producción de cemento. La actividad contribuía con un 0,4% al total de la emisión, considerando evaluado un 90% del total de las actividades potencialmente emisoras de PCDDs/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 para el sector de la producción de cemento correspondientes a inventarios nacionales en 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 4.2 se representan los valores alcanzados con los rangos de emisión y el valor considerado como representativo.



**Figura 4.2** Factores de emisión de PCDD/F para la producción del cemento procedentes de inventarios nacionales de dioxinas. Fuente: European Dioxin Inventory (European Comisión, 1997).

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

- Bélgica: 1 µg I-TEQ por tonelada de cemento en el caso de quemar combustibles convencionales, con un rango 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: 0,015 µg I-TEQ por tonelada de producto, en un rango de 0,001-0,1387 µg I-TEQ/t cemento. Resultados obtenidos a partir de valores de emisión en la industria cementera alemana con 160 mediciones realizadas (Kuhlmann K. Et al., 1996) y por otro lado mediciones sobre hornos rotatorios en plantas cementeras en donde se quemaban residuos como combustible (aceite pesado de desecho, neumáticos usados) descrito en el informe de UBA/LAI dando como resultado emisiones de PCDDs/PCDFs en los gases de salida inferiores a 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> en todos los casos menos uno que dio un valor de 0,24 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> no bien justificado y que fue ignorado para las estimaciones realizadas en este país.
- Suiza: 0,17 µg I-TEQ por tonelada de producto valor promedio del rango 0,16 - 0,17 µg I-TEQ/t
- Suecia: 0,13 µg I-TEQ/t , en un rango 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/m<sup>3</sup>
- Reino Unido :0,15 µg I-TEQ/t para un rango 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.

En base a los factores correspondientes a estos 5 países se estimó que el factor de emisión de PCDDs/PCDFs en el proceso de producción de cemento es de 0,05 µg I-TEQ/t , Tabla 4.1.

Típica	Mínima	Máxima
0.15	0.05	5.0

**Tabla 4.1.** Factores de emisión por defecto para la producción de cemento. (µg I-TEQ/t).  
Fuente: European Dioxin Inventory (European Comisión, 1997).

Respecto a las emisiones de PCDDs/PCDFs alcanzadas en las mediciones realizadas en los hornos estudiados con/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/Nm<sup>3</sup> y se llega a la conclusión que el uso de los residuos no incrementan la emisión de este contaminante.

También se encuentran referencias de las concentraciones de PCDDs/PCDFs en los polvos de los filtros analizados en 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 PCDDs/PCDFs. La concentración media de PCDDs/PCDFs presente en las plantas de Suecia aportada por el inventario nacional era de 0,039 ng NTEQ/m<sup>3</sup> (rango 0,05-0,1).

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

- 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 las que utilizan residuos peligrosos que contienen compuestos clorados.

De los datos aportados por los 5 países que estudian el sector de producción de cemento y establecen factores de emisión, se concluye que éste presenta un elevado nivel de dispersión, condicionado por la variabilidad de las plantas, la tecnología empleada, el tipo y la composición de los combustibles quemados, al punto de muestreo y a la composición de las materias primas (WBCSD, 2002).

Posteriormente, en la revisión que se realizó del inventario Europeo (LUA 2000), y en base al factor de emisión estimado en el primer documento (0,05 µg I-TEQ/t) se llevó a cabo de nuevo la estimación de la aportación que presenta el sector europeo a las emisiones globales de PCDD/PCDFs a la atmósfera. Los resultados de las emisiones se representan en la Tabla 4.2.

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

**Tabla 4.2.** Estimaciones de la emisión de PCDDs/Fs en la Unión Europea, Sector Cementero (emisión anual en g I-TEQ/año). Fuente: Inventario Europeo. Estado II (LUA 2000).

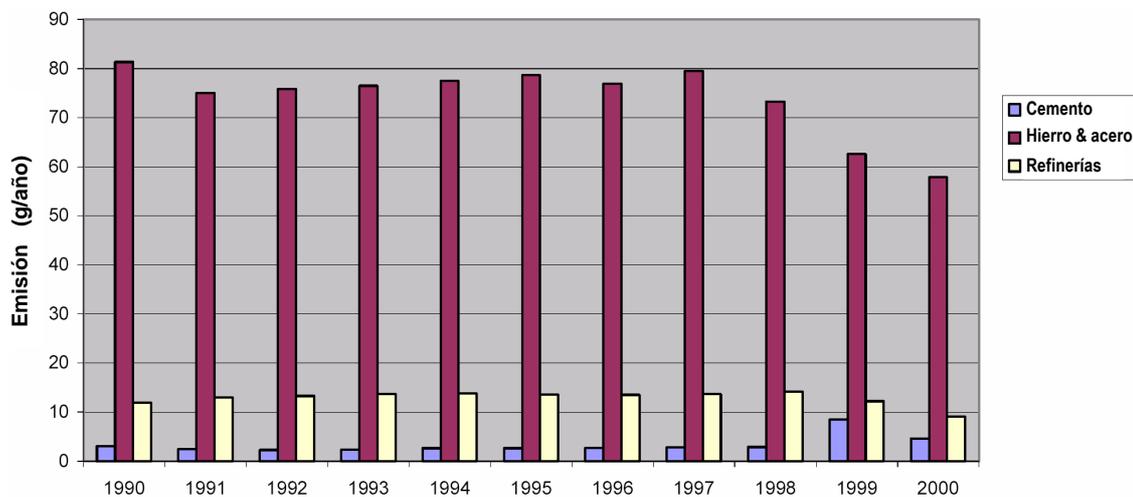
La contribución porcentual que representa el sector cementero al total de la emisión global anual de PCDDs/PCDFs en la Unión Europea (año de referencia 2000), es aproximadamente del 1,1%, considerando las 9 categorías principales evaluadas en el Inventario Europeo de emisiones de PCDD/Fs a la atmósfera (DG ENV.96/771/3040/DEB/E1, 2000).

#### 4.2.2. Actualizaciones europeas. Reino Unido y Dinamarca

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

##### 4.2.2.1. Reino Unido

Un estudio de la evolución que han seguido las principales fuentes de emisión de PCDDs/PCDFs en el Reino Unido en los últimos 10 años se representa en la Figura 4.3. Se aprecia como la aportación del sector de producción cemento inglés no ha sido nunca una fuente significativa de emisiones de dioxinas.



**Figura 4.3** Emisiones de dioxinas en el Reino Unido. Fuente: National Atmospheric Emissions Inventory (NAEI, 2002).

Como consecuencia de este estudio se diferencian los rangos de los factores de emisión en las cementeras inglesas en función del combustible utilizado, Tabla 4.3.

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

**Tabla 4.3.** Factores de emisión en la producción de cemento en UK.

##### 4.2.2.2. Dinamarca

El documento sobre la situación y análisis de las emisiones de Dioxinas realizado en Dinamarca "Substance Flow Analysis for Dioxins in Demmark" (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 total contribución 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 4.2) era de 0,1-1,5 g I-TEQ/a, por encima de las estimadas por el propio país.

#### 4.2.3. Datos americanos: Estados Unidos y Canadá

##### 4.2.3.1. Estados Unidos

Como referencia al 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 4.4 se recoge el inventario de las emisiones de PCDDs/PCDFs al aire en Estados Unidos. Todos los valores están expresados para el año de referencia 1998.

Proceso	gr I-TEQ/a
Incineración de residuos municipales	1100
Quema de basuras domesticas	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

**Tabla 4.4.** Estimación media de las emisiones de dioxinas al aire en Estados Unidos. Inventario de dioxinas, año de referencia 1998. Fuente: USEPA draft dioxin inventory 2000.

El Sector de fabricación de cemento en USA aparecía como una fuente importante de emisión de PCDDs/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 m<sup>3</sup>/t frente a 2.500 m<sup>3</sup>/t, HMIP 1995), factor que condiciona una mayor emisión de PCDDs/PCDFs a la atmósfera por unidad de producción.

Los factores de emisión de PCDDs/PCDFs en hornos de producción de cemento americanos son los indicados en la Tabla 4.5.

Combustible convencional	<b>0,27 mg I-TEQ/t clínker</b>
Combustible derivados de residuos peligrosos	<b>28,58 mg I-TEQ/t clínker (SDG Tentrada &gt;450°F)</b> <b>1,04 mg I-TEQ/t clínker (SDG Tentrada &lt;450°F)</b>

**Tabla 4.5.** Factores de emisión en la producción de cemento en US.

Los datos presentados por la USEPA estaban basados en dos estudios realizados en hornos americanos: uno, sobre una representación de hornos muy escasa (EPA, 1996), de 15 de las 178 instalaciones que usaban combustible convencional y 16 de los 34 hornos que usaban combustibles derivados de residuos. Posteriormente, se realizó un estudio sobre 14 hornos que operaban con/sin co-incineración 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) observando 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 causadas por las diferentes condiciones de los procesos de fabricación y de los diferentes métodos utilizados como sistemas de tratamiento de gases.

#### 4.2.3.2. Canadá

El sector de producción de cemento canadiense realiza una contribución del 1% al total de las emisiones de PCDDs/PCDFs producidas por las diferentes fuentes en Canadá, presentando un valor 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 plantas queman combustibles alternativos tales como neumáticos, aceites residuales, y disolventes, conjuntamente con carbón y coque. Seis de estas plantas han sido muestreadas para evaluar la emisión de dioxinas y furanos. Las emisiones de PCDDs/PCDFs alcanzadas en los hornos muestreados presentan una variación de 0.008 - 0.65 ng I-TEQ/ m<sup>3</sup> (EC, 1999).

#### 4.2.4. Datos de Australia

El documento “Sources of Dioxins and Furans in Australia: Air Emissions”. (EPG Australia, 2002) recoge los datos del inventario de las emisiones de PCDDs/PCDFs australianos. En la Tabla 4.6 se muestra los valores correspondientes a su inventario nacional.

Fuente	Emisión (g/año)
Fuegos /quema controlada)	65-1.300
Fuego incontrolado	7-400
Producción de cemento	0,31-0,60
<b>Total</b>	<b>150-2.100</b>

**Tabla 4.6.** Estimación de la emisión de dioxinas para las principales fuentes de emisión en Australia, respecto a la producción de productos minerales. (Environment Australia, 2002).

Comparando las emisiones de dioxinas de la industria del cemento con las emisiones estimadas por fuentes naturales como incendios (72-1700 g I-TEQ/a), 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 proporcionan la base para la estimación de las emisiones de este sector. La producción de clínker durante el año 2002 fue de 6,355 miles de toneladas, de las cuales 335 mil fueron producidos usando combustibles alternativos y el resto con combustibles convencionales. La mayoría de los hornos de producción de cemento en Australia son de vía seca.

El factor de emisión para Australia presenta un rango de variación de 0,0043 a 0,28  $\mu\text{g}$  I-TEQ/tonelada de clínker producido. En la tabla 4.7, se presentan los resultados de los factores de emisión alcanzados sobre la base de la experimentación.

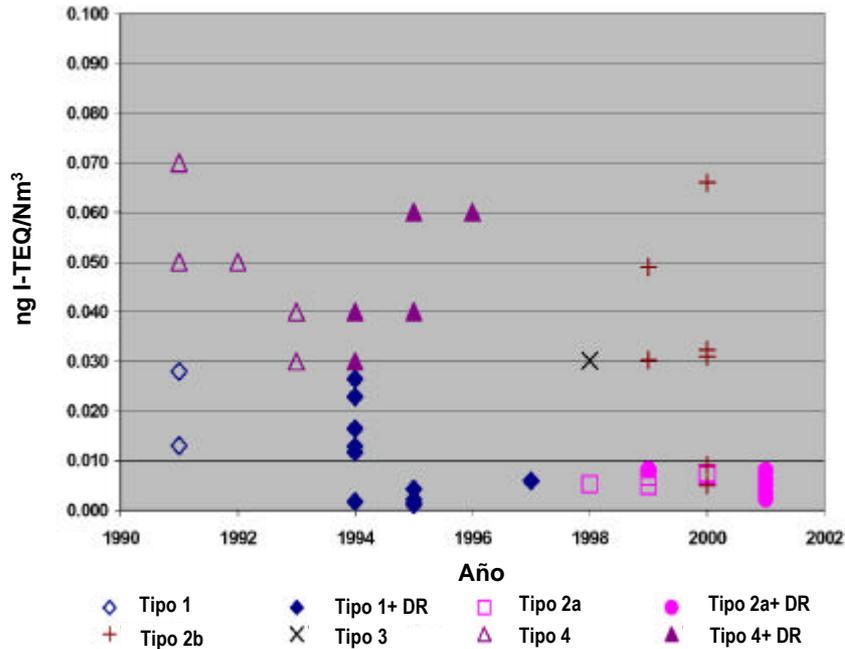
Combustible convencional	0.0043-0.25 $\mu\text{g}$ I-TEQ/t clínker
Combustible derivados de residuos	<b>0.0087-0.28 mg I-TEQ/t clínker</b>

**Tabla 4.7.** Factores de emisión en la producción de cemento en Australia. (Fuente PAE, 2002).

Estos datos de emisión son el resultado de repetidas medidas en el periodo 1991-2001 y fueron obtenidos en diferentes plantas usando un intervalo de condiciones en los procesos, de combustibles primarios y de materias primas. Los combustibles comúnmente utilizados en Australia son carbón y gas, que se sustituye por combustibles derivados de residuos tales como neumáticos, aceites usados, disolventes y otros materiales similares. Están representados tanto los procesos húmedos como los secos en plantas que usaban gas y carbón como combustible primario, así como algunas plantas que usaban derivados residuales como combustible.

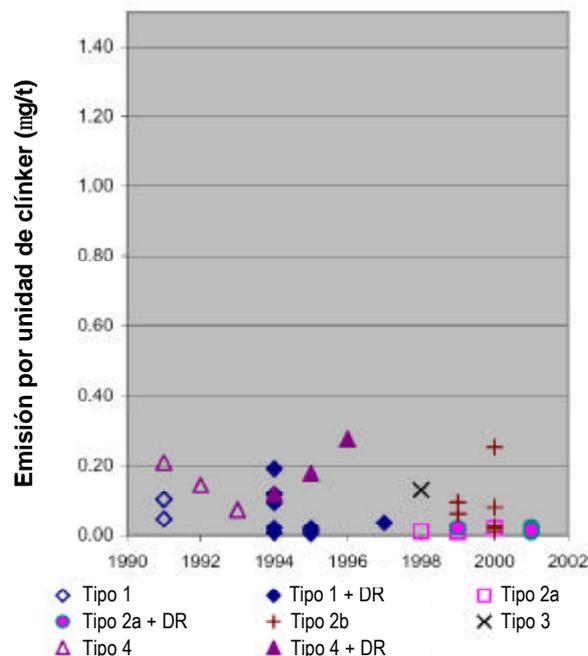
Un estudio más detallado de la influencia de la actividad cementera australiana en las emisiones de PCDDs/PCDFs se describe en el informe "Dioxins and the cement industry in Australia" (CIF, 2002). Las medidas de las concentraciones de dioxinas en una gran cantidad de gases se muestran en la Figura 4.4 y abarcan un rango desde 0.001-0.07 ng I-TEQ/  $\text{Nm}^3$  (55 datos). Todas las medidas cumplen con los rigurosos límites europeos para incineradoras de residuos y con los requeridos en US (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 diferentes tipos de instalaciones:

- 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 4.4.** "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<sub>2</sub>.

Las emisiones de dioxinas producidas por tonelada de clínker se muestran en la Figura 4.5. Los rangos de emisión son muy amplios de 0.004-0.27  $\mu\text{g}$  I-TEQ/t clínker (42 muestreos).



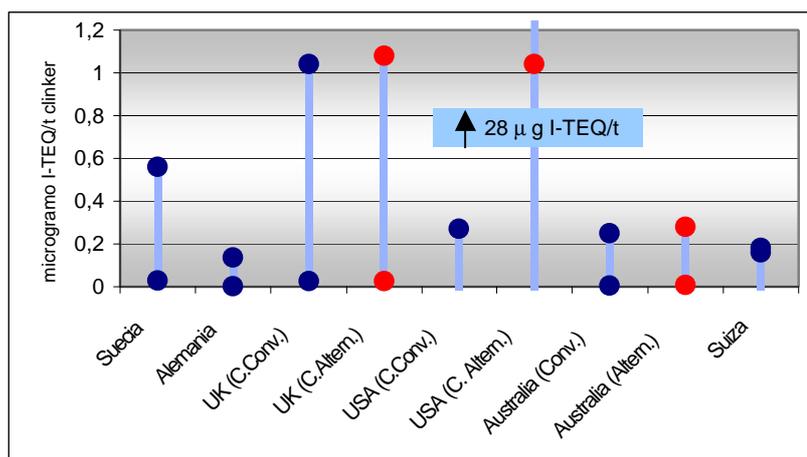
**Figura 4.5.** Emisión de dioxinas por unidad de clínker producido en plantas cementeras australianas, 1991-2001. Expresado como  $\mu\text{g}$  I-TEQ dioxinas por tonelada de clínker producido.

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 en las emisiones.

Sobre la base de los datos experimentales alcanzados, se puede concluir que los rangos 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.

#### 4.3. Antecedentes: Factores de emisión

La Figura 4.6. representa los factores de emisión de PCDDs/PCDFs que se encuentran en la literatura, proporcionados por los diferentes países que han evaluado de forma experimental sus emisiones: Estados Unidos (US EPA, 1996) (US EPA, 1997d), 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 4.6.** Comparación de factores de emisión de PCDD/Fs para la producción del cemento procedentes de inventarios nacionales de dioxinas: Suecia, Alemania, U.K. USA, Australia y Suiza.

A continuación se recogen las informaciones recogidas en diversos documentos considerados relevantes, como el Instrumental del PNUMA y varios estudios europeos.

##### 4.3.1. Programa de la 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" (PNUMA, 2003) que sirve como Guía para la realización de los inventarios nacionales. El principio básico consiste en reunir "estadísticas de actividad" que describen la cantidad de un proceso (por ejemplo,

toneladas de un producto producidas cada año), y “factores de emisión”, que describen la liberación de PCDD/PCDF a cada medio por unidad de actividad (por ejemplo,  $\mu\text{g}$  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 datos que contiene este informe están basados en publicaciones científicas, informes gubernamentales y comunicaciones personales. En el se realiza una recopilación de la información disponible hasta la fecha en un sector y determina cuáles son los condicionantes que influyen en la formación de las PCDDs/PCDFs en el mismo. Se realiza la estimación de los factores de emisión, que constituyen datos por defecto representativos de la actividad. El objetivo es que pueda ser aplicado en todos los países. En aquellos que no dispongan de ningún dato de PCDD/PCDFs, lo encontrarán útil para realizar las primeras estimaciones de la escala de fuentes potenciales de PCDD/PCDF. Los países con datos medidos, pueden usar el Instrumental para revisar y actualizar el alcance de su inventario, así como actualizar los datos en la herramienta. Se aprecia, en ella, la carencia de datos en algunos sectores, las incertidumbres y las diferencias entre los procesos experimentales obtenidos en diversos países y los factores de emisión generados a partir de las publicaciones internacionales. En un futuro, y a medida que vaya disponiéndose de nuevos datos de emisiones, se habrá de ir actualizando esta base de datos.

En la actividad de producción de cemento, la guía identifica dos posibles fuentes de liberación de PCDDs/PCDFs, 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).

#### 4.3.1.1. Emisión a la atmósfera

Las pruebas realizadas en los Estados Unidos de América, indican que las emisiones más elevadas proceden de ciertos hornos vía húmeda, donde se queman residuos peligrosos (EPA, 1998). Investigaciones más detalladas han sugerido que, si la combustión es buena, el principal factor de control es la temperatura del dispositivo de retención de polvo. Las plantas provistas de precipitadores electrostáticos de baja temperatura parecen dar emisiones bien controladas, independientemente de la utilización o no de residuos como combustibles. (USEPA 1997). 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 2000d).

Tras realizar una intensa recopilación de la información en el ámbito mundial hasta el año 2003, el documento del PNUMA establece que :

- La concentración de PCDDs/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/ $\text{Nm}^3$ , 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/ $\text{Nm}^3$  y superiores. En ciertos casos, pueden hallarse emisiones mucho más elevadas. Estas 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 la 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 4.8.

<b>Clasificación</b>	<b>Factores de emisión- <math>\mu\text{g I-TEQ/t Cemento}</math></b>				
	Aire	Agua	Tierra	Productos	Residuos
Hornos Húmedos, PES a T > 300 °C	5.0	ND	ND	ND	1.0
Hornos Húmedos, PES/filtro de tela Temperaturas 200-300 °C	0.6	ND	NA	ND	0,1
Hornos húmedos, PES /filtro de tela, Temperaturas < 200 °C, Hornos secos con CCA (todos los tipos)	0.05	ND	NA	ND	0.003

**Tabla 4.8.** Factores de emisión de la producción de cemento. (PNUMA, 2003).

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.

El programa de Naciones Unidas, junto con Alemania y el gobierno tailandés ha realizado un programa de análisis y muestreo de dioxinas en Tailandia, con el fin de caracterizar y verificar los factores de emisión dados por la UNEP (UNEP, 2001b). Los resultados obtenidos se detallan a continuación:

- Se han analizado muestras procedentes de dos hornos rotatorios de vía seca de una planta de cemento moderna donde se han utilizado combustibles convencionales y combustibles alternativos, tales como neumáticos usados y residuos industriales incluyendo aceites usados. Se han encontrado concentraciones muy bajas de PCDDs/PCDFs, así durante la operación normal (lignito/cok de petróleo y carga completa), los rangos de emisiones fueron de 0,0105 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> y 0,0008 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> para las condiciones de operación normal y de 0,003 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> al utilizar neumáticos usados y 0,0002 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> con aceites usados.
- Los factores de emisión resultantes se encuentran en un rango entre 0,02 y 0,001  $\mu\text{g I-TEQ/t}$  de clínker para la operación normal y 0,005 y 0,003  $\mu\text{g I-TEQ/t}$  de escoria en el caso de co-combustión de combustibles alternativos/desechos.

Por lo tanto, todos los resultados estuvieron muy por debajo del valor guía de 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>. Los resultados demostraron que la co-combustión de neumáticos y/o residuos líquidos peligrosos no tenía efecto sobre los resultados de 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).

#### 4.3.1.2. Emisiones vía residuos

En general, los hornos tienen un dispositivo de retención de partículas que reduce las emisiones de las mismas, de manera que puedan ser valorizables dentro del horno. El sistema de control de la contaminación puede consistir en un simple colector de polvo

(ciclón), precipitadores electrostáticos o en filtros de tela. 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). Las concentraciones de PCDD/PCDF encontradas en el polvo del horno de cemento son variables: 0,001 a 30 ng de I-TEQ/kg (Dyke *et al.* 1997) para los hornos del Reino Unido y de 1 a 40 ng de I-TEQ/kg según las pruebas alemanas (SCEP 1994).

Actualmente, no se dispone de suficientes datos como para poder estimar con exactitud los niveles de PCDD/PCDF producidos por todos los hornos.

Pruebas realizadas en los Estados Unidos (EPA 1998). 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) .

Una estimación inicial de las liberaciones con el polvo del horno de cemento, se indican en la Tabla 4.8 en base a los criterios establecidos por el PNUMA. Dichos factores presentan todavía una elevada incertidumbre.

En estudios realizados en Proyectos de Investigación Europeos (Stieglitz, L.; Jay, K.; Hell, K.; Wilhelm, J.; Polzer, J.; Buekens, A. 2003), donde se han analizado polvos procedentes de los electrofiltros y de las cámaras de polvos de los hornos de clínker, las muestras presentaban una concentración de 0,4 ng I-TEQ/g PCDD y 0,98 ng I-TEQ/g de PCDF. El material tomado en el precipitador electrostático contenía 2,6 I-TEQ ng/g PCDD y 0,4 I-TEQ ng/g en PCDFs.

#### **4.4. Antecedentes: La influencia de la co-combustión de residuos en la emisión de PCDDs/PCDFs.**

A partir de los estudios que se describen en los inventarios nacionales de PCDDs/PCDFs, y del análisis que realiza el programa de Naciones Unidas para el medioambiente, se llega a la conclusión de que no existen diferencias significativas en cuanto a la emisión de PCDD/Fs en el caso de quemar combustibles convencionales tales como carbón o coque de petróleo e introducir residuos peligrosos como sustitutivos. Los niveles de emisión medidos son muy bajos dentro de los límites de emisión establecidos por la legislación vigente en el caso de co-combustión de residuos (0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, 10% O<sub>2</sub>).

En el ámbito europeo, CEMBUREAU ha desarrollado un estudio reciente sobre 110 hornos de cemento en 10 países, habiendo realizado 230 medidas de PCDDs/PCDFs. 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/m<sup>3</sup> (gas seco, 273 K, 101,3 kPa y 10% O<sub>2</sub>); el valor más alto ha sido de 0,163 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> y el más bajo <0,001 ng I-TEQ/ m<sup>3</sup> (WBCSD/ SINTEF, 2004).

Una evaluación global de la incidencia del sector de producción de cemento y las emisiones de PCDDs/PCDFs recogida en el documento WBCSD/ SINTEF, 2004, ha sido efectuada por la Compañía de Cementos HOLCIM, a partir de datos del 2001 y 2002. Los resultados se resumen en la Tabla 4.9. donde se indican los factores de emisión y se recopilan los datos de hornos con/sin co-combustión de residuos. El valor promedio de la

emisión de PCDDs/PCDFs ha sido de 0,041 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> (71 hornos) en el 2002, y 0,030 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> (82 hornos) en el año 2002. No hay medidas superiores a los 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>.

Otros estudios que corroboran los resultados presentados en los inventarios nacionales respecto a los bajos niveles de emisión y el uso de combustibles derivados de residuo como aporte energético, son los siguientes: (Gev Eduljee, 1999) (Branscome et al., 1985), (Lauber, 1987), (Garg, 1990), (Quass, 1997). (Willitsch, et al., 2002).

<b>País</b>	<b>Uso de Combustibles Alternativos y materias primas</b>	<b>Concentración de PCDD/PCDF (ng I-TEQ/m<sup>3</sup>)<sup>a</sup></b>	<b>Nº. de medidas</b>	<b>Factor de Emisión (ng I-TEQ/t cemento)<sup>a</sup></b>
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 (clínker)
Holcim 2002	Si	0.00 1 –0.292	82	0.073 (clínker)
Holcim 2003	Si	0.0003 - 0.169	91	0.058 (clínker)
Heidelberg	Si	0.0003 - 0.44	>170	
Japón	Si	0 - 0.126	164	
Lafarge	Si	0.003 - 0.231	64	
Mexico	Si	0.0005 - 0.024	3	
Noruega	Si	0.02 - 0.13	>20	0.04 - 0.40
Filipinas	Si	0.0059 - 0.013	5	
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	20	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 <sup>b</sup>	Si	0.004 - 25.8	Aprox. 265	<0.216 - 16.7
Venezuela	Si	0.0001 - 0.007	5	
Vietnam		0.0095 - 0.014	3	

<sup>a</sup> Los valores se muestran como el rango o el valor medio.

<sup>b</sup> La mayor parte de las mediciones se han realizado en los años '90, siendo un valor aproximado.

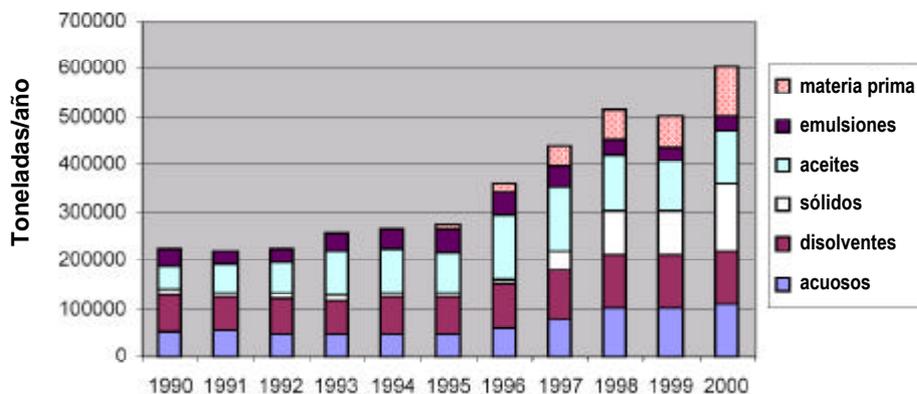
**Tabla 4.9.** Resumen de las medidas de PCDD/PCDF en hornos de cemento a nivel mundial.

Por tanto, la práctica de sustitución de combustibles fósiles convencionales por combustibles de residuos esta siendo cada vez más implantada en todos los países. Los tipos de residuos más frecuentemente utilizados como combustibles en Europa (EIPPC, 2001 – fuente CEMBUREAU), Tabla 4.10, coinciden con los usados en Estados Unidos y Australia (Environment Australia, 2002).

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

**Tabla 4.10.** Tipos de productos mas frecuentemente utilizados como combustibles alternativos en la industria europea de producción de cemento. EIPPC, 2001. Fuente CEMBUREAU.

Los combustibles alternativos proporcionan cerca un 10% de la energía térmica consumida en la industria cementera europea en 1995 sustituyéndose aproximadamente 2,5 millones de toneladas de carbón al año (Cembureau, 1997). Aunque los niveles de sustitución son muy variables de unos países a otros, por ejemplo, en Francia la co-combustión de residuos en cementeras alcanza a un 50% del mercado de residuos. (Ver Figura 4.7). En contraste, en 2002 los niveles en Portugal son muy bajos.



**Figura 4.7.** Evolución de los combustibles derivados de residuos en hornos de cemento en Francia (Boyd, 2001).

#### 4.5. Antecedentes: Tipo de combustible y emisión de PCDDs/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... La Tabla 4.11 muestra el contenido en cloro y metales pesados de los combustibles más utilizados.

Concentración (mg/Kg)	Carbón (Polonia)	Carbón (Alemania)		Coque de petróleo	Plástico	Harinas cárnicas	Aceite residual	RSU
		normal	media					
Cd	0,005	0,15	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
TI	0,2			0,2				
Zn	13,9	35	10 a 200	5	114 a 177	124	3000	378

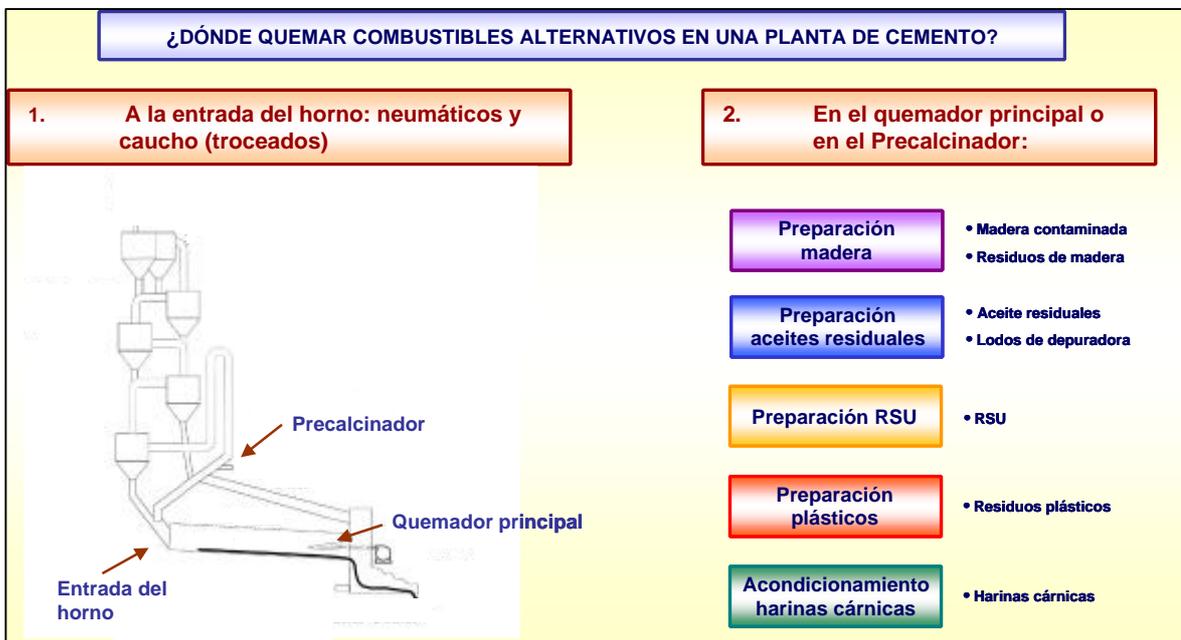
**Tabla 4.11.** Concentración de cloro y metales pesados en los combustibles más utilizados en el sector de producción de cemento. (Fuente: PMT-Zyklontechnik GmbH, 2002).

Algunos estudios suizos (Waltisberg J., 2001) han analizado la influencia de los combustibles alternativos en la emisión de dioxinas en hornos de vía seca. Algunas de las conclusiones más relevantes indican que la zona donde se introduzcan 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 al precalentador.

Sin embargo, cuando los combustibles alternativos se añaden en la zona del precalentador, donde las temperaturas oscilan entre los 200 a 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 puedan dar lugar a precursores que, en determinadas condiciones den lugar a la emisión de PCDD/Fs.

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

La Figura 4.8 representa la posición donde, generalmente, se queman los residuos utilizados como aporte energético en los hornos de clínker.



**Figura 4.8.** Posición de alimentación de los residuos utilizados como combustible en los hornos de clínker. (Fuente: PMT-Zyklontechnik GmbH, 2002).

## Referencias

- 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., 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.
- BUWAL, 1993: Arbeitsgruppe des Unterausschusses Luft/Technik des Länderausschusses für Immissionsschutz (Deutschland): Erarbeitung von Anforderungen zur Immissionsbegrenzung von Dioxinen und Furanen. April 1993
- 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, 1999: "Environmental Benefits of using Alternative Fuels in Cement Production. A life-cycle approach".
- CIF, 2002: "Dioxins and the cement industry in Australia" Cement Industry Federation, 2002.
- Dyke *et al.*, 1997: Dyke P.H., M.J. Wenborn, P.J. 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
- EC, 1999: Dioxins and Furans and Hexachlorobenzene, Inventory of Releases, Environment Canada. January 1999.
- EC-JRC, 2000d: 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
- 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/F and PCB emissions for some European Countries. S. Kakareka, T. Kukharchyk. Convention on long-range transboundary air pollution. EMEP, June 2002.
- EMEP/CORINAIR, 2002: Emission Inventory Guidebook –3<sup>rd</sup> edition October 2002.
- EPA, 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.
- EPG, 2002: "Sources of Dioxins and Furans in Australia: Air Emissions". Australia's Environment Protection Group. Mayo 2002.
- Erik Hansen, 2000: Environmental Project N°. 570 2000 Substance Flow Analysis for Dioxins in Denmark. COWI.
- Fiedler H., P. Chareonsong, J. Mayer, and H.-U. Hartenstein, 2002: PCDD/PCDF Emissions from Stationary Sources – First Results from Thailand. Organohalogen Compd. 59, 211-214
- 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).
- 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.
- HMIP 1995: A review of Dioxin Emissions in the UK, Her Majesty's Inspectorate of Pollution, DOE/HMIP/RR/95/004, UK
  - Kuhlmann K., et al., 1996: Kuhlmann K., Schneider M., Sollenbohrer F.. PCDD/F-Emissions from German Cement Clinker Kilns. Dioxin'96. Organohalogen Compounds 27, 78-83
  - Lauber, J. D., 1987: Disposal and destruction of waste PCBs. In PCBs and the Environment, (ed. J.S. Waid). CRC Press, Boca Raton, FL.
  - 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: 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)
  - NAEI, 2002: (National Atmospheric Emissions Inventory), private communication 2002. Data from the inventory may be obtained from <http://www.naei.org.uk/>.
  - PAE, 2002: Pacific Air & Environment. Review of Cement Industry Dioxin Emissions. January 2002
  - 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](http://www.ciigbc.org)
  - PNUMA, 2001: Programa Medioambiental de Naciones Unidas. Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases, UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland, January 2001.
  - PNUMA, 2003: Programa Medioambiental de Naciones Unidas. Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases, UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland, May 2003.
  - 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, 1993: Schreiber, R. J., 1993. 2,3,7,8-TCDD equivalent emissions from long wet or long dry cement kilns burning hazardous waste in the United States during trial burns. Organohalogen Compounds, 11, 229-232.
  - 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
  - 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 Dibenzop-Dioxin and Dibenzofuran Levels and Patterns in Samples from different Swedish Industries Analyzed within the Swedish Dioxin Survey. Chemosphere 27, 163-170
  - U.S. Environmental Protection Agency, 1996c: EPA OSW hazardous waste combustion data base. Washington, DC: U.S. EPA, Office of Solid Waste.
  - U.S. Environmental Protection Agency, 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.
  - UNEP, 2001: Thailand Dioxin Sampling and Analysis Program. UNEP Chemicals, Geneva, September 2001. Full report for download at UNEP Chemicals's Web Page: <http://www.chem.unep.ch/pops/newlayout/repdocs.html>.
  - 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.

- USEPA, 1998: The Inventory of Sources of Dioxin in the United States – REVIEW DRAFT - EPA/600/P-98/002Aa, Washington, D.C., USA.
- 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](http://www.epa.gov/ncea), Washington, D.C., USA.
- USEPA, 2003: 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 1: Sources of Dioxin-Like Compounds in the United States.EPA/600/P-00/001Cb, December 2003. [www.epa.gov/ncea](http://www.epa.gov/ncea), Washington, D.C., USA.
- 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: Toward a Sustainable Cement Industry. Substudy 10: Environment, Health & Safety Performance Improvement. December 2002.
- 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.

## CAPITULO 5. DETERMINACIÓN DE PCDDs/PCDFs EN EL SECTOR DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO

### 5.1. Introducción

El análisis de PCDD/Fs 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 estamos operando en el análisis de ultra trazas. Problemas asociados son la presencia en las muestras de un gran número de sustancias interferentes a concentraciones mucho más elevadas que la de las propias dioxinas y furanos, y que para la determinación de los 17 isómeros 2,3,7,8 sustituidos, que son con diferencia los más tóxicos, se precisa una gran exactitud en el análisis (alta selectividad, alta sensibilidad, alta especificidad y alta exactitud en la cuantificación). El tipo de muestras a analizar son muy diversas, y otra dificultad adicional es el muestreo de efluentes dinámicos, como son las emisiones gaseosas procedentes de procesos térmicos

En la actualidad la metodología analítica para alcanzar el análisis de PCDDs/PCDFs de forma satisfactoria es un proceso laborioso, se basa en una serie de herramientas que es necesario implementar de forma rigurosa:

- Extracción de los PCDFs/PCDDs de la muestra de la forma más selectiva y cuantitativa posible.
- Aplicación de metodologías de «clean-up» rigurosas y selectivas para la purificación de los extractos y separación por métodos físico-químicos de los PCDFs/PCDDs del resto de sustancias interferentes co-extraídas.
- Separación de los diferentes congéneres e isómeros de los PCDFs/PCDDs mediante cromatografía de gases de alta resolución (HRGC).
- Detección sensible y selectiva de las PCDDs/PCDFs mediante la utilización de la Espectrometría de Masas en alguna de sus modalidades, normalmente mediante registro selectivo de Iones (SIR) en alta (HRMS) o baja resolución (LRMS).
- Cuantificación exacta, por el método de dilución isotópica, sobre la base de la utilización de factores de respuesta obtenidos con los correspondientes congéneres marcados con  $C^{13}$ .

A escala internacional la metodología de análisis de PCDDs/PCDFs no esta estandarizada y comúnmente aceptada, solamente para algunas matrices ambientales (US EPA métodos 1613 y 8280). La fase de HRGC-HRMS y la cuantificación por el método de dilución isotópica están bien establecidos, pero es la fase de «clean-up» y de tratamiento de la muestra 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.

El análisis de PCDD/Fs se lleva a cabo mediante espectrometría de masas de alta resolución (HRGC-HRMS). En estos procedimientos se hace necesario el control de la calidad en cada etapa del análisis y la recuperación de las concentraciones pinchadas tanto en el muestreo como en la extracción. EL método US EPA 23 especifica que todas las recuperaciones deben estar entre el 70% y 130%.

Los límites de detección (LD) medidos durante el test de validación de la norma EN 1948 en una incineradora de residuos sólidos urbanos (RSU) varían entre 0,0001-0,0088 ng/m<sup>3</sup>

para los 17 congéneres tóxicos. En el borrador de la norma EN 1948-3 de febrero de 2004, Anexo B, se estima la incertidumbre para el proceso completo en un 30-35% y la variabilidad externa en  $\pm 0,05$  ng I-TEQ/m<sup>3</sup> para una concentración media de 0,035 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>.

Para la toma de muestras, las metodologías son muy diversas, con aplicación de diferentes principios técnicos que imposibilitan el establecimiento de 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 métodos normalizados (EPA, ISO), como referencia.

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 y reducción de las emisiones. 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 toma, el volumen captado y, en consecuencia, las dimensiones de los aparatos de control y de muestreo.

## **5.2. Etapas del análisis**

El análisis de PCDDs/PCDFs es un proceso largo y complejo en donde se diferencian fundamentalmente tres etapas (1996. Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente):

1. Muestreo
2. Preparación y tratamiento de la muestra
3. Determinación final por HRGC-MS

### Muestreo

La etapa de muestreo es fundamental en la fiabilidad de los datos analíticos respecto a una muestra a estudio. La muestra ha de ser representativa de la matriz medioambiental a estudio y, deben tomarse todas las medidas oportunas para que no exista alteración durante el almacenamiento previo al procesado posterior de la muestra, así como episodios de contaminación.

En el muestreo de emisiones gaseosas debe tenerse en cuenta que las PCDDs/PCDFs estarán distribuidos entre las fases vapor y las partículas, y por consiguiente, en este caso el dispositivo de muestreo debe contemplar tanto la captación de las PCDDs/PCDFs en fase vapor como a los que están retenidos en las partículas; lo mismo puede decirse de las muestras ambientales de aire, y de la misma forma, en muestras acuosas debe contemplarse tanto la parte de PCDFs/PCDDs asociada a las partículas en suspensión como la que está propiamente disuelta.

Respecto a la cantidad adecuada de muestra que se debe tomar, está condicionado 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 muestreo de aire o emisiones, para alcanzar los límites de detección requeridos por los equipos de medida, es necesario una concentración de dichos contaminantes 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/Nm<sup>3</sup>), obliga a la captación de una cantidad de gases suficiente que permita detectar estos niveles de concentración y que, al mismo tiempo, constituya una muestra representativa de la emisión analizada. Se considera que se necesitan unos 10 m<sup>3</sup> de gases para cumplir ambos objetivos.

Un factor importante para conseguir un muestreo representativo, es el de 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 el particulado, el condensado acuoso, y de recoger los incondensables. De esta forma nos podemos encontrar diferentes metodologías que lo separan.

Los materiales que se utilizan para el muestreo de las PCDDs/PCDFs son sondas de vidrio, frías o calientes, o de material inerte como titanio. Respecto a las secciones de filtración, colocadas antes o después de la condensación por enfriamiento (<10°C) son también de vidrio.

#### Preparación y tratamiento de la muestra

Antes de iniciar cualquier tratamiento a la muestra, se le debe adicionar una cantidad conocida de PCDDs/PCDFs marcadas isotópicamente (normalmente C<sup>13</sup>), proceso denominado "spike", de forma que se incorporen íntimamente en la matriz de la muestra, para lo cual es conveniente su homogenización después de la adición y dejarla en reposo varias horas antes de someterla a cualquier tratamiento. De esta forma nos aseguramos que tanto los PCDFs/PCDDs marcados como nativos están sometidos a los mismos efectos de matriz. Este proceso sirve de control de calidad de los posteriores procesados de la muestra hasta su análisis.

Dado que las PCDDs/PCDFs que interesa determinar con mayor exactitud son los isómeros 2,3,7,8 substituidos, en el «spike» se añaden precisamente isómeros 2,3,7,8 substituidos marcados con <sup>13</sup>C

Como pretratamiento se debe 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 PCDDs/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 procesos muy simples: secado de la muestra, filtración, y digestión ácida/básica.

En la mayoría de las muestras sólidas, cuando 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 PCDDs/PCDFs contenidos en la muestra a análisis, 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 mas apropiado.

Una vez se han extraído las PCDD/Fs 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 PCDDs/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 métodos de «clean-up» 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado

Una vez purificada la muestra, disponemos de un extracto purificado en el que hemos eliminado la mayor parte de las interferencias. Y 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.

#### Determinación final por HRGC-MS

La última fase del proceso analítico es la inyección de una porción del extracto purificado (1-2 µL) se inyecta en el sistema HRGC-MS donde se realizará simultáneamente la separación cromatográfica y la detección de los diferentes PCDFs/PCDDs. Procesando los datos obtenidos permite cuantificar las PCDDs/PCDFs sobre la base del método de dilución isotópica.

### **5.3. Determinación de PCDDs/PCDFs en el Sector Cementero**

En los procesos de combustión la mayoría de los compuestos que se liberan al medioambiente en las chimeneas de los hornos son en forma de emisión gaseosa. En el caso del sector cementero, la emisión de PCDDs/PCDFs que se generan en el procesado térmico de las materias primas para llegar a la formación del clínker, se emiten dichos contaminantes tanto en fase gas como sólida en forma de partículas. Por ello, los métodos para la toma de muestras de PCDDs/PCDFs, se basan en la disposición de dos elementos básicos:

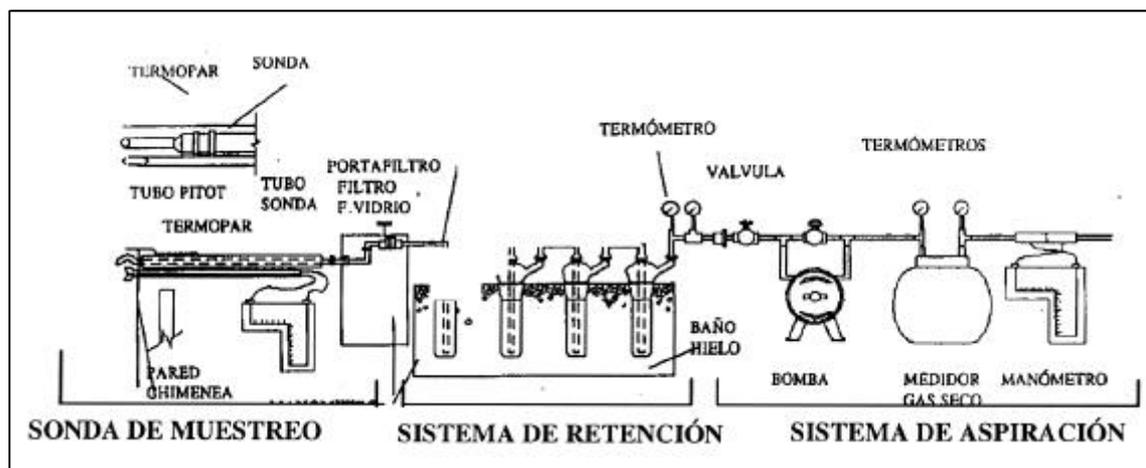
- Filtro de partículas para la captación de dioxinas en fase sólida,
- Condensador para la captación de dioxinas en fase gaseosa.

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 (XAD-2, PUF o etilenglicol) y su posterior análisis en laboratorio.

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 solución 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, muestreo a 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.5.1.



**Figura 5.1.** Esquema general del tren de muestreo para la medición en discontinuo de PCDDs/PCDFs en chimenea.

En España, el método normalizado de toma de muestras y análisis de PCDDs/PCDFs se recoge en el método UNE-EN 1948 (1,2,3): Determinación de la concentración másica de PCDDs/PCDFs. Emisiones en fuentes estacionarias. Siendo la transposición de la Norma Europea EN 1948 (1,2,3) de diciembre de 1996. A continuación se describe dicha norma.

### 5.3.1. Muestreo

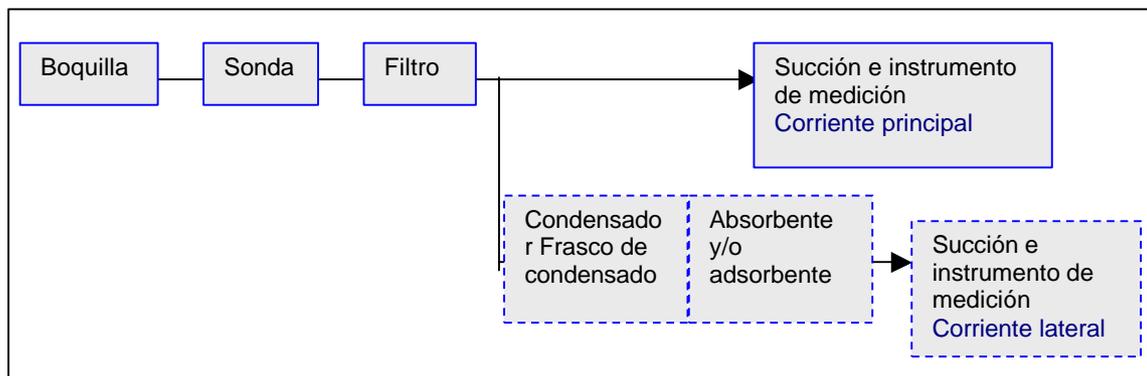
La Norma Española UNE-EN 1948-1, describe el método de muestreo. Esta norma especifica tanto la validación del método como un marco para requisitos de control de calidad que deben cumplirse para cualquier muestreo de PCDD/Fs. Ha sido desarrollada para medir concentraciones cercanas a 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> en emisiones de fuentes estacionarias.

El gas se muestrea isocinéticamente en el conducto. Los PCDDs/PCDFs, adsorbidos en las partículas y en 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 para el sistema de muestreo elegido. Según dicha norma europea se puede elegir entre tres métodos distintos de muestreo:

- método del filtro/condensador
- método de dilución
- método de la sonda enfriada

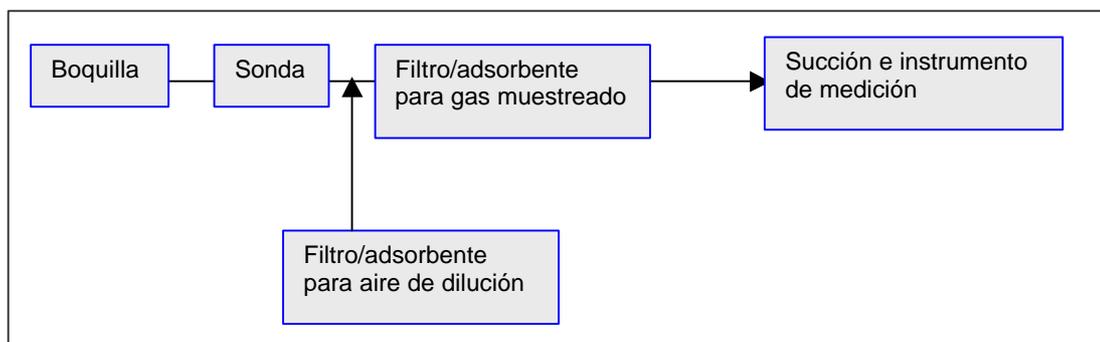
En las Figuras 5.2 a 5.4 se muestran esquemas de los métodos de muestreo anteriormente indicados.

En el método de filtro/condensador, el filtro se instala entre la sonda y el condensador. Se basa en la separación del particulado y de la condensación mediante un aparato de vidrio. Este proceso se describe en la directiva americana (USEPA, Method 23) y en la Unión Europea. La directiva Europea utiliza una sonda calentada aproximadamente a 125°C, un filtro de fibra de vidrio con porosidad definida, un condensador y una trampa con un adsorbente (XAD-2 o etilenglicol). En las variaciones de la EPA, la trampa con XAD-2 se coloca entre el condensador y la captación del condensado. Este método separa los constituyentes de la corriente gaseosa y permite si es necesario, analizarlos por separado.



**Figura 5.2** Representación esquemática del método del filtro/condensador.

El principio del método de dilución se muestra en la Figura 5.3.

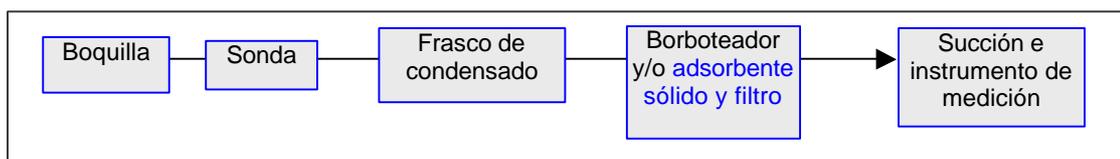


**Figura 5.3.** Representación esquemática del método de dilución.

La muestra de gas se recoge mediante una sonda calentada. El gas residual se enfría muy rápidamente a temperaturas inferiores a 40° C en un canal de mezcla utilizando aire seco, filtrado y si fuera preciso, enfriado. La dilución evita que la temperatura del gas de muestreo descienda por debajo del punto de rocío del gas efluyente.

Después de la dilución, se utiliza un filtro para recoger los PCDDs/PCDFs particulados contenidos en la corriente del gas residual. Para la separación de los PCDDs/PCDFs gaseosos se conecta a continuación un adsorbente sólido.

El principio del método de la sonda enfriada se muestra en la Figura 5.4. Se condensa directamente todo el gas recogido en la sonda sin filtrarlo, y después se atrapan los aerosoles y los volátiles con un grupo de filtros de PUF y una membrana de fibra de vidrio.



**Figura 5.4.** Representación esquemática del método de la sonda enfriada.

La muestra de gas atraviesa la boquilla y la sonda refrigerada por agua. La muestra de gas se enfría por debajo de 20°C. El condensado es recogido en un frasco de condensados. A continuación se conectan los borboteadores y/o adsorbentes sólidos para recoger los PCDDs/PCDFs gaseosos. Antes del último borboteador o adsorbente sólido, hay un filtro para separar partículas pequeñas y fragmentar los aerosoles.

Los tres métodos han sido considerados comparables dentro del rango de incertidumbre esperado, durante las comparaciones de las mediciones en incineradoras de residuos municipales a concentraciones cercanas a 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>.

Con anterioridad al muestreo y para determinar el porcentaje de recuperación de muestreo de los congéneres, a las partes principales recolectoras se les añade PCDDs/PCDFs marcados con <sup>13</sup>C<sub>12</sub>. La muestra de gas se lleva a una temperatura específica para cada tipo de sistema de muestreo para que los PCDDs/PCDFs gaseosos y particulados sean captados.

El muestreo deberá realizarse de acuerdo a los apartados 8.2, 8.3, y 8.4 de la Norma Internacional ISO 9096:1992 hasta que esté disponible una norma europea para el muestreo de polvo. Las excepciones con su justificación deberán ser notificadas.

Los requisitos mínimos del procedimiento de muestreo que se deben cumplir están descritos en esta norma. Siendo los criterios aplicados para la validación del método los enumerados a continuación:

- 1) El tren de muestreo deberá utilizar un filtro con una eficiencia de retención mínima del 99,5% para un ensayo con un aerosol cuyo tamaño de partícula sea predominantemente de 0,3 µm. En los casos de los métodos filtro/condensador y de dilución, el filtro está colocado al principio del tren de muestreo o antes de la última etapa de adsorción, en el caso del método de la sonda enfriada. (Los datos obtenidos de los programas de control de calidad del propio suministrador son suficientes para este punto).
- 2) Una parte del tren de muestreo es una etapa de adsorción, como por ejemplo adsorbentes sólidos (PU, XAD-2, Porapak PS) o borboteadores (por ejemplo

metoxietanol o etoxietanol) para captar los PCDDs/PCDFs en fase gaseosa. En un ensayo diferente deberá demostrarse una eficiencia de absorción/adsorción mínima del 90% para los PCDDs/PCDFs gaseosos (que son los PCDDs/PCDFs que pasan el filtro).

- 3) Deberá realizarse al menos una vez un ensayo de validación para cada diseño de equipo de muestreo. La última etapa de absorción/adsorción debe hacerse por duplicado.
  - Debe tomarse una muestra suficiente durante los ensayos de validación para que el límite de detección para el total de I-TEQ sea inferior al 5 % de la cantidad total captada (expresada en I-TEQ).
  - El tren de muestreo original y la etapa de absorción/adsorción adicional se analizarán separadamente. Más del 90% del I-TEQ total debe encontrarse en el tren de muestreo original.

#### *5.3.1.1. Preparaciones preliminares en el punto de muestreo*

La selección de un punto de muestreo adecuado es fundamental en la validez del método. El punto de muestreo debería elegirse de acuerdo a los requisitos dados en el apartado 9.2 de la Norma Internacional ISO 9096:1992.

Las dimensiones del conducto deberán determinarse antes del muestreo bien por medición de acuerdo con 10.3 de la norma ISO 9096:1992 o, si el acceso al conducto no es posible, a partir de los planos de la planta. De esta manera se estima el número de puntos de muestreo requeridos (véase el apartado 9.3 de la Norma Internacional ISO 9096:1992) y por tanto puede determinarse el número y orientación de las líneas de muestreo y puede decidirse la posición de las bocas de acceso necesarias (véase el apartado 9.4 de la Norma Internacional ISO 9096:1992) y, si no existieran, se prepararían en el conducto.

Las bocas de acceso deberían situarse de manera que permitiesen el acceso en el conducto a todas las posiciones de muestreo con el equipo disponible. También, el diseño de la boca debería permitir un movimiento fácil del tren de muestreo en la línea de muestreo.

La plataforma de trabajo debería diseñarse para permitir al tren de muestreo ser utilizado sin ningún tubo flexible entre la sonda y los sistemas de captación de muestras. Esto puede ser siempre posible, pero si los requisitos no se cumplen, este hecho debería reflejarse en el informe del muestreo. La plataforma de trabajo debe ser segura para su utilización y que permita un uso correcto del tren de muestreo. Si no existe una plataforma permanente de trabajo adecuada, el andamio debería cumplir los requisitos M apartado 9.5 de la Norma Internacional ISO 9096:1992.

Deberán determinarse la velocidad del efluente gaseoso y sus perfiles de temperatura antes del muestreo, para asegurar que la posición del muestreo es adecuada y obtener la información necesaria para la selección de la boquilla. Deberán ser determinados y registrados los contenidos -en oxígeno y humedad del efluente gaseoso, la presión atmosférica y la temperatura para permitir el cálculo de la densidad del efluente gaseoso y en consecuencia seleccionar la boquilla.

**5.3.1.1.1. Requisitos mínimos para el muestreo**

- a) Un blanco control, incluyendo la comprobación de fugas, deberá realizarse antes de cada campaña de muestreo. El valor de este blanco control no debe exceder el 10% del valor límite (en I-TEQ) asumiendo un volumen igual al de muestreo. Si el valor calculado medido es inferior al valor precedente del blanco, el resultado se define como menor o igual al blanco.
- b) Si se limpian partes del tren de muestreo in situ antes de ser reutilizadas, se debe realizar un enjuague de todas las superficies reutilizadas que hayan estado en contacto con la muestra. La solución de lavado deberá guardarse. Deberá ser analizada si la muestra siguiente supera el valor límite.
- c) El tiempo máximo de muestreo es de 8 horas.
- d) Al tren de muestreo se le añade una cantidad de PCDDs/PCDFs marcados con  $^{13}\text{C}_{12}$  cuando los PCDDs/PCDFs son captados.
- e) Los patrones marcados con  $^{13}\text{C}_{12}$  se utilizan como sigue (véase Tabla 5.1).

Congéneres añadidos	Cantidad total en. pg añadida: [Solución: volumen total 100 $\mu\text{l}$ : (Tolueno, 4% tetradecano)]
$^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,7,8-PeCDF	400
$^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,7,8,9-HxCDF	400
$^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	800

**Tabla 5.1.** Masa de los patrones de muestreo marcados

Las masas de los patrones marcados que se añaden son de 400 pg para PeCDF y HxCDF y 800 pg para HpCDF cada una para 10 m<sup>3</sup> de volumen de muestreo, (gas seco) y una concentración de 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>. La solución patrón del muestreo debe ser al menos de 100  $\mu\text{l}$ . Si en una muestra se espera una masa considerablemente más alta o más baja de PCDDs/PCDFs naturales, las masas de los patrones marcados con  $^{13}\text{C}_{12}$  a añadir deberían adaptarse consecuentemente;

- f) La solución patrón de muestreo contiene un 4% de tetradecano como protector de evaporación.
- g) Si durante el muestreo, se hace necesario un cambio en la parte del sistema de muestreo adicionada, la nueva parte tiene que ser adicionada con la misma solución patrón de muestreo. Esto se debe tener en cuenta para el cálculo de la recuperación del patrón de muestreo.
- h) Se tiene que realizar un chequeo de fugas antes y después de cada procedimiento de muestreo. El tren de muestreo con la boquilla cerrada se evacua a la presión mínima utilizada durante el muestreo y el caudal deberá ser inferior al 5 % del caudal normal.
- i) Deberá realizarse el muestreo isocinético de acuerdo a la Norma Internacional ISO 9096:1992 hasta que esté disponible una Norma Europea sobre muestreo de polvo.

- j) Deberá realizarse el muestreo en aquellas zonas representativas del conducto, de acuerdo a la Norma Internacional. ISO 9096:1992 hasta que esté disponible una Norma Europea sobre muestreo de polvo.
- k) El caudal de muestreo deberá estar en el rango en el cual el método está validado.
- l) El porcentaje de recuperación de cada patrón de muestreo deberá ser superior al 50% calculado sobre la base del patrón de extracción relevante (véase la Norma Europea EN 1948-3:1996).

#### **5.3.1.1.2. Almacenamiento de la muestra.**

Las muestras deberán ser almacenadas en un lugar seguro, al abrigo de la luz, y a una temperatura inferior a 4°C. Se debe realizar un registro de todos los recipientes que contengan la muestra.

#### **5.3.2. 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 clínker, se describe en la parte 2 de la Norma UNE-EN 1948-2. (1996), "Emisiones de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración másica de PCDDs/PCDFs. Parte 2. extracción y purificación".

La extracción es necesaria para aislar los PCDDs/PCDFs de la muestra y recogerlos en un volumen apropiado de disolvente. Los procedimientos de la extracción están basados normalmente en la extracción soxhlet de filtros y adsorbentes y la extracción líquida de los condensados. La purificación de la muestra se realiza habitualmente por técnicas cromatográficas de multicolumna utilizando un amplio rango de adsorbentes. El propósito principal de la purificación de los extractos de las muestras en bruto es eliminar los componentes de la matriz de la muestra, que pueden sobrecargar el método de separación, alterar la cuantificación o, de otra forma, incidir negativamente en el funcionamiento del método de identificación y cuantificación. Más aún, este hecho produce un enriquecimiento de analitos en el extracto final de la muestra. En principio, cualquier método de purificación que recupere los analitos en cantidades suficientes puede ser utilizado. Por otro lado, el extracto final de la muestra no debería afectar negativamente la eficacia del sistema analítico o la etapa de cuantificación. Los métodos, antes de ser empleados, deberán haber sido completamente ensayados y estar de acuerdo con una serie de criterios de validación. Por añadidura, el control del rendimiento del método para cada muestra individual tiene que ser parte del protocolo validado de aseguramiento de la calidad.

#### **5.3.3. Análisis**

La Norma UNE-EN 1948-3. (1996), "Emisiones de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración másica de PCDDs/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 clínker.

La identificación y cuantificación de las muestras se basan en el uso combinado de 2 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 PCDDs/PCDFs en muestras de emisión.

Actualmente, esta es la única técnica analítica que tiene la sensibilidad, selectividad y especificidad suficiente para la determinación de cantidades mínimas de PCDDs/PCDFs en muestras de emisión. Mientras que los parámetros de la cromatografía de gases ofrecen la información para la identificación de los isómeros (posición de los sustituyentes de Cl), los parámetros de la espectrometría de masas permiten la diferenciación entre los congéneres homólogos de los dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos policlorados con diferente número de sustituyentes de Cl.

#### 5.3.4. Cálculo de los resultados de la medición

En la Norma UNE-EN 1948-3.(1996), se recoge como se realiza el cálculo de la emisión de PCDD/Fs en un muestreo de la emisión en chimenea. Como se ha indicado en capítulos anteriores, la expresión de los resultados de concentración de PCDDs/PCDFs se realiza en unidades de toxicidad (I-TEQ), siendo la expresión de la tetraequivalencia tóxica de los 17 congéneres considerados tóxicos en base a estudios epidemiológicos y de toxicidad, es una estimación del riesgo.

En una muestra medioambiental, en donde dichos contaminantes se encuentran como mezclas complejas, la expresión de la concentración de PCDDs/PCDFs se expresa en función de los 17 congéneres tóxicos 2,3,7,8 sustituidos. Al hacer esta comparación se asume que todos los congéneres de PCDD y PCDF dados como mezclas son absorbidos igualmente, y que los efectos tóxicos de los compuestos individuales en la mezcla son aditivos. La OMS avisa que estas asunciones 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 práctica, las emisiones de PCDD/F se expresan como la masa contenida por metro cúbico normalizado seco de gas residual y el contenido de oxígeno (o dióxido de carbono) de referencia

$$C_i = Q_{i12c} / V_{nr}$$

El volumen del efluente gaseoso muestreado en las condiciones del contador de gas  $V_{nr}$  corregido en condiciones normales de temperatura, presión y condiciones de referencia de humedad y contenido de oxígeno, se calcula de acuerdo con la ecuación (2) de la Norma europea EN 1948-1:1996

$$V_{nr} = V_{contador} * \frac{T_n (P_{atmos} + P_{st} - P_{H2O})}{P_n T_{contador}} * \frac{(21 - O_m)}{(21 - O_{ref})}$$

donde:

- $V_{contador}$ : el volumen medido de la muestra.
- $V_{nr}$ : el volumen medido en condiciones normales y de referencia.
- $T_n$ : la temperatura en condiciones normales (273, 15 K).
- $T_{contador}$ : la temperatura de la muestra en el contador de gas.
- $P_{atmos}$ : la presión atmosférica.

- $P_{st}$ : la diferencia entre la presión estática entre la sección transversal y la presión barométrica.
- $P_{H_2O}$ : la presión parcial del vapor de agua.
- $P_n$ : la presión en condiciones normales (101, 325 kPa).
- $O_m$ : el contenido de oxígeno en el conducto.
- $O_{ref}$ : el contenido de oxígeno de referencia.

La concentración de I-TEQ total se calcula por 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.
- $C_T$ : es la concentración de los PCDD/Fs emitidos, expresados como Equivalente Tóxico Internacional, en condiciones normales y para las condiciones de referencia.
- I-TEF<sub>i</sub>: 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 2 concentraciones I-TEQ por muestra.

- 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.
- Con la masa de ese (esos) congéneres se tomará como cero.

Será causa de una sobreestimación de la concentración una co-elución de un congénere 2,3,7,8 sustituido con un no 2,3,7,8 cloro sustituido.

Resumiendo se puede decir que el análisis de PCDDs/PCDFs mediante HRGC-HRMS/SIR en combinación con el método de dilución isotópica y técnicas «clean-up» adecuadas, es en la actualidad el mejor método desarrollado para el análisis exacto de trazas orgánicas, pudiéndose llegar a límites de detección a niveles de ppt, e incluso sub-ppts en cualquier matriz a estudio.

### Referencias

- ISO 9096:1992: Stationary source emissions -- Determination of concentration and mass flow rate of particulate material in gas-carrying ducts -- Manual gravimetric method
- 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

- MOPTM, 1996: Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medioambiente. "Dioxinas y Furanos. Problemática ambiental y metodología analítica".
- UNE-EN 1948, 1996: Determinación de la concentración másica de PCDDs/PCDFs. Emisiones en fuentes estacionarias. (1,2,3).
- US EPA Method 23, 1995 : Determination of PCDD/Fs from Municipal Waste Combustors.
- US EPA Method 1613, 1994: Tetra- Through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRC/HRMS.
- US EPA 8280 Method, 1996: The Analysis of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans by High Resolution Gas Chromatography/Low Resolution Mass Spectrometry (HRGC/LRMS).



## **CAPITULO 6. APORTACIÓN DEL SECTOR CEMENTERO AL INVENTARIO DE DIOXINAS Y FURANOS**

### **6.1. Introducción**

El Convenio de Estocolmo sobre Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs) ha entrado 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 (Stockholm Convention 2001). En su Anexo C se definen como una posible fuente no intencionada de PCDD/Fs 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 estimación de las liberaciones de dichos contaminantes. Bajo este marco de actuación se ha venido realizando desde el año 1998, el Inventario de PCDDs/PCDFs en España acometiendo la evaluación de las liberaciones de PCDDs y PCDFs en los diferentes sectores industriales considerados fuentes potenciales de estos contaminantes en el ámbito nacional.

Tal y como se ha indicado en el Capítulo 4, la aportación del sector de producción de cemento en el 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 O<sub>2</sub>, gas seco (The European Dioxin Inventory. Stage II. Volume 1. 2000). Dicha estimación corresponde en el Inventario Nacional a un porcentaje del 2,68% en la aportación global de PCDD/Fs a la atmósfera. La estimación de este valor se realizó sobre la base del factor de emisión 0,150 µg I-TEQ/tonelada de clínker, 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.

El factor de emisión utilizado para realizar la estimación de la contribución del sector cementero en el Inventario Nacional, presenta un rango de incertidumbre de 0,005-5 µg I-TEQ/tonelada de clínker, y es el resultado de datos experimentales de 8 países, con procesos, tecnologías y sistemas de control de las emisiones diferentes, por ello se considera que dicho valor de estimación aplicado a España presenta una elevada incertidumbre. Por ello, a partir del año 2000, a través de un acuerdo de colaboración entre el sector cementero, representado por la agrupación empresarial constituida por las empresas dedicadas a la fabricación del cemento artificial con producción propia de clínker (OFICEMEN) y el Ministerio de Medio Ambiente, se plantea evaluar cual es la aportación real de la emisión de PCDD/Fs en dicho sector, estimar un factor de emisión representativo de la actividad en España y calcular la aportación del sector cementero en el inventario Nacional de PCDDs/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. Esta información nos 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/Fs, es decir, perfiles de homólogos, concentración e influencia de parámetros.

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

Una evaluación más representativa de la situación actual, en donde se opera en condiciones de co-combustión de residuos en algunos de ellos, y en donde se han realizado modificaciones en sus instalaciones es el objetivo de este capítulo. Para ello se consideran los muestreos efectuados en las diversas campañas que han tenido lugar durante los años 2000-2001-2002-2003. Estudiándose la influencia de parámetros operacionales en la emisión de PCDDs/PCDFs y como influye la sustitución de combustibles convencionales por combustibles alternativos, es decir, condiciones de co-combustión de residuos.

Este estudio se encuentra enmarcado dentro de las actuaciones del Convenio de colaboración entre OFICEMEN y el Ministerio de Medio Ambiente para llegar a alcanzar los objetivos planteados en dicho acuerdo.

## **6.2. El marco legislativo en España**

Actualmente no existe legislación aplicable referente a la emisión de dioxinas y furanos en hornos de cemento que utilicen combustibles tradicionales. En el caso de prácticas de valorización de residuos como combustibles alternativos la normativa que se aplica es el Real Decreto 653/2003, de 30 de mayo, sobre incineración de residuos y más concretamente en el Anexo V. Mediante este Real Decreto se incorpora al ordenamiento interno la Directiva 2000/76/CE. Dicha Directiva, en su Anexo II-1, establece en 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> el límite de emisión de dioxinas y furanos para hornos de cemento en 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 653/2000 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 desarrollo de la normativa, en el Artículo 15, apartado 2c, se indica que la periodicidad de las medidas en las instalaciones de coincineración será de al menos cuatro medidas anuales de dioxinas y furanos y durante los 12 primeros meses de funcionamiento, se realizará una medida al menos cada dos meses, sin perjuicio de lo establecido en el apartado 7: *“Como excepción a lo establecido en el apartado 2.c de este artículo, la autoridad competente podrá permitir que la frecuencia de las medidas periódicas se reduzca de cuatro veces al año a dos veces al año en el caso de las dioxinas y furanos, siempre y cuando las emisiones derivadas de la coincineración o la incineración sean inferiores al 50 % de los valores límites de emisión.”*

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/Nm<sup>3</sup> 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 PCDDs/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).

### 6.3. Situación actual del Sector Cementero Español

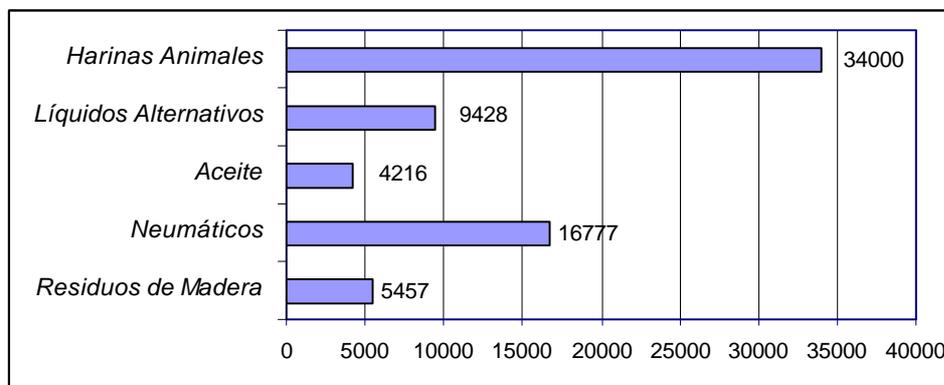
La actividad del sector cementero español se ha caracterizado en los últimos años por presentar una fuerte línea de crecimiento situándose a la cabeza de los países europeos tanto en materia de producción como de consumo de cemento. El consumo de cemento aumentó un 4,7 % en el 2002, un 4,8% en el 2003 y un 4,1% en el 2004. Este consumo se justifica por la construcción de nueva vivienda residencial (CEMBUREAU 2003).

En el año 2002 la producción de cemento alcanzó **42,4 millones de toneladas**, siendo la mayor de la Unión Europea.

El consumo energético medio del sector en el año 2002 fue de 865 kcal/kg de clínker, cuya distribución porcentual entre los distintos combustibles fue la siguiente (Fuente OFICEMEN):

- Coque de petróleo 90,4%
- Carbón 6,1%
- Fuel-oil 2,0%
- Alternativos 1,3%
- Gas Natural 0,2%

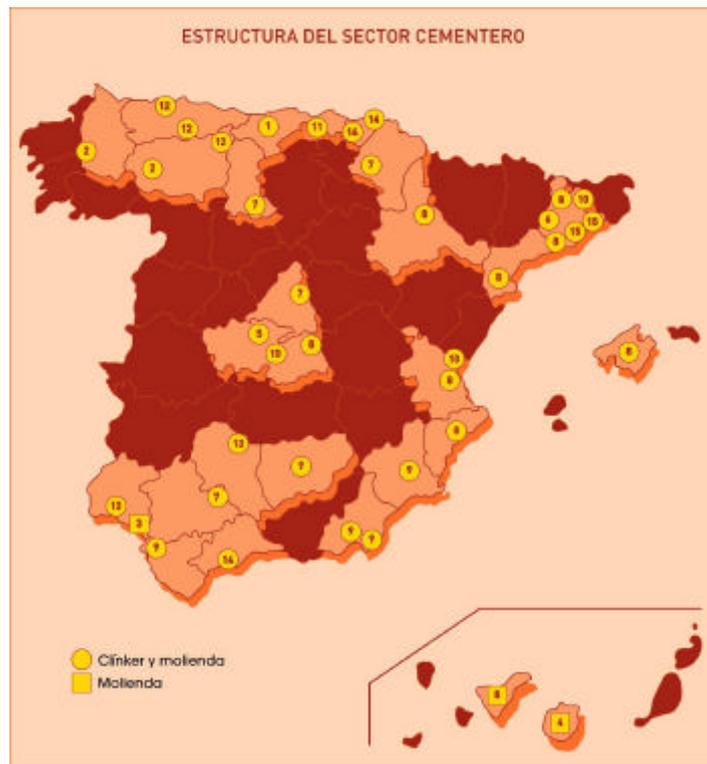
En cuanto a la utilización de combustibles alternativos durante el proceso de fabricación de cemento, las fábricas españolas no se encuentran al nivel de países como Alemania, Austria, Bélgica, Francia o Suiza. Estos países presentan unos elevados índices de gestión de residuos en plantas cementeras y unos porcentajes de sustitución superiores al 25 % (año 2002). En la Figura 6.1. se representa el uso de combustibles alternativos en las cementeras españolas en el año 2002, expresado en toneladas de producto.



**Figura 6.1.** Utilización de combustibles Alternativos (t) en las Cementeras Españolas. Año 2002. (Fuente OFICEMEN).

En la actualidad, la situación del sector cementero operando en el ámbito español es de 59 hornos de clínker que corresponden a 13 Empresas Cementeras, distribuidos en 36 fabricas productoras de cemento. Corresponden dichos hornos a 49 que operan mediante vía seca, 5 de vía semi-seca y 5 de vía húmeda (información aportada por OFICEMEN).

La agrupación empresarial constituida por las empresas dedicadas a la fabricación de cemento artificial con producción propia de clínker (OFICEMEN) en España, comprende las empresas recogidas en la Tabla 6.1 según los datos de su página [www.oficemen.com](http://www.oficemen.com). La distribución geográfica de las 36 fábricas de producción de Cemento en España se reflejan en la Figura 6.2. mostrándose a su vez las 3 fábricas en donde solo se realiza molienda.



**Figura 6.2.** Distribución geográfica de las fábricas de cemento españolas.

EMPRESA	FÁBRICA	HORNO Nº	CLINKER	VIA
CEMENTOS ALFA	MATAPORQUERA	4	G	SECA
LAFARGE ASLAND	MONTCADA		G	SECA
	SAGUNTO	3	G	SECA
		2	B	SECA
	VILLALUENGA	2300	G	SECA
		2301	G	SECA
CEMENTOS COSMOS	OURAL	2	G	SECA
CEMENTOS COSMOS	TORAL	5	G	SECA
SOCIEDAD FINANCIERA Y MINERA	AÑORGA	1	G	SECA
	ARRIGORRIAGA	1	G	SECA
	MALAGA	2	G	SECA
		1	G	SECA
HOLCIM	CARBONERAS	1	G	SECA
	GADOR	1	G	SECA
	JEREZ	1	G	SECA
	LORCA	1	G	SECA
	TORREDONJIMENO	2	G	SECA
	YELES	1	G	SECA
		2	G	SECA
LEMONA	LEMONA	1	G	SECA
		2	G	SECA
MOLINS	SANT VICENÇ	4	G	SECA
		5	G	SECA
		3	G	SECA
PORTLAND VALDERRIVAS	EL ALTO	6	G	SECA
		7	G	SECA
	OLAZAGUTIA	7	G	SECA
		8	G	SECA
	VENTA DE BAÑOS	4	G	SECA
	EL ALTO	3	B	SECA
ALCALA	3	G	SECA	
TUDELA	ABOÑO	4	G	SECA
		1	G	HUMEDA
		2	G	HUMEDA
		3	G	HUMEDA
	LA ROBLA	1	G	HUMEDA
		2	G	HUMEDA
	TUDELA	1	B	SECA
UNILAND	MONJOS	5	G	SECA
		4	G	SECA
	VALLCARCA	6	G	SECA
		7	G	SECA
CEMEX ESPAÑA	ALCANAR	1	G	SECA
		2	G	SECA
		3	G	SECA
	ALICANTE	1	G	SECA
		2	B	SEMI
		3	B	SEMI
	BUÑOL	1	G	SECA
		2	B	SEMI
	CASTILLEJO	5	G	SECA
		6	G	SECA
	LLOSETA	1	G	SECA
		2	G	SECA
	MORATA	4	G	SECA
		5	G	SECA
SANT FELIU	6	G	SECA	
	6	G	SECA	
VILANOVA	1	B	SECA	
	1	B	SECA	
SCMA	CORDOBA	2	G	SECA
	NIEBLA	2	G	SEMI

**Tabla 6.1.** Relación de Empresas Cementeras asociadas a OFICEMEN y Hornos de clínker existentes en España, Año 2002.

#### 6.4. Aportación del Sector Cementero al Inventario Nacional de dioxinas y furanos

El Inventario Nacional de Dioxinas y Furanos establece la voluntariedad de la participación de las instalaciones para su realización, tal y como queda reflejado en las Cláusulas del Convenio firmado por el MMA, CIEMAT y CSIC, siendo responsabilidad del CIEMAT el muestreo, la extracción, purificación y marcaje de las muestras, envío de los extractos marcados al CSIC, así como la posterior evaluación de los resultados obtenidos.

En el caso del sector cementero 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 OCA que realizaría el muestreo en cada fábrica, pudiendo personarse los responsables del MMA y/o CIEMAT durante la toma de muestras. La OCA generaba el informe final, subcontratando el análisis a laboratorios acreditados (entre ellos el CSIC de Barcelona).

El CIEMAT ha sido responsable de la definición de los cuestionarios y las fichas técnicas y evaluar, e interpretar toda la documentación, muestreos, cálculos y datos finales aportados por OFICEMEN, así como el tratamiento e interpretación de los mismos.

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 de 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 SO<sub>2</sub>.
- Tipo y proporción de combustible convencional utilizado.
- Tipo y punto de alimentación del combustible alternativo utilizado (mechero principal, precalcinador/precalentador).

En las Tablas 6.2, 6.3 y 6.4 se muestran los modelos de fichas que cada instalación debía rellenar, así como el detalle de las condiciones de operación en la fecha en que se realizaba el muestreo de PCDDs/PCDFs.

Las ingenierías que han participado en las medidas de los muestreos contratadas por las cementeras son SGS TECNOS, Ambio, y ECA. Los laboratorios de análisis de muestras cumplían los criterios de calidad adecuados a la norma UNE 1948 2 y 3. La metodología de muestreo responde a las siguientes normativas:

DETERMINACIÓN	NORMATIVA
Toma de muestras de emisiones fijas	UNE 77223
Determinación de velocidad del gas en chimenea y caudal volumétrico	UNE 77223
Análisis del gas para la determinación del peso molecular seco	UNE 77223
Determinación de la humedad	UNE 77223
Determinación de la concentración másica de dioxinas y furanos en fuentes estacionarias. Parte 1: Muestreo	UNE-EN-1948-1

1. DESCRIPCIÓN DEL HORNO	
Via	
Intercambiador de calor	
Precalcinador (SI / NO)	Aire terciario (SI / NO)
Enfriador	
<p><b>Esquema de temperaturas:</b></p>	<p><b>Tipo de sistema de depuración de gases:</b></p> <p><input type="checkbox"/> Electrofiltro</p> <p><input type="checkbox"/> Filtro de Mangas</p> <p><input type="checkbox"/> Otros (Especificar)</p> <p>.....</p> <p>.....</p> <p>.....</p> <p>.....</p>
Capacidad anual de producción de clinker (t/a):	

Tabla 6.2. Modelo a rellenar por las instalaciones en donde se realiza el muestreo de PCDDs/PCDFs. Descripción del horno.

2. CONDICIONES DEL PROCESO DURANTE LA TOMA DE MUESTRAS		
PRODUCCIÓN DEL HORNO (t de clinker/h)		
CAUDAL DE GASES (Nm <sup>3</sup> /h)		
MATERIAS PRIMAS		
Tipo:		
Origen:		
Composición (%):		
Alimentación crudo (t/h)		
Datos sobre contenido en Cl y Orgánicos		
COMBUSTIBLES		
Tipo	Origen	Composición (%)
Combustible	Punto de alimentación	t/h
EMISIONES		
Partículas (mg/Nm <sup>3</sup> ):		CO (mg/Nm <sup>3</sup> ):
SO <sub>2</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> ):		NO <sub>2</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> ):

Tabla 6.3. Modelo a rellenar por las instalaciones en donde se realiza el muestreo de PCDDs/PCDFs. Condiciones del proceso durante la toma de muestra para el análisis de PCDDs/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	
<b>TOMA DE MUESTRAS</b> (anejo 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	
<b>DETERMINACIÓN CUANTITATIVA</b> (anejo 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	

**Tabla 6.4.** Modelo a rellenar por las instalaciones en donde se realiza el muestreo de PCDDs/PCDFs. Descripción del proceso de determinación de PCDDs/PCDFs.

#### 6.4.1. Objetivos y Alcance del Programa de Medidas

Los objetivos del Programa de Medidas son:

- 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 influencias de los parámetros de operación.
- Establecer la idoneidad de la utilización de factores de emisión teóricos en España.

Básicamente, se llevó a cabo una campaña de muestreos durante los años 2000-2001-2002-2003 en 41 hornos. El estudio equivale al 69,5% de los hornos operativos durante el 2003, de los cuales 2 operan vía húmeda (40 % total), 2 vía semi-seca (33,3 % total) y 37 vía seca (77.08 % total). Se han analizado 89 muestreos: 25 durante el año 2000, 36 en el Año 2001, 26 durante el 2002 y se dispone de 2 muestreos del año 2003. El número de muestreos con combustibles convencionales (fuel, coque de petróleo...), es de 58 y 31 en hornos que utilizan combustibles alternativos (aceites usados, neumáticos, harinas,...). Todos los hornos muestreados que realizan prácticas de valorización energética de residuos mediante coincineración en horno de clínker, operan mediante proceso seco, correspondiendo a 10 hornos.

La relación de los 41 hornos que se han muestreado se describe en la Tabla 6.5, se muestra el criterio de referencia utilizado en este informe para cada horno y se da información de los muestreos que se han ido realizando en cada uno de los hornos; su

referencia viene dada por orden de suministro de los informes correspondientes al Ministerio de Medio Ambiente.

	AÑO	Medida Inventario		AÑO	Medida Inventario
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.

**Tabla 6.5.** Relación de hornos de cementeras que han participado en el Inventario Nacional de Dioxinas y Furanos. Año 2003. (Datos aportados por OFICEMEN).

#### 6.4.1. Metodologías utilizadas: Tratamiento de los datos

Las PCDDs/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*) 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.

En el caso de la producción de cemento las posibles liberaciones de PCDDs/PCDFs se realizan en fase gaseosa. Uno de los objetivos es conocer los perfiles típicos de dichas emisiones en el caso de utilizar combustibles convencionales y la influencia o variación promovida por la utilización de combustibles alternativos.

Por su continuo uso a lo largo del documento, 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 las contribuciones porcentuales de las concentraciones de los isómeros tóxicos de las PCDDs y PCDFs.

#### 6.4.2. Metodología de muestreo y análisis de PCDD/Fs

Las concentraciones de PCDD/Fs se midieron en condiciones normales de funcionamiento 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 5 de este estudio. El muestreo se realiza en condiciones normales de operación, donde los puntos de muestreo cumplen con la normativa descrita en el anexo III de la orden de 18 de octubre de 1976 (BOE Nº 290 de 3/12/96) sobre prevención y corrección de la contaminación industrial en la atmósfera.

Todos los datos se han expresado en condiciones normales (273 K, 101 Kpa, 10% O<sub>2</sub> gas seco).

El plan de muestreo sobre los 41 hornos analizados y su distribución en función del tipo de proceso fue el siguiente:

- ✓ 37 vía seca de los 48 existentes, correspondiendo a 10 los que estaban realizando prácticas de co-combustión.
- ✓ 2 vía húmeda de los 5 existentes.
- ✓ 2 vía semi-seca, de los 6 existentes.

Respecto a las 89 medidas que se han realizado:

- 85 medidas en hornos de vía seca, de las cuales 58 proceden del uso de combustibles convencionales y 31 del uso de diferentes combustibles alternativos.

### **6.5. Análisis de Resultados**

#### 6.5.1. Emisiones a la atmósfera de PCDD/Fs

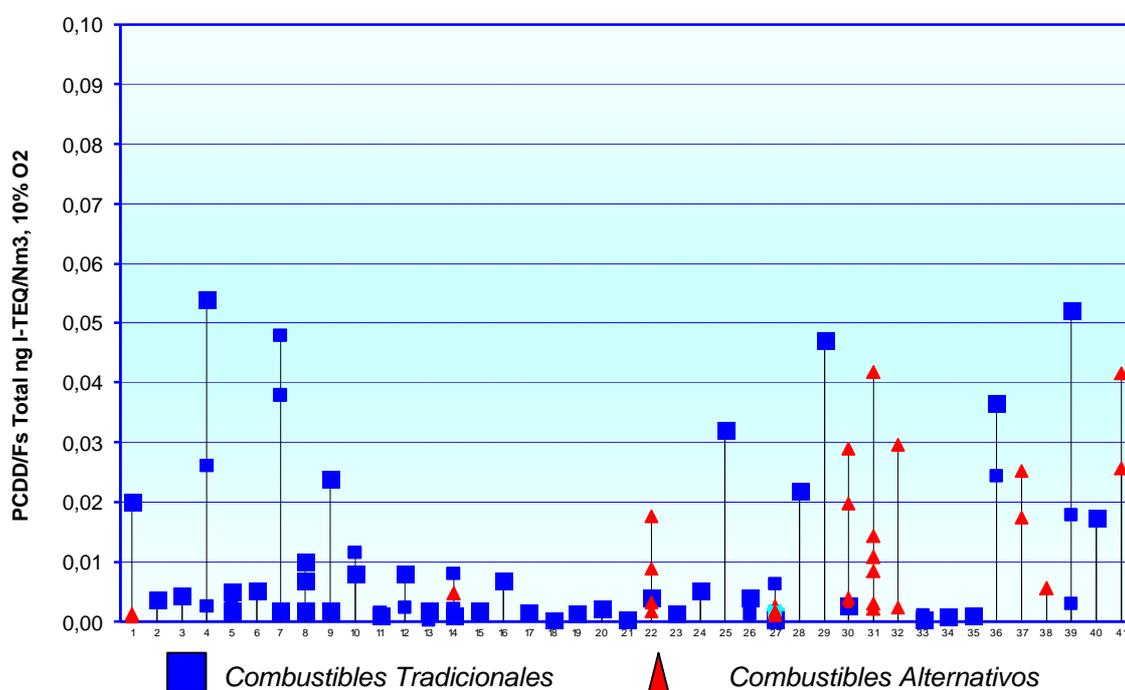
Los resultados de emisión total de PCDDs y PCDFs en los 89 muestreos realizados en los 41 hornos estudiados se recogen en la Tabla 6.6. La representación gráfica de estos resultados se muestra en la Figura 6.3.

Como se puede apreciar, cinco de los muestreos de PCDDs/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 en las emisiones de PCDD/Fs, tanto cuantitativa como cualitativamente.

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 que se coincineran residuos (0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> referido al 10% de O<sub>2</sub>, gas seco). Se observa además, que no es significativa la emisión de PCDDs/PCDFs en el caso de coincineración de residuos.

Se observa que sólo dos de los muestreos realizados sobrepasan el valor 0,05 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>, correspondiendo a hornos 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 en el caso de coincineración de residuos (Real Decreto 653/2003, del 30 de Mayo, sobre incineración de residuos).



**Figura 6.3.** Emisión de PCDD/Fs totales en los hornos de clínker muestreados durante los años 2000-2003, expresado en unidades de toxicidad, ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, 10% O<sub>2</sub>.

Ref. Horno	PCDD/Fs ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> ; 10% O <sub>2</sub>							
H1	0,0200	0,00090	0,00037					
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	0,00020	0,0020						
H14	0,0021	0,0081	0,0010	0,0049				
H15	0,0020							
H16	0,0070							
H17	0,0016							
H18	0,0003							
H19	0,0013							
H20	0,0022							
H21	0,00054							
H22	0,0042	0,0034	0,0177	0,0089	0,0018			
H23	0,0013							
H24	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	0,0018
H28	0,0220							
H29	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	0,0023						
H33	0,0004	0,0011						
H34	0,00078							
H35	0,0011							
H36	0,0365	0,0243						
H37	0,0206	0,0174						
H38	0,0056							
H39	0,0520	0,0178	0,0031					
H40	0,0175							
H41	0,0257	0,0415						

**Tabla 6.6.** Emisión total de PCDD/Fs en los hornos muestreados en el Sector Cementero. Años 2000-2003.

Los rangos de las emisiones de PCDDs/PCDFs obtenidas en función del tipo de combustible utilizado se resumen en la Tabla 6.7.

Rango de emisiones (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> )	
Combustible Convencional	0,0002-0,054
Uso de Combustible Alternativo	0,0004-0,049
<b>Valor Medio (n=89)</b>	<b>0,0113</b>

**Tabla 6.7.** Rango de emisión de PCDDs/PCDFs en los hornos de producción de clínker del Sector Cementero en España.

Considerando que se ha muestreado un 69,5% de los hornos operativos durante el 2003, donde se han considerado hornos con diferentes tecnologías de producción de clínker, diferentes sistemas de limpieza de sus gases de salida y diferentes “modus operandis”, podemos concluir que los valores de emisión comprendidos en un rango de 0,0002-0,054 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> referido al 10% de O<sub>2</sub>, gas seco son representativos del Sector Cementero Español. Las emisiones de PCDDs/PCDFs en los gases de salida de los hornos de clínker presentan valores muy bajos si consideramos el límite de emisión permitido en el caso de incineración o co-combustión de residuos. En los apartados siguientes se realizarán evaluaciones más detalladas.

### 6.5.2. Factores de emisión

En función de la información suministrada por cada una de las instalaciones respecto a su funcionamiento en las condiciones de muestreo, es decir, datos empíricos, se calcula el factor de emisión para 75 muestreos. En la Tabla 6.8 se recogen los valores promedios de los factores de emisión obtenidos.

En función de la práctica o no de valorización energética de residuos como combustibles alternativos, los rangos entre los que varían los factores de emisión se indican en la Tabla 6.9, observándose que en ambos casos dicho margen es muy amplio y que en el caso del uso de combustibles alternativos éste es menor que el correspondiente al de combustibles convencionales en un 50%.

<b>PCDD/Fs I-TEQ ng/t clínker</b> (n= 75 muestreos)	<b>36,53</b>
Caudal de gas seco/t de clínker (Nm <sup>3</sup> /t) (n= 75 muestreos)	1994

**Tabla 6.8.** Valor promedio de las emisiones de PCDD/Fs y caudal de gas seco por t de clínker, considerando los datos aportados por OFICEMEN (Años 2000, 2001, 2002, 2003).

<b>Rangos del Factor de Emisión de PCDD/Fs I-TEQ ng/t clínker</b>	
Combustible Convencional (Coque, Fuel-oil, carbón)	0,67-246
Uso de Combustible Alternativo (harinas, aceites, neumáticos...)	0,83-133

**Tabla 6.9.** Rango de los Factores de Emisión de PCDDs/PCDFs en función de la práctica o no de co-combustión de residuos, considerando los datos aportados por OFICEMEN (Años 2000, 2001, 2002, 2003).

### 6.5.3. Emisión total

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 de cemento (datos aportados por OFICEMEN). Las emisiones de PCDD/Fs 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/Fs para los 89 muestreos (0,0113 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>), 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 Nm<sup>3</sup>/t clínker).
- 2) Considerando el valor de factor de emisión por unidad de producción, de exclusivamente los 75 muestreos 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 PCDDs/PCDFs del Sector Cementero para el año 2002 obtenidos se muestra en la Tabla 6.10.

<b>Emisión media (n= 89): 0,0113 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> 10% O<sub>2</sub>.</b>	<b>Planteamiento 1)</b>	<b>Planteamiento 2)</b>
<b>Factor de Emisión (ng I-TEQ/t clínker)</b>	33,85	36,53
<b>Factor de Emisión (ng I-TEQ/t cemento)</b>	26,70	28,82
<b>Emisión Anual de PCDD/Fs (g I-TEQ/a)</b>	<b>1,00</b>	<b>1,07</b>

**Tabla 6.10.** Estimación de la emisión global de PCDDs/PCDFs en el Sector Cementero. Año 2002.

Así pues la emisión global de PCDD/Fs a la atmósfera correspondiente al sector cementero en el Año 2002 se estima en **1,00-1,07 g I-TEQ/año**, muy alejados de las estimaciones presentadas en el Inventario Europeo Estado 2, cuyo valor correspondía a 3,6 g I-TEQ/año. Esta gran diferencia pone en evidencia la necesidad de realizar las estimaciones de emisión de PCDDs/PCDFs sobre medidas experimentales de las instalaciones de cada país. La emisión de dioxinas debido al sector cementero se considera muy bajo. 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 en otros sectores a lo largo del año 2006), por lo que se puede afirmar que el Sector Cementero no es un emisor significativo de PCDDs/PCDFs en España.

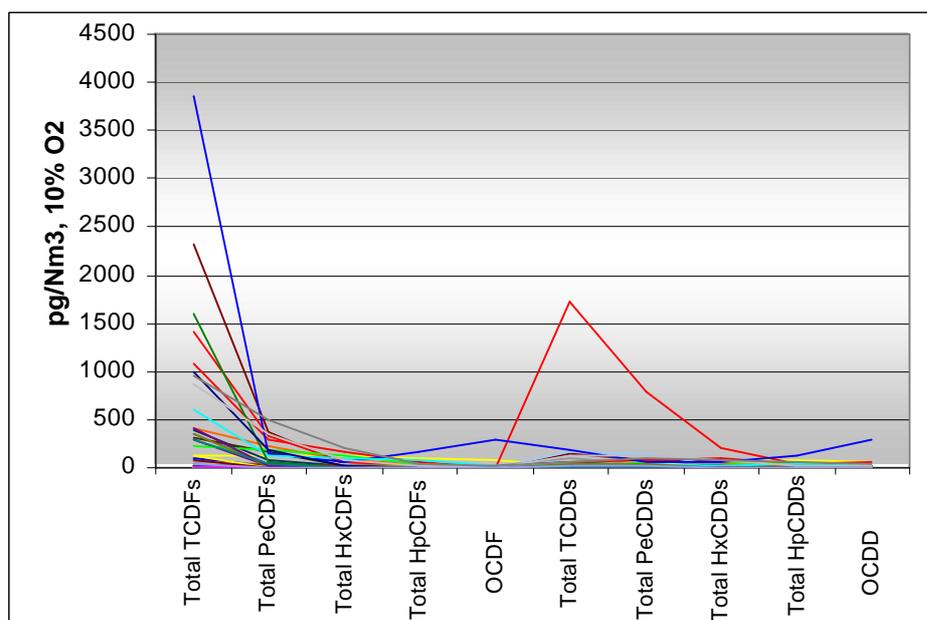
#### 6.5.4. Caracterización de PCDDs/PCDFs en un horno de clínker convencional

La caracterización de la emisión de dioxinas se realiza a través de su perfil característico (homólogos y distribución de congéneres tóxicos) tal y como se ha indicado en el apartado 6.4.2. Considerando que los hornos convencionales (que hacen uso de combustibles fósiles convencionales: coque de petróleo, fuel-oil y carbón), corresponden a la mayoría de los hornos que operan en el ámbito nacional, se realiza un estudio de 48 muestreos de los que se dispone de información analítica suficiente para definir el perfil típico de un horno convencional. De los 48 hornos escogidos, 39 operan vía seca, 2 de vía semi-seca y 2 vía húmeda. Los combustibles utilizados son:

- 6,25% utilizan Carbón-coque-fuel.
- 75% coque de petróleo.
- 18,7% carbón-coque.

Los rangos de emisión se encuentran, como se ha indicado anteriormente, entre 0,052-0,0002 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, y los factores de emisión de PCDDs/PCDFs en 245,7-0,71 ng I-TEQ/t de clínker.

El perfil de la emisión total de PCDD/Fs en unidades de masa (pg/Nm<sup>3</sup>, expresado al 10% O<sub>2</sub>) en función de los grupos de familia de homólogos, considerando los 48 muestreos realizados, se refleja en la Figura 6.4.

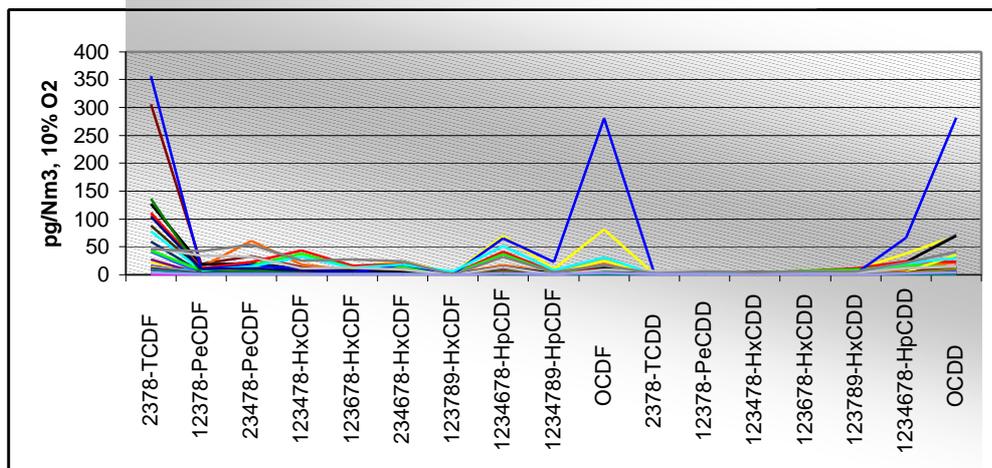


**Figura 6.4.** Perfil de homólogos de PCDDs/PCDFs en hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales (pg/Nm<sup>3</sup>, 10% O<sub>2</sub>).

Como se puede apreciar, existe un comportamiento similar, a excepción de un caso, 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.

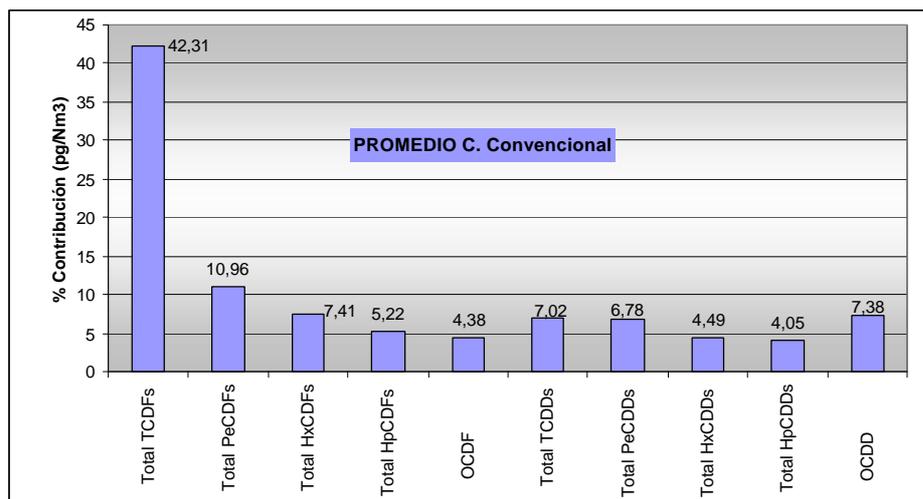
La representación de contribución en masa de los congéneres tóxicos, está recogida en la Figura 6.5. donde, de nuevo, las aportaciones de los congéneres tóxicos son muy

semejantes y sólo en uno o dos casos aparecen ligeras distorsiones en los isómeros octasustituídos.

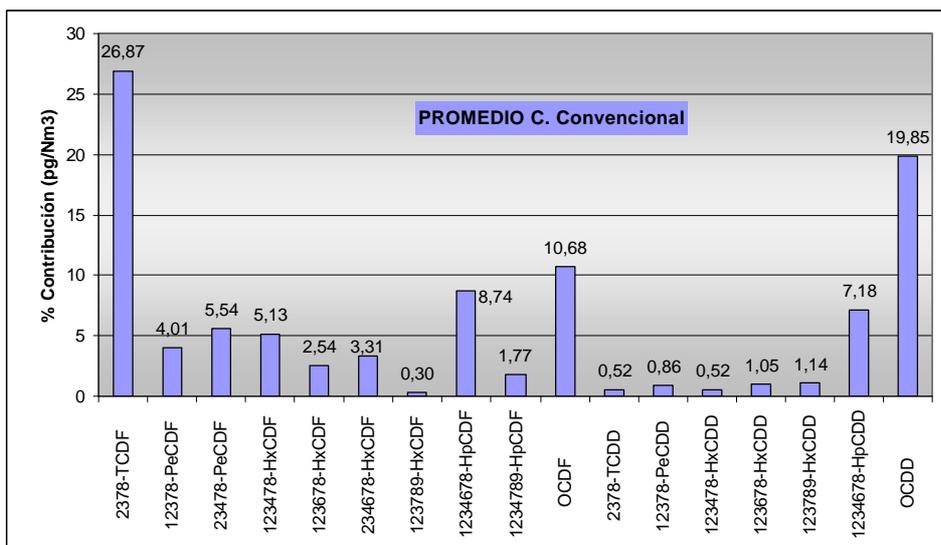


**Figura 6.5.** Distribución de congéneres tóxicos 2,3,7,8-clorosustituídos en muestras realizadas en hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales. Expresado en unidades de masa ( $\text{pg}/\text{Nm}^3$ , 10%  $\text{O}_2$ ). ( $n=48$ ).

Si se descartan los casos atípicos en ambas representaciones, el perfil promedio de las contribuciones en porcentaje en masa al total de emisiones, por un lado por familia de homólogos y por otro lado por congéneres tóxicos en el caso de los hornos que utilizan combustibles convencionales, son los que se muestran en las Figuras 6.6 y 6.7 respectivamente.

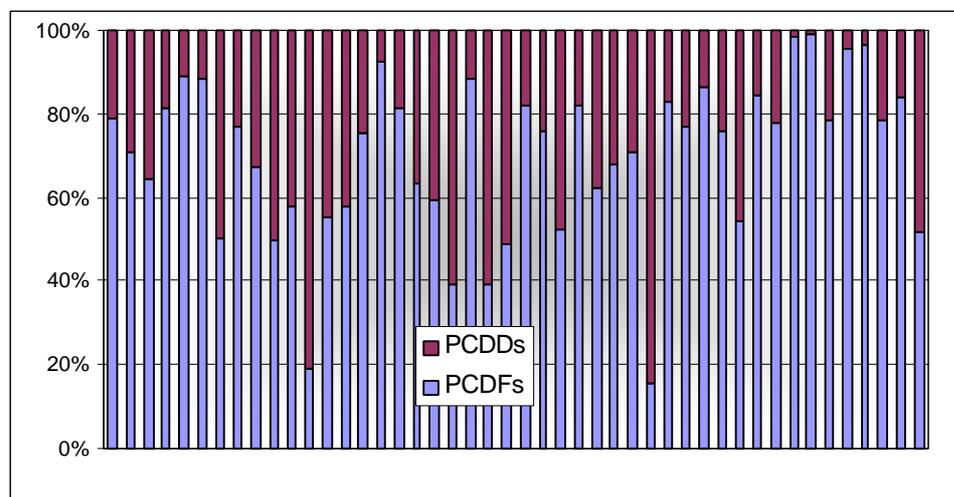


**Figura 6.6.** Perfil promedio de los porcentajes de emisiones totales de PCDDs/PCDFs, por familia de homólogos en el caso de hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales. ( $n=48$ ).



**Figura 6.7.** Perfil promedio de los porcentajes de contribución en masa de los congéneres 2,3,7,8 clorosustituídos, en el caso de hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales. (n=48).

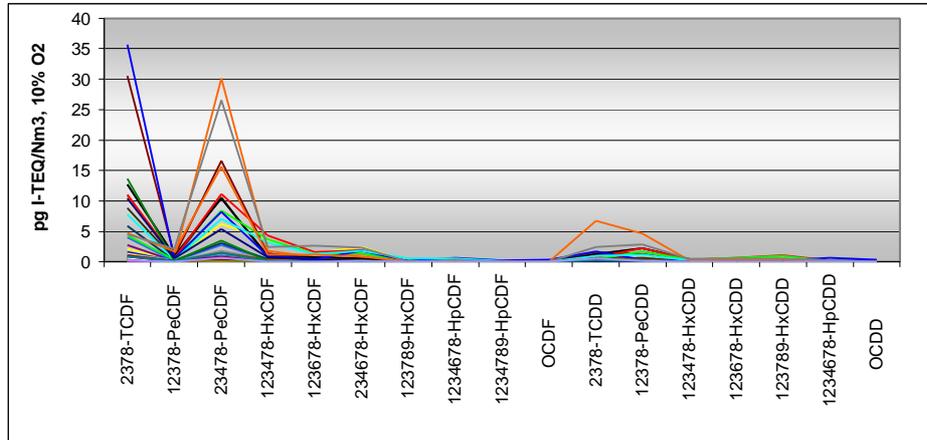
Se aprecia que en los hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales fósiles (fuel-oil, coque de petróleo, carbón...), la emisión de PCDDs/PCDFs que liberan los gases de salida presentan una presencia mayoritaria de furanos respecto a dioxinas (91,3% de los casos). La Figura 6.8. representa la proporción de PCDDs y PCDFs en la emisión global de cada uno de los muestreos realizados en unidades de masa. Así mismo el grupo de homólogos que se libera en mayor proporción son los tetrafuranos, la contribución va disminuyendo de manera progresiva hacia los más sustituidos (octa furanos).



**Figura 6.8.** Proporción de PCDDs/PCDFs totales (tóxicos y no tóxicos) en la emisión global de hornos de cementera que utilizan combustibles convencionales.

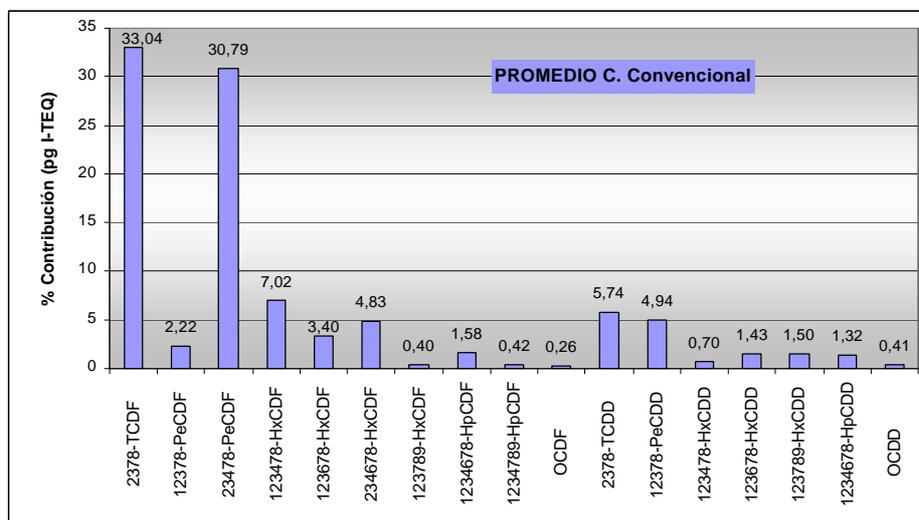
El análisis de la proporción de dioxinas frente a furanos nos suministra sobre los mecanismos de formación de estos contaminantes en la actividad a estudio. Dado que existe una mayor proporción de furanos y sobre la base de reseñas bibliográficas comentadas en capítulos anteriores podemos concluir que 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 PCDDs/PCDFs se representa en la Figura 6.9, 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, en algunos casos, la presencia de los isómeros tetra y penta derivados.



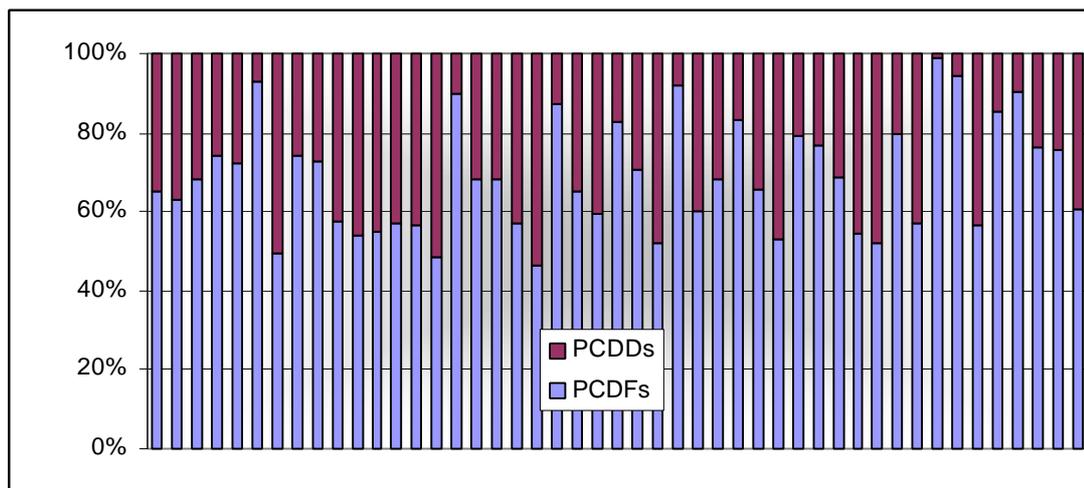
**Figura 6.9.** Distribución de congéneres tóxicos 2,3,7,8-clorosustituídos en muestras realizadas en hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales. Expresado en unidades de toxicidad ( $\text{pg I-TEQ/Nm}^3$ , 10%  $\text{O}_2$ ).

Esta contribución queda reflejada al representar los promedios de los porcentajes de contribución a la toxicidad, indicados en la Figura 6.10.



**Figura 6.10.** Perfil promedio de los porcentajes de contribución a la toxicidad de los congéneres 2,3,7,8 clorosustituídos, en el caso de hornos de clínker que utilizan combustibles convencionales. ( $n=48$ ).

La proporción en masa de los isómeros tóxicos se recoge en la Figura 6.11. Se aprecia que la contribución a la toxicidad de los furanos es predominante.



**Figura 6.11.** Proporción de PCDDs/PCDFs tóxicos en la emisión global de hornos de cementera que utilizan combustibles convencionales. (Unidades de masa  $\text{pg}/\text{Nm}^3$ ).

Otra conclusión que se desprende de estos resultados es que el perfil de emisión respecto a grupo de homólogos y congéneres tóxicos, es independiente del combustible utilizado: fuel-oil, carbón, coque. No siendo el tipo de combustible el determinante de la emisión.

#### 6.5.5. Evaluación estadística de los datos del uso de combustibles convencionales

Aunque se observan 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 vía seca.

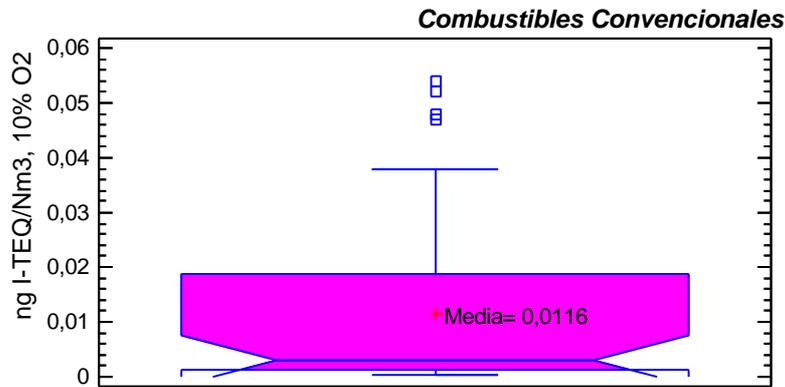
Respecto a las emisiones globales expresadas en unidades de toxicidad  $\text{ng I-TEQ}/\text{Nm}^3$  10%  $\text{O}_2$ , los estadísticos descriptivos resultantes que reflejan la dispersión de los datos de los 48 muestreos se reflejan en la Tabla siguiente:

N	Media	Mediana	Desviación estándar	Moda	Mínimo	Máximo	Asimetría tipificada
48	0,0116	0,00305	0,0157	0,001	0,0002	0,054	4,21

**Tabla 6.11.** Estadísticos de las emisiones de PCDD/Fs en hornos que utilizan combustibles convencionales. ( $\text{ng I-TEQ}/\text{Nm}^3$ , 10%  $\text{O}_2$ )

En la Tabla 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. 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 rango esperado para los datos de una distribución normal (rango de -2 a +2) indicando un alejamiento significativo de normalidad. Un estudio de dicha asimetría y de la dispersión de los datos viene reflejada por la representación del gráfico de cajas y bigotes siguiente (Figura 6.12).



**Figura 6.12.** Diagrama de cajas y bigotes correspondiente a la emisión total de PCDDs/PCDFS en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales. Expresado en unidades de toxicidad ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, 10% O<sub>2</sub> (N=48).

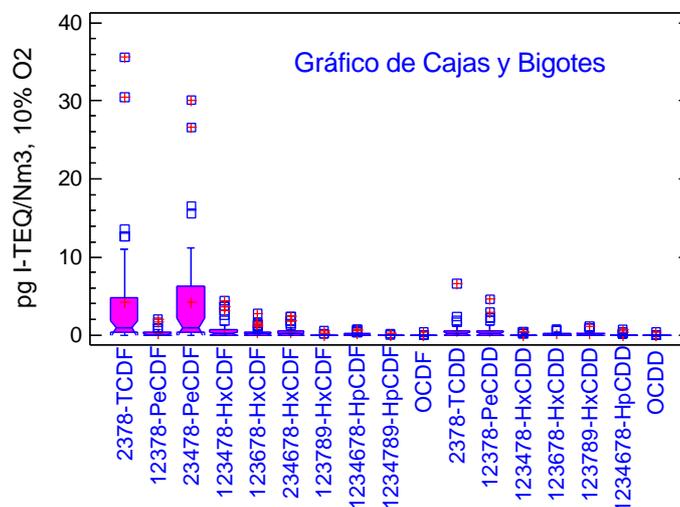
En el diagrama anterior se representan “cajas” que contienen el 50% de los valores comprendidos entre los percentiles 25 y 75 (el nivel de la mediana se encuentra en la línea de estrechamiento de las cajas), además de “bigotes”, que son las líneas que se dirigen desde las cajas hasta los valores mayores 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/Nm<sup>3</sup>, 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 podemos 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. Aún así, manteniendo un criterio conservador, se han considerado en la evaluación general.

Por otro lado, si realizamos 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 6.12) se observa que el 75% de los datos son inferiores a 0,0189 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>. Valores muy alejados del límite de emisión de PCDDs/PCDFS establecido para hornos de cemento.

1%	5%	10%	25%	50%	75%	90%	99%
0,0002	0,0004	0,0005	0,0013	0,00305	0,0189	0,038	0,054

**Tabla 6.12.** Percentiles correspondiente a la emisión total de PCDDs/PCDFS en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales. Expresado en unidades de toxicidad ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, 10% O<sub>2</sub> (N=48).

El análisis de la distribución de los perfiles de las emisiones a través de la misma herramienta informática genera un diagrama de cajas que se representa en la Figura 6.13, donde se detalla la dispersión de los resultados en los hornos en los que se dispone de la distribución de isómeros (N=47).



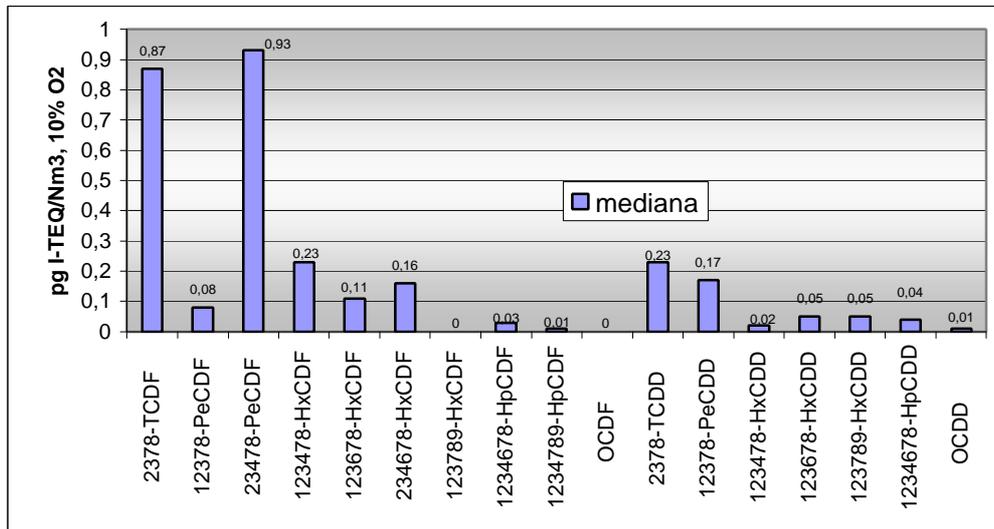
**Figura 6.13.** Diagrama de cajas y bigotes de la emisión de PCDDs/PCDFs en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales. Expresado en unidades de toxicidad  $\text{pg I-TEQ/Nm}^3$ , (N=47).

El valor correspondiente a las medias y medianas ( $\text{pg I-TEQ/Nm}^3$ ) para cada uno de los 17 isómeros tóxicos se recogen en la Tabla 6.13.

	MEDIANA $\text{pg I-TEQ/Nm}^3$	MEDIA $\text{pg I-TEQ/Nm}^3$
<b>2378-TCDF</b>	0,870	4,250
<b>12378-PeCDF</b>	0,080	0,270
<b>23478-PeCDF</b>	0,930	4,170
<b>123478-HxCDF</b>	0,230	0,680
<b>123678-HxCDF</b>	0,110	0,350
<b>234678-HxCDF</b>	0,160	0,430
<b>123789-HxCDF</b>	0,000	0,030
<b>1234678-HpCDF</b>	0,030	0,100
<b>1234789-HpCDF</b>	0,010	0,020
<b>OCDF</b>	0,000	0,010
<b>2378-TCDD</b>	0,230	0,540
<b>12378-PeCDD</b>	0,170	0,560
<b>123478-HxCDD</b>	0,020	0,080
<b>123678-HxCDD</b>	0,050	0,130
<b>123789-HxCDD</b>	0,050	0,160
<b>1234678-HpCDD</b>	0,040	0,080
<b>OCDD</b>	0,010	0,020

**Tabla 6.13.** Valores de las medias y medianas de los 17 isómeros tóxicos correspondientes a la emisión de hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales. Expresado en unidades de toxicidad (N=47).

Se observa que, como en la emisión total, el 50% de los datos (mediana) presentan valores más bajos que los recogidos en la media. Teniendo en cuenta los valores de la variable mediana de los 47 muestreos considerados, el perfil de la emisión 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 6.14. Si se compara con el perfil obtenido utilizando la media (Figura 6.10), se observa que éste se mantiene y la única diferencia es cuantitativa.



**Figura 6.14.** Mediana del perfil característico de la emisión de hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales. Expresado en unidades de toxicidad (N=47).

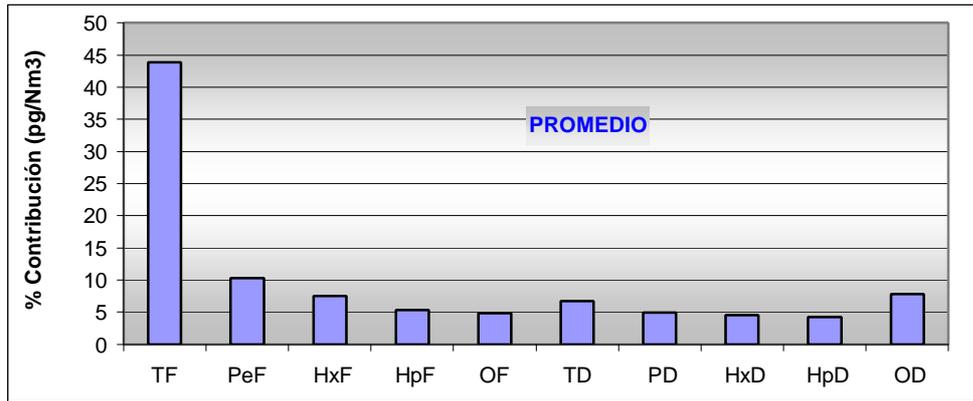
#### 6.5.6. Influencia del tipo de proceso en un horno de clínker convencional

Para conocer la influencia del tipo de procesado en hornos que utilizan combustible convencional en los perfiles de emisión de PCDD/Fs, a continuación se evalúan los resultados en cada caso: vía seca, semi-seca o vía húmeda.

##### 6.5.6.1. Hornos de Vía Seca

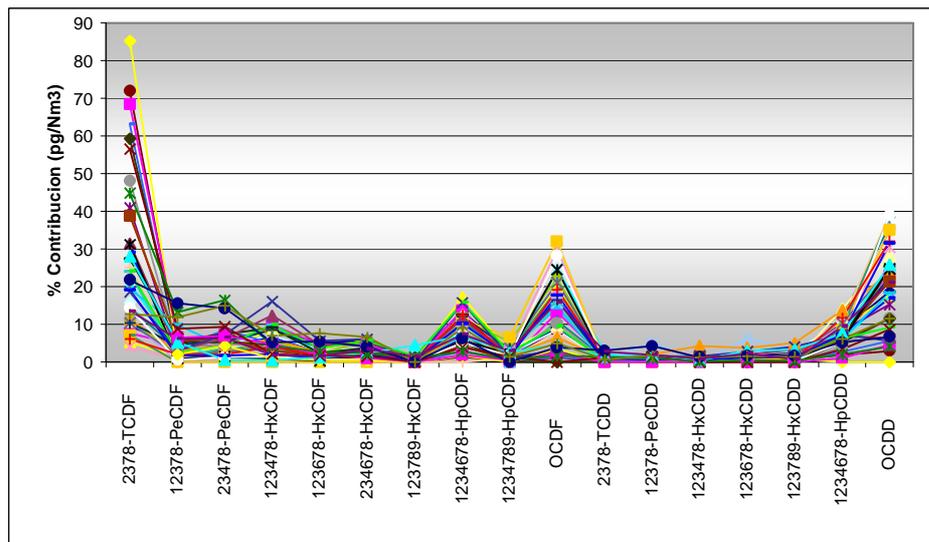
En los 44 muestreos que operan vía seca con combustibles convencionales, el rango de emisión de PCDDs/PCDFs es muy amplio de 0,54-0,0002 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, correspondiendo a factores de emisión de 0,7 a 246 ng I-TEQ/t clínker. (Apartado 6.5.2.).

La representación de los porcentajes promedios de las familias de homólogos se recoge en la Figura 6.15, donde se observa la gran contribución de los isómeros de tetrafuranos.

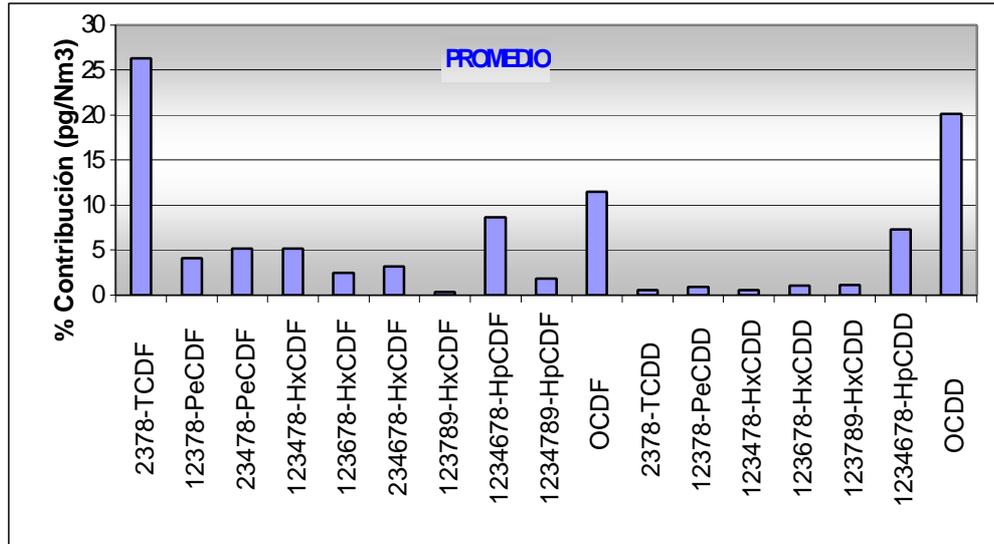


**Figura 6.15.** Promedio de la contribución total de los grupos de homólogos de PCDDs/PCDFs en hornos que operan vía seca.

Respecto a los congéneres tóxicos la distribución en unidades de masa (pg/Nm<sup>3</sup>) se representa en la Figura 6.16. Si lo comparamos con el valor promedio, que se representa en la figura 6.17, podemos observar que los perfiles son muy similares. En ambas representaciones queda patente la importante contribución del 2,3,7,8, TCDF.

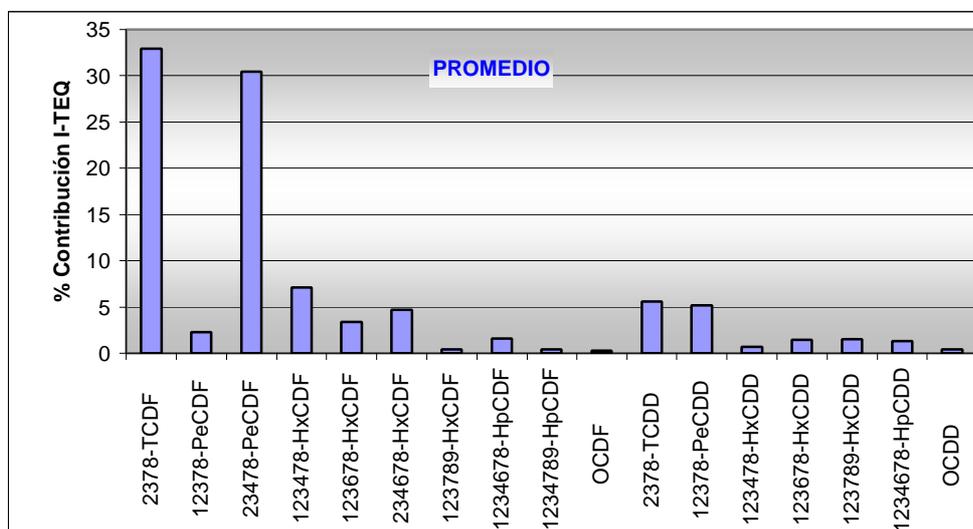


**Figura 6.16.** Contribución de los congéneres tóxicos en hornos de vía seca en unidades de masa (pg/Nm<sup>3</sup>).



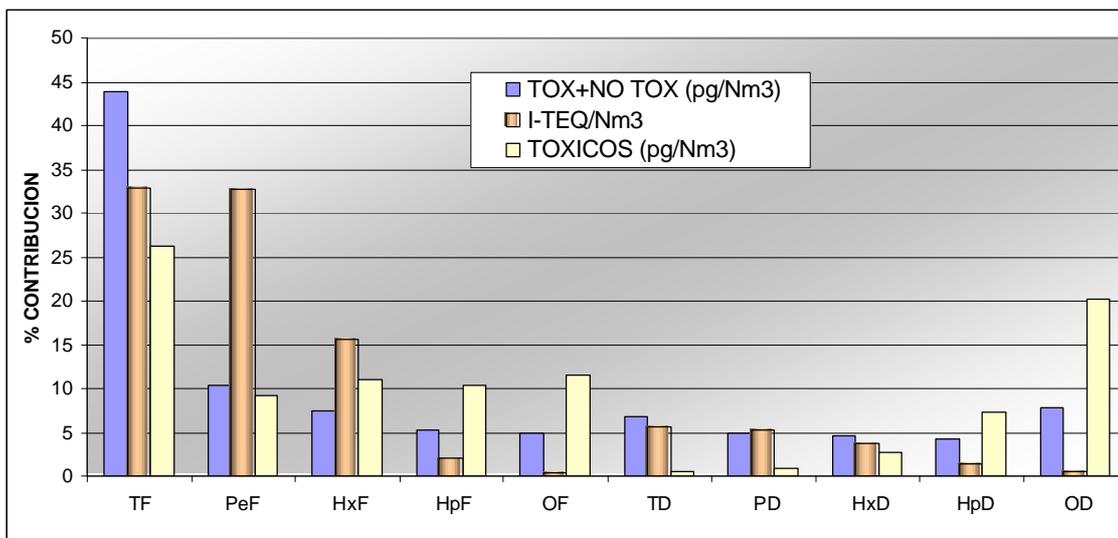
**Figura 6.17.** Promedio de la contribución de los 17 congéneres tóxicos en la emisión total de PCDDs/PCDFs en hornos que operan vía seca. Expresado en unidades de masa  $\text{pg}/\text{Nm}^3$ .

La representación gráfica de los resultados anteriores expresados en unidades de toxicidad, representados en la Figura 6.18, presenta como isómeros predominantes al 2,3,7,8-TCDF y el 2,3,4,7,8-PeCDF, siendo, estos resultados concordantes con los resultados de otros autores. (N.Vulykh, V. Shatalov. 2001).



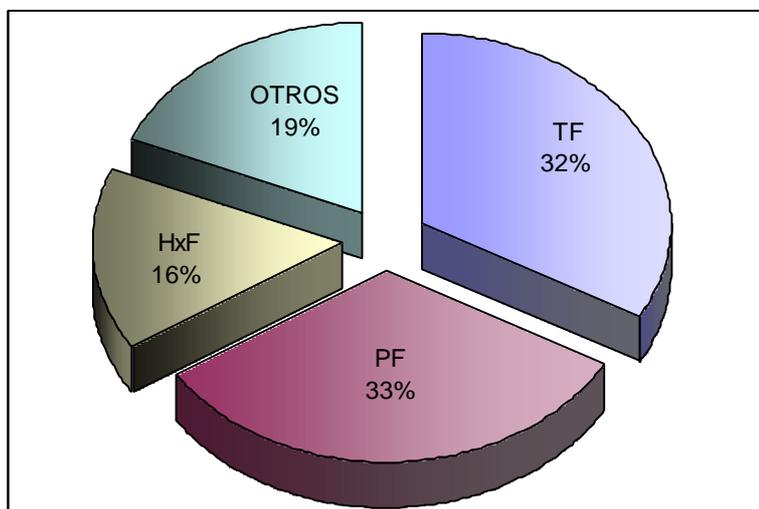
**Figura 6.18.** Perfil promedio de la contribución de los congéneres tóxicos en el caso de horno de clínker vía seca. Expresado en unidades de toxicidad ( $\text{ng I-TEQ}/\text{Nm}^3$ , 10%  $\text{O}_2$ ).

El resumen del perfil de la distribución de las contribuciones por familia de homólogos en hornos de vía seca se representa en la Figura 6.19.



**Figura 6.19.** Perfil de las contribuciones por familia de homólogos en emisiones de plantas que operan con vía seca.

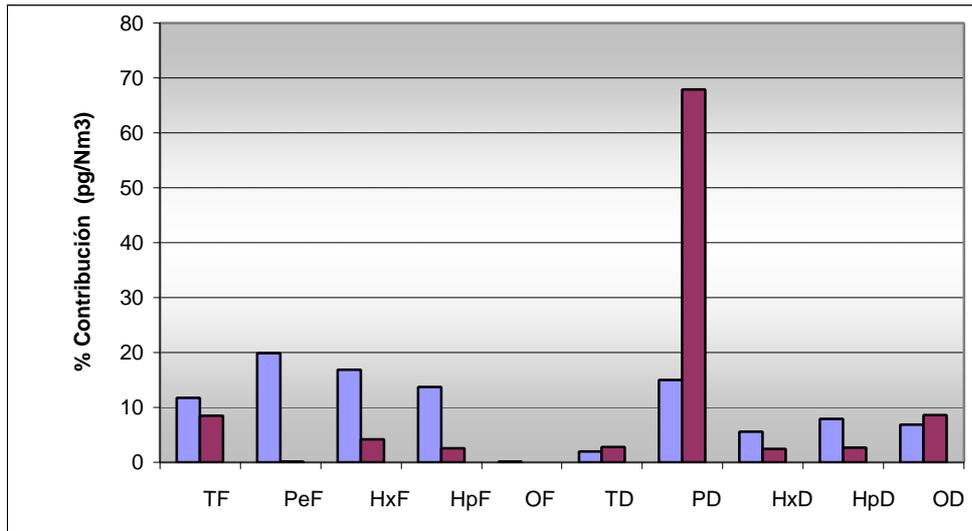
Como se observa, el contenido en masa de furanos es apreciablemente mayor respecto al de dioxinas. La mayor proporción (mas del 65%) de la toxicidad en las emisiones de plantas de procesado del cemento procede de 2 grupos: los tetra y pentafuranos. Los grupos tetrafuranos presentan, a su vez, la máxima contribución tanto en concentraciones de masa como en toxicidad. Los grupos de homólogos prioritarios para estas fuentes, expresados en unidades de toxicidad, se representan en la Figura 6.20.



**Figura 6.20.** Grupo de homólogos prioritarios en el proceso de vía seca, contribución en toxicidad.

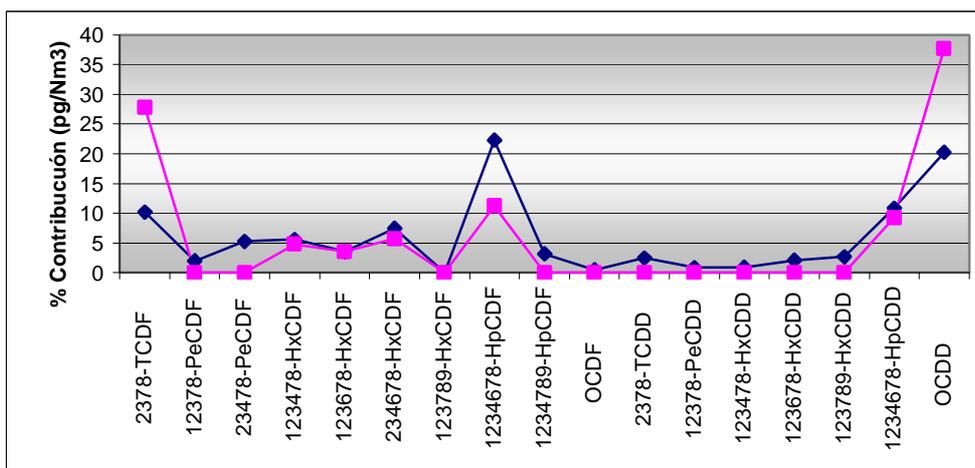
### 6.5.6.2. Hornos Vía Semi-seca

Los 2 hornos de vía semi-seca que se han analizado y que utilizan como combustible coque de petróleo presentan emisiones similares: 0,0051 y 0,0011 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, (10% O<sub>2</sub>). Los factores de emisión obtenidos son de 51,3 y 4 ng I-TEQ/t de clínker. Sin embargo, el perfil de homólogos, en masa, de las emisiones correspondientes a ambos hornos presenta diferencias significativas, tal y como se observa en la Figura 6.21.



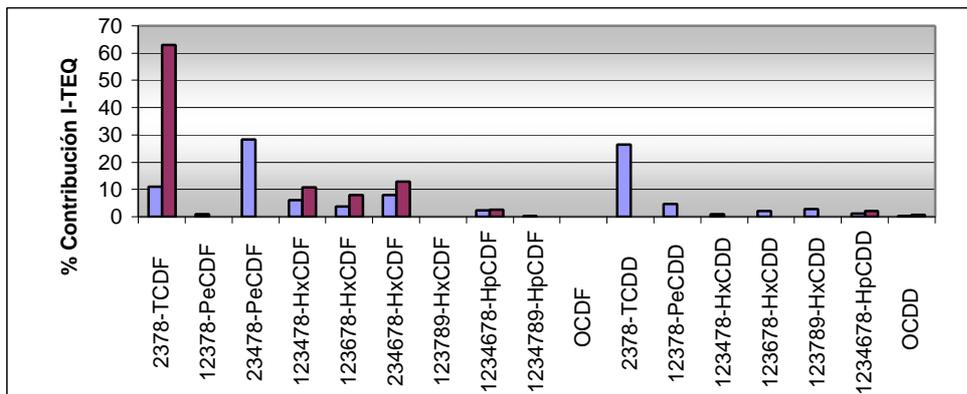
**Figura 6.21.** Contribución de los grupos de homólogos de PCDDs/PCDFs en hornos que operan vía semi-seca en unidades de masa (pg/Nm<sup>3</sup>).

Una representación de la contribución en masa de los congéneres individuales tóxicos respecto a la masa total de los 17 congéneres se muestra en la Figura 6.22.



**Figura 6.22.** Contribución de los congéneres tóxicos en hornos de vía semi-seca en unidades de masa (pg/Nm<sup>3</sup>).

El perfil de las contribuciones de los congéneres 2,3,7,8 clorosustituídos a la toxicidad total de la emisión se representa en la Figura 6.23.

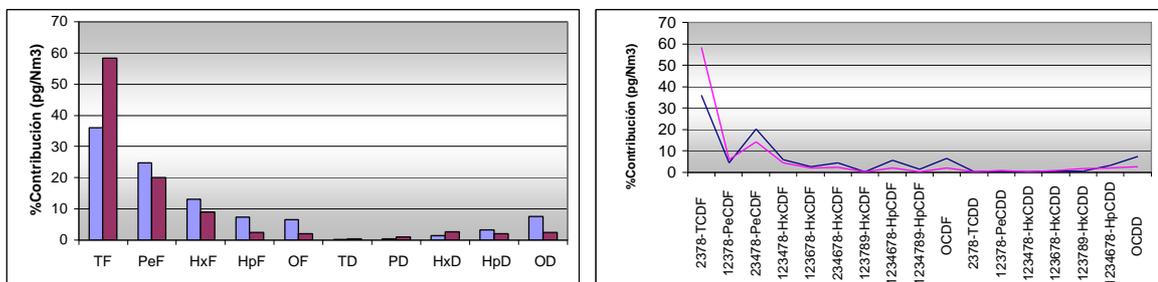


**Figura 6.23.** Contribución de los congéneres tóxicos a la toxicidad total de la emisión de PCDD/Fs, en el caso de 2 hornos de clínker vía semi-seca. Expresado en unidades de toxicidad (ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, 10% O<sub>2</sub>).

Considerando los resultados obtenidos en los dos únicos muestreos realizados en hornos de vía semi-seca, donde el comportamiento respecto a las emisiones de PCDDs/PCDFs es muy diferente, no se pueden establecer ningún tipo de conclusiones en este aspecto y habría de disponerse de mayor número de muestreos.

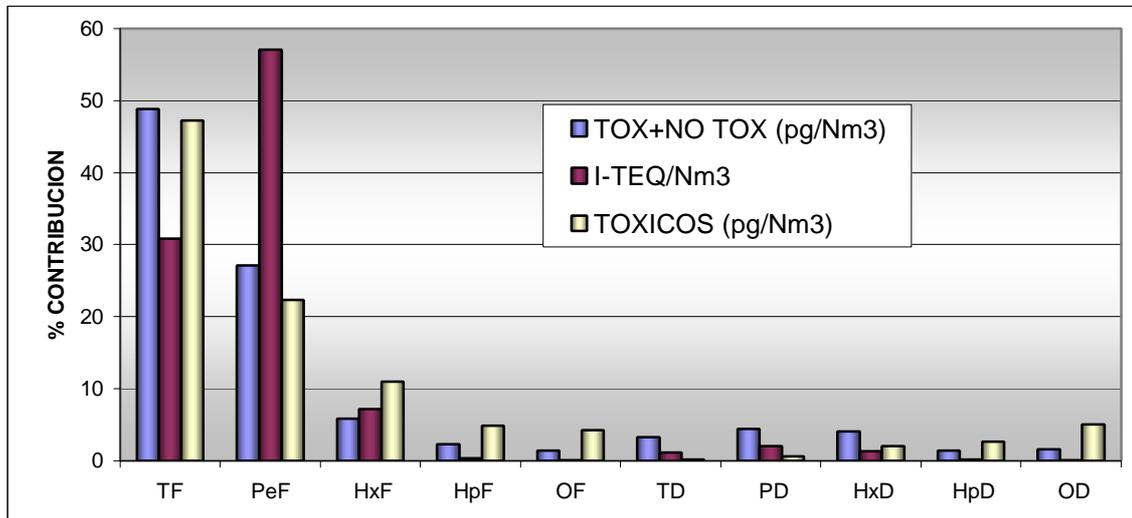
6.5.6.3. Vía Húmeda

Las emisiones de los dos hornos muestreados presentan rangos muy similares, con un valor medio de 0,0345 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>. Los factores de emisión calculados son de 185 y 113 ng I-TEQ/t de clínker. Los combustibles utilizados en ambos casos son coque de petróleo y la temperatura a la entrada del electrofiltro es alrededor de 210°C. En la Figura 6.24. se representa el perfil de las contribuciones en masa de la emisión total por familia de homólogos y para los distintos congéneres) en los 2 hornos muestreados.



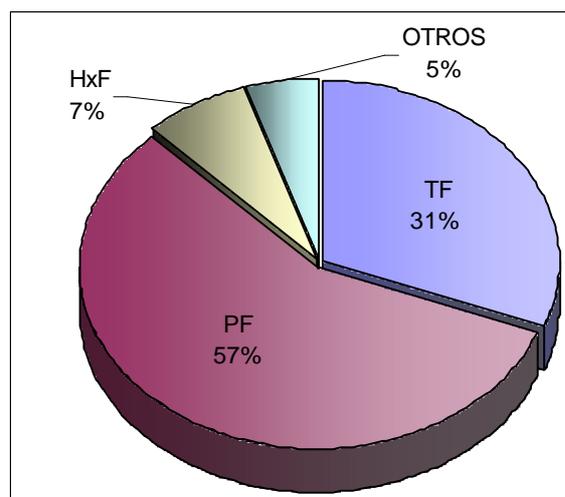
**Figura 6.24.** Perfil de las contribuciones de la emisión de PCDDs/PCDFs en Hornos de Vía Húmeda. Unidades de masa.

En este caso se observa un comportamiento similar en ambos casos, pero, como pasa en los hornos de vía semi-seca, se necesitarían más muestreos para establecer algún tipo de conclusión relevante. Aún así, la comparación de los perfiles medios de los grupos de homólogos para emisiones gaseosas en las instalaciones de cementeras que operan vía húmeda se representa en la Figura 6.25, donde los grupos de homólogos prioritarios, en masa, serían los tetrafuranos, mientras que en la aportación en toxicidad tendrían más peso los pentafuranos, de ellos en un 55,4% al 2,3,4,7,8-PeCDF, aunque en masa, la contribución mayoritaria sería la del tetrafurano.



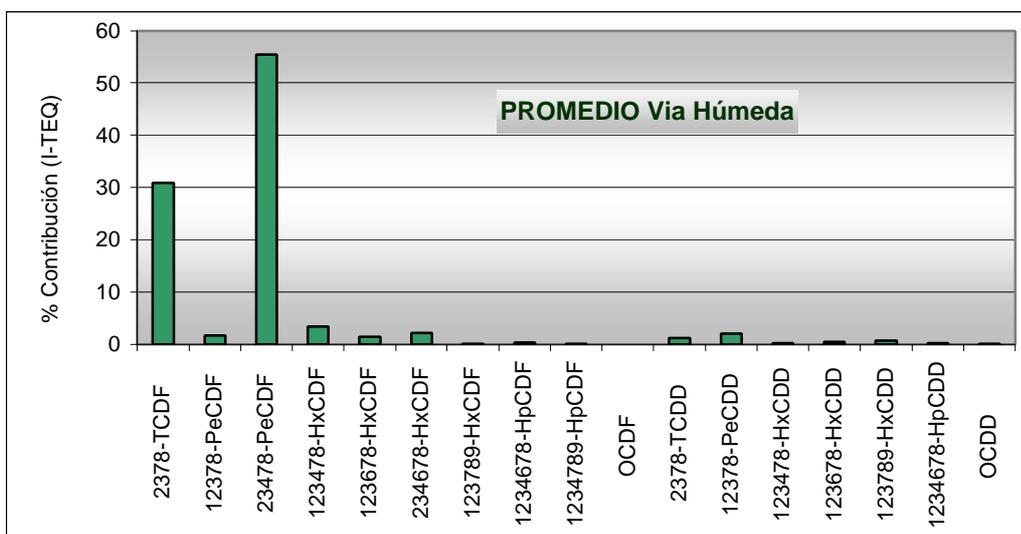
**Figura 6.25.** Perfil de las contribuciones por familia de homólogos en emisiones de hornos que operan con vía húmeda.

La distribución de los homólogos tóxicos de PCDDs/PCDFs en el caso del proceso de producción de clínker vía húmeda se representa en la Figura 6.26.



**Figura 6.26.** Distribución de los grupos de homólogos tóxicos prioritarios en el proceso de vía húmeda.

El perfil de los porcentajes de la contribución promedio en toxicidad para los dos hornos de vía húmeda muestreados es la representada en la Figura 6.27. Aún así, se recuerda que las características de los datos con los que se cuenta no permiten establecer estos como definitivos.



**Figura 6.27.** Perfil promedio de la contribución de los congéneres tóxicos en el caso de horno de clínker vía húmeda. Expresado en unidades de toxicidad (ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, 10% O<sub>2</sub>).

6.5.7. Evaluación estadística de los datos del uso de combustibles convencionales en hornos de vía seca

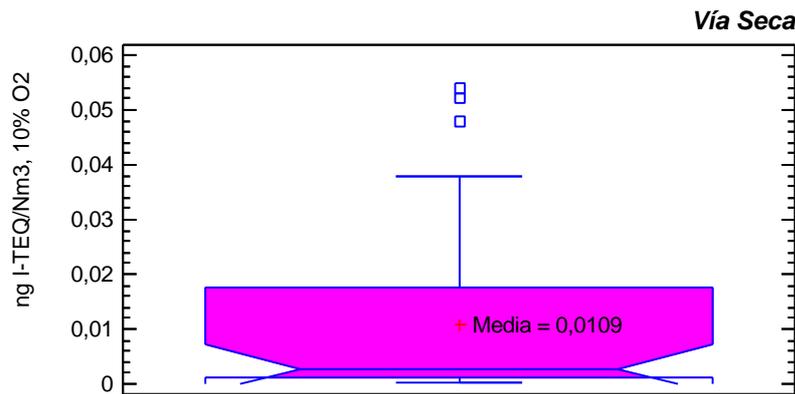
En el estudio estadístico anterior se habían considerado 4 instalaciones que correspondían a vías semiseca y vía húmeda. Al ser un número muy pequeño las muestras de vía semiseca y húmeda, y representar la vía seca el 98,5% de la producción nacional de cemento, se considera interesante evaluar las instalaciones que utilizan este sistema mediante un estudio paralelo al anterior.

Respecto a las emisiones globales expresadas en unidades de toxicidad (ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>) los estadísticos descriptivos resultantes que reflejan la dispersión de los datos se reflejan en Tabla 6.14.

N=	Media	Mediana	Desviación estándar	Moda	Mínimo	Máximo	Asimetría tipificada
44	0,01098	0,0028	0,01536	0,001	0,0002	0,054	4,35

**Tabla 6.14.** Estadísticos de las emisiones de PCDD/Fs en hornos que utilizan combustibles convencionales. (ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, 10% O<sub>2</sub>)

Se observa en este caso una ligera disminución en el valor de la media y la mediana. La representación de la dispersión de los resultados se representa en el diagrama de cajas y bigotes de la Figura 6.28. Describiéndose los datos atípicos y la muesca en la mediana.



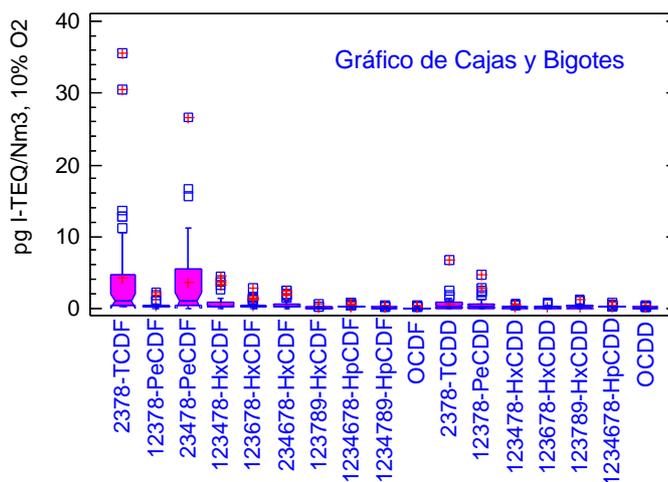
**Figura 6.28.** Diagrama de cajas y bigotes correspondiente a la emisión total de PCDDs/PCDFs en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales y operan vía seca. Expresado en unidades de toxicidad ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> (N=44).

De igual manera que en el caso anterior, aparecen datos de emisiones más elevadas que hacen que la mediana sea 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 6.15, indicando con color azul aquellos que varían respecto al anterior estudio. En el caso de procesos vía seca, el 75% de los datos aportados al estudio son valores menores de 0,0176 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, 10% O<sub>2</sub>.

1%	5%	10%	25%	50%	75%	90%	99%
0,0002	0,0004	0,0005	0,0013	0,0028	0,0176	0,0365	0,054

**Tabla 6.15.** Percentiles correspondiente a la emisión total de PCDDs/PCDFs en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales, vía seca. Expresado en unidades de toxicidad (ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>), (N=44).

A continuación se representa en la Figura 6.29 el gráfico de cajas para el caso de la distribución de las concentraciones de los 17 isómeros tóxicos, expresado en unidades de toxicidad (pg I-TEQ/Nm<sup>3</sup>), en los 43 muestreos de los cuales se dispone dicha información. El valor correspondiente a las medias y medianas para cada uno de los 17 isómeros tóxicos se describen en la Tabla 6.16, reseñando los valores que suben o bajan respecto al estudio anterior donde estaban comprendidos todos los procesos de producción de clínker con uso de combustibles convencionales

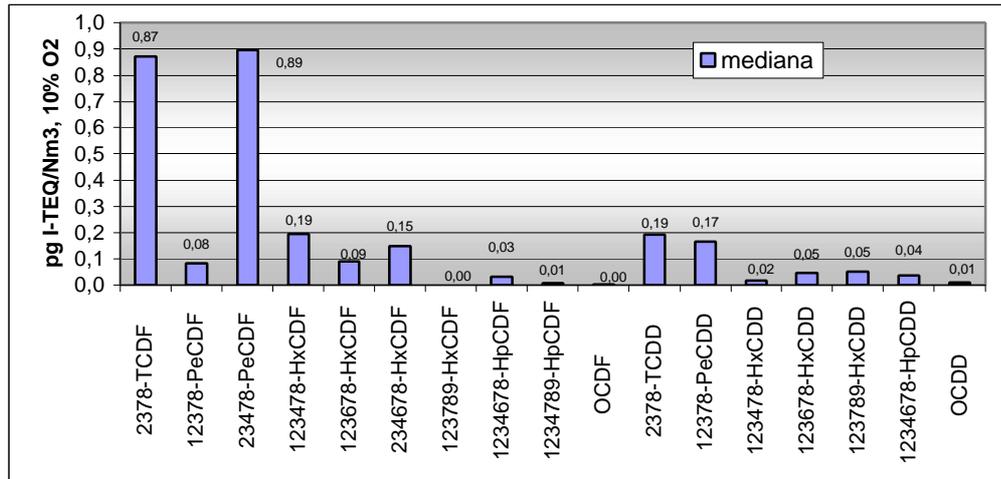


**Figura 6.29.** Diagrama de cajas y bigotes para los 17 congéneres tóxicos correspondientes a la emisión total de PCDDs/PCDFS en hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales, vía seca. Expresado en unidades de toxicidad pg I-TEQ/Nm<sup>3</sup>. (N=43).

	MEDIANA pg I-TEQ/Nm <sup>3</sup>	MEDIA pg I-TEQ/Nm <sup>3</sup>
2378-TCDF	0,873	4,162
12378-PeCDF	0,084	0,267
23478-PeCDF	0,894	3,570
123478-HxCDF	0,194	0,680
123678-HxCDF	0,091	0,346
234678-HxCDF	0,150	0,423
123789-HxCDF	0,000	0,034
1234678-HpCDF	0,032	0,105
1234789-HpCDF	0,007	0,020
OCDF	0,005	0,015
2378-TCDD	0,193	0,545
12378-PeCDD	0,166	0,576
123478-HxCDD	0,018	0,082
123678-HxCDD	0,046	0,136
123789-HxCDD	0,050	0,168
1234678-HpCDD	0,037	0,081
OCDD	0,010	0,021

**Tabla 6.16.** Valores de las medias y medianas de los 17 isómeros tóxicos correspondientes a la emisión de hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales, vía seca. Expresado en unidades de toxicidad (pg I-TEQ/Nm<sup>3</sup>), (N=43). (Baja, Sube)

Tomando los valores de la mediana, la distribución de isómeros tóxicos en la emisión característica de un horno de cementera que utiliza combustibles convencionales operando vía seca, estaría representado por el perfil correspondiente a la Figura 6.30.



**Figura 6.30.** Mediana del perfil característico de la emisión de hornos de cemento que utilizan combustibles convencionales vía seca. Expresado en unidades de toxicidad (N=43).

Como resumen, se observa que la mayoría de las emisiones de las instalaciones presentan unas emisiones por debajo de la media obtenida, que se consigue por la aportación de instalaciones que, puntualmente emiten cantidades más elevadas que la mayoría. En este estudio no se ha descartado ningún punto, siendo necesarios más muestreos para poder descartar con seguridad esos datos. Los criterios mantenidos se consideran conservadores.

#### 6.5.8. Influencia de la sustitución del combustible en la formación de PCDD/Fs

La sustitución de los combustibles convencionales por otros tipos es una práctica cada vez más implantada en el sector cementero tanto en los países industrializados y en los que se encuentran en vías de desarrollo. (Apartado 6.3). La influencia que esta sustitución provoca tanto en las emisiones de PCDD/Fs, 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 estas prácticas de sustitución.

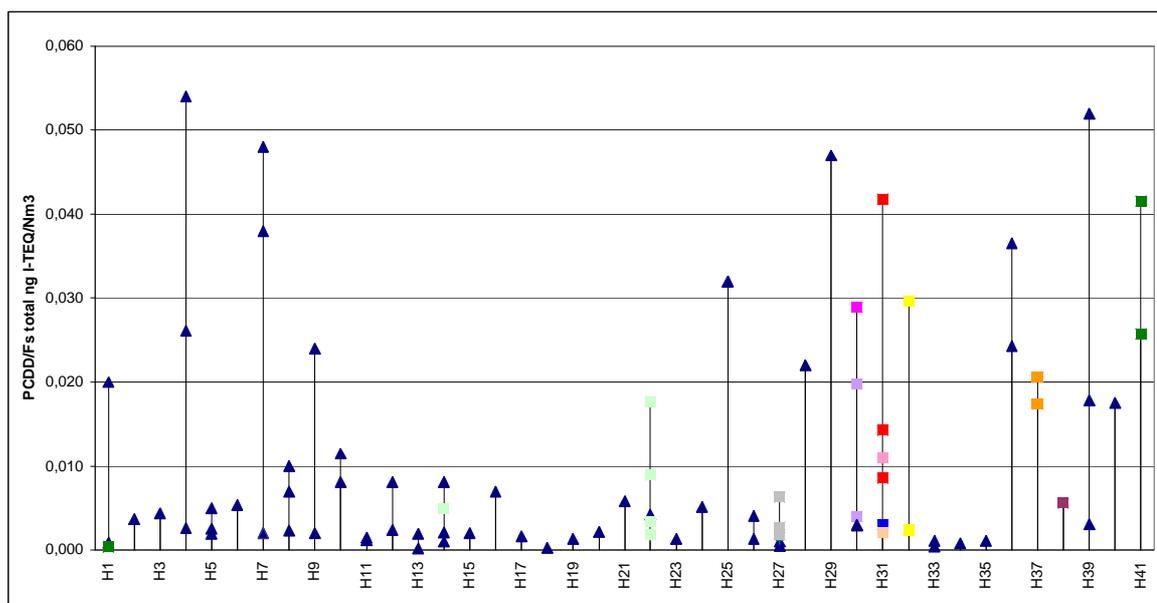
Con objeto de analizar la influencia de estas sustituciones en las emisiones de PCDD/Fs y sus perfiles, se han considerado los datos disponibles de los hornos de clinker que han realizado estas prácticas durante los años 2000 al 2003. Así, de los 89 muestreos realizados, 30 corresponden a condiciones de proceso con co-combustión y han sido realizados en 10 hornos que operan en vía seca. Los combustibles alternativos que se han utilizado en este estudio se detallan en la Tabla 6.17. La Figura 6.31 recoge los resultados de la emisión global de PCDD/Fs expresado en unidades de I-TEQ ng (Nm<sup>3</sup>, 10% O<sub>2</sub>), diferenciándose el uso de combustibles convencionales y alternativos.

COMBUSTIBLE	Nº muestrs
Mezclas disolventes	6
Harinas	5
NFU (Neumáticos Fuera de Uso)	4
Aceite usado/NFU	3
Aceite usado/NFU/disolventes	3
Aceite usado	2
Harinas/NFU	2
Aceite usado/disolventes	1
Aceite usado/Fracción ligera VFU	1
Serrín	1
Grasa animal/NFU/disolventes	1
Grasa animal/NFU/disolventes/harinas	1

**Tabla 6.17.** Relación de combustibles utilizados en los hornos muestreados que operan en condiciones de co-generación.

Como se puede apreciar en la Figura 6.31, no es significativa la diferencia en la emisión de PCDDs/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 ( $0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ , 10%  $\text{O}_2$ ).

Respecto a la cuantificación de la emisión de dioxinas y furanos, se observa que un mismo horno puede presentar mayor o menor emisión de PCDDs/PCDFs independientemente del uso de combustibles alternativos, así mismo para un mismo tipo de combustible los diferentes hornos presentan una emisión de diferente magnitud.



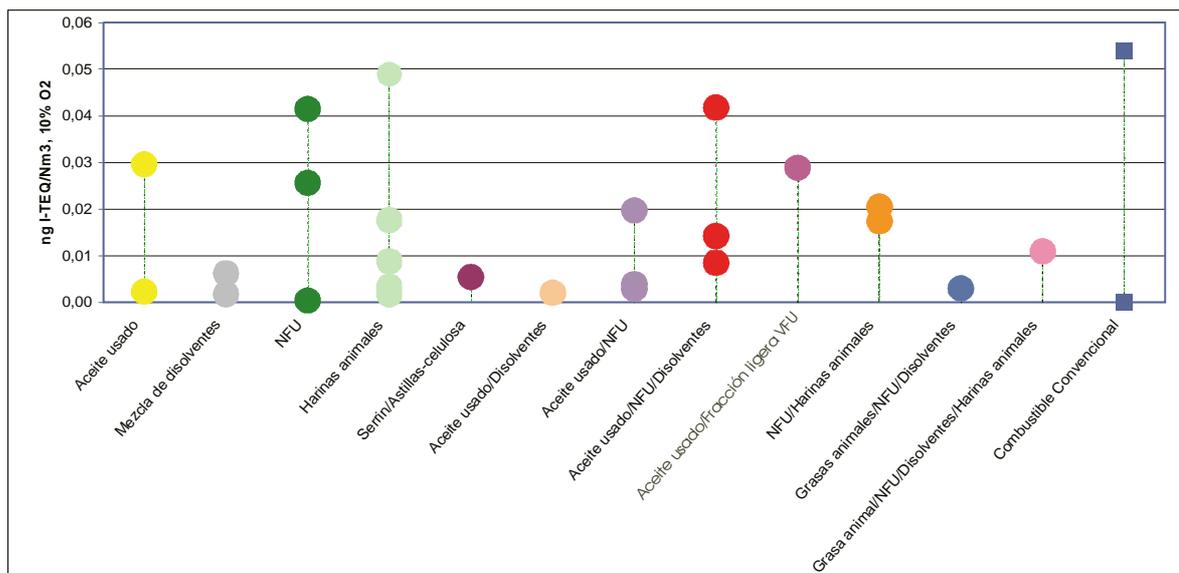
**Figura 6.31.** Emisión global de PCDDs/PCDFs en función del tipo de combustible, en hornos de producción de clínker. Expresado en unidades de toxicidad ( $\text{I-TEQ ng/Nm}^3$ , 10%  $\text{O}_2$ ).

El código de colores que se ha utilizado en este informe para diferenciar los diferentes residuos empleados como combustibles es el siguiente:

- Aceite usado / Neumáticos fuera de uso (NFU)
- Aceite usado / Neumáticos fuera de uso (NFU) / Disolventes
- Aceite usado
- Aceite usado / Fracción ligera de Vehículos fuera de uso (VFU)
- Grasas animales / Neumáticos fuera de uso (NFU) / Disolventes
- Aceite usado / Disolventes
- Harinas animales
- Harinas animales / Neumáticos fuera de uso (NFU)
- Grasas animales / Neumáticos fuera de uso (NFU) / Disolventes / Harinas animales.
- Serrín / Astillas + Celulosa
- Mezcla de disolventes
- Neumáticos fuera de uso (NFU)
- Combustibles tradicionales: coque de petroleo, carbón....

La Figura 6.32. representa la emisión total de PCDD/Fs en función del tipo de combustible. A modo de comparación se representa el rango de variación que existe en los hornos estudiados en los cuales se utilizan combustibles convencionales. Se observan rangos de emisión relativamente amplios, pero sus máximos se encuentran por debajo del máximo obtenido utilizando combustibles convencionales.

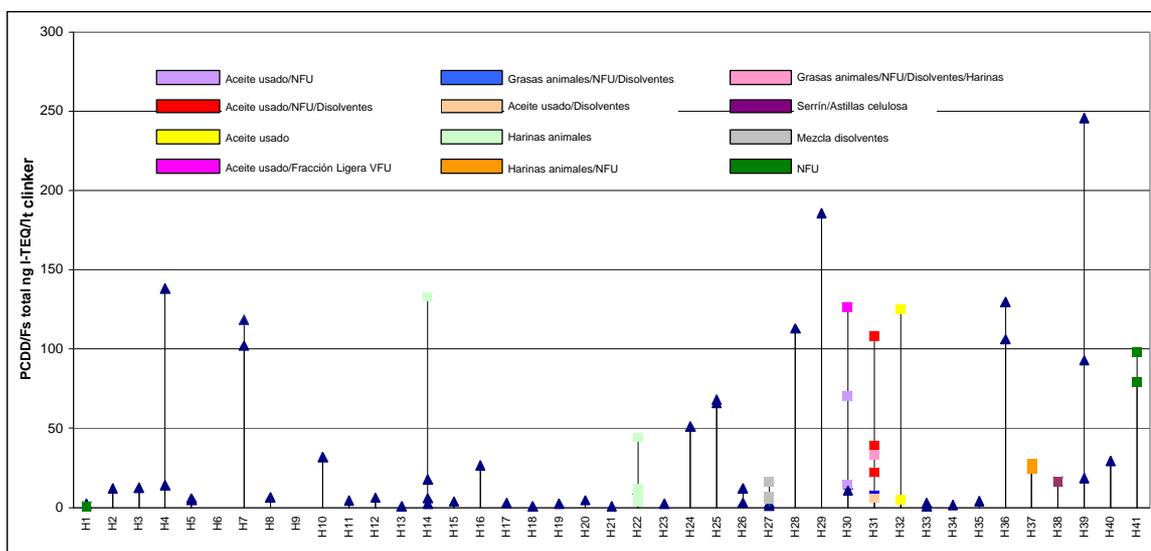
En la Tabla 6.18 se presentan los rangos de emisión en los diferentes casos a estudio. Los factores de emisión de PCDD/Fs para los 89 muestreos en función del tipo de combustible se representan en la Figura 6.33.



**Figura 6.32.** Emisión de PCDDs/PCDFs en hornos de producción de clínker, en función de los diferentes tipos de combustibles alternativos utilizados. Expresado en unidades de toxicidad (I-TEQ ng/Nm<sup>3</sup>, 10% O<sub>2</sub>).

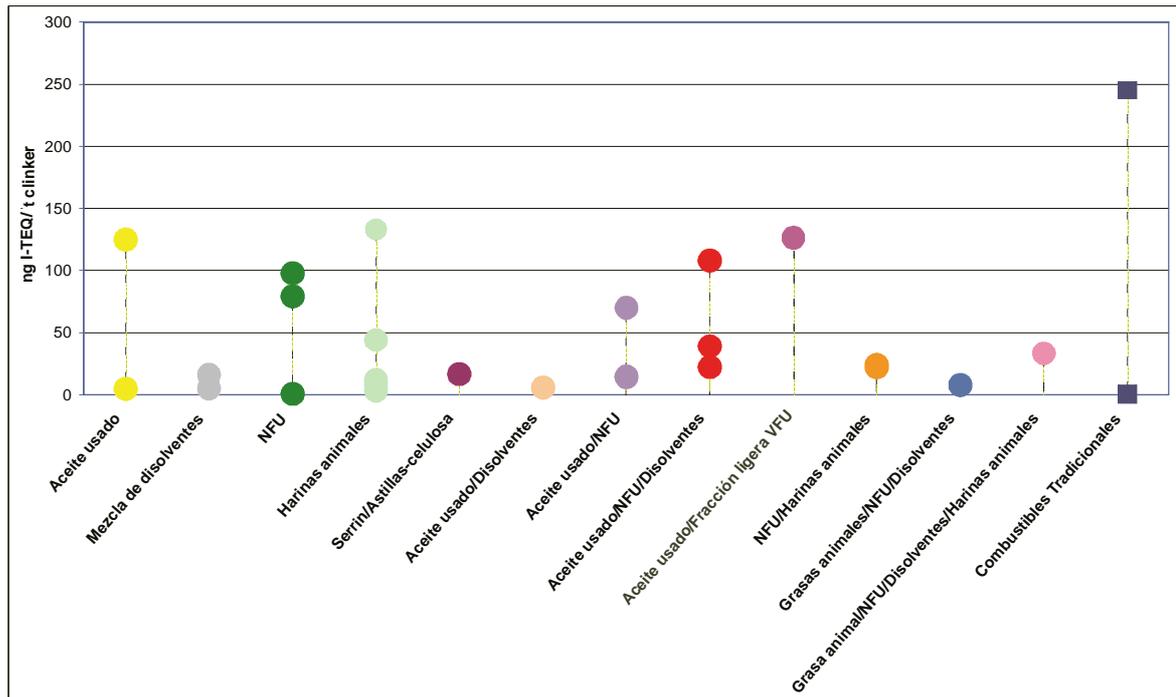
<i>Emisión Total de PCDDs/PCDFs ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, 10%O<sub>2</sub></i>	<i>Max</i>	<i>Min.</i>
Aceite usado	0,0297	0,0023
Mezcla de disolventes	0,0063	0,0011
NFU	0,0415	0,0004
Harinas animales	0,0490	0,0018
Serrín/Astillas-celulosa	0,0055	
Aceite usado/Disolventes	0,0021	
Aceite usado/NFU	0,0198	0,0029
Aceite usado/NFU/Disolventes	0,0418	0,0085
Aceite usado/Fracción ligera VFU	0,0289	
NFU/Harinas animales	0,0206	0,0174
Grasas animales/NFU/Disolventes	0,0030	
Grasa animal/NFU/Disolventes/Harinas animales	0,0110	
<b>Combustible Convencional</b>	<b>0,054</b>	<b>0,0002</b>

**Tabla 6.18.** Rangos de emisión de PCDDs/PCDFs en hornos de clínker que utilizan diferentes combustibles en el proceso de fabricación.



**Figura 6.33.** Factores de emisión globalde PCDDs/PCDFs en función del tipo de combustible, en hornos de producción de clínker que operan con/sin co-combustión de residuos. Expresado en unidades de toxicidad (I-TEQ ng/Nm<sup>3</sup>, 10% O<sub>2</sub>) por tonelada de clínker.

Los resultados alcanzados muestran que no existe una influencia del tipo de combustible, sino que las emisiones dependen básicamente del horno en donde se realiza la co-combustión. Los rangos de los factores de emisión, en función del tipo de combustible, se representan en la Figura 6.34.



**Figura 6.34.** Rangos de los factores de emisión de PCDDs/PCDFs en hornos de producción de clínker, en función de los diferentes tipos de combustibles alternativos utilizados. Expresado en unidades de toxicidad (I-TEQ ng/Nm<sup>3</sup>, 10% O<sub>2</sub>).

A modo de resumen se observa que los rangos alcanzados en el caso de combustibles alternativos presentan una variación entre 0,8-133 ng I-TEQ/t de clínker en función de cada tipo de combustible. No se aprecia que exista una relación respecto al residuo utilizado. En comparación con los valores alcanzados con combustibles convencionales (0,7-245 ng I-TEQ/t de clínker) los valores obtenidos resultan inferiores. Así pues, basándonos en los resultados experimentales obtenidos en este estudio, se puede establecer que la influencia del tipo de combustible de sustitución en la emisión total de PCDDs/PCDFs, no es significativa respecto al uso de combustibles convencionales.

A continuación se presenta un estudio más detallado de las emisiones de PCDD/Fs y sus perfiles, en función del tipo o mezcla de combustibles utilizados y de los parámetros operacionales del horno, de manera que sirva de punto de partida a posibles resultados preliminares. 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 avanzados.

#### 6.5.8.1. Mezcla de Disolventes

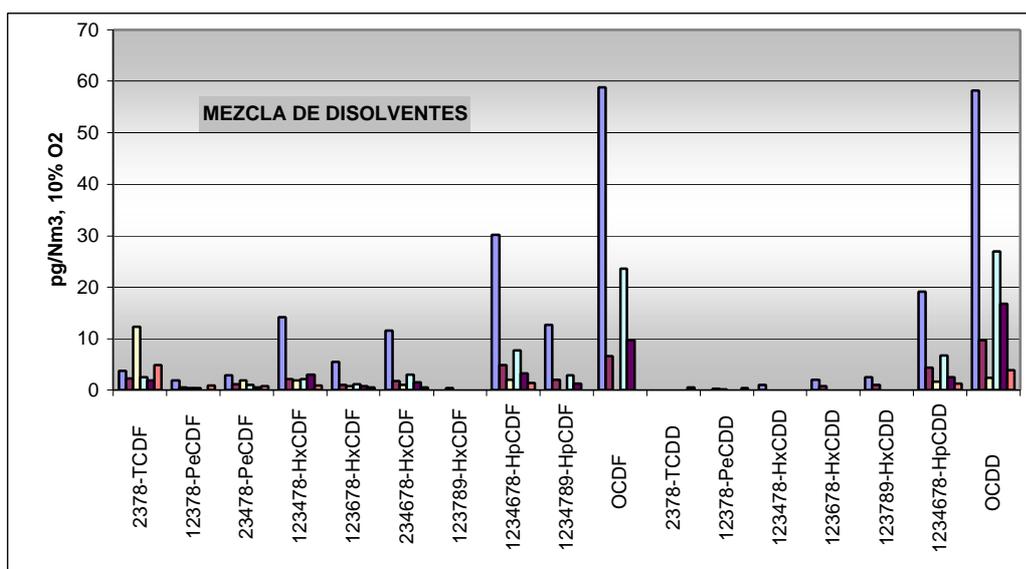
Las medidas en hornos que han trabajado con mezcla de disolventes como combustible alternativo en la industria de producción de cemento se muestra en la Tabla 6.19. Se han realizado 6 muestreos en la misma instalación, no teniendo información disponible del lugar de alimentación de dicho combustible ni de las características analíticas que presenta el combustible utilizado. La mezcla de disolventes consiste en una mezcla de barnices, pinturas, residuos de limpiezas, y residuos de la industria fotográfica. Tal y como

se observa, las emisiones globales que se alcanzan en este caso son todas del mismo rango, entre 0,0063 y 0,011 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, 10% O<sub>2</sub>.

Ref. Horno	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/Fs ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub>
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
<b>H27-1</b>	Coque de petróleo	mechero/ precalcinador	2,5/ 7,42	Mezcla de Disolventes	N.D.	405	<b>0.0063</b>
<b>H27-2</b>	Coque de petróleo	mechero/ precalcinador	3,6/6,92	Mezcla de Disolventes	N.D.	692	<b>0.0018</b>
<b>H27-3</b>	Coque de petróleo	mechero/ precalcinador	7,46/8,1	Mezcla de Disolventes	N.D.	766	<b>0.0027</b>
<b>H27-4</b>	Coque de petróleo	mechero/ precalcinador	1,33/8,8	Mezcla de Disolventes	N.D.	1850	<b>0.0016</b>
<b>H27-5</b>	Coque de petróleo	mechero/ precalcinador	2,47/8,7	Mezcla de Disolventes	N.D.	1588	<b>0.0011</b>
<b>H27-6</b>	Coque de petróleo	mechero/ precalcinador	2,6/ 6,7	Mezcla de Disolventes	N.D.	372	<b>0.0018</b>

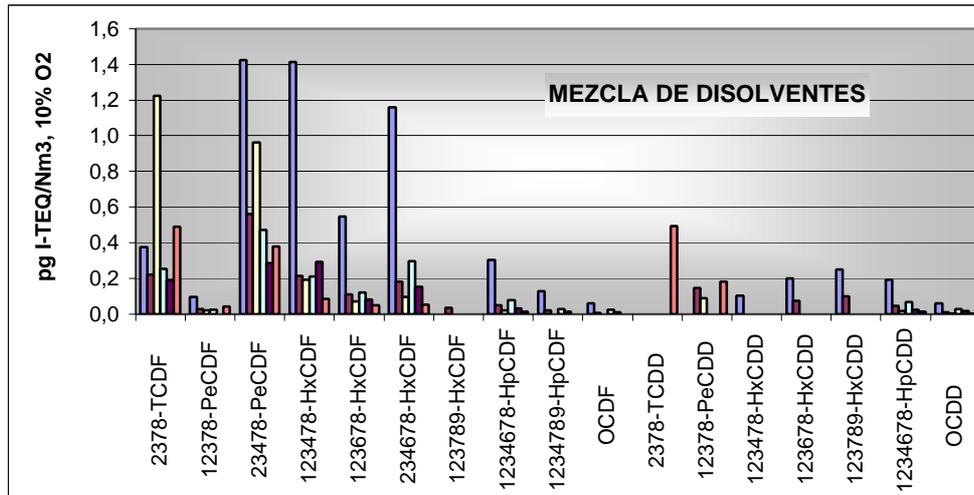
**Tabla 6.19.** Características de las condiciones de operación de los hornos de clínker que utilizan mezcla de disolventes como combustible alternativo.

El perfil de la emisión para los congéneres tóxicos expresado en unidades de masa de los seis muestreos se representa en la Figura 6.35



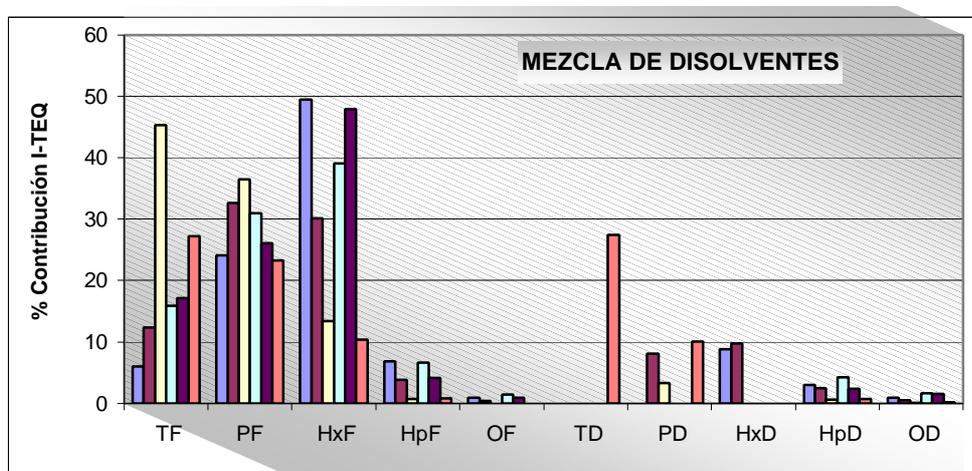
**Figura 6.35.** Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el caso del aporte de mezcla de disolventes como combustible alternativo.

La emisión de los 17 congéneres tóxicos en los muestreos realizados, expresado en unidades de toxicidad, se representa en la Figura 6.36.



**Figura 6.36.** Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el caso de aplicación de mezcla de disolventes como combustible alternativo. Expresado en unidades de toxicidad.

La distribución, en porcentaje, de la contribución de dichos congéneres a la toxicidad total por familia de homólogos se representa en la Figura 6.37.



**Figura 6.37.** Perfil en porcentaje de la distribución por familia de homólogos de los congéneres tóxicos en el caso de aplicación de mezcla de disolventes como combustibles alternativos.

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 establecer otro tipo de conclusiones más relevantes.

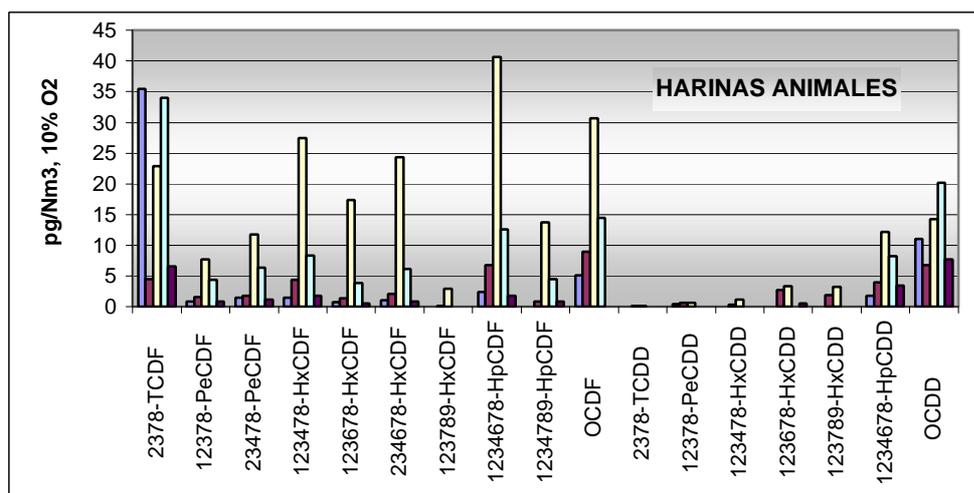
#### 6.5.8.2. Harinas Animales

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 6.20. Se han muestreado en 2 hornos diferentes.

Ref. Horno	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/Fs ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub>
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
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

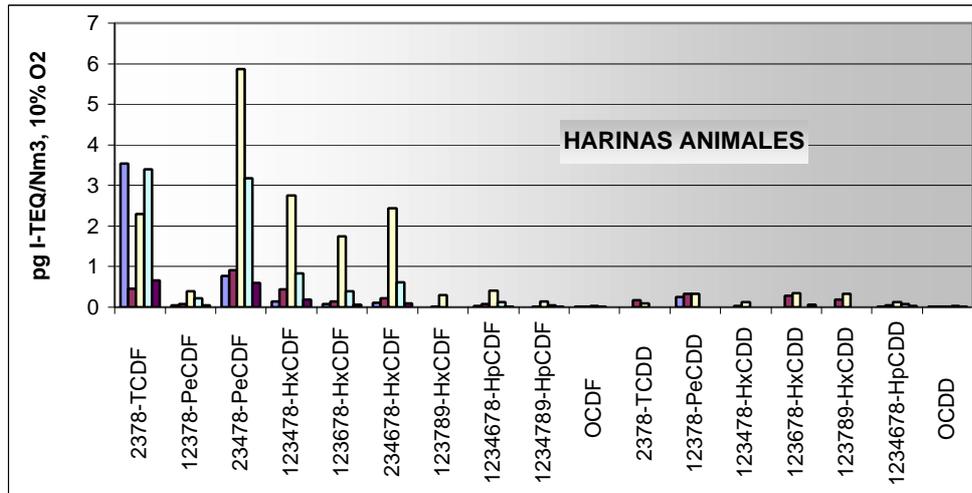
**Tabla 6.20.** Características de las condiciones de operación en los hornos que han utilizado harinas animales como combustible alternativo.

Respecto a las características de los combustibles utilizados solo se dispone de la concentración de azufre (4,8%) del coque utilizado en el horno referenciado como H22. La emisión de PCDD/Fs en los hornos muestreados para los congéneres tóxicos expresado en concentraciones de masa se describen en la Figura 6.38.



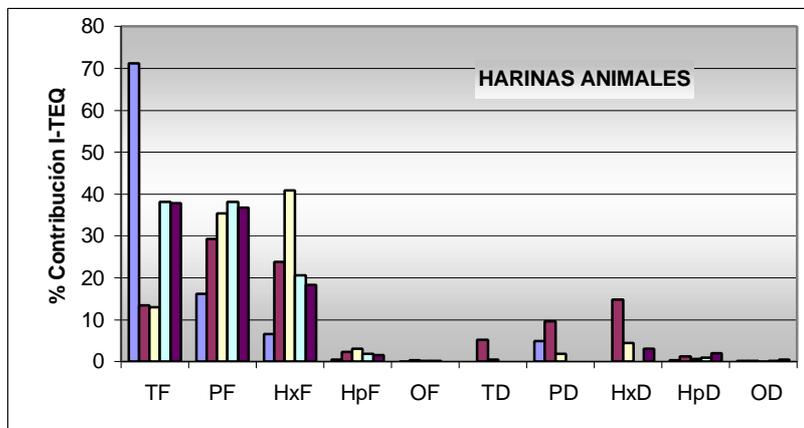
**Figura 6.38.** Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el caso de utilizar harinas animales como combustible alternativo. Expresado en unidades de masa.

Los resultados anteriores expresados en unidades de toxicidad, I-TEQ se relacionan en la Figura 6.39.



**Figura 6.39.** Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el caso del uso de harinas animales como combustible alternativo. Expresado en unidades de toxicidad.

El perfil de la contribución de los isómeros tóxicos a las familias de homólogos se representa en la Figura 6.40.



**Figura 6.40.** Perfil en porcentaje de la distribución por familia de homólogos de los congéneres tóxicos, en el caso de hornos que han utilizado harinas cárnicas como combustible.

En el horno 14 (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 hexa furanos. En todos los casos la contribución a la toxicidad de la emisión es debida mayoritariamente a los furanos.

### 6.5.8.3. Neumáticos Fuera de Uso (NFU)

Los muestreos realizados en condiciones de co-combustión utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) se describen en la Tabla 6.21. Se ha muestreado en dos hornos y se ha realizado dos muestreos en cada uno.

Ref. Horno	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/Fs ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub>
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
H41	Coque de petróleo	Mechero /precalcinador	3,5/4,5	NFU	intercambiador de calor	1	0.0257
H1	Coque de petróleo	Mechero /precalcinador	2,05/2,92	NFU	precalcinador	0.6	0.0009
H41	Coque de petróleo	Mechero /precalcinador	3,5/ 4,5	NFU	Intercambiador de calor	0.92	0.0415
H1	Coque de petróleo	Mechero /precalcinador	2,56/2,56	NFU	precalcinador	0.6	0.0004

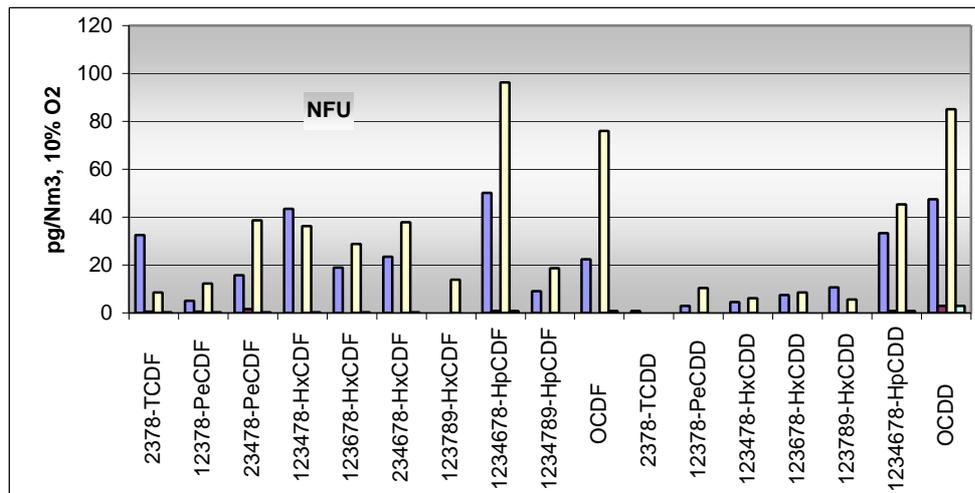
**Tabla 6.21.** Características de las condiciones de operación en los hornos de clínker en los que se ha utilizado NFU como combustible alternativo.

Las características de los combustibles utilizados desde el punto de vista analítico son las relacionadas a continuación (no se dispone de datos del PCI):

	Combustible	Cl (%)	S (%)
H-41- 1	Coque	0,003	4,622
	NFU	0,5	2
H-1-1	Coque	-	2,5-6,5
	NFU	-	-
H-41-2	Coque	0,003	4,62
	NFU	0,5	2
H-1-2	Coque	-	2,5-6,5
	NFU	-	-

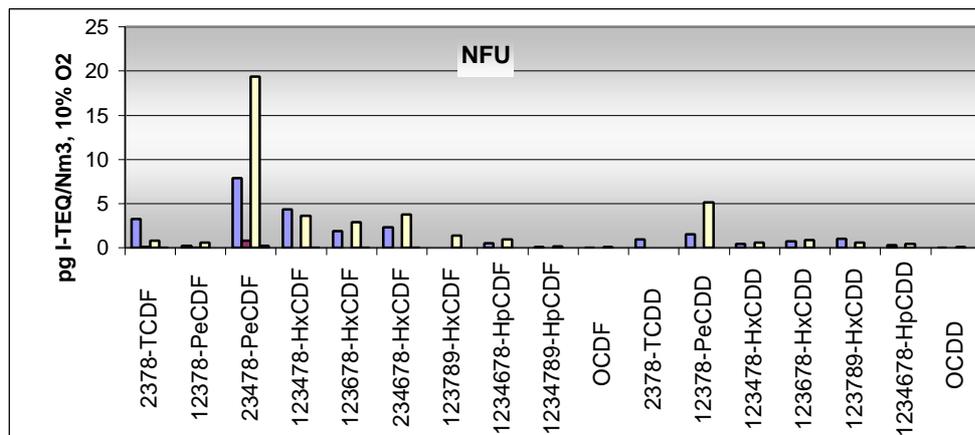
Las emisiones de PCDDs/PCDFs en los dos hornos estudiados presentan valores muy diferentes, pero repetitivos entre sí en cada horno. La diferencia operativa más significativa entre ambos hornos es la localización de la alimentación de los NFU. El horno H41 el intercambiador de calor es un intercambiador multiciclónico de 4 etapas y en el horno H1, que presenta una emisión media de 0,0006 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, la alimentación se ha realizado en el precalcinador. En este caso las temperaturas son mas elevadas con lo que se evitaría la vaporización de los compuestos orgánicos de los residuos. (Ver capítulo 7).

El perfil de la emisión para los congéneres tóxicos expresado en unidades de masa de los muestreos se representa en la Figura 6.41.



**Figura 6.41.** Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el caso de los hornos que han utilizado NFU como combustible alternativo. Expresado en unidades de masa.

La representación de la emisión global para los 17 congéneres tóxicos en los muestreos realizados en unidades de toxicidad se refleja en la Figura 6.42.



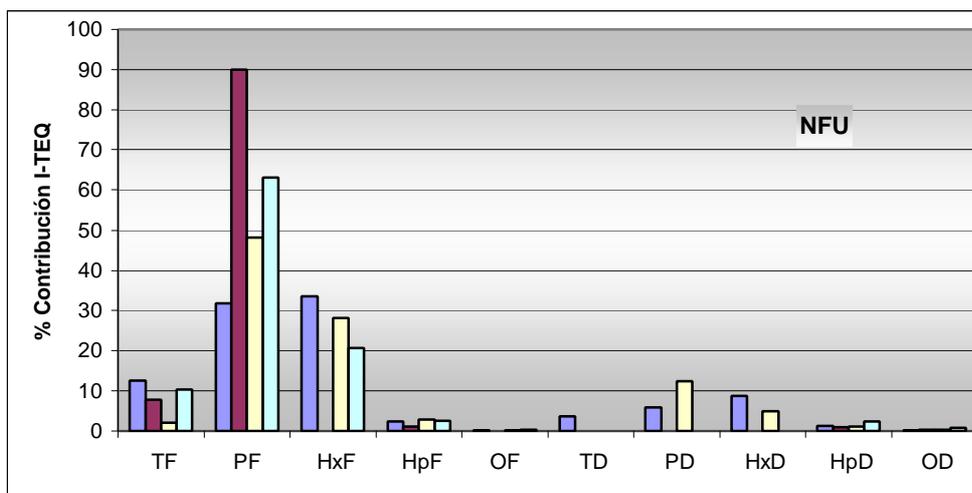
**Figura 6.42.** Emisión de los 17 congéneres tóxicos en el caso de los hornos que han utilizado NFU como combustibles alternativos, expresada en unidades de toxicidad.

En la Tabla 6.22 se detalla la contribución a la toxicidad de los furanos, considerados mayoritarios, donde se observa la emisión predominante del 2,3,4,7,8- PeCDF en todos los casos.

	H41-1	H1-1	H41-2	H1-2
2378-TCDF	12,64	7,81	2,04	10,28
12378-PeCDF	0,99	3,38	1,49	4,65
23478-PeCDF	30,72	86,53	46,61	58,37
123478-HxCDF	16,91	0	8,74	8,18
123678-HxCDF	7,42	0	6,97	6,79
234678-HxCDF	9,12	0	9,10	5,73

**Tabla 6.22.** Contribución de los furanos a la toxicidad total de la emisión en los hornos que han utilizado NFU como combustibles alternativos.

El perfil de homólogos tóxicos se representa en la Figura 6.43.



**Figura 6.43.** Contribución de las familias de homólogos en unidades de toxicidad en el caso de los hornos que han utilizado NFU como combustibles alternativos.

#### 6.5.8.4. Aceite Usado /NFU

A continuación se describen los tres muestreos realizados en un mismo horno, utilizando como combustible alternativo aceite usado y neumáticos fuera de uso (NFU), las características de las condiciones de operación se relacionan en la Tabla 6.23.

	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/Fs ng I- TEQ/Nm <sup>3</sup> ; 10% O <sub>2</sub>
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
<b>Caso 1</b>	Coque de petróleo	mechero principal	6.1	Aceite usado/NFU	Mechero / cámara	1,2/0,5	<b>0.0029</b>
<b>Caso 2</b>	Coque de petróleo	mechero principal	6.4	Aceite usado/NFU	Mechero / cámara	1,5/0,5	<b>0.0198</b>
<b>Caso 3</b>	Coque de petróleo	mechero principal	8.1	Aceite usado/NFU enteros/ NFU Troceados	mechero / cámara	1,5/1/ 0,5	<b>0.0040</b>

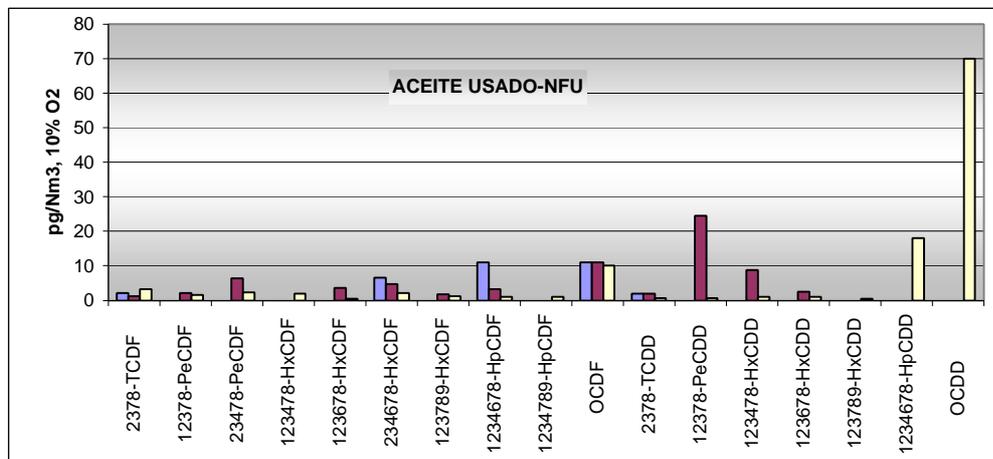
**Tabla 6.23.** Características de las condiciones de operación en el horno de clínker que ha utilizado aceites usados y NFU como combustibles alternativos.

Las características de los combustibles utilizados desde el punto de vista analítico son las relacionadas a continuación:

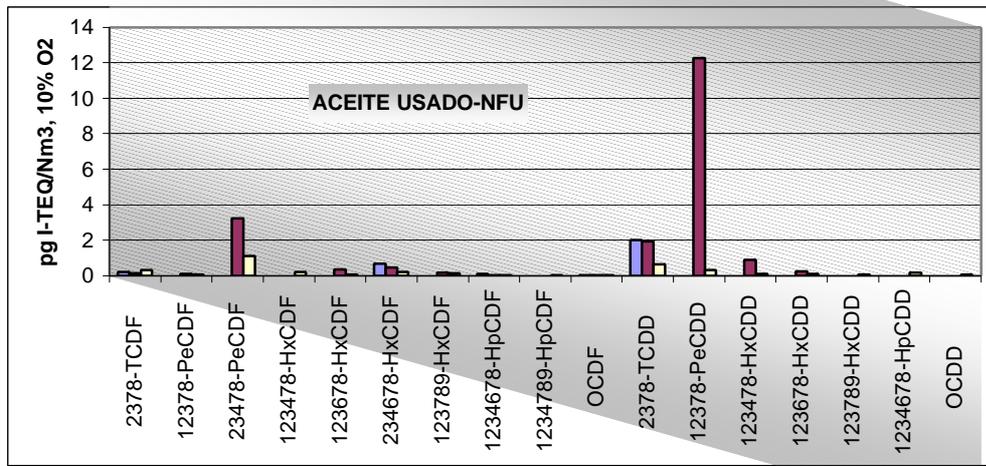
	Combustible	Cl (%)	S (%)	PCI (Kcal/Kg)
Caso 1	Coque	-	4	8320
	Aceite	2	3	8700
	NFU	-	-	6000
Caso 2	Coque	-	4	8360
	Aceite	<2	<3	9800
	NFU	-	-	6000
Caso 3	Coque	0,01	4,01	8300
	Aceite	<2	<3	4585
	NFU	-	-	6000

El perfil de la emisión para los congéneres tóxicos expresado en unidades de masa de los muestreos se representa en la Figura 6.44. La representación de las emisiones de los congéneres tóxicos en los muestreos realizados en unidades de toxicidad se recoge en la Figura 6.45. La distribución de la contribución a la toxicidad para cada una de las familia de homólogos se representa en la Figura 6.46.

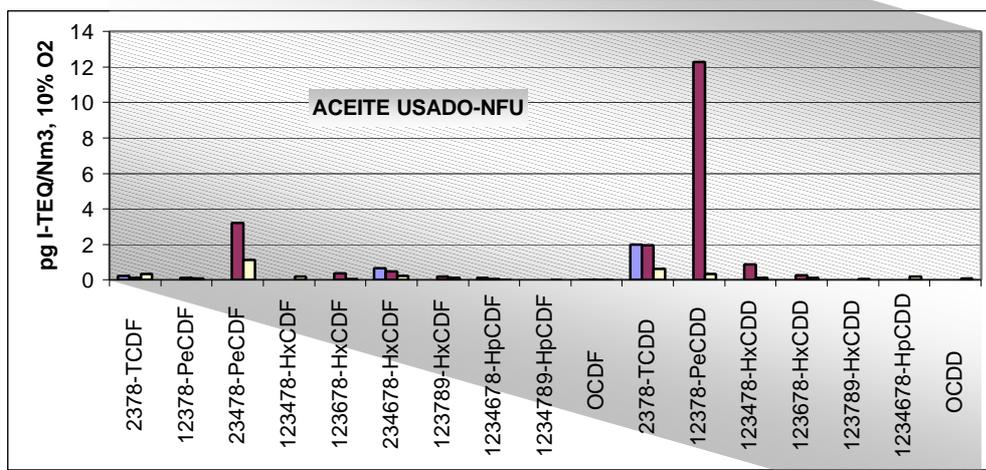
Se observa, en este caso, la elevada presencia de las dioxinas frente a los furanos, efecto que, aunque debiera ser corroborado con más muestreos, aparece como novedoso frente a la mayoritaria emisión de furanos encontrada en los casos anteriores.



**Figura 6.44.** Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado Aceite Usado/NFU como combustible alternativo. Expresado en unidades de masa.



**Figura 6.45.** Emisión de los 17 congéneres tóxicos en el caso del horno que ha utilizado Aceites Usados /NFU como combustibles alternativos, expresada en unidades de toxicidad.



**Figura 6.46.** Contribución de las familias de homólogos en unidades de toxicidad en el caso del horno que ha utilizado Aceite Usado/NFU como combustibles alternativos.

## 6.5.8.5. Aceite Usado /NFU/Disolventes

Se han realizado 3 muestreos en el mismo horno (H31) utilizando como combustible alternativos una mezcla de aceites usados, NFU y disolventes. La relación de las características de operación se describen en la Tabla 6.24.

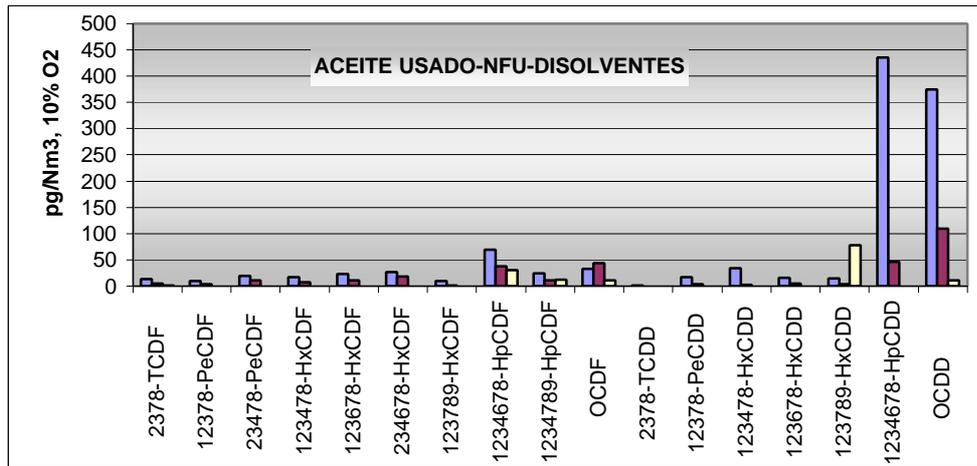
	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/Fs ng I- TEQ/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub>
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
<b>Caso 1</b>	Coque petróleo + carbón	mechero principal	2,6/1,5	Aceite usado/ NFU/ Disolventes	mechero/ Mid kiln/ mechero	1,5/1,5/3	<b>0,0418</b>
<b>Caso 2</b>	Coque petróleo + carbón	mechero principal	2,8/1,6	Aceite usado/ NFU/ Disolventes	mechero/ Mid kiln/ mechero	1,8/0,5/3	<b>0,0143</b>
<b>Caso 3</b>	Coque petróleo + carbón	mechero principal	3,6/2,8	Aceite usado/ NFU/ Disolventes	mechero/ Mid kiln/ mechero	1,2/1/2,5	<b>0,0085</b>

**Tabla 6.24.** Características de las condiciones de operación en el horno de clínker que ha utilizado la mezcla de Aceite usado, NFU y disolventes como combustibles alternativos.

Las características del combustible alternativo utilizado desde el punto de vista analítico son las relacionadas a continuación:

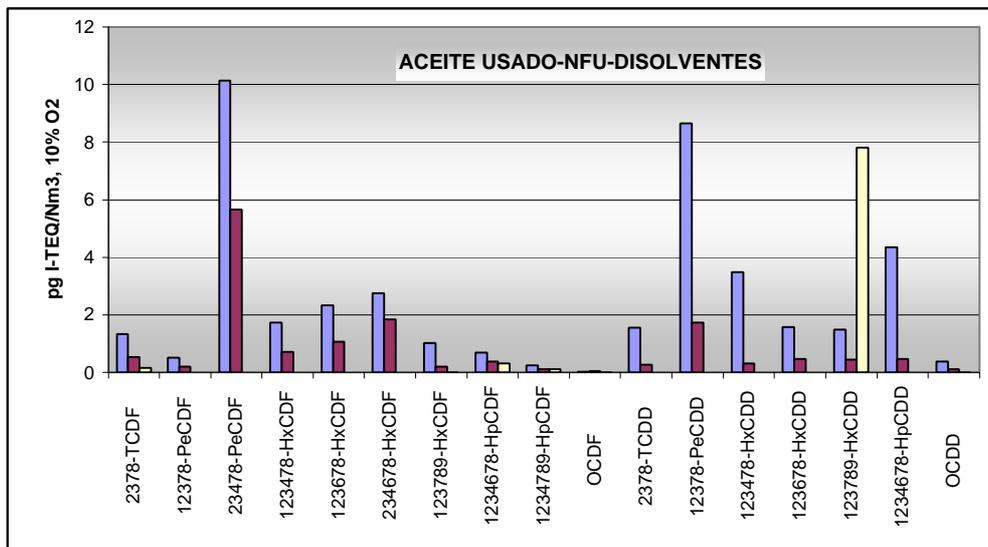
	Combustible	Cl (%)	S (%)	PCI (Kcal/Kg)
Caso 1	Coque	0,01	4,5	8228
	Carbón	0,01	0,4	6579
	Aceite	0,3	0,2	4800
	NFU	0,4	2	5250
	Disolventes	-	0,2	4200
Caso 2	Coque	0,01	4,5	8328
	Carbón	0,01	0,4	6647
	Aceite	0,3	0,2	5127
	NFU	0,4	2	5250
	Disolventes	1	0,2	5405
Caso 3	Coque	0,01	4,5	8335
	Carbón	0,01	0,4	6604
	Aceite	0,3	0,2	4033
	NFU	0,4	2	5250
	Disolventes	-	0,2	4200

El perfil de la emisión para los congéneres tóxicos expresado en unidades de masa de los muestreos se representa en la Figura 6.47.



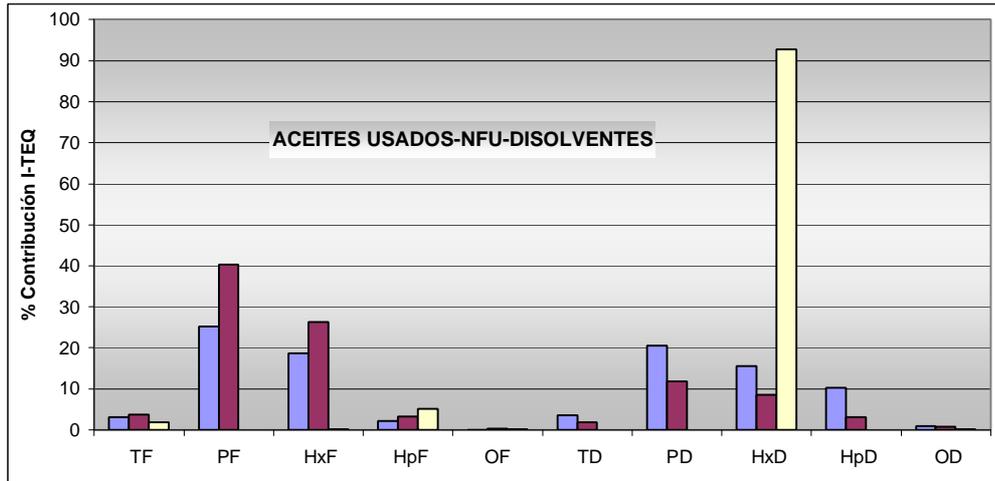
**Figura 6.47.** Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el caso del horno que ha utilizado Aceite Usado/NFU/Disolventes como combustibles alternativos. Expresado en unidades de masa.

La representación de las emisiones de los congéneres tóxicos en los muestreos realizados en unidades de toxicidad se recoge en la Figura 6.48.



**Figura 6.48.** Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el caso del horno que ha utilizado Aceite Usado/NFU/Disolventes como combustibles alternativos. Expresado en unidades de toxicidad.

La contribución a la toxicidad de las familias de homólogos se representa en la Figura 6.49.



**Figura 6.49.** Contribución de las familias de homólogos en unidades de toxicidad, en el caso del horno que ha utilizado mezcla de aceites usados, NFU y disolventes como combustibles alternativos.

Aún cuando no puede realizarse una evaluación detallada, debido al escaso número de muestreos, sí resulta significativa la aportación de las dioxinas a estas emisiones. Como en el caso anterior, incluso aparecerían como mayoritarias frente a los furanos tóxicos, lo que resulta novedoso frente a la tendencia previamente observada, de la emisión mayoritaria de furanos.

#### 6.5.8.6. Aceite Usado

Se tienen los datos correspondientes a un horno. Las condiciones de operación se recogen en la Tabla 6.19. En el primer caso, se disponía de un electrofiltro como sistema de tratamiento de gases, el segundo muestreo corresponde a una prueba efectuada en el mismo horno con un filtro híbrido. El filtro híbrido consiste en un sistema compacto que presenta un filtro de mangas y un electrofiltro en serie.

	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/Fs ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub>
	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

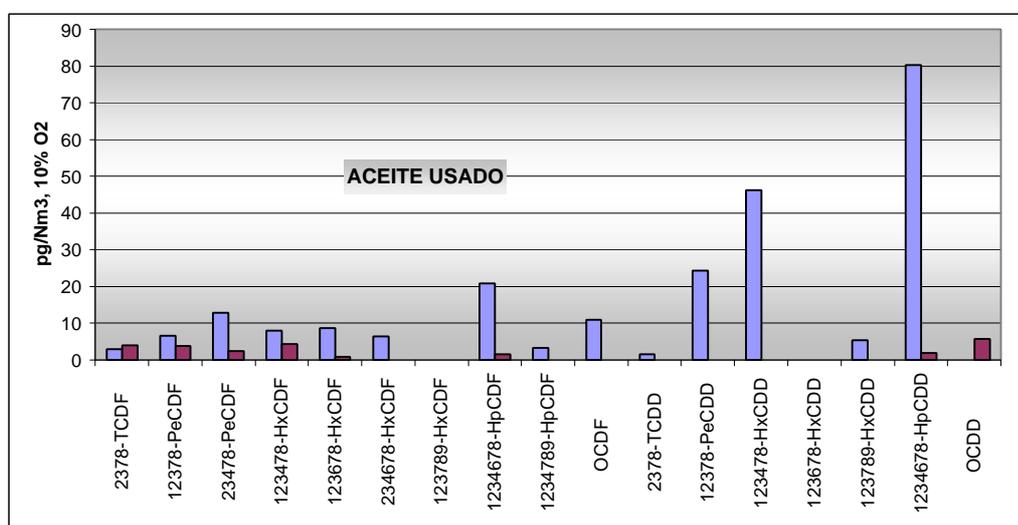
N.D.: No Disponible

**Tabla 6.25.** Características de las condiciones de operación en el horno de clínker que ha utilizado aceite usado como combustible.

Las características del combustible utilizado, desde el punto de vista analítico son las indicadas a continuación:

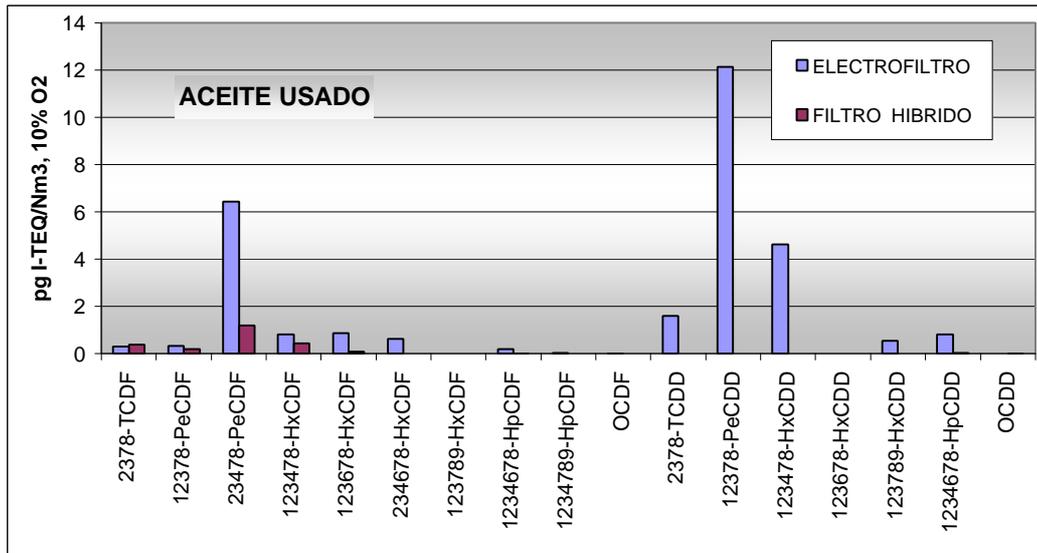
	Combustible	Cl (%)	S (%)	PCI (Kcal/Kg)
Caso 1	Coque	-	4,5	8298
	Aceite usado	-	-	8853
Caso 2	Coque	-	4,5	8364
	Aceite usado	0,01	-	8883

El perfil de la emisión para los congéneres tóxicos expresado en unidades de masa de los muestreos se representa en la Figura 6.50.



**Figura 6.50.** Valores de emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el caso del horno que ha utilizado Aceite Usado como combustible alternativo. Expresado en unidades de masa.

La emisión correspondiente a los 17 congéneres tóxicos expresado en unidades de toxicidad se representa en la Figura 6.51. donde se indica la emisión correspondiente a cada sistema de filtración utilizado. Se observan tanto cambios en los perfiles, como en las cantidades emitidas, muy bajas en el caso del filtro híbrido.



**Figura 6.51.** Emisión de los 17 congéneres tóxicos en el caso del horno que ha utilizado aceite usado como combustible alternativo. Expresado en unidades de toxicidad.

#### 6.5.8.7 Neumáticos Fuera de Uso (NFU)- Harinas Animales

Se dispone de la información de un horno, donde se han realizado dos muestreos. La Tabla 6.26 recoge las condiciones de sustitución.

Ref. Horno	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/Fs ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> ; 10% O <sub>2</sub>
	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

**Tabla 6.26.** Características de las condiciones de operación en el horno de clínker donde se ha utilizado la mezcla de NFU y harinas animales como combustibles alternativos.

El perfil de la emisión de PCDDs/PCDFs para los 17 congéneres tóxicos en unidades de masa se representa en la Figura 6.52. La emisión de PCDDs/PCDFs para los 17 congéneres tóxicos en los muestreos realizados, expresado en unidades de toxicidad, se representa en la Figura 6.53. La contribución a la toxicidad total de la emisión, para cada grupo de homólogos considerando los congéneres tóxicos se representa en la Figura 6.54. En las emisiones se observa claramente la aportación mayoritaria de los furanos frente a las dioxinas, recordando al perfil de un combustible convencional. (Ver apartado 6.5.4).

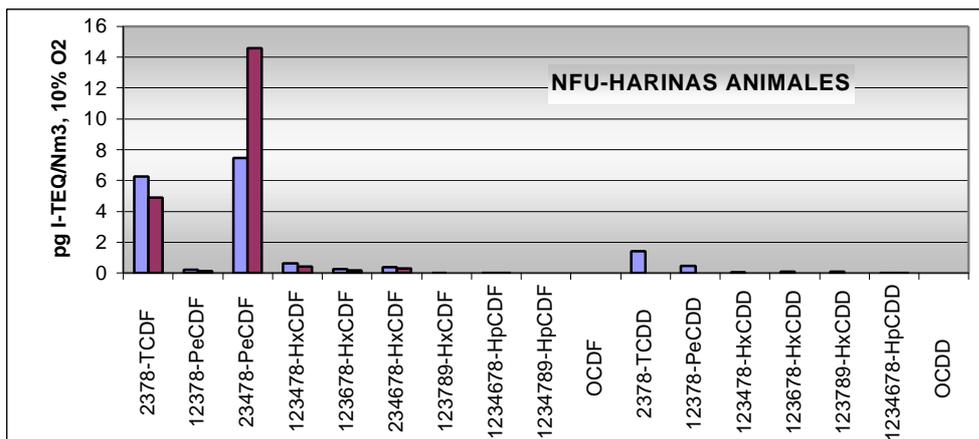


Figura 6.52. Emisión de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado NFU y harinas animales como combustibles alternativos. Expresado en unidades de masa.

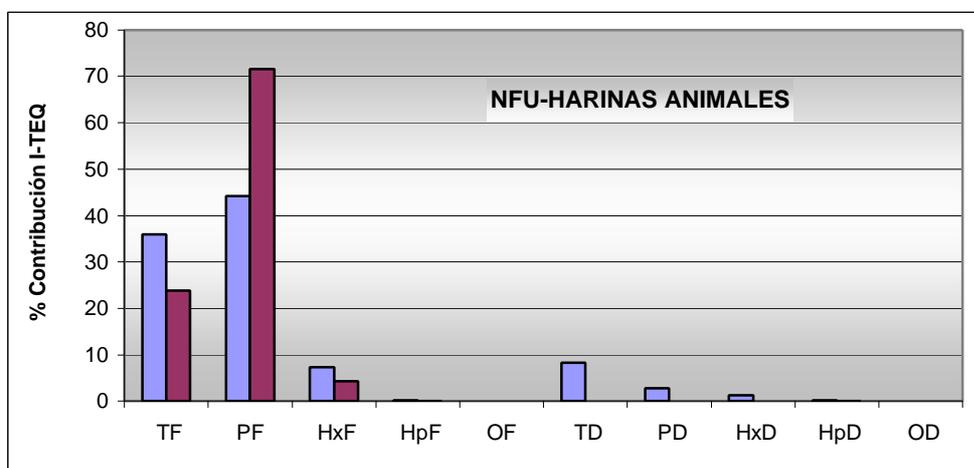


Figura 6.53. Perfil de congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado NFU y harinas animales como combustibles alternativos. Expresado en unidades de toxicidad.

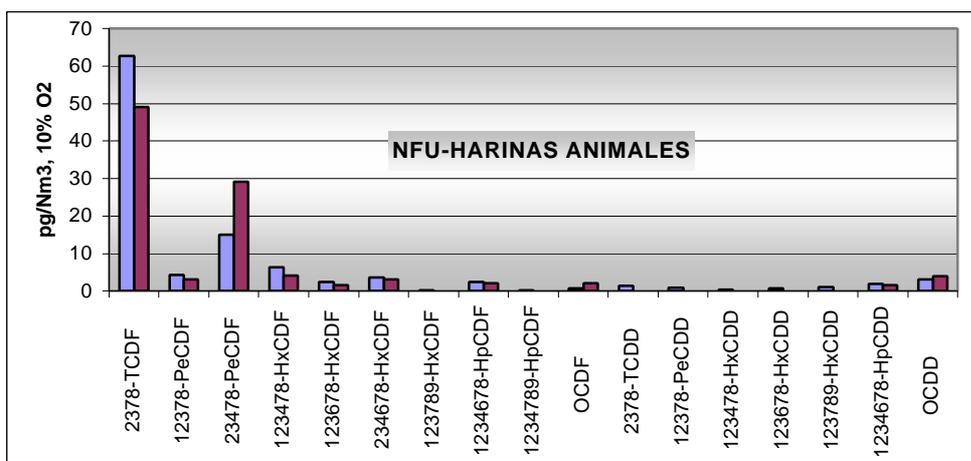


Figura 6.54. Perfil de las contribuciones a la toxicidad de la emisión para cada grupo de homólogos, para el caso del horno que ha utilizado NFU y harinas animales como combustibles alternativos.

### 6.5.8.8. Aceite usado y Disolventes

La información disponible del uso de aceite usado y disolventes como combustibles alternativos en hornos de clínker, se recoge en la Tabla 6.27. Se trata de un único muestreo.

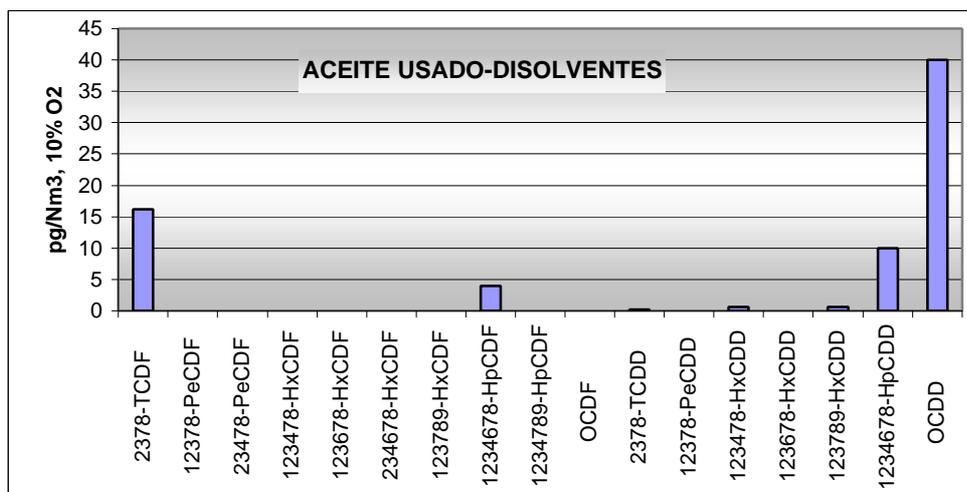
	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/Fs ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> ; 10% O <sub>2</sub>
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
H31	Coque de petróleo + carbón	mechero principal	6 / 3	Aceite usado / Disolventes	mechero principal	0.95 / 1,9	0.0021

**Tabla 6.27.** Características de las condiciones de operación en el horno de clínker que ha utilizado aceite usado y disolventes como combustibles alternativos.

Las características del combustible alternativo desde el punto de vista analítico son:

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

La representación que muestra los congéneres 2,3,7,8 clorosustituidos en unidades de masa, Figura 6.55, indica que, en este muestreo, la mayor contribución en peso, corresponde a las octadioxinas. La emisión de los 17 congéneres tóxicos en unidades de toxicidad (I-TEQ), se representa en la Figura 6.56. Se aprecia cómo se produce fundamentalmente emisión del 2,3,7,8 tetraclorodibenzofurano como congénere tóxico (a concentraciones muy bajas). La contribución de las concentraciones en unidades de toxicidad para los grupos de familias de homólogos se representa en la Figura 6.57. Como es lógico, en este caso, la contribución del TCDF es mayoritaria.



**Figura 6.55.** Emisión de los 17 congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado aceite usado y disolventes como combustibles alternativos. Expresado en unidades de masa.

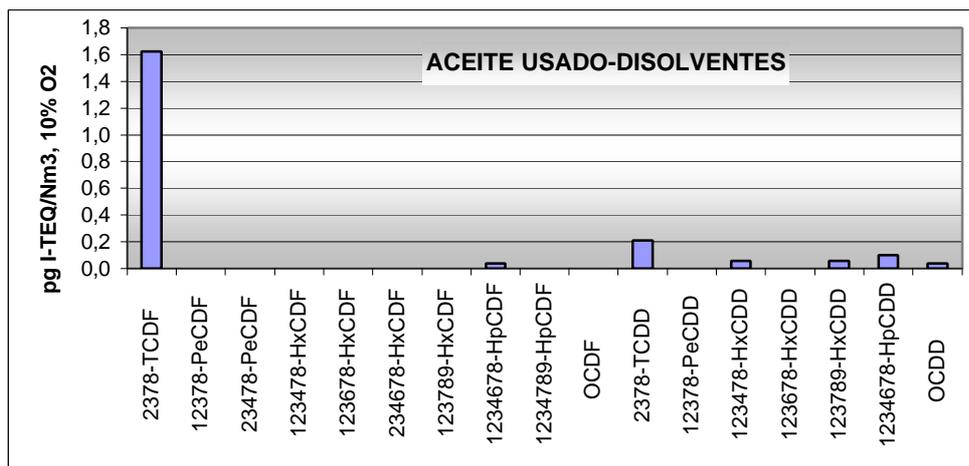


Figura 6.56. Emisión de los 17 congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado aceite usado y disolventes como combustibles alternativos. Expresada en unidades de toxicidad.

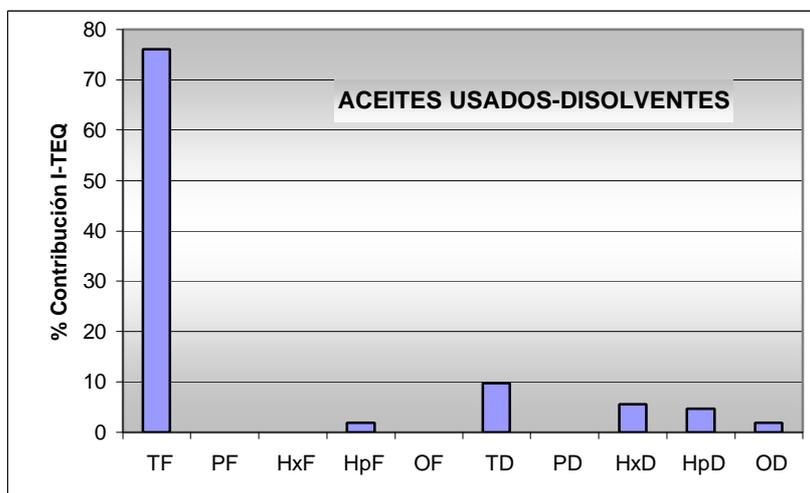


Figura 6.57. Contribución de las familias de homólogos en unidades de toxicidad, en el horno que ha utilizado aceites usados y disolventes como combustibles alternativos.

6.5.8.9. Aceite usado y Fracción ligera de VFU

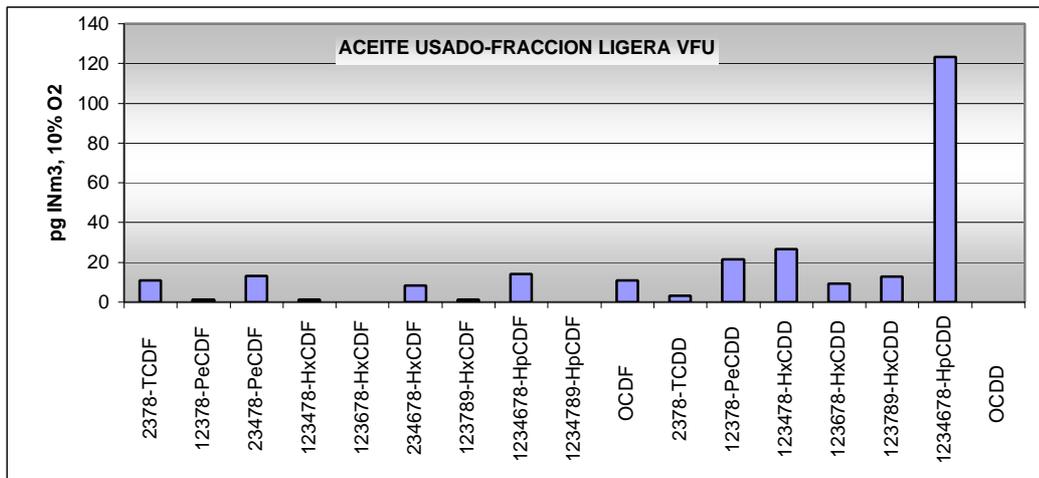
La fracción ligera de vehículos fuera de uso (VFU) consiste en plásticos, fibras y gomas que, al ser derivados de petróleo, presentan un alto poder calorífico. Los muestreos disponibles corresponden a un solo horno. Las condiciones de operación utilizadas se describen en la Tabla 6.28. Las características disponibles del combustible alternativo utilizado son:

Combustible	Cl (%)	S (%)	PCI (Kcal/Kg)
Coque	-	4	8360
Aceite	2	3	5500
Fracción ligera VFU	-	-	4200

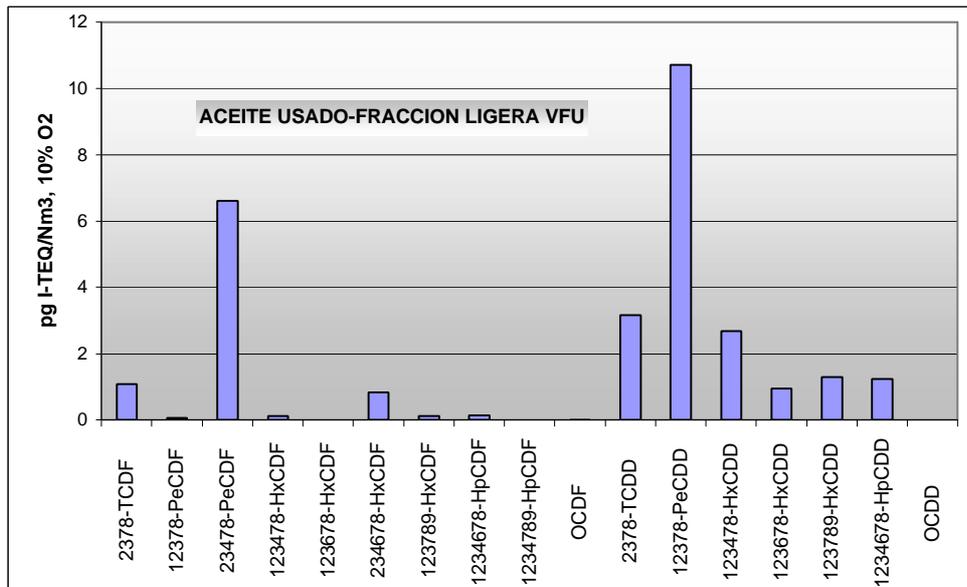
	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/Fs ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub>
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
H30	Coque de petróleo	mechero principal	8.6	Aceite usado /Fracción ligera VFU	mechero principal	1,3 / 0,5	0.029

**Tabla 6.28.** Características de las condiciones de operación en el horno que ha utilizado aceites usados y la fracción ligera de VFU como combustibles alternativos.

El perfil de los isómeros tóxicos en concentraciones en masa para este caso se representa en la Figura 6.58. Las emisiones de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos, expresados en unidades de toxicidad (I-TEQ) se representan en la Figura 6.59.

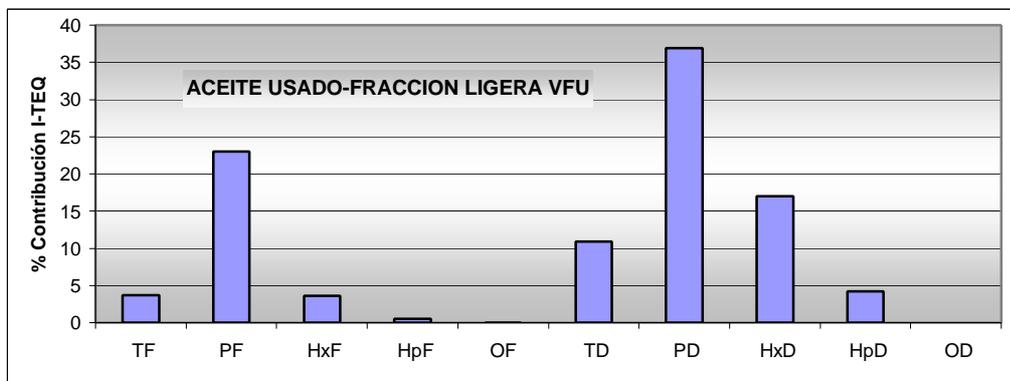


**Figura 6.58.** Emisión de los 17 congéneres tóxicos en el caso del horno que ha utilizado aceite usado y fracción ligera de vehículos fuera de uso como combustible alternativo. Expresado en unidades de masa.



**Figura 6.59.** Emisión de los 17 congéneres tóxicos en el caso del horno que ha utilizado aceite usado y fracción ligera de VFU como combustibles alternativos. Expresado en unidades de toxicidad.

La contribución de las concentraciones en unidades de toxicidad para los grupos de familias de homólogos se representa en la Figura 6.60. Se observa un importante aumento de los porcentajes de dioxinas frente a los furanos.



**Figura 6.60.** Contribución de las familias de homólogos en unidades de toxicidad, en el caso del horno que ha utilizado aceite usado y fracción ligera de VFU como combustibles alternativos.

6.5.8.10. Serrín / Astillas + Celulosa

En la documentación disponible, el aporte de serrín como combustible de sustitución sólo se ha descrito en un caso. Las características operacionales se recogen en la Tabla 6.29.

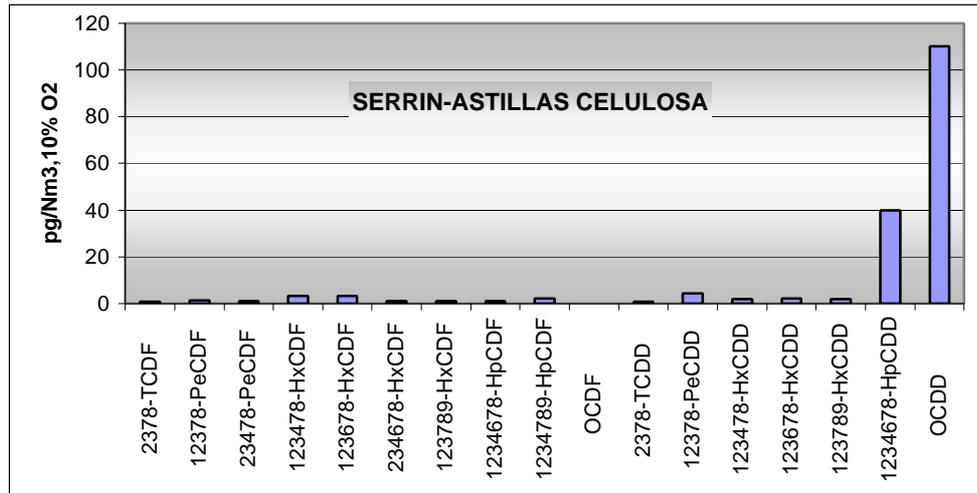
Ref. Horno	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/Fs ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub>
	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	Tipo	Punto alimentación	Caudal t/h	
H38	Coque de petróleo	mechero principal	2.77	Serrín/Astillas -celulosa	mechero principal	0,62/ 0,42	0.0056

**Tabla 6.29.** Características de las condiciones de operación en el horno de clínker que ha utilizado serrín como combustible alternativo.

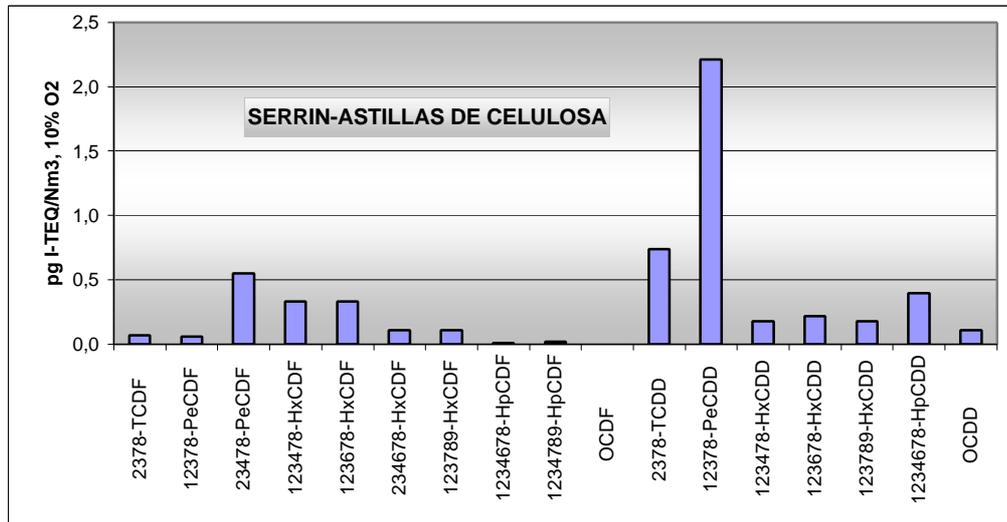
Las características analíticas de los combustibles son:

Combustible	Cl (%)	S (%)	PCI (Kcal/Kg)
Coque	-	6,5	7500
Serrín	-	-	3800
Astillas de celulosa	-	-	4500

El perfil de la emisión se muestra en la Figura 6.61. El perfil de PCDDs/PCDFs en unidades de toxicidad se representa en la Figura 6.62 y la contribución a la toxicidad de la emisión respecto a los grupos de homólogos se representa en la Figura 6.63.



**Figura 6.61.** Emisión de los 17 congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado serrín y astillas de celulosa como combustibles alternativos. Expresado en unidades de masa.



**Figura 6.62.** Perfil de la emisión de PCDDs/PCDFs en unidades de toxicidad en el horno que ha utilizado serrín y astillas de celulosa como combustibles alternativos. Expresado en toxicidad.

Realizando un estudio más detallado, se observa que la emisión está caracterizada por la predominancia de dioxinas, en un 71,75%, respecto a un 28,24% de furanos tóxicos. Los congéneres que influyen en mayor medida en la toxicidad son los pentasustituídos. A modo de indicación, la presencia de los mayores porcentajes de las dioxinas podría estar justificado, en este caso, por la presencia de precursores de dioxinas de naturaleza fenólica, utilizados en la madera como conservantes o fungicidas.

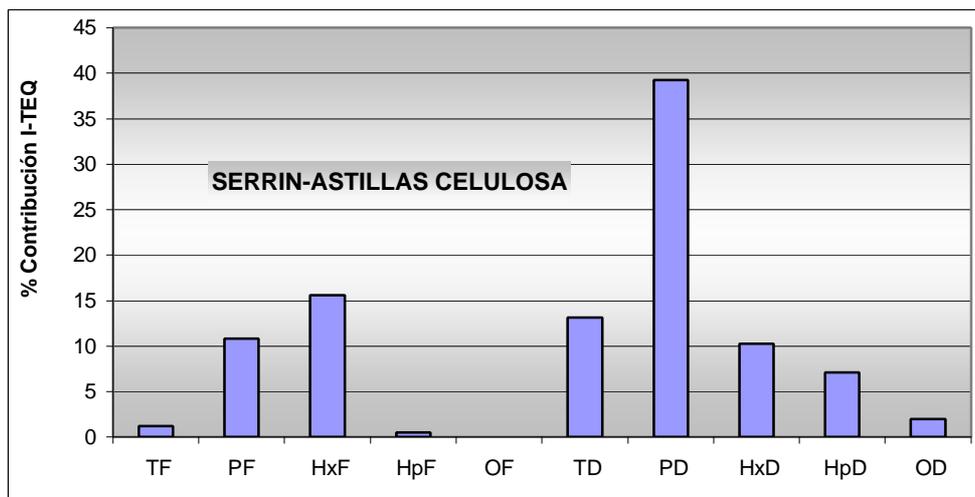


Figura 6.63. Contribución de las familias de homólogos de los 17 congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado serrín y astillas de celulosa como combustibles alternativos.

6.5.8.11. NFU-Disolventes-Grasa Animal

El modo de operación en el caso de la aportación de grasas animales, NFU y disolventes como combustibles alternativos en hornos de clínker se describe en la Tabla 6.30. Se dispone de un único muestreo.

Ref. Horno	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/Fs ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub>
	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 6.30. Características de las condiciones de operación en el caso del horno que ha utilizado NFU, disolventes y grasas animales como combustibles alternativos.

la composición disponible de los combustibles alimentados al horno es:

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	-	-	-

El perfil de las emisiones de los congéneres tóxicos se representa en la Figura 6.64. El perfil de la emisión de PCDD/Fs expresado en unidades de toxicidad se representa en la Figura 6.65. El porcentaje de la contribución a la toxicidad de cada familia de homólogos se representa en la Figura 6.66.

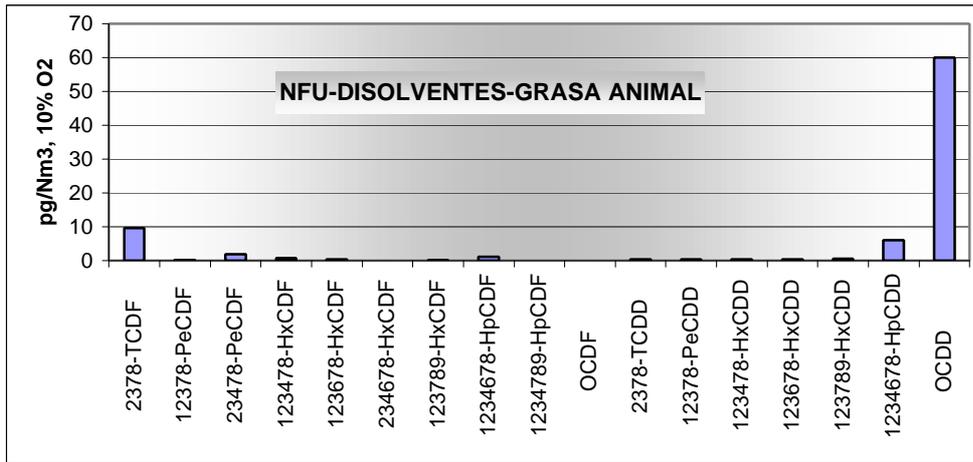


Figura 6.64. Perfil de emisión de los 17 congéneres tóxicos, en el horno que ha utilizado NFU, disolventes y grasa como combustibles alternativos. Expresado en unidades de masa.

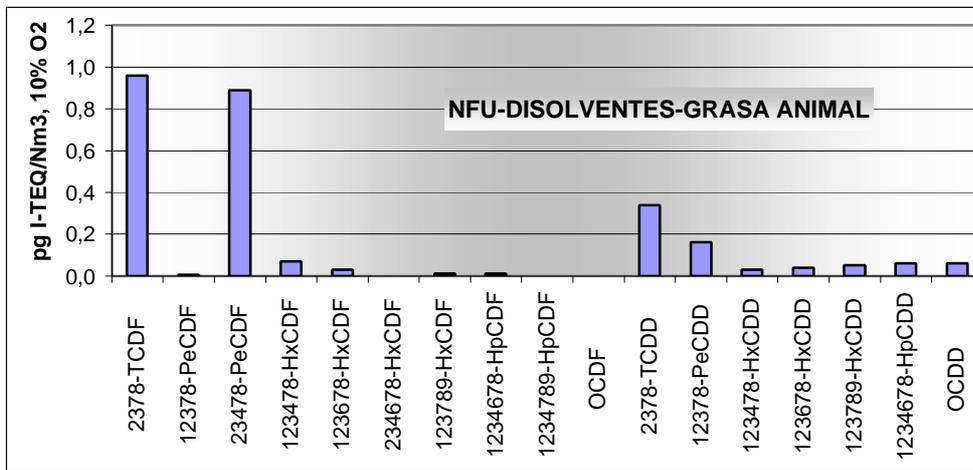


Figura 6.65. Perfil de PCDD/Fs tóxicos en el horno que ha utilizado NFU, disolventes y grasa como combustibles alternativos. Expresado en unidades de toxicidad.

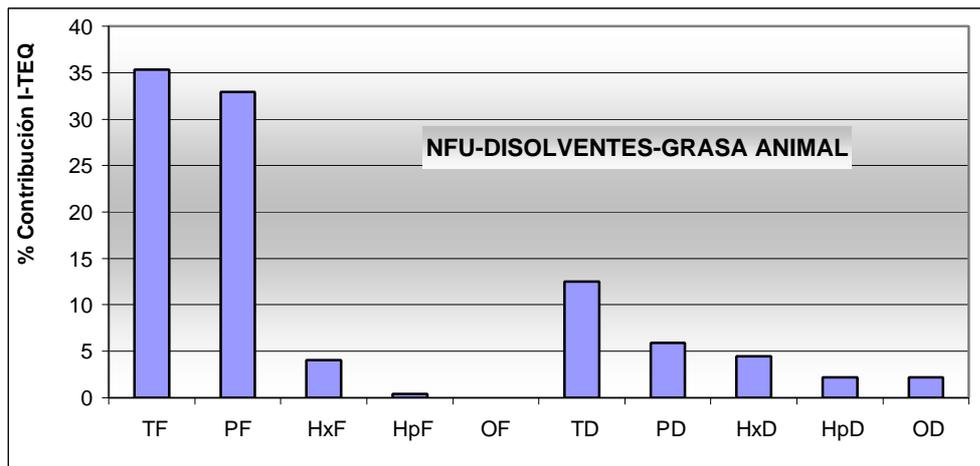


Figura 6.66. Contribución de las familias de homólogos en la toxicidad de la emisión en el horno que ha utilizado NFU, disolventes y grasa como combustibles alternativos.

Se observa la gran importancia de los furanos frente a las dioxinas en las emisiones tóxicas.

#### 6.5.8.12. NFU-Disolventes-Harinas Animales- Grasa Animal

Sólo se dispone de un único muestreo. Las características de las condiciones de operación en el horno se resumen en la Tabla 6.31.

Ref. Horno	Combustible Tradicional			Combustible Alternativo			Total PCDD/Fs ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub>
	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 6.31.** Características de las condiciones de operación en un horno de clínker que ha utilizado NFU, disolventes, harinas animales y grasa.

La composición de los combustibles que se alimentan al horno son:

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

La distribución, en unidades de masas, de los congéneres tóxicos se representa en la Figura 6.67. Los resultados anteriores expresados en unidades de toxicidad (I-TEQ) se muestra en la Figura 6.68. El perfil de los homólogos tóxicos se representa en la Figura 6.69.

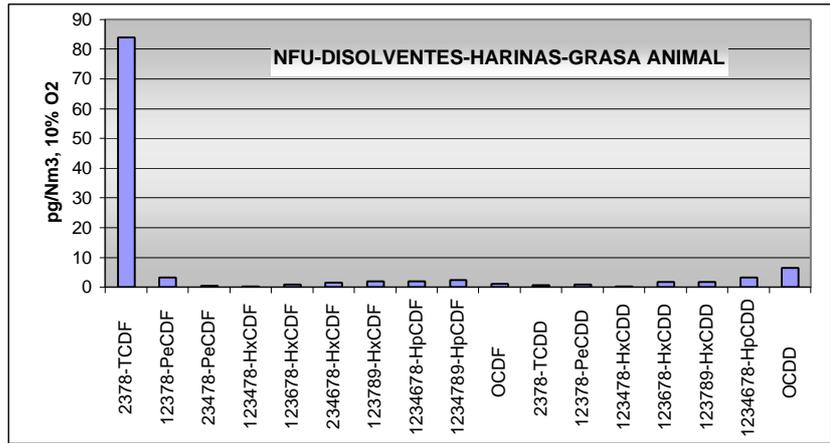


Figura 6.67. Perfil de los congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado NFU, disolventes, harinas y grasa como combustibles alternativos. Expresado en unidades de masa.

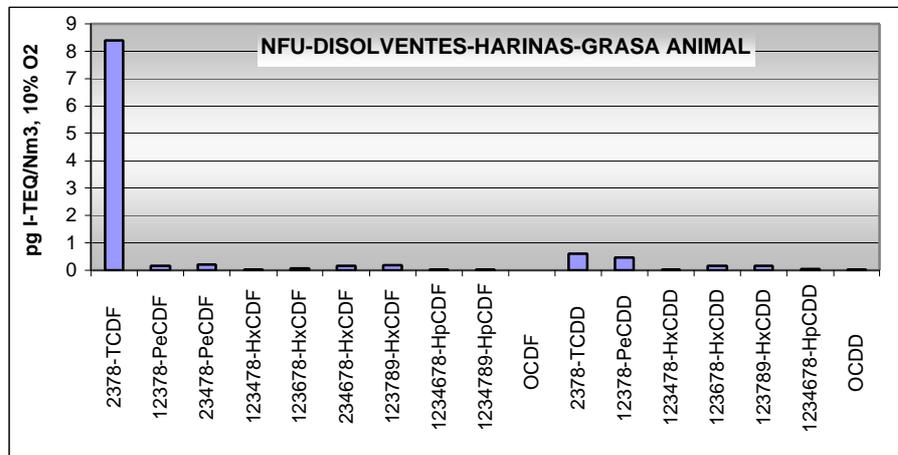


Figura 6.68. Perfil de la emisión de los congéneres tóxicos, en el horno que ha utilizado NFU, disolventes, harinas y grasa como combustibles alternativos. Expresado en unidades de toxicidad.

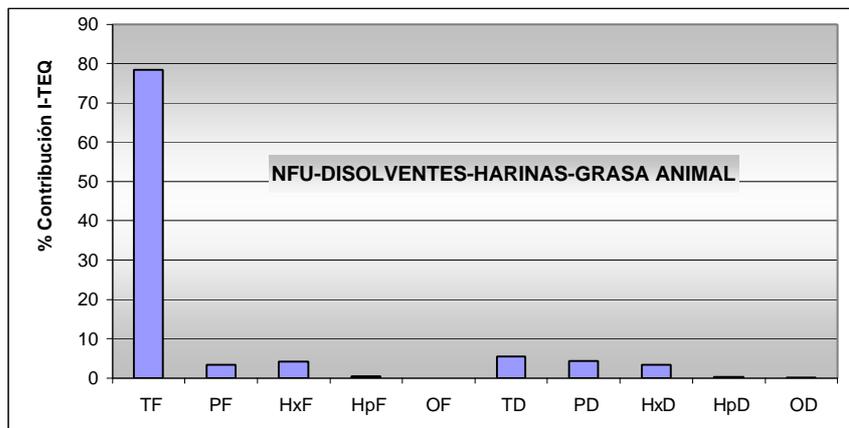


Figura 6.69. Contribución de las familias de homólogos de PCDD/Fs para los 17 congéneres tóxicos en el horno que ha utilizado NFU, disolventes, harinas y grasa como combustibles alternativos. Expresado en unidades de toxicidad.

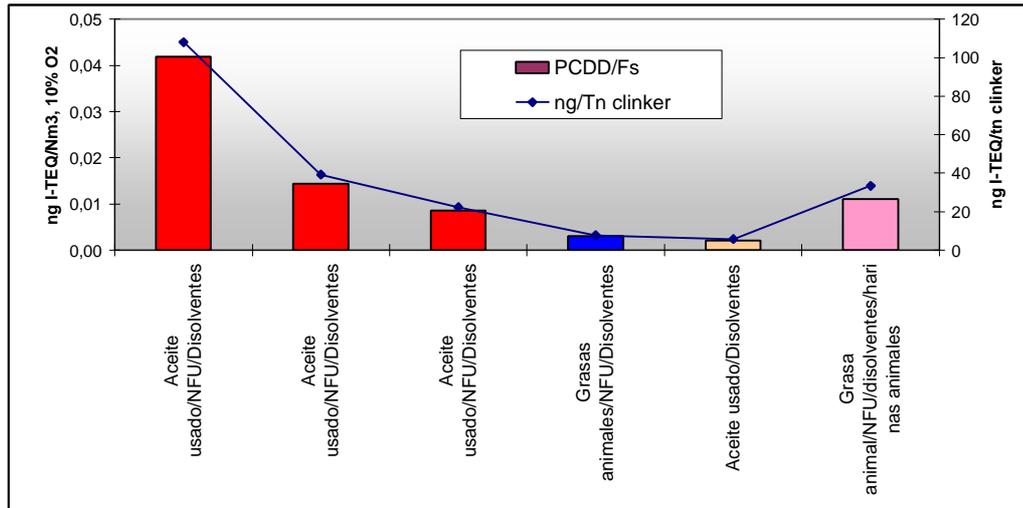
En este tipo de co-combustión se observa la emisión predominante de tetrafuranos en la emisión tóxica.

#### 6.5.8.13. Conclusiones de la influencia de los combustibles alternativos

Resumiendo los resultados obtenidos respecto a la influencia de la sustitución de los combustibles convencionales (coque de petróleo, carbón, fuel-oil...) por combustibles alternativos procedentes de residuos, en las emisiones de PCDDs/PCDFs que se produce en un horno de clínker convencional, podemos apuntar algunas conclusiones:

1. *En todos los casos estudiados en este trabajo, los valores de emisión de PCDDs/PCDFs se encuentran muy por debajo de los límites de emisión exigidos por la legislación en el caso de co-combustión de residuos en instalaciones cementeras (0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, 10% O<sub>2</sub>).*
2. *Las emisiones de PCDD/Fs, cuantitativamente, no se ven afectadas por las sustituciones. presentando rangos de emisión dentro de los márgenes en que se encuentran las emisiones de un horno convencional.*
3. *No existe una relación directa entre la co-combustión de un tipo determinado de residuo y un rango de emisión determinada, parece estar más relacionado con el tipo de horno. (Ver apartado correspondiente a NFU).*
4. *Cualitativamente se han hallado variaciones de los perfiles en hornos alimentados con distinto tipo de residuos.*
5. *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 PCDDs/PCDFs en las emisiones.*
6. *Los factores de emisión de PCDDs/PCDFs por unidad de producción, obtenidos en la utilización de combustibles alternativos, se encuentran dentro de los márgenes de los obtenidos en los hornos que operan con combustibles convencionales.*
7. *Tal y como se indica en el apartado 5, los sistemas no son especialmente reproducibles. Se observan comportamientos diferentes en cada horno. Se ha de mantener la necesidad de medir estos contaminantes (dioxinas) ya que cualquier variación de algún parámetro puede incidir en su aumento o disminución. Deben evitarse las extrapolaciones y mantener campañas de medidas periódicas.*

A modo de ejemplo de las conclusiones apuntadas, en la Figura 6.70 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).



**Figura 6.70.** Emisión de PCDDs/PCDFs y factores de emisión en el Horno H31, cuando se realizan diferentes tipos de sustituciones del combustible en el horno.

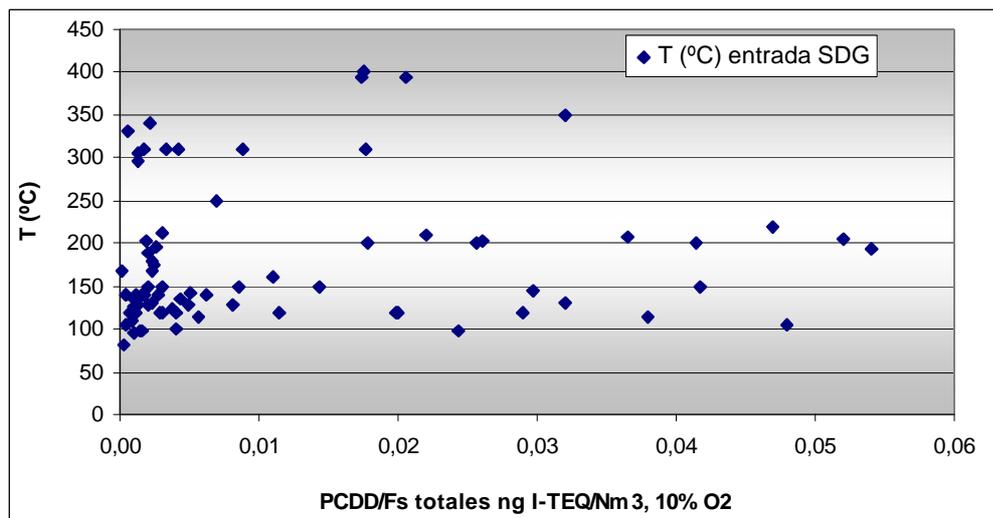
#### 6.5.9. Influencia de los parámetros operacionales en la formación de PCDDs/PCDFs

Tal y como se ha indicado en el Apartado 4, los parámetros operacionales que pueden afectar a las emisiones de dioxinas y furanos se centran en el tipo del proceso (datos de Estados Unidos, con gran cantidad de plantas vía húmeda), la temperatura de los sistemas de tratamiento de gases y en el tipo de sistema de retención empleado. Siguiendo este criterio, a continuación se evalúan los datos disponibles en el Inventario español referidos a estas variables.

##### *6.5.9.1. Efectos de la temperatura de entrada de los Sistemas de Limpieza de Gases (SLG)*

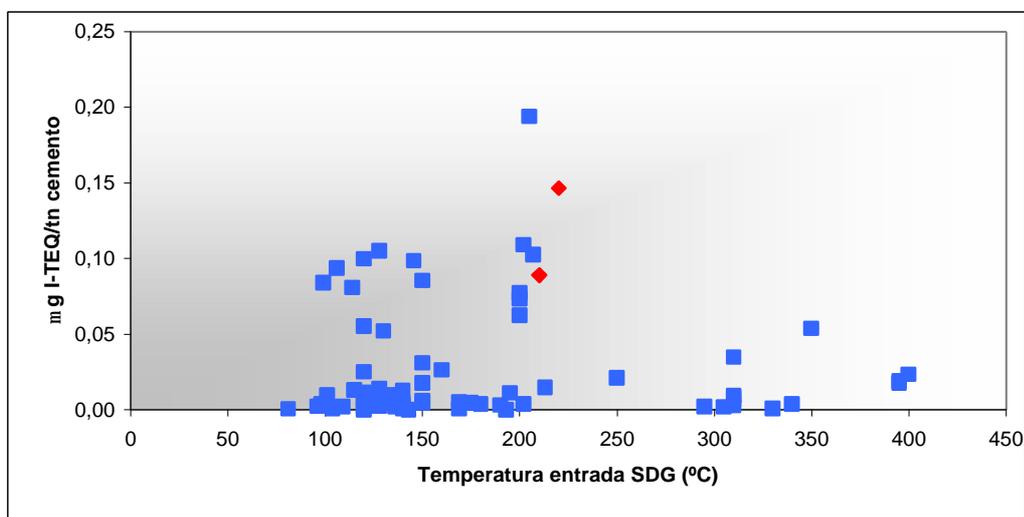
Con los datos disponibles, la relación que existe entre *la emisión total de PCDDs/PCDFs* expresado en unidades de toxicidad, y la temperatura de entrada en el sistema de limpieza de gases (SLG) se representa en la Figura 6.71.

Las temperaturas de los gases de entrada en los electrofiltros y filtros de mangas en estos casos varían entre 80 hasta 400 °C. En la Figura 6.71 no se aprecia una correlación entre las emisiones de dioxinas y furanos y las temperaturas de la entrada del sistema de limpieza de gases. Es de destacar que en las instalaciones muestreadas las temperaturas de los sistemas de retención son, en la mayoría, inferiores a 225°C, lo cual y teniendo en cuenta este parámetro, sitúa a las instalaciones en un riesgo bajo de emisión de PCDD/Fs.



**Figura 6.71.** Emisión total de PCDDs/PCDFs en relación con las temperaturas de entrada del sistema de limpieza de gases correspondiente a cada horno muestreado.

La relación entre los factores de emisión de PCDDs/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 representa en la Figura 6.72. Se ha reseñado en forma de rombo los valores correspondientes a los dos muestreos realizados en hornos que operan en vía húmeda.



**Figura 6.72.** Relación entre la temperatura de los gases a la entrada del sistema de limpieza de gases y los factores de emisión de PCDDs/PCDFs para los muestreos realizados en 41 hornos de producción de clínker.

Los 2 hornos de vía húmeda presentan un electrofiltro donde las temperaturas de los gases a la entrada de estos equipos es de 210-220 °C. Los factores de emisión, en estos casos, son 0,09-0,14  $\mu\text{g}$  I-TEQ/t. Teóricamente, y siguiendo la clasificación del PNUMA, 2003, se les aplicaría un factor de tipo 2, de 0,6  $\mu\text{g}$  TEQ/t cemento (Ver Tabla 4.8.: hornos

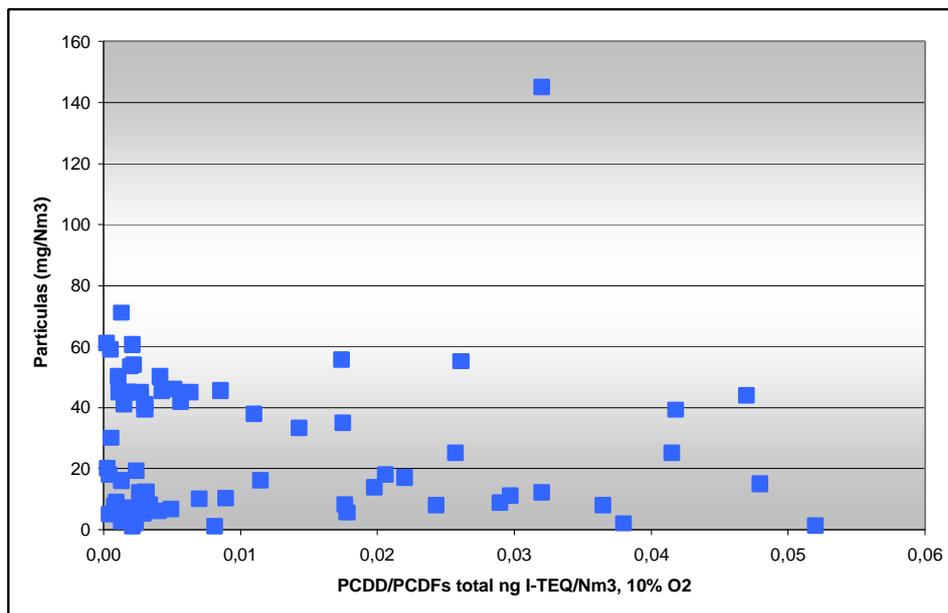
húmedos, PES/filtro de tela temperatura 200-300 °C). Las instalaciones muestreadas se comportan, experimentalmente, por debajo de estas asignaciones teóricas.

En hornos de vía seca, con sistema de limpieza de gases, considerados como tipo 3 del PNUMA 2003, (Ver Tabla 4.8), el factor de emisión que se aplicaría es de 0,05  $\mu\text{g TEQ/t}$  cemento. Los muestreos realizados en los hornos de vía seca establecen como resultado 0,036  $\mu\text{g TEQ/t}$  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 los rangos de temperatura de operación en las instalaciones muestreadas no se observa ninguna correlación que las temperaturas de los gases de entrada en los sistemas de retención de partículas y los factores de emisión, lo que indica la adecuación de las temperaturas de operación de los sistemas de retención de partículas.

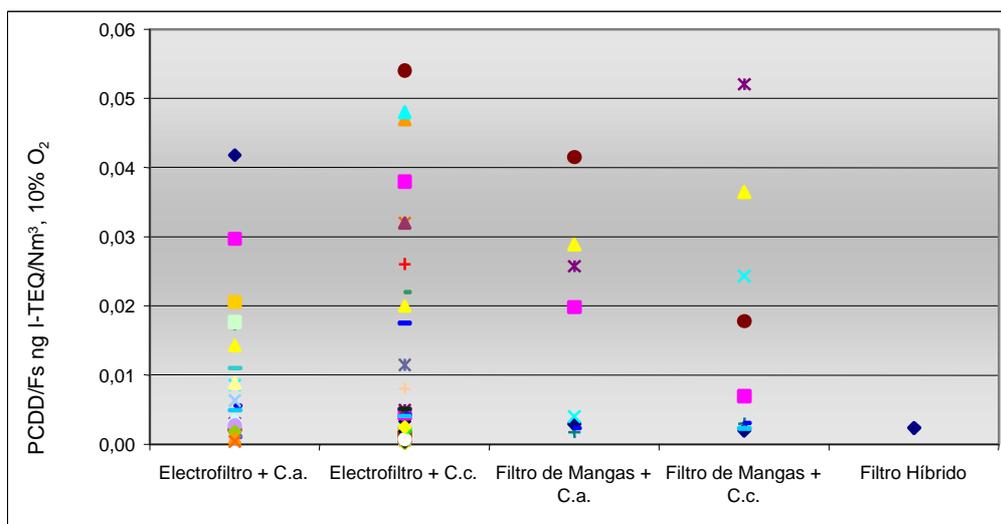
#### 6.5.9.2. Efectos del tipo de Sistema de Limpieza de Gases

La emisión a la atmósfera de PCDD/Fs en los procesos térmicos y de combustión, puede realizarse en forma gaseosa o adheridos en la materia particulada. Es por ello que, en algunos casos, se encuentra una correlación directa entre la concentración de materia particulada emitida y las emisiones de estos contaminantes. La Figura 6.73 representa las concentraciones de partículas y dioxinas y furanos emitidas en las instalaciones evaluadas.



**Figura 6.73.** Emisiones de partículas y PCDD/Fs en los gases de chimenea de hornos de clínker. Campaña 2000-2001.

En la Figura 6.73 no se observa, en las instalaciones muestreadas, una correlación directa entre la concentración de partículas y PCDD/Fs emitidas. Respecto a la influencia del contenido de la emisión en PCDDs/PCDFs y el tipo de dispositivo de retención de partículas instalado en las instalaciones, en la Figura 6.74 se describe la posible influencia de tal variable. Se realiza la diferenciación de los casos en los que se ha realizado el uso de residuos como combustibles de sustitución en la operación del horno correspondiente.



**Figura 6.74.** Emisión global de PCDDs/PCDFs en hornos de clínker en función del tipo de sistema de limpieza de gases instalados, y la práctica de co-combustión de residuos.

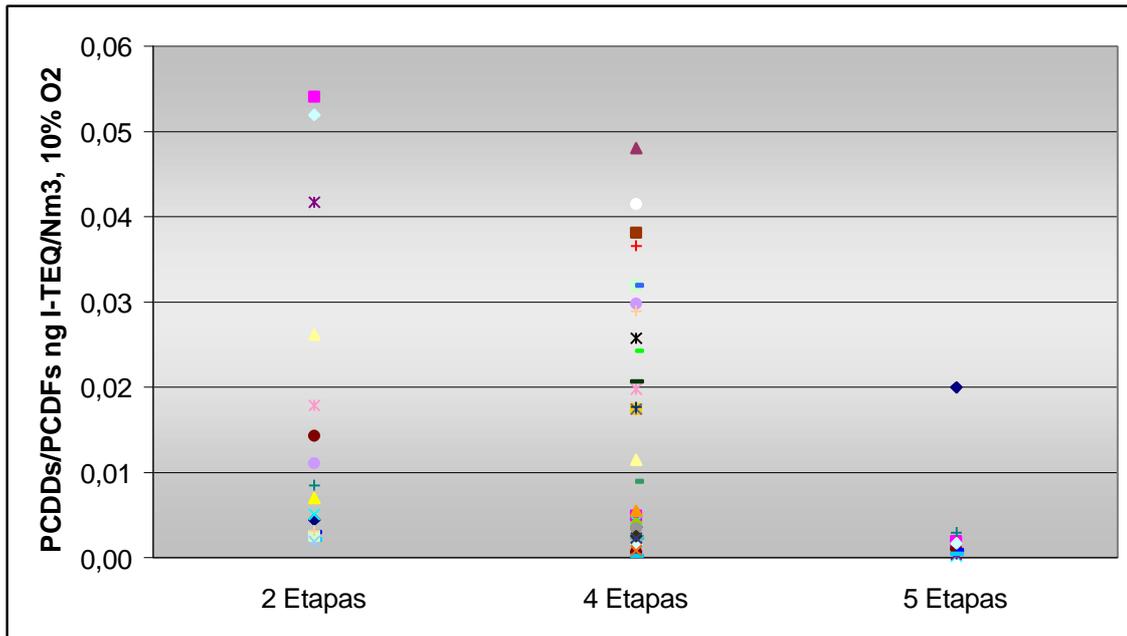
En un principio no se pueden establecer diferencias significativas en cuanto al uso de los sistemas convencionales de separación de partículas en emisiones atmosféricas, es decir, electrofiltro y filtros de mangas.

### 6.5.9.3. Efectos del tipo de Sistema de Intercambio de Calor Gas-Sólido

Como ya se ha comentado la formación de PCDDs/PCDFs se debe a varios factores que converjan: temperaturas entre 250°C y 400°C; presencia de catalizadores metálicos; presencia de oxígeno, cloro y/o compuestos orgánicos clorados y tiempos de residencia suficientemente largo en estas condiciones. En la Figura 4.1, que representa la distribución de temperaturas y tiempos de residencia de los gases y materias primas en un horno representativo con precalentador multiciclónico y precalciner, se observa 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 va a evaluar la influencia en el contenido final de PCDDs/PCDFs del tipo de dispositivo que presenta el horno de clínker como sistema de intercambio de calor gas-materia prima.

En los hornos muestreados, la mayoría de los hornos operativos presentan como equipo de intercambio de calor un sistema multiciclónico, siendo una variable a estudio el número de etapas de dichos sistemas.

La Figura 6.75 representa la relación entre el número de etapas del sistema de intercambio de calor ciclónico instalado para realizar el precalentamiento de la materia prima que se alimenta al horno, y las emisiones globales de PCDDs/PCDFs para los diferentes hornos estudiados.



**Figura 6.75.** Emisión global de PCDDs/PCDFs en hornos de clínker, en función del nº de etapas del Dispositivo Ciclónico utilizado como sistema de Intercambio de Calor (Gas-Materia Prima) en el horno.

Como resultado de la interpretación de los resultados representados en la Figura anterior se puede llegar a establecer que en un sistema de intercambio de calor multiciclónico, cuanto mayor es el número de etapas se produce una disminución de 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, en función de la materia orgánica presente en las materias primas utilizadas para la producción del clínker y del tiempo del gas a temperaturas críticas, se influye en la formación de las PCDDs/PCDFs. Cuanto mayor es el número de etapas, se disminuye la probabilidad de que confluyan las condiciones críticas para la formación de dichos contaminantes.

## 6.6. Conclusiones

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...) están reflejados en la Tabla 6.32.

<b>Rango de emisiones (ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>)</b>	
Combustible Convencional	0,0002-0,054
Uso de Combustible Alternativo	0,0004-0,049
<b>Valor Medio (nº muestreos=89)</b>	<b>0,0113</b>
<b>Rangos del Factor de Emisión de PCDD/Fs I-TEQ ng/t clínker</b>	
Combustible Convencional	0,67-246
Uso de Combustible Alternativo	0,83-133
<b>Valor Medio (nº muestreos=75)</b>	<b>36,53</b>

**Tabla 6.32.** Rangos de emisiones de PCDDs/PCDFs y los factores de emisión obtenidos en el 69,5% de los hornos de clínker operativos en España. (2000-2003).

Sobre la base de estos resultados se calcula la estimación anual de la aportación del Sector Cementero a las emisiones de PCDDs/PCDFs. La producción propia de clínker por parte del Sector Cementero español en el 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 de cemento (datos aportados por OFICEMEN). Por tanto, la estimación de la emisión global de PCDDs/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.

Como resultado del valor estimado de emisión anual de PCDDs/PCDFs en España para el Sector Cementero, se puede concluir que, al igual que sucede en el resto de países europeos, la aportación de dioxinas a la atmósfera es muy baja. Por otro lado, no existen liberaciones a través de residuos sólidos, como pueden ser los polvos recogidos en los equipos de control de separación de partículas, ya que se reciclan al proceso productivo.

La incidencia que representa la utilización de residuos como combustible de sustitución en los hornos de clínker, no es significativa desde el punto de vista de las emisiones de PCDDs/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 misma. El comportamiento del sistema se puede volver inestable si las dosis no presentan un margen de seguridad suficientemente amplio. Las cementeras evaluadas lo han sido, cuando su funcionamiento se ha optimizado. La buena gestión y el mantenimiento de las instalaciones deben ser escrupulosamente mantenidos.

Respecto a la concentración de PCDDs/PCDFs en los gases emitidos a la atmósfera están muy alejados del límite de emisión establecido por la normativa vigente en el ámbito europeo y nacional de 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>.

El comportamiento de los hornos de clínker operativos en España sigue la tónica general respecto al resto de los europeos. El tipo de horno mayoritario es el horno seco y las temperaturas que operan los sistemas de desempolvado de los gases de salida son bajas.

En los hornos de clínker estudiados en este trabajo no se aprecian diferencias significativas en la emisión de PCDDs/PCDFs, respecto al equipo instalado para el control de las emisiones es decir, electrofiltros o filtros de mangas.

A la vista de los resultados de este estudio, parece que la etapa condicionante en la formación de PCDDs/PCDFs es la de calentamiento de las materias primas que se alimentan al horno. Estos materiales atraviesan zonas con unas temperaturas iniciales de alrededor de 60 °C a la entrada de la torre de alimentación y llegan a la entrada al horno a unas temperaturas de alrededor de 850 °C. Durante este recorrido es donde, si aparecen los factores determinantes para la formación de dioxinas (presencia de compuestos orgánicos, cloro, catalizadores metálicos, oxígeno), se puede inducir a su formación. El equipo de intercambio de calor previo a la entrada del material al horno (multiciclónico, parrillas o sistema de cadenas) condiciona la formación y, de forma directa, la emisión de PCDD/Fs. 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 condicionan la formación de PCDDs/PCDFs. Se ha de evitar incluirlos con el crudo entrante al precalentador y procurar hacerlo en puntos donde las temperaturas excedan de los 1000 °C. En el estudio se concluye que en los hornos españoles la formación y emisión de dioxinas es muy baja ya que no se dan los factores determinantes para su formación.

### Referencias

- B. Fabrellas; M.L. Ruiz; Esteban Abad ; Josep Rivera and P. Sanz. "First Evaluation of PCDD/Fs releases to the atmosphere from the manufacture of Cement in Spain". 22<sup>nd</sup> International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs. Organohalogen Compounds Vol. 56.(pp 139.142). 2002
- Fabrellas, B.; Sanz, P.; Abad, E. and Rivera, J. , 2001). *Chemosphere*, 43, 683-688
- N.Vulykh, V. Shatalov, 2001: Investigation of Dioxin/Furan Composition in Emissions and in Environmental Media. June 2001. [www.emep.int](http://www.emep.int)
- PCA, 2002: Compilation of Cement Industry Air Emissions Data for 1989 to 1996. SP125. Portland Cement Association. 2002
- PNUMA, 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
- Stockholm Convention, 2001: Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. <http://www.pops.int>
- UNEP, 1999: Dioxin and Furan Inventories, National and Regional Emissions of PCDD/F, UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland
- UNEP, 2001: Thailand Dioxin Sampling and Analysis Program. UNEP Chemicals, Geneva, September 2001. Full report for download at UNEP Chemicals's Web Page: <http://www.chem.unep.ch/pops/newlayout/repdocs.html>

## CAPITULO 7. TECNOLOGIAS PARA LA REDUCCIÓN DE LA EMISIÓN DE PCDDs/PCDFs

### 7.1. Introducción

El planteamiento para la reducción de las emisiones de PCDDs/PCDFs desde las instalaciones donde se generan hacia el medio ambiente se puede conseguir de dos maneras: medidas primarias y secundarias. Entre las medidas primarias figuran las dirigidas a evitar la formación de estos contaminantes; y con las secundarias se evita que los contaminantes pasen al medio ambiente. En general, entre las medidas primarias figuran:

- Reemplazamiento 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, turbulencia).
- Cambios en el diseño de la planta.

En general, las medidas primarias son suficientes para evitar la formación de PCDDs/PCDFs pero en algunos casos podría ser preciso adoptar otras medidas adicionales si se quieren alcanzar niveles de emisión por debajo del 0,1 ng de I-TEQ/m<sup>3</sup>. Las medidas secundarias se sistematizaron ante todo para los incineradores de desechos. Por consiguiente, la experiencia en tecnologías de reducción se refiere sobre todo a la incineración de desechos municipales sólidos. Tres técnicas permiten reducir las concentraciones de dioxina hasta el valor límite de 0,1 ng de I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, en esas instalaciones (Fiedler 1998):

- Absorción de PCDD/PCDF en carbón activo o cok.
- Limpieza en seco con cal + carbón activo, seguidos de filtrado en tela.
- Reducción catalítica selectiva (RCS) utilizando un catalizador TiO<sub>2</sub>-DENOX catalyst.

En el caso del proceso de combustión que tiene lugar en la fabricación del cemento debido a las condiciones intrínsecas del proceso 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:

- 1) en la zona del horno, se evita su formación con largos tiempos de residencia (> 5 segundos) y la elevada temperatura (>1000 °C) que se genera en esta parte de la instalación;
- 2) en la parte superior del horno las condiciones que previenen la formación son las siguientes:
  - ✓ La temperatura del gas del horno cae bruscamente al final de la zona de calcinación (de 800°C hasta 200° C), debido a la atenuación del material crudo frío y el acondicionamiento del agua.
  - ✓ El nivel de oxígeno se mantiene al 6% en los gases
  - ✓ El cloro y el ácido clorhídrico son neutralizados por el contenido alcalino del óxido de calcio y el carbonato del calcio.

- ✓ Se consigue la inhibición de los precursores y la presencia de metales - catalizadores- en forma de óxidos.

Por ello, en la zona del horno, la presencia de PCDD/Fs está descartada. Las bajas emisiones de dichos contaminantes se justifican por la formación de estos compuestos en el precalentador y en los dispositivos de control de la contaminación de los gases de salida, si la entrada de cloro y la presencia de sustancias precursoras de PCDD/Fs presentes en las materias primas se encuentran en cantidades suficientes (EC DG XVII, 1996).

En base a las conclusiones experimentales alcanzadas a lo largo de todos los hornos analizados en el ámbito mundial, el Programa Medioambiental de Naciones Unidas ha elaborado un documento sobre mejores tecnologías disponibles (MTD) y mejores prácticas medioambientales (MPM) en el caso del Sector Cementero en hornos de cemento que operan con co-combustión de residuos peligrosos (UNEP, 2004), el cual se encuentra enmarcado en el Artículo 5 y Anexo C del Convenio de Estocolmo sobre COPs y al que se hará mención en este capítulo como informe guía fundamental para alcanzar una minimización de las liberaciones de PCDDs/PCDFs al medioambiente, correspondientes al sector cementero.

## **7.2. Convenio de Estocolmo**

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 del 2004. En su Anexo C se define como una posible fuente no intencionada de PCDD/Fs sujeta a los requisitos del Artículo 5 del Convenio, los procesos de combustión en hornos de cemento que coincieran residuos. El texto del Convenio especifica las medidas que deben ser tomadas en consideración para cumplir con las obligaciones asociadas al ser una 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 estas, 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 realizan prácticas de co-combustión de residuos (UNEP, 2004). Esta documentación proviene de las actuaciones realizadas por el Programa de Naciones Unidas para el Medioambiente para llegar a alcanzar una reducción de las emisiones de COPs, por tanto, dentro del ámbito de aplicación de los objetivos del Convenio de Estocolmo.

En el Convenio de Estocolmo (SC, 2001) se definen los siguientes términos:

- 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; y
- 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;

Cada país que ratifica el Convenio de Estocolmo dentro de sus actuaciones ha de promover (Artículo 5 del Convenio de Estocolmo), 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, promover el empleo de las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales con respecto a las fuentes existentes catalogadas como fuente de emisión de dioxinas.

En el Anexo C del Convenio dedicado a la producción no intencionada 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 la incineración de desechos 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 los 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 PCDDs/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, por ejemplo, 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 medioambiente 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 PCDDs/PCDFs, tratar los residuos, aguas residuales implicados y volverlos inertes o eliminar su toxicidad.

### **7.3. Mejores Prácticas Medioambientales para Hornos de Cemento que queman residuos peligrosos. Programa Medioambiental de Naciones Unidas**

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 realizan prácticas de co-combustión de residuos peligrosos.

En este informe se considera que la mejor tecnología disponible en el proceso de producción de cemento, es el 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.

Un factor importante a tener en cuenta en el caso de alimentación de residuos peligrosos en hornos de clínker y que puede influir en la generación de PCDD/Fs en los sistemas de hornos de clínker, es el punto de alimentación de los dichos residuos. En los hornos que alimentan residuos peligrosos como combustibles de sustitución, los residuos líquidos son normalmente inyectados en el extremo más caliente del horno, los residuos sólidos en la zona de calcinación, y en hornos largos estos residuos se alimentan en el mid-kiln. En el caso de alimentación de residuos sólidos en el precalentador/precalcinador se alimentan en la zona donde se presentan mayores temperaturas.

En la alimentación de los residuos peligrosos, es importante que se alcancen temperaturas tales, que se produzca la descomposición total de los compuestos orgánicos presentes en el residuo y se eviten volatilizaciones de compuestos que pueden ser un factor determinante de la posterior formación de dioxinas y furanos. En el caso de uso de residuos que contengan compuestos orgánicos precursores de PCDD/Fs (Bencenos, compuestos fenólicos, ...), éstos pueden influir en la formación de dichos contaminantes en el circuito que describen los gases hasta su salida por chimenea, por lo que debería alimentarse en el quemador principal.

En el Capítulo 1, sección 1.5.1. se describen las medidas generales de gestión aplicar, medidas específicas y de monitorización recomendadas para el control del proceso desde el punto de vista de prevención y control integrado de la contaminación. En dicho documento se relacionan medidas específicas para el caso de reducción de la producción y emisión de las PCDDs/PCDFs y que se van a describir a continuación.

### 7.3.1. Medidas Primarias y procesos de Optimización para reducir PCDD/PCDF

Las medidas primarias para reducir la emisión de PCDDs/PCDFS en la fabricación del cemento (Marlowe, I., Mansfield, D., 2002) están englobadas en un gran conjunto de medidas generales de optimización del proceso, y minimización de otros impactos ambientales mediante:

a) Gestión de los procesos del horno con el objetivo de alcanzar unas condiciones estables de funcionamiento, las cuales deben alcanzarse aplicando:

1. Optimización del proceso

- Enfriamiento rápido de los gases de escape del horno por debajo de 200 °C. En el proceso de clinker se pasa habitualmente muy rápido por el rango crítico de temperaturas.
- Caracterización de una buena operación y uso de esta como base para mejorar cualquier otro comportamiento operacional. Habiendo caracterizado una buena operación del horno, establecer datos de referencia añadiendo dosis controladas de residuos, observando los cambios, así como los controles y prácticas requeridas para controlar las emisiones.
- Manejo del proceso del horno a fin de lograr condiciones operativas estables, que pueden ser alcanzadas mediante la optimización del control del proceso (incluyendo sistemas de control automáticos) y el empleo de sistemas gravimétricos de alimentación de combustibles sólidos.

2. Utilización de sistemas modernos para la alimentación del combustible.

b) Disminución de la utilización de combustible aplicando las siguientes medidas:

1. Uso de precalentadores y precalcinadores en la medida de lo posible teniendo en cuenta la configuración del horno.
2. Utilización de enfriadores modernos de clinker que permitan recuperar al máximo la energía calorífica.
3. Reutilización de la energía calorífica procedente del gas residual.

c) Disminución del consumo de energía eléctrica por medio de sistemas de gestión de energía.

1. Utilización de equipos eléctricos con alta eficiencia energética.

d) Preparación del material de alimentación.

1. Pretratamiento de los residuos a fin de proveer una alimentación más homogénea y condiciones de combustión más estables. Puede incluir secado, fragmentación, mezcla o molienda.
2. Almacenamiento de combustibles apropiado y bien mantenido.
3. Almacenamiento y manipulación de los residuos de modo apropiado y con mantenimiento adecuado.

## e) Controles de entrada.

1. Se requiere una previsión consistente, a largo plazo (un mes o más), de alimentación de residuos para mantener condiciones estables durante la operación.
2. Cuidadosa selección y control de las sustancias que entran al horno para minimizar la introducción de azufre, nitrógeno, cloro, metales y compuestos orgánicos volátiles.
3. Provisión continua de combustible y residuos con especificación de metales pesados, cloro (limitación, dependiente de producto/proceso), y azufre.
4. Alimentación de residuos a través del quemador principal o del secundario en los hornos con precalcinador/precalentador (asegurar que la temperatura es  $> 900^{\circ}\text{C}$ ).
5. Evitar la alimentación de residuos como parte del crudo, si incluyen sustancias orgánicas.
6. Evitar la alimentación de desechos durante arranque y parada.

## f) Estabilización de parámetros del proceso

1. Regularidad en las características del combustible (tanto alternativos como fósiles).
2. Dosificación regular.
3. Exceso de oxígeno.
4. Control de CO.

## g) Modificación del proceso

Debería 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.

Básicamente, las medidas que pueden reducir las emisiones del PCDDs/PCDFS son:

- Realizar una cuidadosa selección y control de las sustancias que entran al horno minimizando la entrada de azufre, cloro, metales y compuestos orgánicos volátiles en la entrada del intercambiador.
- Alimentar los residuos por el quemador principal o el quemador secundario en los hornos con precalcinador o precalentador asegurando una  $T > 900^{\circ}\text{C}$ .
- No alimentar residuos como parte del crudo si incluye orgánicos.
- No alimentar residuos durante arranques y paradas.

Estas medidas primarias se han mostrado suficientes para cumplir con el límite de  $0.1 \text{ ng/Nm}^3$  tanto en las instalaciones existentes como en las nuevas.

En el caso de que las medidas primarias no alcancen resultados inferiores a  $0.1 \text{ ng/Nm}^3$  deben considerarse una serie de medidas secundarias.

### 7.3.2. Medidas Secundarias

Las medidas secundarias que se pueden introducir para la minimización aún mayor de las emisiones de PCDDs/PCDFs están relacionadas con la incorporación de sistemas de control de la contaminación que reducen la posterior emisión de contaminantes a la atmósfera. Entre ellas, se encuentran:

#### a) Filtro de carbón activado

Pueden retenerse de los gases de escape contaminantes como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), compuestos orgánicos, metales, amoníaco (NH<sub>3</sub>), compuestos de amonio (NH<sub>4+</sub>), cloruro de hidrógeno (HCl), fluoruro de hidrógeno (HF) y polvo residual (después de un precipitador electrostático o filtro de mangas) 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 precalentador de ciclones de cuatro etapas con una capacidad de 2.000 toneladas de clinker por día. Las mediciones muestran altas eficiencias de remoción para SO<sub>2</sub>, metales y PCDD/PCDF. (Comisión Europea, 2001). No se considera MTD (Comisión Europea, 2001).

#### b) Reducción catalítica selectiva (RCS)

En general, las instalaciones de reducción catalítica selectiva se aplican para el control de NO<sub>x</sub> en instalaciones de combustión distintas de hornos de cemento. El proceso reduce el NO y el NO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub> con la ayuda de NH<sub>3</sub> y un catalizador dentro de un rango 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 (Comisión Europea, 2001), aunque su alto coste podría hacerla económicamente no viable. La primera planta a escala completa (Solnhofer Zementwerke) ha estado en operación desde fines de 1999 (IPTs 2004). En espera de resultados sobre su funcionamiento, no se considera como MTD (Comisión Europea, 2001).

Las posibilidades se representan en la tabla 7.1, así como la eficiencia de las alternativas y la posible aplicabilidad de tales controles en los sistemas de hornos de clínker en operación.

Opciones de Gestión	Eficiencia de las emisiones	Aplicabilidad	Otras Consideraciones
- Filtros de carbón activo	Eficiencia superior al 90 %	Aplicación general, construcción técnica difícil	
- Reducción catalítica selectiva (RCS)	Alta eficiencia	Aplicación general, construcción técnica difícil Una planta en operación	Aumento del control de POPs mediante eficiencia catalítica

**Tabla 7.1.** Medidas secundarias para la reducción de las emisiones de PCDDs/PCDFs en hornos de clínker, eficiencia y aplicabilidad.

Como consecuencia de las medidas primarias y secundarias, y en casos excepcionales, ha de alcanzarse una emisión de PCDDs/PCDFs tanto para los hornos de cemento existentes como para los nuevos inferior a 0.1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>. 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 analisis correspondientes. Actualmente se utilizan 3 metodos que siguen la norma americana, USEPA Metodo 23, la norma europea, EN 1948-1,2,3 y la alemana VDI Dilution Method 3499.*

#### **7.4. Otras consideraciones sobre la reducción de la emisión de PCDDs/PCDFs aplicadas al Sector**

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 recogen una serie de medidas hacia la eliminación o reducción de las emisiones de PCDD/Fs en el medioambiente, en donde se recomienda que el horno de cemento considerado como MTD es aquel que presenta 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 menores a 300°C.

Otra de las conclusiones a las que se alcanza 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 los que no sean necesarios. 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 reducción de las emisiones de PCDD/Fs es la reducción de las emisiones de partículas al medioambiente, intrínsecamente relacionado con las mejores tecnologías disponibles para el control de las partículas en los hornos de clínker. La eficacia 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 EPs y los filtros de mangas tienen sus ventajas y sus desventajas. Ambos equipos presentan una muy alta eficacia de despolvado 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/Nm<sup>3</sup>. 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 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 gestionarse de forma adecuada a las regulaciones nacionales.

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 despolvamiento parcial, para pasar posteriormente a 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 alcanza la conclusión que en la actualidad, en los hornos existentes con precalentador y precalcinador bajo condiciones normales de operación, en general presentan emisiones por debajo de los límites establecidos de emisión de PCDDs/PCDFs ( $0,1 \text{ ng/Nm}^3$ ), solo con la implantación de medidas primarias en el horno. El uso de combustibles y materias primas alternativas al quemador principal o al precalentador o precalcinados no influye o cambia los niveles de emisión de COPs (Kare Helge Karstensen, 2004).

### **Referencias**

- CEMBUREAU 1999. "Best Available Techniques" for the Cement Industry.
- EC DG XVII, 1996: "La Contribución de la industria del Cemento a la gestión de residuos en España". Proyecto Thermie B, DIS-1054-96-ES. Dirección General de la Energía de la Comisión Europea. Participantes: HISALBA (SP), SCORI (FR), EMGRISA (SP), ISE (BE).
- Kare Helge Karstensen, 2004: Formation and release of POP's in the Cement Industry. SINTEF, Oslo. Organohalogen Compounds. Vol. 66 pp 1301-1304 (2004).
- Marlowe, I., Mansfield, D., 2002. Toward a Sustainable Cement Industry. Substudy 10: Environment, Health & Safety Performance Improvement. AEA Technology. <http://www.wbcdcement.org/>.
- SC, 2001: Stockholm Convention (2001): Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. <http://www.pops.int>.
- 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, 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.