

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PROCESOS DE INCINERACION Y FORMACION

DE DIOXINAS Y FURANOS

TRABAJO MONOGRAFICO DE A C T U A L I Z A C I O N QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
OSCAR ORTINEZ BRITO



MEXICO, D.F.,



2001

290543





UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE QUÍMICA

PROCESOS DE INCINERACIÓN Y FORMACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS

Trabajo monográfico de actualización

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

Oscar Ortínez Brito

Jurado asignado:

Presidente: ING. RAMON ARNAUD HUERTA

Vocal: ING. JOSE ANTONIO ORTIZ RAMIREZ

Secretario: ING. RAMON E. DOMINGUEZ BETANCOURT

1 er suplente, LANDY IRENE RAMIREZ BURGOS

2 do suplente. ALFONSO DURAN MORENO

Sitio donde se desarrolló el tema:

INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA (INE) SEMARNAP

Asesor del tema: ING. JOSE ANTONIO ORTIZ RAMIREZ

Supervisor del tema: BIOL. ROCIO ALATORRE EDEN WYNTER

Sustentante: OSCAR ORTINEZ BRITO

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Teresa y Miguel por todo el apoyo, amor, comprensión y sobre todo por el cariño que me han brindado como padres de familia, a mis hermanas por todo ese cariño incondicional hacia mí. Quiero agradecer todo el apoyo brindado a mi gran maestra la Biol. Rocío Alatorre Eden Wynter, por apoyarme en todo este tiempo en el que hemos colaborado juntos y por sus enseñanzas, metas y sobre todo por ayudarme a salir adelante en este trabajo, al Ing. José Antonio Ortíz Ramírez, a Norita el amor de mi vida, que siempre ha estado conmigo en los sentimientos, tiempos difíciles, alegrías, desgracias, cumpleaños, felicidades, y sobre todo por el apoyo que siempre me brindo en toda la carrera, a mis super brothers del alma: Mónica, Gustavo, Chucho, Ignacio, Fabiola, Martha, Deyanira, Nadia, Paty, Claudia, Karlita, por enseñarme que los amigos existen y que las amistades duran toda la vida y que sigamos compartiendo todo ese tiempo juntos al máximo como siempre lo hemos hecho, a todos los miembros del CGM y asociados: Paco, Jorge, Mario, Diego, Karla, Paco Torner, Edgar, Carlos Pérez Bolde, Blanca, Gustavo, Jim, Jesús, Mauro, por soportar tanto tiempo juntos en una misma aula, equipos de trabajo, reuniones, a mis cuates de la prepa: Chema, Erik, Yescas, a mis tíos: Armando, Lourdes, Humberto, a mis padrinos: Rodolfo, Rocío, Antonio y Aurora, a mi primo Edgar, y sobre todas las cosas a dios por ayudarme en todos esos momentos de estudio y dedicación.

DEDICATORIA
Esta tesis está dedicada a mis padres Teresa Brito Chaltell y mi papá Miguel Ortinez Ortíz, mis hermanas: Alicia Ortinez Brito y Maria Luisa Ortinez Brito, por que siempre estuvieron conmigo en mis deseos de salir adelante, objetivos, metas, enojos, convivencias, y porque nunca los defraudare mientras dios me dé las fuerzas necesarias para estar con ellos.

INDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES (CCA)	2
OBJETIVOS	3
1. ORIGEN DE LAS DIOXINAS Y FURANOS	4
1.1 CLASIFICACIÓN DE FUENTES POTENCIALES DE FORMACIÓN DE PCDDS/PCDFs: 1.1.1 Origen Natural 1.2.2 Origen antropogénico	4
2. DEFINICIÓN Y ESTRUCTURA QUÍMICA	6
3. PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS	8
4. TOXICOLOGIA	9
4.1 GENERALIDADES 4.2 ABSORCIÓN, DISTRIBUCIÓN, METABOLISMO Y EXCRECIÓN 4.3 OBSERVACIONES BÁSICAS EN ANIMALES EXPUESTOS A DOSIS LETALES DE DIOXINAS 4.4 EFECTOS TÓXICOS DE LAS DIOXINAS 4.5 TOXICIDAD EN ANIMALES 4.5.1 Toxicidad crónica 4.5.2 Mutagenicidad y Carcinogenicidad 4.5.3 Toxicidad aguda en mamíferos de la 2,3,7,8-TCDD 4.6 TOXICOLOGÍA EN HUMANOS DE LA 2,3,7,8-TCDD 4.6.1 Niveles de PCDDs y PCDFs en tejidos humanos 4.6.1.1 Niveles de PCDDs y PCDFs en leche materna 4.6.1.2 Tejido adiposo humano 4.6.1.3 Plasma humano 4.6.1.4 Rutas con mayor prioridad de exposición en seres humanos 4.7 CONCLUSIÓNES DE TOXICOLOGÍA DE DIOXINAS Y FURANOS 5. FUENTES DE PRODUCCIÓN	91012121214161617171819
5.1 FUENTES PRIMARIAS	
6. DINAMICA Y DISTRIBUCION DE LAS DIOXINAS EN EL AMBIENTE	
6.1 Transporte en suelos 6.1.2 Transporte en agua 6.1.3 Transporte en el aire. 6.2 Transporte BIOLÓGICO	
7. PROCESOS DE INCINERACIÓN	
7.1 PRINCIPAL MECANISMO DE REACCIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS A PARTIR DE PROCESOS DE INCI	

- I	N	n	ICE	GEN	٧F	RAL

-	TINDIQE GENE	-1,0,1-
_	7.2 INCINERACIÓN DE RESIDUOS BIOLÓGICO-INFECCIOSOS (DESECHOS HOSPITALARIOS)	29
	7.2.1 Descripción general de la tecnología de tratamiento de residuos biológico-infecciosos	
	7.2.1.1 Parámetros de incineración de residuos biológico-infecciosos	29
	7.2.1.2 Características de los residuos biológico infecciosos	29
	7.2.2 Tipos de residuos biológico infecciosos a tratar	3C
	7.2.3 Tipos de incineradores de residuos biológico-infecciosos	30
	7.2.3.1 Incineradores con múltiples cámaras de residuos patológicos	30
	7.2.3.2 Incineradores de control de aire	30
	7.2.3.3 Hornos Rotatorios	
	7.2.3.4 Incinerador pirolítico de residuos sólidos de laboratorio	
	7.2.3.5 Características técnicas de los incineradores de residuos biológico-infecciosos	
	7.2.4 Evaluación de la operación de los incineradores de residuos biológico-infecciosos	32
	7.3 INCINERACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS INDUSTRIALES Y COMERCIALES	
	7.3.1 Tipos de incineradores de residuos industriales y comerciales	
	7.4 INCINERACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS MUNICIPALES.	33
	7.4.1 Descripción general de la Incineración de Residuos Sólidos Municipales (IRSM)	
	7.4.2 Tipos de incineradores de residuos municipales:	3C
	7.5 INCINERACIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS EN HORNOS DE CEMENTO	
	7.5.1 Proceso de producción del cemento	
	7.5.2 Problemas ambientales y efectos en la salud que puede provocar la incineración de residuos	
	peligrosos en homos cementeros peligrosos en homos cementeros	40
	7.5.3 Empresas y tipo de residuos peligrosos que se están quemando en los homos de cemento	
	7.5.4 Alternativas existentes para la quema de residuos peligrosos en homos de cemento	42
	7.6 MANTENIMIENTO DE INCINERADORES DE RESIDUOS BIOLÓGICO-INFECCIOSOS, RESIDUOS SÓLIDOS	40
	MUNICIPALES, RESIDUOS INDUSTRIALES Y COMERCIALES.	
	7.6.1 Recomendaciones adicionales para el mantenimiento de IRBI, IRSM e IRSIC	
	7.7 CÁLCULO PARA LA ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE DIOXINAS Y FURANOS EN IRBI, IRSM E IRSIC	
	7.8 NORMATIVIDAD Y VALORES LÍMITE DE EMISIÓN DE IRBI, IRSM, IRSIC	43
8	TRATAMIENTO DE HUMOS. ELIMINACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS EN EMISIONES	46
	8.1 TÉCNICAS Y PROCESOS EMPLEADOS PARA LA PURIFICACIÓN GENERAL DE GASES	46
	8.1.1 Procesos secos:	
	8.1.2 Procesos semisecos:	
		47
	8.1.4 Procesos húmedos con nula descarga de agua mediante un proceso de vaporización on-line	
	efluente	49
	8.1.5 Procesos húmedos para la recolección final de dioxinas y furanos	
	8.2 PROCESOS ESPECÍFICOS PARA REDUCIR EL CONTENIDO DE DIOXINAS Y FURANOS EN EMISIONES	
	8.2.1 Procesos de adsorción:	
	8.2.2 Procesos de adsorcion:	
	8.2.3 Procesos de Illinbicion	
9	DETERMINACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS. ANÁLISIS DE DIOXINAS Y FURANOS	53
	9.1 PROBLEMÁTICA ANALÍTICA	54
	9.2 ETAPAS DEL ANÁLISIS	
	9.2.1 Muestreo	
	9.2.2 Spike	
	9.2.3 Pretratamiento	57
	9.2.4 Extracción	
	9.2.5 Clean-up	
	9.2.6 Pasos previos al análisis por HRGC-MS	50 50
	9.2.7 Determinación final por HRGC-MS	
	G.Z.I BOWININGONI INICI POLITICO CINO	UB

<u> </u>	DICE GENERAL
9.2.7.1 Separación cromatográfica	59 60
10 ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE DIOXINAS Y FURANOS EN MÉXICO	61
10.1 COMBUSTIÓN DE BASURAS AL AIRE LIBRE	62
11 CONCLUSIONES Y RESULTADOS	66
11.1 CONCLUSIONES Y RESULTADOS DIOXINAS Y FURANOS	67 IELO ABIERTO)
ANEXO 1	
ANEXO 2	71
ANEXO 3	72
ANEXO 4	73
ANEXO 5	73
BIBLIOGRAFÍA	76

INDICE DE TABLAS

TABLA 4.1 VALORES DE LD50 PARA LA 2,3,7,8-TCDD	12
TABLA 4.2 RESPUESTA TÓXICA DEBIDO A LA EXPOSICIÓN DE LA 2,3,7,8-TCDD EN DIVERSAS ESPECIES	12
TABLA 4.3 PRINCIPALES SÍNTOMAS A CAUSA DE LA 2,3,7,8-TCDD	15
TABLA 4.4 DISTRIBUCIÓN DE PCDDS Y PCDFS EN TEJIDOS HUMANOS DE LA POBLACIÓN GENERAL.	16
TABLA 7.1 COMPOSICIÓN DE RESIDUOS MUNICIPALES	33
TABLA 7.1 COMPOSICION DE RESIDUOS MONICIPALES TABLA 7.2 CONTENIDO CALORÍFICO DE RESIDUOS SÓLIDOS MUNICIPALES (COMO BASE RECEPTORA)	. 30
TABLA 7.2 CONTENIDO CALORIFICO DE RESIDUOS SOLIDOS MONICIPALES (COMO BASE RECEPTORA)	41
TABLA 7.3 FLANTAS QUE QUEMARON RESIDUOS PELIGROSOS EN MEXICO EN 1999. TABLA 7.4 LÍMITES DE EMISIÓN PARA LA REDUCCIÓN DE CONTAMINANTES DE INCINERACIÓN DE IRBI, IRSM,	. 7 1
IRSIC	43
TABLA 9.1 VALORES DE REFERENCIA PARA EL TAMAÑO DE MUESTRA, NIVEL DE SPIKE Y LÍMITES DE DETECCIÓN	
DIFERENTES TIPOS DE MATRICES	
TABLA 10.1 DENSIDAD DE POBLACIÓN POR METRO CUADRADO	61
TABLA 10.2 RAPIDEZ DE GENERACIÓN DE DESPERDICIOS PER CAPITA	
TABLA 10.3 CONTRIBUCIÓN ACUMULADA DE LAS DIFERENTES CLASES PRECURSORAS DE DIOXINAS Y FURANOS	
PARA LOS INVENTARIOS NACIONALES DEL TOTAL DE EMISIONES.	
TABLA 10.4 IDENTIFICACIÓN DEL TIPO DE FUENTE	
INDICE DE FIGURAS	
FIGURA 1. MECANISMO DE FORMACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS	7
FIGURA 7.1 COMBINACIÓN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE TRATAMIENTOS A LOS RESIDUOS SÓLIDOS MUNICIPALE	
FIGURA 7.2 INCINERADOR DE RESIDUOS SÓLIDOS MUNICIPALES	
FIGURA 8.1 PROCESO DE SECADO DE BAJA TEMPERATURA	
FIGURA 8.2 PROCESO SEMI-SECO	
FIGURA 8.3 PROCESO HÚMEDO	
FIGURA 8.4 ELECTROLITO VENTURI	
FIGURA 8.5 PROCESO HÚMEDO SIN DESCARGA DE AGUA. EVAPRORACIÓN ON-LINE DEL AGUA DE PURGA	
FIGURA 8.6 PROCESO HÚMEDO SIN DESCARGA DE AGUA. EVAPORACIÓN SEPARADA DEL AGUA DE PURGA	
FIGURA 8,7 PROCESO CON ADSORCIÓN EN CARBÓN ACTIVADO. PROCESO SECO Y SEMI-SECO CON CARBÓN	
ACTIVADO	. 50
FIGURA 8.8 PROCESO CON ADSORCIÓN EN CARBÓN ACTIVADO. PROCESO HÚMEDO COMPLETADO CON CARBÓN	1
ACTIVADO	. 51
FIGURA 8.9 PROCESO DE REDUCCIÓN SELECTIVA NO CATALÍTICA	. 51
FIGURA 8, 10. PROCESO DE REDUCCIÓN SELECTIVA CATALÍTICA	. 52
FIGURA 8.11. PROCESO HÚMEDO CON OXIDACIÓN ESPECÍFICA O ADICIÓN DE ADSORBENTES	. 52
FGURA 11.1 CUADRO COMPARATIVO DE EMISIÓN DE DIOXINAS PROVENIENTES DE LAS FUENTES	
POTENCIALES DE CANADA MÉXICO Y ESTADOS UNIDOS	69

INTRODUCCIÓN

Este trabajo pretende dar a conocer aquellos aspectos fundamentales o fuentes de producción de dioxinas y furanos, tomando como base el estudio global de las propiedades fisicoquímicas y toxicológicas, fuentes de producción, impacto ambiental y exposición humana. Las dioxinas y furanos, o simplemente dioxinas, son los nombres comunes por los que se conoce a dos grupos de sustancias organocloradas: las policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) y los policlorodibenzofuranos (PCDFs). Son sustancias altamente tóxicas que son generadas principalmente en los procesos industriales y de combustión, y que en el medio ambiente se encuentran ampliamente distribuidas en concentraciones muy pequeñas.

En los últimos 20 años el interés por el hombre hacia estos compuestos ha crecido de manera considerable tanto por parte de la comunidad científica e instituciones privadas y gubernamentales. La principal causa por la que se ha mostrado serio interés en este tipo de compuestos se debe a las propiedades altamente tóxicas que algunas dioxinas han demostrado en estudios con animales de laboratorio. La dioxina 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (2378-TCDD) es el compuesto tóxico sintetizado por el hombre.

Este tipo de sustancias ha causado estragos en diferentes partes del mundo, cabe mencionar el hecho de las intoxicaciones masivas por el consumo de aceite de arroz contaminado en Yusho (Japón, 1968) y en Yu-Cheng (Taiwan, 1979); el uso de herbicidas contaminados con 2,3,7,8-TCDD(agente naranja) en la Guerra de Vietnam (1962-1970); el incendio de transformadores de Bighampton (EE UU, 1981); el accidente ocurrido en Seveso, Italia en 1976 y sobre todo la formación inevitable de dioxinas en los procesos de incineración de residuos. Todo esto llevo a una investigación más profunda con el objeto de conocer el alcance, la incidencia, la peligrosidad y los diferentes origenes de este tipo de compuestos.

Por sus características fisico-químicas, tienen una gran potencial para afectar la salud humana y el ambiente; por su carácter de compuestos persistentes y lipófilos, se incorporan y transmiten a través de la cadena alimentaria concentrándose y ocasionando estragos al medio en el que actúan.

En los últimos años las dioxinas constituyen la familia de compuestos orgánicos más estudiados en el campo del medio ambiente, y ya se han incorporado medidas de control sobre estos contaminantes al mismo tiempo que se elabora una legislación adecuada.

El presente estudio intenta establecer las limitaciones en materia de impacto ambiental y englobar los riesgos que estos compuestos puedan significar para la salud humana; sin embargo existen ciertas lagunas de información que aún no se han considerado y hasta el momento no se conocen todas las fuentes generadoras de dioxinas, pero se sabe el mecanismo de acción en el organismo humano y su toxicología todavía causa controversias por ser compuestos asociados con malformaciones fetales, mutaciones y cáncer en animales, aunque aún no hay pruebas de que suceda lo mismo en seres humanos.

ANTECEDENTES (CCA)

El Acuerdo de Cooperación Ambiental de América del Norte (ACCAN), entró en vigor el 1º de enero de 1994, y es el marco general para la cooperación ambiental entre los gobiernos de Canadá, México y Estados Unidos. El ACAAN llevó a la creación de la Comisión para la Cooperación Ambiental (CCA). Desde hace más de tres años, dicha Comisión concede prioridad al manejo y control de sustancias de interés mutuo que son persistentes y tóxicas, y confía en una cooperación a escala más amplia entre los tres países para el manejo adecuado de las sustancias químicas.

La Comisión, estableció el Grupo de Trabajo para el Manejo Adecuado de las Sustancias Químicas, con la finalidad de seleccionar sustancias para establecer Planes de Acción Regional; las dioxinas y furanos fueron seleccionadas por dicho Grupo. Desarrollar un Plan de Acción para dioxinas es un esfuerzo que requiere de la tecnología más avanzada, al igual que una mejoría en el monitoreo y una estrategia de vigilancia de estos contaminantes en fuentes primarias y secundarias y en el ambiente.

En Canadá y Estados Unidos, existe un control muy riguroso en las fuentes de combustión. En la industria manufacturera de pulpa de madera y papel, existen modificaciones en los procesos químicos, que reducen la emisión de dioxinas y furanos. Otra fuente importante de producción de dioxinas y furanos, es la incineración de residuos biológico-infecciosos.

Información preliminar indica que la emisión de dioxinas y furanos en México es de manera natural por incendios forestales, y de manera antropogénica, por pequeñas industrias por lo que éstas deben de poseer tecnologías adecuadas para el control de emisiones de estos contaminantes.. Es importante mencionar que en el estado de Guanajuato ya han legislado las emisiones de dioxinas y furanos, y esto sé esta considerando en otros seis estados del territorio nacional.

En México no se conoce hasta el momento los daños provocado por dioxinas y furanos, ya que son pocos los investigadores abocados a este campo, además de que los procedimientos analíticos son de costos muy elevados.

Existen algunos puntos de recomendación para la cooperación entre los tres países México, Canadá y Estados Unidos, entre otros:

Primero: Iniciar un control en las fuentes de emisión de dioxinas y furanos en las fronteras, conforme a los acuerdos entre las tres partes Estados Unidos, México y Canadá.

Segundo: México no posee la capacidad para identificar y reducir la emisión de dioxinas y furanos, por lo que México tendrá un gran beneficio para construir y transferir tecnología del Plan de Acción Regional de América del Norte para dioxinas y furanos.

Una de las principales acciones consideradas por los tres países, es de adoptar medidas que reduzcan los riesgos a la salud humana y al ambiente. Un beneficio para reducir la exposición a las dioxinas y furanos por las tres partes será una reducción en las enfermedades cancerígenas, sistema inmunológico, sistema neurológico, sistema endocrino y sistema reproductivo asociado con la exposición a las dioxinas. Las reducciones de estos riesgos a corto, medio y largo plazo, deben estar contenidas de acuerdo a las necesidades y objetivos regionales.

Las acciones designadas a la valoración de los riesgos en los tres países son:

ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

- Actualizar y completar los inventarios de fuentes de emisión de dioxinas y furanos en Canadá y Estados Unidos
- Iniciar el desarrollo de inventarios de las fuentes de emisión de México
- Desarrollar una estrategia para estimar los riesgos a las exposiciones humanas y ambiente en México
- Dar a conocer los métodos analíticos entre los tres países.
- Diseñar procedimientos para el análisis y la implementación de medidas para la reducción de riesgos, todo esto de acuerdo a las siguientes medidas:
- Identificar los cambios tecnológicos (mejora de las prácticas), hechas en varios sectores industriales para reducir la emisión de dioxinas y furanos, incluyendo la revisión del costo-beneficio de los cambios tecnológicos y atender los de mayor prioridad.
- Completar la revisión de las estrategias de control Nacionales e Internacionales para dioxinas y furanos así como para controlar todas las fuentes de emisión, particularmente las del transporte en las fronteras, para su respectiva identificación.

El presente trabajo busca proporcionar información que pueda ayudar al desarrollo del Plan de Acción Regional de América del Norte para dioxinas y furanos (PARAN-dioxinas y furanos).

OBJETIVOS

- Realizar un estudio general de las fuentes potenciales de formación de dioxinas y furanos, así como de sus propiedades toxicológicas, fisicoquímicas y sus efectos en el ambiente.
- Elaborar un calculo estimado de emisión de dioxinas y furanos.

1. ORIGEN DE LAS DIOXINAS Y FURANOS

Los PCDDs/PCDFs son compuestos que no se han comercializado ni elaborado ya que no se les conoce ninguna aplicación práctica, solamente se han sintetizado a nível laboratorio para uso como patrones analíticos. Como ya lo habíamos mencionado estos compuestos se forman en procesos de combustión y en una gran cantidad de procesos industriales.

Hasta hace poco se creía que este tipo de compuestos solo eran de origen antropogénico y no se podían producir de manera natural, pero un estudio realizado en 1980 por Bumb y col. en un estudio llamado "Química de las trazas del fuego", encontraron pequeñas cantidades de PCDDs/PCDFs en procesos naturales como incendios forestales o erupciones volcánicas. Por lo tanto es posible la formación de PCDDs/PCDFs en toda combustión de sustancias químicas orgánicas (no necesariamente cloradas) encontrándose pequeñas trazas de cloruro inorgánico.

Los PCDDs/PCDFs se han encontrado en muestras de gran antigüedad como en tejido adiposo de esquimales congelados hace más de 200 años², en suelos que datan del siglo pasado³ y en sedimentos de hace más de 8000 años⁴ que parecen confirmar la formación natural de estos compuestos. En los últimos años se ha encontrado la formación de PCDDs/PCDFs en reacciones enzimáticas en sustratos naturales⁵, así como en reacciones fotolíticas⁶.

1.1 Clasificación de Fuentes Potenciales de Formación de PCDDs/PCDFs:

1.1.1 Origen Natural

- Incendios forestales
- Erupciones volcánicas
- Reacciones enzimáticas
- Reacciones fotolíticas

1.2.2 Origen antropogénico

a) Procesos de combustión

Combustiones a gran escala:

- Incineradores de residuos sólidos municipales
- Incineradores de residuos sólidos industriales y comerciales
- Incineradores de residuos biológico infecciosos
- Centrales térmicas que utilizan combustibles fósiles

Combustiones en pequeña escala:

- Motores de combustión de los automóviles.
- Sistemas de calefacción domésticos
- Combustiones de cigarrillos
- Funcionamiento de motores de automóvil.
- Quema de maderas (incendios forestales).

- Crematorio
- Producción de vidrios.
- Producción de cerámicas.

En otros estudios realizados⁷, se identificaron PCDDs/PCDFs en el aceite de los motores de automóviles, debido a los aditivos clorados de la gasolina, por ejemplo:

- Aceites de automóviles que funcionan con gasolina sin plomo y sin aditivos halogenados.
- Aceites de automóviles que funcionan con gasolina con plomo (0.15 g/L) y con dicloroetano como aditivo (0.1 g/L).

b) Procesos químicos e industriales varios

- Fabricación de compuestos organoclorados herbicidas (PCP, 2,4,D, 2,4,5-T, etc)
- Producción y reciclaje de metales
- Blanqueo de pasta de papel con cloro
- Producción electroquímica de cloro con electrodos de grafito
- Fabricación de retardantes de llama
- Industria textil

c) Accidentes

- Incendios de plásticos o de materiales organoclorados
- Incendios/Explosión de transformadores que contengan PCBs

d) Productos de desecho

- Lodo de depuradoras y potabilizadoras
- Lixiviados de vertederos
- Aguas residuales domésticas

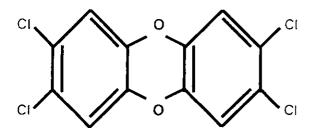
2. DEFINICIÓN Y ESTRUCTURA QUÍMICA

Los PCDDs y PCDFs constituyen dos grupos de éteres aromáticos policiorados de estructuras y propiedades similares que engloban un total de 210 compuestos. Su estructura básica de estas sustancias está constituida por dos anillos bencénicos unidos entre sí para los PCDDs, la unión de estos dos anillos tiene lugar a través de dos átomos de oxígeno, y los PCDFs se realiza por medio de un átomo de oxígeno y un enlace carbono-carbono. Estas moléculas se caracterizan por ser moléculas con una configuración bastante plana.

Los anillos bencénicos pueden presentar diferentes grados de cloración por lo que él número de átomos de cloro unidos a cada molécula de PCDD o de PCDF pueden variar entre 1 y 8. Él número de átomos de cloro nos da diferentes congéneres u homólogos:

- monoclorados
- diclorados
- triclorados etc.

También podemos encontrar a los átomos de cloro unidos a diferentes átomos de carbono, lo que da lugar a un gran número de combinaciones no equivalentes, correspondiendo cada una a un isómero. En total, él numero de isómeros posibles es de 75 para los PCDDs y de 135 para los PCDFs.

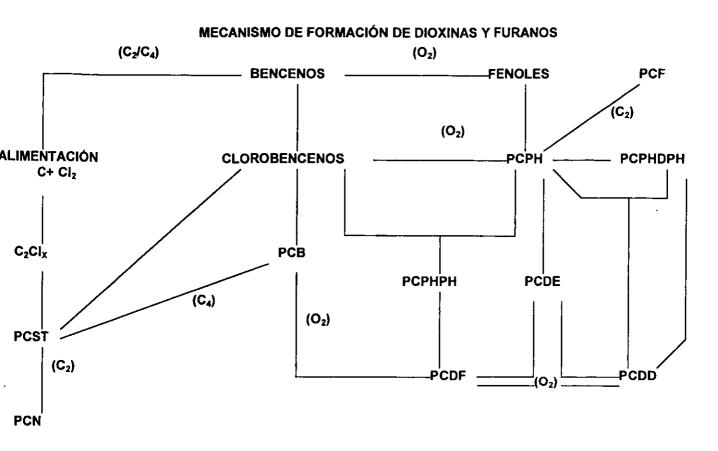


CI

DIOXINAS

FURANOS

Fig 1. MECANISMO DE FORMACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS



- PCPH (POLICLOROFENOLES)
- PCPHPH(POLICLOROFENILFENOLES)
- PCF(POLICLOROBENZOFURANOS)
- PCDE(POLICLORODIFENILETERES)
- PCPHDPH(POLICLOROFENOXIFENOLES)
- PCN(POLICLORONAFTALENOS)
- PCDF(POLICLORODIBENZOFURANOS)
- PCDD(POLICLORODIBENZOFURANOS)
- PCST (POLICLOROESTIRENOS)

3. PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS

La similitud estructural entre PCDDs y PCDFs radica en que ambos tipos de compuestos tienen propiedades fisico-químicas análogas: son sólidos cristalinos de color blanco con puntos de fusión y ebullición relativamente elevados, altamente solubles en grasas y poco biodegradables. Son compuestos estables térmicamente y sólo se descomponen a temperaturas bastante elevadas (por encima de los 750 °C en el caso de 2,3,7,8-TCDD)⁸. Esta elevada estabilidad térmica, anormalmente alta para tratarse de compuestos orgánicos, es la razón por la cual son difícilmente destruidos en los procesos de combustión y su formación se vea favorecida termodinámicamente en procesos térmicos donde intervengan compuestos clorados. Las propiedades químicas no se han evaluado completamente, debido a la toxicidad que presentan estos compuestos.

Se pueden considerar bastante inertes químicamente, pero en condiciones forzadas pueden experimentar reacciones de sustitución⁹. Son difícilmente biodegradables y metabolizables. Esta alta estabilidad los convierte en contaminantes persistentes cuando son liberados en el medio ambiente. Se ha comprobado que son relativamente sensibles a la radiación UV y a la luz solar y en condiciones apropiadas experimentan reacciones fotoguímicas de degradación¹¹.

La característica fundamental que presentan estos compuestos es su lipofília, lo que contribuye a su acumulación en los tejidos ricos en lípidos del organismo de los seres vivos, y por lo tanto los hace solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos, particularmente hidrocarburos y disolventes clorados. Es muy importante mencionar la gran insolubilidad de estos compuestos en agua pura (0.019 mg/L para la 2,3,7,8-TCDD¹⁰), pero la alta concentración de PCDDs/PCDFs contenidos en un agua natural o residual superan la solubilidad en agua pura.

Los PCDFs son un líquidos incoloros y poco solubles en agua que hierven aproximadamente a 32°C. Olor que recuerda al del cloroformo, posee un fuerte carácter aromático. El vapor de furano tiñe de verde una astilla de pino humedecida con ácido clorhídrico. El furano puro se obtiene generalmente por calefacción del ácido piromúcico con difenilamina.

4. TOXICOLOGIA

4.1 Generalidades

Las dioxinas agrupan a más de 500 compuestos con algunas propiedades toxicológicas que no son conocidas¹¹, entre las más importantes podemos encontrar a:

- policloro-y polibromo-dibenzo-p-dioxinas
- dibenzo furanos
- azobencenos
- azoxibenzenos
- bifenilos que no son orto-substituídos pero tienen una configuración coplanar similar a la de las dioxinas

Las propiedades toxicológicas de estas moléculas radican en su naturaleza de fácil agrupación, lo que significa que son moléculas muy reactivas en el medio en el que se encuentren y por ello, una gran variedad de compuestos se pueden formar a partir de las dioxinas¹¹.

El 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD) es el compuesto sintético de mayor toxicidad conocida¹². Su DL₅₀ (dosis letal a la cual fallece el 50% de la población de prueba) llega a solo 0.0006-0.002 mg/Kg, en una de las especies más sensibles que es el cobayo (Cavia, cobaya)^{13 14}; este dato, dicho de otra manera significa que es de 1,000 a 100,000 veces más tóxica que algunos compuestos como el sulfato de estricnina, el cianuro sódico o el trióxido de arsénico.

En general, los isómeros tetracloro son los más tóxicos, seguidos de los pentacloro y estos de los hexacloro, mientras que los tricloro son todavía menos tóxicos. Tomando el isómero más tóxico de cada clase, se encontró que la toxicidad aguda en cobayos en términos de DL 50 era como sigue; Dibenzo-p-dioxina>dibenzofurano>bifenilo. Sin embargo, aunque la toxicidad oral aguda pueda variar en un factor mayor de 100,000 entre las diferentes dioxinas, ello sitúa las DL50 para las menos tóxicas en el orden de 100 mg/Kg, el mismo que el del DDT¹¹ y merecedor del calificativo <muy tóxico> en las escalas de calificación al uso¹¹.

4.2 Absorción, Distribución, Metabolismo y Excreción

La absorción de dioxinas por exposición dérmica e ingestión ha sido caracterizada en diversas especies. Se ha encontrado que las dioxinas se pueden absorber por diferentes rutas y su porcentaje de absorción depende del tipo de vehículo. Las dioxinas se absorben si se administran con alimentos, pero su adsorción a materiales ingeridos puede limitar esta absorción 14 15. El carbón activado es capaz de reducir de manera importante la absorción de dioxinas administradas tanto por vía oral como por vía dérmica. Esto nos lleva a considerar que la principal ruta de exposición a dioxinas en la población humana es a través de la ingesta de alimentos contaminados 14. Y la vía de exposición dérmica puede darse por exposición laboral 11.

Otra principal vía de entrada de dioxinas al organismo es la inhalación; el sistema linfático parece ser de mayor importancia de absorción de dioxinas en el tracto digestivo¹³. El transporte de las dioxinas se lleva a cabo por los lípidos, y se llegan a acumular en el hígado y tejido adiposo; estudios recientemente han encontrado que la proporción total de dioxinas en hígado y tejido adiposo es del 10 al 60% del total de dioxinas en el organismo¹⁵. La piel también puede ser un importante lugar de acumulación. La distribución de las dioxinas no solo depende de su carácter lipofílico, ya que su unión especifica a

proteínas es un factor importante para su acumulación en tejidos; lo anterior puede relacionarse con su mecanismo de acción toxica y puede ser muy relevante en su acumulación hepática¹⁴.

El metabolismo de las dioxinas es muy lento en los mamíferos y algunas veces es nulo¹⁴. En estudios realizados en roedores se encontró que el metabolismo no es tan lento si se logra la hidroxilación de las posiciones laterales (2,3,7,8), de esta manera, la afinidad que tienen las dioxinas por lugares de fijación específicos en medio celular es un factor muy importante para el metabolismo de las dioxinas; lo anterior implica que a grandes rasgos se lleve a cabo un proceso de desintoxicación, ya que los metabolitos resultantes son menos tóxicos y se eliminan más fácilmente del organismo por su hidrofilia muy elevada.

La combinación de la lipofilia, escaso o nulo metabolismo, y existencia de lugares de fijación específicos de gran afinidad da por resultado una lenta excreción. Si las dioxinas permanecen por un tiempo considerable en el organismo, esto es un factor muy importante para su potencial tóxico, dado que la exposición a dosis bajas puede resultar en una importante acumulación hasta niveles tóxicos¹⁴ 16.

La vida media de eliminación de la TCDD en roedores es de 11 a 94 días variando según la dosis y especie considerada. La vida media de eliminación en los seres humanos es de 5 y 10 años, dato que es importante recalcar dado el indetectable metabolismo de esta dioxina en nuestra especie y la lentitud de la excreción fecal pasiva. No se sabe con certeza si la exposición a dosis más altas pueda resultar en una excreción inicial más rápida, debido, por ejemplo, a la inducción de su propio metabolismo por la TCDD, y no todas las dioxinas presentan una vida de eliminación tan larga como la TCDD. En conclusión, existe una correlación positiva entre toxicidad y vida media. Las dioxinas más tóxicas son las menos metabolizables, más afines por receptores específicos, y más difícilmente excretables¹⁴.

4.3 Observaciones básicas en Animales expuestos a dosis letales de dioxinas.

Desde la exposición a una dosis letal aguda de dioxinas hasta la muerte transcurre un tiempo largo, de varios días o semanas, que contrasta con la rapidez de acción de la mayoría de los demás compuestos de toxicidad extrema. El tiempo puede ser muy largo inclusive con dosis muy superiores a la DL_{50} . En este lapso de tiempo todas las especies presentan una importante pérdida de peso y de tejido adiposo, que puede llegar a un 40% del peso original 13 14 .

En cuanto a los órganos internos se encontraron las siguientes observaciones: respuestas atróficas en el timo, bazo y testículos, hepatomelagia con hiperplasia, hipertrofia y necrosis de las células parenquimales, edema generalizado y alteraciones hiperplásicas o metaplásicas en la mucosa gástrica e intestinal, el epitelio del tracto urinario y la epidermis¹¹. Las respuestas atróficas se observan en la mayoría de las especies¹³.

4.4 Efectos tóxicos de las dioxinas

La toxicidad de las dioxinas se manifiesta en muchos órganos y tipos celulares en animales expuestos a dosis subletales, o en el intervalo transcurrido desde la exposición a una dosis letal y la muerte del animal. A continuación se muestran algunas de las implicaciones debido a las dioxinas y son variables en función de dosis y especies consideradas:

Perdida de peso y anorexia Alteración de parámetros hemáticos

- incremento de concentración de colesterol y triglicéridos
- hiploglicemia

Alteraciones hepáticas

- inducción enzimática
- porfiria y otros cambios funcionales
- necrosis de células parenquimales
- hipertrofia e hiperplasia parenquimal

Edema derma y generalidades

Alteraciones dermicas

- cloracnè
- hirsutismo o alopecia
- hiperpigmentación
- alteraciones de las uñas

Alteraciones sistema urorenal

- cambios degenerativos en los túbulos renales
- hiperplasia del tracto urinario

Hiperplasia e hipertrofia del epitelio gastrointestinal

Alteraciones pulmonares y cardiovasculares

Inmunotoxicidad

- atrofia del timo y otros tejidos linfáticos
- inmunodeficiencia

Disminución de la fertilidad

- atrofia testicular y degeneración de los túbulos seminíferos
- abortos

Teratogenia

- hidronefrosis
- paladar partido
- hipoplasia del timo

Carcinogénesis

Polineuropatía, debilidad muscular, déficits sensoriales.

El famoso estudio Kociba¹⁷ de 1978 abrió una importantísima preocupación por los efectos cancerígenos de las dioxinas. En los últimos años, como fruto de la continua ampliación de conocimientos la preocupación por dichos efectos se ha moderado, pero se ha abierto una importante preocupación por otros efectos tóxicos, que aparecen a niveles de exposición menores. Como aproximación general, una gradación de efectos en función de la dosis puede establecerse de manera provisional según el siguiente esquema¹⁷.

Dosis crecientes				
-)	>(+)			
	-ocupación del receptor de las dioxinas			
	-inmunotoxicidad			
	-inducción enzimática hepática			
	-efectos sobre la reproducción			
	efectos sobre el desarrollo			
	- cloracné			
	- cáncer			

4.5 Toxicidad en animales

4.5.1 Toxicidad crónica

Prácticamente todos los estudios se han realizado con la 2,3,7,8-TCDD, aunque de forma reciente se ha empezado a investigar sobre los efectos producidos por los otros 16 congéneres 2,3,7,8 substituídos de PCDDs/Fs.

La administración de 2,3,7,8-TCDD en los animales de experimentación causa múltiples efectos toxicológicos crónicos, entre otros^{18 19}.

- cambios morfológicos en el hígado
- cambios timo y órganos reproductores
- menor consumo de alimentos
- pérdida de peso aguda
- cambios hematológicos
- incremento en porfiriras
- lesiones en el hígado
- lesiones en el sistema hematopoyético
- tejidos epiteliales
- edema avícola

4.5.2 Mutagenicidad y Carcinogenicidad

En estudios realizados a la 2,3,7,8-TCDD se le ha considerado hasta el momento como un carcinogénico no genotóxico, por el hecho de ser un promotor más que de un iniciador del efecto carcinogénico^{20 21}. La producción de tumores en animales es generalmente en el hígado, paladar, fosas nasales ó en la lengua. La vía de administración con una mayor toxicidad es la administración oral.

4.5.3 Toxicidad aguda en mamíferos de la 2,3,7,8-TCDD

En la siguiente tabla se recogen los valores LD_{50} para la 2,3,7,8-TCDD también difieren de unas especies a otras, siendo los órganos más afectados por la exposición a la 2,3,7,8-TCDD el hígado y el timo, observándose en la mayoría de los casos pérdida progresiva de peso, hemorragias intestinales, inducción enzimática, inmunotoxicidad, toxicidad dermica, teratogénesis, carcinogénesis, fallos reproductivos y reducción de la vitamina A. No obstante, las diferencias entre especies son particularmente notables, y no todos los efectos se detectan en una única especie.

Tabla 4.1 Valores de LD₅₀ para la 2,3,7,8-TCDD

ESPECIE	SEXO n²/g	EDAD	RUTA	DOSIS	是 D 资金 整变/kg。	
Ratas	M/5-10		Oral	8	22	9-27
				16		
				32 63		
	F/6	adultos	i.p.	10-60	60	NR

4. TOXICOLOGÍA

Ratón	M/14	3 meses	Oral	0 100	114	15-30
				150		
				200		
Cobayas	N/MR	NR	Oral	NR	0.6	5.34
	N/6	3-4semanas	Oral	NR	2	17-20
Conejos	M/F	NR	Piel	31.6	275	17-22
_				63		
				126		
				252		
	1	}		500		
Hamsters	F/5	NR/50-80g	i.p.	0	>3000	14-32
			·	500		
				1000		
				2000		
				5000		
Monos	F/3	Joven	Oral	0	<70	14-34
		2.1-2.6 Kg		70		
	1			350	<u> </u>	
Perros	M/2	NR	Oral	300<	NA	9-15
Pollos	NR	4-6 meses	Oral	3000	25-50	12-21

Fuente: Williams C.M., Weisburger J.H., Chemical Carcinogens, In: Klaassen C.D., Amdur M.O., Doull J., Ed. Casarett and Doull's Toxicology, *The Basic Science of Poisons*, 3 rd, Macmillan Publishing Company, New York 99 (1986) 271, 51 Hazardous Substances Data Book, Searched 1990

LESIONES PRODUCIDAS POR LA 2,3,7,8-TCDD EN ANIMALES (ENSAYOS IN VITRO)

En esta tabla se recogen las diferencias específicas en la respuesta tóxica debido a la exposición de la 2,3,7,8-TCDD en diversas especies²².

Tabla 4.2 Respuesta tóxica debido a la exposición de la 2,3,7,8-TCDD en diversas especies

EFECTOS	TOXICIDAD AGUDA	TOXICIDAD GRONICA	COMENICATIOS
 Efectos en higado (porfiria) 	Severos	Moderado-severo	Depende de la especie
Sistema Linfo- Hemapoyético	Moderados	Moderado-severo	Depende de la especie
 Sistema Inmunológico (atrofia del timo) 	Severos	Severos	Depende de la especie
 Efectos metabólicos 	Moderados	Moderados	Depende de la especie
Efectos en la Reproducción	Severos	Severos	Depende de la especie
 Teratogénesis y Embriogénesis 	Severos	Severos	Depende de la especie
Mutagénesis y Carinogénesis	Mínimos	Mínimos	Controversia
 Efectos en la piel (Cloracné) 	Graves	Graves	Todas las especies

	·		
 Almacenamiento de 	Severa	Moderada-severa	Todas las especies
Vitamina A	(10 ug TCDD/Kg)		·

Fuente: Williams C.M., Weisburger J.H., Chemical Carcinogens, In: Klaassen C.D., Amdur M.O., Doull J., Ed. Casarett and Doull's Toxicology, *The Basic Science of Poisons*, 3 rd, Macmillan Publishing Company, New York 99 (1986) 271, 51 Hazardous Substances Data Book, Searched 1989

4.6 Toxicología en humanos de la 2,3,7,8-TCDD

La toxicología en seres humanos, no se ha estudiado muy a fondo, pero existen toda una serie de lesiones y síntomas al exponerse a la dioxina 2,3,7,8-TCDD, pero hasta el momento no se puede asegurar que solo este compuesto sea el causante de los síntomas que presenta el ser humano sino también sea una mezcla de compuestos en los que se incluyen los PCDDs/PCDFs.

El personal militar expuesto a la 2,3,7,8-TCDD debido al uso del *agente naranja* (mezcla de 2,4-D y 2,4,5-T), presento un incremento sustancial de tumores benignos en el tejido adiposo, fotofobia, desfallecimiento y apatía. Mientras tanto 4 científicos expuestos al congénere 2,3,7,8-TCDD puro durante la síntesis del mismo presentaron²²;

- disminución de la libido
- cloracné moderado y severo
- alteración del sueño
- incapacidad de concentración
- depresión
- y un solo caso de inflamación de nódulos de la linfa.

Otro caso fue el de tres trabajadores que a una exposición mínima transitoria de este compuesto se documentaron síntomas tardíos (dos años después) los cuales eran ²²;

- cambios en la personalidad
- alteraciones del sistema neurológico
- e hirsutismo (exceso de vello)

A pesar de que no hay pruebas contundentes, los efectos tardíos pueden ser a causa de .la 2.3.7.8-TCDD.

En septiembre de 1982 los miembros de una familia en Sevilla España presentaron síntomas de intoxicación por la ingestión de aceite contaminado por PCDDs/PCDFs²³. El que presento los síntomas más graves fue el hijo mayor el cual presentaba:

- Cloracné por todo el cuerpo
- Hiperpigmentación
- Vómitos
- Edemas en los ojos
- Y problemas renales

El padre de familia presentaba los mismos síntomas que el hijo mayor pero en menor grado, pero con problemas respiratorios. La madre al dar a luz a un hijo este nació con convulsiones que cesaron al amamantarle y ocasionando un retardo en el crecimiento que perduró durante toda su infancia. Los síntomas desaparecieron un año después de ingerir el aceite⁵⁴.

Los estudios epidemiológicos no conducen a una evidencia clara de que la exposición a la 2,3,7,8-TCDD cause efectos importantes en el sistema inmunológico, atraviese la placenta humana, cause efectos en el desarrollo del feto, produzca malformaciones o aumente significativamente el número de tumores malignos¹⁹.

Hasta el momento la 2,3,7,8-TCDD es considerada por la *International Agency For Research on Cancer* (*IARC*) como un posible carcinógeno humano, basándose en estudios realizados a animales y con sospecha de que el hombre presente los mismos síntomas¹⁹.

Tabla 4.3 Principales síntomas a causa de la 2,3,7,8-TCDD

A manifestaciones en la piel	C Efectos neurológicos
1 Cloracnè	1 disfunción sexual
2 Hiperkeratosis	2 Dolor de cabeza
3 Hiperpigmentación	3 Neuropatía
4 Hirsutimo	4 Perdida de audición, visión, gusto y olfato
5 Elastosis	,
B sistema interno	D Efectos Psiquiátricos
1 Fibrosis en el hígado	1 Trastomos del sueño
2 Aumento de la transaminasa en sangre	2 Depresión
3 Aumento del colesterol	3 Pérdidas de energía
4 Aumento de los triglicéridos	4 Estados de ansiedad
5 Pérdida de apetito y peso	
6 Desórdenes digestivos	
7 Dolores musculares y debilidad en las extremidades	
8 Inflamación de los ganglios linfáticos	
9 Desórdenes cardiovasculares, tracto urinario, respiratorio y	
del páncreas	

Fuente: Organización Mundial de la Salud (OMS), Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans Enviromental Health Criteria Document No. 88, Geneva (1989)

Todos los estudios van enfocados en encontrar niveles de PCDDs/PCDFs que poseen los individuos, con el fin de cuantificar la dosis o carga corporal, para después hacer una selección de grupos de control y grupos expuestos para el estudio posterior de estos contaminantes en el ser humano.

Se ha encontrado en numerosas investigaciones que las PCDDs/PCDFs y en particular sus isómeros con las posiciones 2,3,7,8 clorosubstituídas, se pueden detectar en los tejidos de todos los individuos, y esto conlleva a determinar ciertas sintomatologías en los individuos expuestos a altas concentraciones de PCDDs y PCDFs ^{24 25}.

Las últimas investigaciones para determinar en que tejidos se acumulan las PCCDs y PCDFs se ha encontrado que estas se depositan en el tejido adiposo e hígado y en niveles menores en otros tejidos tales como músculo riñón, bazo, pulmón, cerebro y sangre²⁵.

La tabla a continuación muestra un resumen de distribución de PCDDs y PCDFs en la población general calculado con base en el peso total (húmedo). Estas valoraciones cualitativas son válidas para niveles de contaminación bajos y en aquellos en los que la exposición es a largo plazo. Parece ser que los niveles en el hígado podrían ser más altos que en el tejido adiposo, incluido con base en el peso total de la muestra,

cuando la dosis de dioxinas recibida es alta o cuando el cuerpo no ha tenido tiempo para distribuir esta dosis, vía sangre, al tejido adiposo.

Tabla 4.4 Distribución de PCDDs y PCDFs en tejidos humanos de la población general.

NIVEL CUALITATIVO DE PCCD/PCDF	TEJIDO	CONTENIDO LIPICO
Alto	Adiposo	Variable dependiendo de la ubicación y de la técnica de recogida, pero normalmente > 80%
	Hígado	Variable, normalmente 2 a 10, pero puede ser mayor
Medio	Adrenal	Alto /25-35%)
	Medula ósea	Alrededor del 25%
	Bazo	Bajo (1-2%)
	Músculo	Variable(2-20%)
Bajo	Riñón	Menos del 5%
	Pulmón	Normalmente menos del 5 %
	Timo	Menos del 5%
	Cerebro	Medio (5-10%)
	Páncreas	Medio (3-10%)
	Testes	Menos del 5%
	Corazón	Menos del 5%

Fuente: Ryan J.J., Schecter. A, Lizotte, R., Sun, W.-F. and Miller, L., *Chemosphere*, 14 (1985) 929. Graham, M., Hileman, F., Wendling, J. And Wilson, J., 1986, Sixth International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Sept. 16-19, Fukoka, Japan, Number EL06

Los datos anteriores se han publicado para tejido adiposo humano²⁶ ²⁷ ²⁸ y por lo tanto la concentración de 2,3,7,8-TCDD en humanos es una función de la edad. En estos estudios se ha encontrado que los niveles de T₄CDD en los individuos se incrementan cada década en factores de 1.1, 1.9 y 1.3 ng/Kg respectivamente. Por lo tanto cuando un individuo es adulto, la cantidad es mayor de 2,3,7,8-T₄CDD acumulada, comprobando la larga vida media de este contaminante. Sin embargo el nivel de 2,3,7,8-T₄CDD no tiene diferencia en función del sexo, ya que los estudios no encuentran diferencia alguna²⁸ ²⁹.

La vida media de la 2,3,7,8-T₄CDD en los humanos se ha encontrado que es alrededor de un año basándose en un estudio hecho a los monos, (McNulty y col en 1982²⁹). Después se hizo un estudio a un voluntario el cual ingirió una cantidad de 1ng/kg de peso corporal de 2,3,7,8-T₄CDD en aceite de maíz asumiendo una eliminación de primer orden (modelo de un solo compartimento), por la eliminación en las heces durante 125 días, se determinó una vida media de 5.8 años³⁰. Algunos datos adicionales³¹ indican que las dioxinas y los furanos de mayor cloración tienen vidas medias similares, del orden de tres a seis años. Incluso estudios de tejidos humanos, fundamentalmente provenientes de sangre, las vidas medias de los PCDFs más persistentes (aquellos con clorosubstituciones en 2,3,7 y 8) son más cortas que las de las PCDDs correspondientes^{24 26}.

4.6.1 Niveles de PCDDs y PCDFs en tejidos humanos

La gran mayoría de este tipo de estudios se ha realizado principalmente en muestras estandarizadas como son la leche materna, tejido adiposo y sangre²⁸.

4.6.1.1 Niveles de PCDDs y PCDFs en leche materna

La leche materna constituye una de las principales muestras biológicas relativamente fácil de obtener por su alto contenido en lípidos, ya que son de gran utilidad para la medición de PCDDs y PCDFs tanto de la madre como de los contaminantes que esta recibiendo el recién nacido. Este sustrato es de particular interés por ser el principal alimento durante las primeras etapas de desarrollo del neonato. El principal problema que se presenta es que la limitación de las muestras es a un único sexo y a un intervalo de edades en los individuos relativamente estrecho.

La presencia de dioxinas y furanos en la leche también es de principal interés por el hecho de que los recién nacidos son altamente sensibles a este tipo de compuestos y su nutrición se efectúa básicamente a través de la leche materna³². Un gran numero de publicaciones sobre este tema han puesto de manifiesto las consecuencias que pueden tener para la salud de los recién nacidos el ingreso de este tipo de contaminantes a través de la placenta ó de la leche que lo amamanta³². Hasta el momento no se tiene un nivel límite de PCDDs y PCDFs en la leche materna para que el niño no sea amamantado con respecto a los elevados niveles de contaminación por estos compuestos.

También se comprobó que las concentraciones se expresan en base al contenido en lípidos de la leche, los valores absolutos para el tejido adiposo y la leche son similares.

Una observación interesante es acerca de los estudios realizados por Fuerst y col^{33 34}, quienes basándose en los valores medios para muestras de leche mezcladas (no de madres individuales) encontraron que los niveles de las PCDDs son menores en las madres que están amamantando a su segundo hijo. Este fenómeno se ha observado en la especie humana para otros organoclorados persistentes y se ha encontrado que los niveles totales de PCDDs y PCDFs de la madre decrecen como consecuencia del primer período de lactancia(cita). De esta manera la lactancia sirve a la madre como un proceso de desintoxicación. Los resultados de los estudios también demuestran que los niveles de contaminación son menores en aquellas mujeres cuyo peso es superior a la media cuando son comparados con aquellas mujeres en las cuales su peso esta por debajo de la media, atribuyéndose esta diferencia a una simple dilución en el cuerpo³².

4.6.1.2 Tejido adiposo humano

Este tipo de muestreo para conocer los niveles de PCDDs y PCDFs es el tipo de muestra ideal ya que no supone un muestreo tan sesgado de la población como ocurre con la leche materna³².

Una gran ventaja que presenta este tipo de muestras es la pequeña cantidad que se requiere de las mismas para llevar a cabo el análisis, y entre las desventajas cabe mencionar que es un método invasivo, lo que hace difícilmente la obtención de muestras.

En los análisis realizados por expertos en esta área indican que el tejido adiposo de cualquier parte del cuerpo contiene niveles similares de PCDDs y PCDFs cuando se normalizan los datos a nivel lipídico 19. Sin embargo los niveles de lípidos pueden variar desde el 14% hasta el 95% en muestras de grasas obtenidas quirúrgicamente, siendo el omento el que presenta el contenido lipídico más bajo y las mayores variaciones, mientras que el tejido adiposo subcutáneo normalmente contiene entre un 70 y un 95 % de lípidos extraibles³⁵.

4.6.1.3 Plasma humano

Debido a que los muestreos por sangre son menos invasivos que los empleados para el tejido adiposo humano, la sangre es una de las muestras más fáciles de obtener por lo que en los últimos años se ha venido utilizando con mucha frecuencia para determinar la cantidad total de PCDD/PCDFs en el cuerpo humano. Para la toma de muestras de sangre se necesitan alrededor de 400-500 mL es decir una

donación típica, esta cantidad corresponde a 200-250 mL de suero o plasma, que es la fracción que se emplea para las determinaciones de PCDDs y PCDFs. Cuando existen casos de exposición ocupacional y accidental, en donde los niveles son mayores, el volumen de sangre para análisis es menor. Otro factor muy importante es el del ayuno en donde el contenido de lípidos de la sangre es muy importante, por lo que el muestreo debe llevarse a cabo normalmente, ya que él haber ayunado durante toda la noche (el contenido de lípidos es menor del 4%) o ayuno parcial, no habiendo consumido alimentos grasos (contenido lipídico menor del 0.8%). La muestra ideal de sangre es cuando el contenido de lípidos está en equilibrio con el almacenado en el tejido adiposo³⁶.

En los tejidos de la población en general solo se encuentran los isómeros 2,3,7,8 substituidos. Típicamente el 2,3,7,8 T₄CDD aparece a una concentración de 0.99 a 8 pg/g. Los niveles de PCDDs aumentan con respecto al grado de cloración, encontrando la OCDD a concentraciones comprendidas entre 500 y 2000 pg/g. Los PCDFs que se encuentran con mayor frecuencia son los penta-, hexa- y heptaclorados que en general se encuentran en un nivel por debajo de los 50 pg/g ³⁶.

4.6.1.4 Rutas con mayor prioridad de exposición en seres humanos

Una de las vías de acceso de estos contaminantes al ser humano es por el consumo de alimentos ricos en grasa tales como carne, leche, pescado y huevos^{35 36}. Esto se debe a que al igual que otros organoclorados lipofílicos como los PCBs, los PCDDs y PCDFs se acumulan en especies superiores de las cadenas alimenticias. A continuación se exponen las principales rutas mediante las cuales las PCDDs y PCDFs pueden pasar al hombre.

a) Inhalación:

Rappe y col. (1987) encontraron que los valores más altos de equivalentes tóxicos, en aire, en la dirección predominante del viento, en el aire próximo a un incinerador de residuos municipales serían de 0.055pg/m³ y que la exposición por inhalación en la especie humana basándose en los cálculos previamente expuestos sería de 1.1 pg/día para individuos de 55 Kg. Asumiendo unos niveles de 0.02 pg/m³ para la 2,3,7,8-T₄CDD en el aire ambiental, 20 m³ de aire inspirado por día para una persona de 65 kg, un 100% de absorción de la 2,3,7,8-T₄CDD, una vida media de 5.8 años³o y un 15 % de lípidos totales en el cuerpo, la concentración de equilibrio en tejido adiposo humano sería de 0.13 ng/kg de grasa. Este nivel podría contribuir con un máximo de un 2 o 3% a los niveles actualmente encontrados en tejido adiposo humano de individuos procedentes de ciudades industrializadas³7. La PCDD más predominante en humanos es la OCDD³8. Pero Eitzer y Hites en el año de 1986³8 realizaron análisis que demostraron que la concentración de equilibrio para la grasa humana a partir de las fuentes atmosféricas sería de < 10pg/g, uno o dos ordenes de magnitud menores que las cantidades medidas.

b) Contacto dérmico

La vía dérmica puede ser una de las más importantes en casos de exposición accidental o ocupacional, es decir en la manufactura y manejo de compuestos químicos que contienen trazas de dioxinas. En algunos accidentes a causa de la combustión de material eléctrico que contiene PCBs, ha resultado contaminado el personal implicado en limpieza⁴¹. Otra posibilidad es por la contaminación de suelos véase el caso de Seveso que supuso la contaminación a grandes extensiones por 2,3,7,8-T₄CDD³⁹ donde se contaminaron carreteras con aceite residual contaminado con 2,3,7,8-T₄CDD⁴⁰. Y esta situación afectaría más a los niños, animales probablemente por la más ingestión de partículas de suelo que por el contacto dérmico. Los niveles medios en los E.U.A es de 1ng/kg⁴¹, por lo tanto se concluye que la ruta dérmica es poco importante

c) Ingestión

Asumiendo niveles de pg/L para la 2,3,7,8-T₄CDD en agua potable y una ingestión de 1L/día, la entrada a través de esta ruta podría contribuir en menos de un 2 o 3% a los niveles totales de T₄CDD en humanos. Aunque 1pg/L parece ser una cantidad muy pequeña tenemos que observar la toxicidad de este compuesto el 2,3,7,8-T₄CDD y su bioacumulación por los organismos acuáticos que después son consumidos por los seres humanos. Los factores para la bioconcentración para los PCDDs del agua a los peces son del orden de 1,000 a 10,000⁴³. Por consiguiente 1pg/L en agua puede significar 10 ng/Kg en peces, valor que se aproxima al límite legal para el consumo humano en algunos países. Esta estimación de 10ng/Kg está basada en una entrada exclusiva a partir del agua. Si se incluye la bioacumulación de la cadena alimenticia, un nivel significativo de 2,3,7,8-T₄CDD en agua debería de estar aproximadamente por debajo de 1 pg/L desde el punto de vista de consumo de pescado en humanos ⁴³.

4.7 Conclusiónes de toxicología de Dioxinas y Furanos

La ingesta es la vía más importante para los seres humanos. Los PCDDs y PCDFs con sustituciones en las posiciones 2,3,7,8 son los que más contribuyen a los niveles encontrados en peces y organismos de los niveles superiores de las cadenas alimenticias, como también es el caso de los humanos. Ono y col (1987) han confirmado que aproximadamente el 20% de los TEQs provienen de los aceites vegetales y el 25% del pescado.

5. FUENTES DE PRODUCCIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS

Entre las principales fuentes de generación de dioxinas y furanos tenemos fuentes primarias y secundarias

5.1 Fuentes primarias

Procesos industriales o de combustión.

a) Procesos industriales

El interés de los bifenilos policlorados (PCB's) radica en que son contaminantes orgánicos de elevada persistencia que se utilizan en el ámbito industrial por sus propiedades estabilización (en fluidos hidráulicos, lubricantes, aditivos, pinturas, colorantes, etc.). En estos casos se han detectado cantidades considerables de dioxinas y en especial una gran cantidad de furanos: del orden de ppm (mg/g).

A Continuación se enlistan los principales procesos industriales involucrados en la formación de dioxinas y furanos:

- Procesos de la industria química.
- Procesos de la industria papelera y blanqueado de la pulpa de madera.
 - Tintorerías y limpieza en seco.
- Aceites procedentes del tratamiento de superficies metálicas.
- Procesos de la industria petroquímica (regeneración de catalizadores).
- Procesos metalúrgicos.
- Producción de retardantes de llama bromados.
- Utilización de diversos compuestos clorados para el proceso de blanqueo⁴.
- Descubierta recientemente industria textil (en ciertos pigmentos empleados para los tintes⁴⁵).

5.2 Fuentes secundarias:

A continuación se listan los principales procesos térmicos asociados a las fuentes secundarias:

a) Fuentes fijas o estacionarias:

- Incineración de residuos urbanos.
- Incineración de residuos hospitalarios.
- Incineración de residuos peligrosos.
- Combustión de fangos.
- Reciclado de metales.

b)Fuentes difusas:

- Escapes de los automóviles, gases, emisiones.
- Calefacciones domésticas.
- Incendios forestales.
- Combustión de cigarrillos.

>)Accidentes:

- Incendios de PCBs, PVC, en almacenes.
- La eliminación de residuos industriales y urbanos es uno de los problemas más grandes que enfrenta la sociedad, ya que los métodos que se utilizan actualmente provocan una contaminación al medio ambiente.
- A finales del siglo pasado, la incineración de residuos sólidos urbanos (basuras) es uno de los métodos que se han adoptado a gran escala remarcándose mucho en los países más industrializados como Holanda donde la incineración de residuos sólidos urbanos se ha incrementado de un 15% a un 34% del total de pasuras reemplazando a los vertederos.

Durante su incineración, los residuos reducen su volumen una cuarta parte aproximadamente, siendo los productos resultantes, escorias y cenizas volantes, más fáciles de manejar y almacenar en vertederos controlados o ser utilizados en la construcción de carreteras

6. DINAMICA Y DISTRIBUCION DE LAS DIOXINAS EN EL AMBIENTE

La incorporación de estudios realizados sobre la dinámica de estos contaminantes al medio sugieren que una vez liberados al medio, quedan a disposición de una extensa gama de factores de orden físico, químico y biológico, cuya acción combinada tiende simultáneamente a su dispersión y degradación⁴⁶.

Las PCDDs y los PCDFs se distribuyen en el medio ambiente vía aire, agua y suelo sufriendo los procesos de volatilización, sedimentación, bioconcentración, transporte, degradación, etc., de tal manera que pueden transferirse inalterados o con leves modificaciones hasta su lugar de origen.

La dinámica de estos contaminantes en el medio se aborda distinguiendo dos vertientes: el transporte físico y el transporte biológico.

6.1 Transporte físico

6.1.1 Transporte en suelos

Los medios y modos de transporte más probables de PCDDs desde el suelo son los siguientes:

- Al aire a través de partículas de polvo contaminadas
- Presentándose en la superficie del agua vía suelo erosionado transportado por el agua
- Al agua subterránea vía lixiviación
- Al aire vía volatilización.

a) Incorporación y transporte

- Existen diferentes vías de incorporación de dioxinas y furanos al suelo, destacando la aplicación de plaguicidas u otros productos químicos comerciales que contengan dioxinas y furanos, como son el 2.4,5-T, y las marcas comerciales silvex, y ronnel.
- Por la eliminación de desechos.
- Por la depositación atmosférica de dioxinas y furanos asociados a partículas o en estado de vapor.

b) Eliminación

La eliminación se puede llevar a cabo mediante diferentes procesos. Entre ellos destacan:

- Volatilización.
- Biodegradación.
- Fotodegradación.

Volatilizacion

Los estudios indican que la volatilización es un proceso bastante lento debido a la pequeña presión de vapor de los isómeros. Sin embargo en ausencia de otras vías de transporte, este mecanismo puede llegar a ser importante⁴⁷. En general los isómeros de mayor grado de cloración son los que tienen menor volatilidad y, por tanto, mayor vida media.

Biodegradación

La mayoría de los estudios se han llevado a cabo con el compuesto 2,3,7,8- TCDD, que ofrecen una resistencia relativamente grande al ataque microbiano, por lo que se considera a las dioxinas como compuestos altamente persistentes, con una vida media en suelos que sobrepasa los 10 años⁴⁸. En cambio, se ha demostrado que 4 meses después, aproximadamente el 44% de TCDD añadido a un modelo de ecosistemas terrestres, se había metabolizado⁴⁹. Se han ensayado aproximadamente unas 100 cepas de diferentes microorganismos, todas ellas con capacidad degradativa y únicamente cinco mostraron alguna capacidad para degradar. Se ha comprobado a partir de esas cinco cepas que los congéneres I-Cl, 2Cl-, 2,3-diCl, 2,7-diCl, 1,2,4-triCl, 1,2,3,4-tetraCl, hidroxi y dihidroxi derivados han sido metabolizados a derivados detectables por HRGC/MS. El OCDD no se metaboliza, pues las posiciones preferentes de hidrólisis son las 2,3,7 y 8.

Se ha observado que los microbios no pueden contribuir eficientemente a la descontaminación de 2,3,7,8-TCDD en suelo, aunque podría tener alguna degradación lenta. En condiciones controladas de laboratorio, usando técnicas de carbono, en suelos húmedos, no se ha encontrado que el TCDD sé metabolice en ninguna forma significativa; después de 1 año, sólo se encontró el 1-25 de un metabolito hídroxilado.

Fotodegradación

La fotodegradación en estos compuestos está claramente relacionada con el grado de cloración de los isómeros, siendo mayor la capacidad de fotodescomposición en aquellos menos clorados y disminuyendo a medida que aumente el contenido en cloro⁵⁰. Los requisitos que deben dar para una máxima fotodegradación son los siguientes:

Presencia de un donador de hidrogeno (alcoholes, éteres, hidrocarburos, ceras, etc.) o un surfactante catiónico, disolución en un transmisor de luz ultravioleta de longitud de onda adecuada, ya que parte de la luz UV alcanza la superficie de la tierra por reflexión y dispersión más que por la luz directa, no se requiere una exposición total del sol, sin embargo como la degradación depende de la intensidad, la degradación con nubes o en la oscuridad sería menor.

En los isómeros hexaclorados se produce una decloración preferentemente en las posiciones laterales 2,3,7 y 8 ⁵¹. De esta manera las dioxinas con sustituciones en 2,3,7 y 8 son probables que se fotodegraden más rápidamente que las que no tienen esas posiciones de sustitución. Como consecuencia de esto no parece probable que el 2,3,7,8-TCDD se pueda formar por la fotólisis de dioxinas más cloradas. Así se han llegado a medir vidas medias de hasta de 47 h máximo para compuestos con esas sustituciones expuestos en solución adecuada y con luz adecuada. Los primeros intermediarios de la fotodegradación de PCDDs de alta cloración son probablemente dioxinas de baja cloración, pero se desconocen rutas exactas. A pesar de la rápida descomposición de 2,3,7,8,-TCDD en disolventes orgánicos, ésta no tiene lugar en otros medios tales como suelo húmedo o seco, en superficie de vidrio o en agua destilada⁵⁰, lo que implica que superficies desnudas como el suelo o el agua ofrecen, menos oportunidades para la degradación del 2,3,7,8-TCDD.

6.1.2 Transporte en agua

Las principales fuentes contaminantes de las aguas las constituyen la lixiviación del suelo, la acción del viento y el agua de lluvia. Tampoco hay que olvidar la contaminación que provocan los vertidos de fábricas donde se sintetizan o manipulan clorofenoles. Se ha comprobado que el 0.3% de la concentración de dioxinas contenidas en el 2,4,5-T aplicado al suelo pasa las aguas superficiales próximas⁵². La eliminación de estos contaminantes de las aguas se suele producir mediante los ya comentados fenómenos de

fotolisis, evaporación a la atmósfera y a la precipitación en los sedimentos. Matsumura y col (1983)¹⁷ encontraron que más de 90% del 2,3,7,8-TCDD en el medio acuático podría estar presente en estado absorbido.

Es difícil predecir el destino fotolítico de estos compuestos en medio acuático natural en presencia de un donador de hidrogeno donde los donadores pueden o no estar presentes. La situación se complica más por el hecho de que una cantidad predominante de PCDDs en la superficie del agua puede quedar absorbida o suspendida sobre partículas o sedimentos, más que en solución. Mas aún como la penetración de la luz UV en el agua natural puede ser muy limpia, la degradación fotolítica de lo PCDDs en aguas, no es probable que sea de importancia ambiental.

Las Dioxinas y Furanos están sujetos a una diversidad de influencias que dan lugar a su eventual destrucción. En el medio ambiente acuático, estos influjos se pueden dividir en dos grupos principales: Biológicos y No Biológicos incluyen la descomposición microbiológica y en menor medida el metabolismo en otros organismos acuáticos. Los NO Biológicos incluyen la transformación de estas sustancias y su rotura química directa.

a) Biológicos

Se han estimado en modelos de laboratorio, en estanques donde conocemos la concentración de un contaminante añadido y en accidentes reales o zonas de vertido. En sistemas de modelo de laboratorio se asume que nada va a limitar el libre funcionamiento de ese sistema cerrado. En los modelos del estanque, se ha estimado una vida media para el 2,3,7,8-TCDD de aproximadamente 1 año ⁵³. Se comprobó que los peces guppies (Lebistes reticulatus, Peters) que había en el estanque acumularon 2,3,7,8-TCDD hasta tener un máximo a los 10 días con un nivel estable a los 40 días, y 10 días después np se detectó. En sedimentos dieron un máximo a los 5 días y luego descendieron lentamente. En las hierbas del fondo, el máximo se obtuvo a los 5 días y luego descendieron a la estabilidad a los 50 días. Después de 1 año, el 49.7% del TCDD aplicado permanecía sin metabolizar. Los autores consideran la evaporación, degradación fotoquímica y la microbiana como los procesos más importantes para eliminar el TCDD del medio acuático. Se han encontrado constantes de bioacumulación para diversos organismos acuáticos de 2000 a 6000 ⁵⁴, dándose un coeficiente de correlación de 0.94 para las concentraciones en los organismos acuáticos y el agua, lo que sugiere que la cantidad de TCDD acumulado por los organismos es controlado casi exclusivamente por la cantidad disponible en agua 55. El autor añadió TCDD a un suelo y luego lo inundó con agua, puso algas y peces y encontró que entre el 85 y 99% del TCDD permanecía en el suelo, pero había algo de acumulación en todos los organismos. Después del suelo, los mayores niveles se detectaron en el agua y luego en algas.

De los estudios analizados, se puede concluir que las dioxinas y furanos se encuentran más frecuentemente en concentraciones medibles en el sedimento que en el agua. Se puede esperar una vida media de 1 a 2 años, aunque hay indicaciones de hasta décadas.

b) No Biológicos

Se pueden dividir en dos clases: rotura directa del contaminante (fótolisis) y desplazamiento del contamínate (volatilización, codestilación y adsorción sobre sedimentos.

 Volatilización: se estima una vida media por volatilización del 2,3,7,8-TCDD de entre 5.5 y 12 años, bien sea en estanque o en lago. Generalmente cuanto mayor es el grado de cloración, menor es la velocidad y mayor la vida media. No es una ruta principal.

6. DINÁMICA Y DISTRIBUCIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS

- Fotolisis: se estima una vida media por fotolisis cifrada en horas. Generalmente, las mono, di y triclorodioxinas están más sujetas a la fotolisis y, por ello, son menos persistentes. Los penta, hexa, hepta y octaclorados son más resistentes a la fotolisis y por ello, son más persistentes. Impurezas en disolvente comunes pueden actuar como sensibilizadores fotolíticos que mejoran drásticamente el proceso de degradación
- Desplazamiento: sería el cambio de sitio del contaminante.. Es un fenómeno muy ligado al agua que sería quien lo sustenta. Por otra parte, suelos que contienen 2,3,7,8-TCDD pueden ser erosionados por aire o agua con la consiguiente reposición al agua.

6.1.3 Transporte en el aire

La principal vía de entrada de dioxinas y furanos a la atmósfera se centra en las emisiones gaseosas procedentes de las incineraciones. Una vez que las dioxinas alcanzan la atmósfera, comienzan a oxidarse y simultáneamente experimentan una redistribución de los grupos de isómeros dentro de la fuente. En función de la baja presión de vapor, de una forma pasiva, pasean a la atmósfera aquellos isómeros de baja cloración. Los de mayor cloración (menor volatilidad) además de las fuentes de incineración pueden ser transportados en la atmósfera como consecuencia de la desintegración de las partículas y posterior aglomeración de las micropartículas

Una vez en la atmósfera el principal mecanismo de eliminación de dioxinas y furanos es la degradación fotoquímica. Los PCDDs que se han encontrado en partículas aéreas sugieren que los procesos redox pueden continuar en la atmósfera para crear un bajo nivel de fondo. Esta proceso se estima que ocurre dentro de los primeros 300 m desde la fuente de emisión y más allá de esa distancia las partículas cargadas con PCDDs se entremezclan y ayudan a crear un fondo ambiental. En otro estudio se sugiere que la desintegración de partículas y siguiente aglomeración de micropartículas se pueden transportar y mezclar los PCDDs de baja volatilidad en la atmósfera. En Seveso se vieron partículas de polvo contaminado en el aire. En el caso de pequeñas partículas suspendidas, las concentraciones de TCDD variaron de 0.17 a 0.43 pg/|m³ 56.

6.2 Transporte biológico

Organismos vegetales

Las plantas son la base de la pirámide alimenticia y pueden crecer en áreas donde se han realizado aplicaciones de herbicidas o bien cerca de focos de emisión de PCDDs y PCDFs como son los incineradores de residuos urbanos e industriales. Aunque hay estudios que afirman que las plantas no bioconcentran TCDD, también se han hecho estudios de absorción y transporte de TCDD encontrado en el suelo. Se han comprobado la existencia de niveles de estos compuestos en todas las muestras investigadas. Se ha comprobado que existe una variación de niveles con relación al sitio donde se ubican las plantas así, los niveles son mas altos si las plantas crecen en suelos contaminados. Los niveles no son excesivamente elevados, encontrándose la mayor proporción en la parte subterránea de la planta, después en el tallo, luego en las hojas y después en el fruto. Esto se puede interpretar como que las dioxinas existen en los suelos, pasan en las plantas a través de las raíces hacia las partes nuevas de las mismas, donde los fenómenos de eliminación tales como transpiración y fotodegradación, tienen lugar, o sea es en sí mismo un proceso eliminatorio

Animales terrestres

La actividad biológica de estos contaminantes respecto a la acumulación, concentración y magnificación ha sido objeto de numerosas investigaciones, la mayor parte de ellas llevadas a cabo en Seveso. Las principales conclusiones respecto del TCDD son:

- Los factores de bioconcentración (biomagnificación) de suelo o mamíferos y del alimento a los mamíferos, son bajos.
- En el caso del suelo, los bajos factores de bioconcentración están relacionados con la baja disponibilidad (alta adsorción a suelo) y el consecuente bajo grado de exposición al TCDD.
- No obstante la bioacumulación no es igual para todos los organismos y depende del metabolismo, así como de la estabilidad molecular del compuesto químico, del peso del ejemplar, de la ingesta media de alimentos y de la vida media del animal⁵⁸. Los TCDDs se adsorben fuertemente al suelo, la exposición de animales a este contaminante no es excesivamente elevada.
- En alimentación en pasto donde se había vertido 2,4,5-T. Se realizaron estudios sobre el isómero 2,3,7,8-TCDD y no detectaron en la leche de vaca ningún contaminante.

Organismos acuáticos

En los peces⁵⁹ el factor de bioconcentración depende de la concentración del isómero en cuestión y su solubilidad en agua, siendo tanto mayor la bioconcentración cuanto menor es la hidrosolubilidad y mayor su lipofília, salvo en el caso del OCDD y del OCDF, donde el factor de bioconcentración es nulo. Esto se debe, según los estudios realizados, al impedimento estérico determinado por los huecos de la membrana bilipídica de las células que limitan el paso de las moléculas que pueden penetrar.

También se han analizado peces que viven en aguas asociadas a plantas industriales de producción de 2,4,5-T. Cuando se hicieron análisis de isómeros en peces. Se encontraron niveles de los isómeros más tóxicos de los furanos y son los siguientes:

- 2,3,7,8-TCDF.
- 2,3,4,7,8-PCDF.
 - 1,2,3,4,7,8-H_xCDFs.
- 1,2,3,6,7,8-H_xCDFs.

De los estudios llevados a cabo en los Grandes Lagos, se desprende que se ha establecido un equilibrio entre los mecanismos de entrada y de eliminación para la mayoría de las dioxinas y furanos.

Se han encontrado casos de acumulación selectiva debido a una absorción/metabolismo selectivos. La acumulación está en función del contenido graso del organismo y el tamaño del animal.

7. PROCESOS DE INCINERACIÓN

Durante las últimas décadas, la mayoría de los países industrializados con densidades de población elevadas han empleado la incineración como procedimiento alternativo a los vertederos controlados. La incineración es uno de los procesos térmicos que pueden aplicarse en el tratamiento de los residuos sólidos urbanos, biológico-infecciosos, comerciales e industriales para reducir en gran medida el peso (75%) y el volumen (90%) y aprovecha la energía que contienen. Los aspectos medio-ambientales que causan mayor preocupación son las emisiones atmosféricas, especialmente las dioxinas y furanos, las escorias y cenizas formadas. La heterogeneidad de los materiales a tratar y los niveles de emisión impuestos por las normas legales ha obligado a desarrollar o adaptar tecnologías específicas para este proceso. Los aspectos socioeconómicos ponen de manifiesto que se requieren elevadas inversiones y grandes costos de operación.

Tanto el poder calorífico del material a incinerar como el potencial contaminante de las emisiones son dos de los motivos que han hecho evolucionar los sistemas de incineración hacia procedimientos capaces de alcanzar mayores rendimientos en la combustión y mayor eficacia en la eliminación de contaminantes.

La incineración ha sido objeto de críticas desde el punto de vista medio-ambiental debido a la formación de sustancias muy tóxicas, dioxinas y furanos, que junto a diferentes metales pesados pueden ser emitidos por estas instalaciones. Las disposiciones y normas legales que limitan las emisiones de los incineradores son cada vez más estrictos de modo que para conseguir su cumplimiento ha sido necesario desarrollar nuevas tecnologías para el sistema de combustión y para el sistema de depuración de gases.

Actualmente la incineración debe contemplarse como una de los posibles elementos que configuran los sistemas de gestión integrada de los residuos sólidos. En estos sistemas debe procederse a la reducción de la generación de residuos, a la recuperación de los materiales reciclables y finalmente al tratamiento y eliminación de los residuos inevitables y no reciclables.

Es en esta última etapa donde la incineración compite con otros procesos térmicos o biológicos como tratamiento previo al vertido de los residuos no reciclables en el terreno.

7.1 Principal mecanismo de reacción de dioxinas y furanos a partir de procesos de incineración

La incineración es un proceso que consta de tres fases:

Oxidación

Se realiza siempre que exista un exceso de aire.

Pirólisis

Es un proceso de degradación térmica donde la materia orgánica es destruida o bien reacciona químicamente en ausencia o déficit de oxígeno. Por ejemplo, la pirólisis se lleva a cabo en ciertas zonas de la cámara de combustión donde no se consigue un exceso de aire.

Ataque de radicales

Se trata de un proceso químico complejo que se produce a altas temperaturas de la llama, y se pueden dar dos posibles casos:

- 1) combustión completa con oxidación total
- Destrucción no total, con posible escape de gases provenientes de pirólisis, que normalmente son más peligrosos que los productos primarios.

Dado lo anterior, cualquier planta que se dedique a la incineración de residuos, debe de optimizar su función para minimizar los productos de pirólisis.

En estudios recientes en la identificación de PCDDs/PCDFs, clorobencenos y clorofenoles se han encontrado cantidades del orden de los ppb (ng/g). La detección se llevo a cabo en emisiones gaseosas como en cenizas volantes y escorias.

La presencia de dioxinas y furanos en los gases y partículas emitidas en incineradores puede ser debida a tres principales fuentes que son:

- Que sean componentes traza de los residuos que se incineran, y no-producto de la degradación térmica de los mismos.
- Que se formen a partir de precursores clorados presentes en los residuos como clorobencenos, clorofenoles, PCBs, policlorodifenilèteres, fenoxiàcidos clorados etc. que se presentan durante la combustión.
- Que se formen a partir de la pirólisis de compuestos no relacionados, es decir siguiendo nuevas rutas sintéticas; por lo que estarían el PVC (cloruro de polivinilo), DDT, tetracloruro de carbono, hexacloroetano, poliestireno, celulosa, lignito, petróleo, tabaco, etc.

El PVC es un compuesto muy importante en la formación de PCDDs/PCDFs debido a que es un plástico muy utilizado en la construcción de tuberías de agua y otros líquidos, en instalaciones eléctricas, aparatos de ventilación y otros productos termoconformados. La industria del automóvil también consume grandes cantidades de PVC para asientos embellecedores.

Los compuestos precursores de la formación de dioxinas y furanos son los siguientes:

- Ciclohexano
 - Clorobenceno
- Clorofenoles
- PCBs
- Policlorodifenilèteres
- Fenoxiàcidos clorados
- PVC
- DDT
- Tetracloruro de carbono
- Hexacloroetano
- Poliestireno
- Celulosa
- Lignito
- Petróleo
- Tabaco

- Pigmentos inorgánicos
- Bióxido de titanio
- Acido 2,4-dicloro fenoxiàcetico (materia prima para herbicidas)
- Cloro
- Ácido clorhídrico

7.2 Incineración de residuos biológico-infecciosos (desechos hospitalarios).

7.2.1 Descripción general de la tecnología de tratamiento de residuos biológico-infecciosos

La Incineración de Residuos Biológico-Infecciosos (IRBI) es un proceso en el cual los desechos hospitalarios son quemados, produciendo gases de combustión y residuos no-combustibles (ceniza), asimismo se reduce el numero de microorganismos en los residuos. Los gases producto de la combustión son emitidos directamente al aire antes y después del tratamiento en un mecanismo de control de contaminación. El residuo no quemado (ceniza) es removido del incinerador y se coloca en un relleno sanitario ⁶⁰.

7.2.1.1 Parámetros de incineración de residuos biológico-infecciosos

La influencia de varios parámetros en la eficiencia de incineración de todos los residuos orgánicos, incluye temperatura, nivel de presión negativo, altos niveles de concentración de oxígeno, determinadas características de los residuos y rapidez de alimentación de residuos al incinerador, en donde la temperatura y presión son dos indicadores muy importantes en el monitoreo del incinerador. Otros parámetros tales como el contenido de monóxido de carbono y las emisiones al aire deben ser medidas para obtener información adicional que los operadores deben considerar para una operación adecuada (United States Enviromental Protection Agency, EPA 1989) ⁶⁰.

Los parámetros para una operación adecuada de mecanismos de control de contaminación de aire también deben ser evaluados. Los parámetros de operación pertinentes para depuradores húmedos como presión, medidor de flujo líquido para el depurador, nivel de pH en el depurador y temperatura en el depurador y para los filtros fabricados son la presión y la temperatura (EPA 1989) 60.

7.2.1.2 Características de los residuos biológico infecciosos

Las características físicas y químicas de los diferentes materiales de residuos biológico-infecciosos varían considerablemente en composición y consecuentemente en su contenido calorífico, contenido de humedad y densidad. Los residuos biológico-infecciosos pueden variar en contenido energético de un rango de 3,400 KJ/Kg (btu/lb) a 45,000 KJ/Kg (20,000 btu/lb). Se deben identificar las características de los residuos biológico-infecciosos, para que los parámetros de incineración y velocidad de operación del incinerador puedan ser ajustados acorde a los contenidos caloríficos de los residuos biológico-infecciosos, para un mejor aprovechamiento del potencial calorífico.

Todas las categorías de residuos biológico-infecciosos pueden ser incinerados. Sin embargo, si los niveles de radiactividad, peligrosidad, o residuos citotóxicos son bajos, estos no necesitan de permisos especiales para ser incinerados (EPA 1989)⁶⁰.

7.2.2 Tipos de residuos biológico infecciosos a tratar

Residuos Patogénicos

Se les define como aquellos residuos en estado sólido, semisólido o líquido que presentan características de toxicidad y/o actividad biológica, que pueden afectar directa o indirectamente a los seres vivos y/o causar contaminación del suelo, agua o atmósfera. Son considerados residuos de este tipo los generados por hospitales, laboratorios médicos y veterinarios, de investigación, clínicas veterinarias, farmacias y la industria de producción farmacéutica. Incluyen residuos tales como: vendas usadas, residuos orgánicos de salas de parto y quirófano, necropsias, morgues, cuerpos o restos de animales de experimentación y sus excrementos, restos alimenticios de enfermos infectocontagiosos, piezas anatómicas, residuos farmacéuticos, materiales desechables con y sin contaminación sanguínea, anatomía patológica, material de vidrio y materiales desechables de laboratorios de análisis, hemoterapia, etc.

7.2.3 Tipos de incineradores de residuos biológico-infecciosos

A continuación se describen diferentes tipos de incineradores usados para el tratamiento de residuos biológico-infecciosos^{61 62}:

7.2.3.1 Incineradores con múltiples cámaras de residuos patológicos.

Los incineradores con múltiples cámaras de residuos patológicos son diseñados y usados específicamente para residuos patológicos los cuales tienen un alto contenido de humedad y pueden contener líquidos. En consecuencia, estos incineradores, siempre son diseñados con un crisol arreglado. Con frecuencia es incluido un borde levantado en este tipo de incineradores para prevenir que el liquido se escurra durante la carga. Debido a que la cantidad de calor de los residuos patológicos no es suficiente para mantener la combustión, se necesitan uno o más combustores auxiliares que son diseñados para una operación continua y proveen de calor que se requiere para la combustión de los residuos patológicos.

7.2.3.2 Incineradores de control de aire

Los incineradores de control de aire permiten una combustión secuencial de residuos en dos cámaras separadas. La primera cámara recibe a los residuos y aquí es donde comienza la combustión, en una atmósfera que contiene una concentración de oxígeno por debajo de la cantidad estequiométrica. La cantidad de aire para la combustión entra por la primera cámara a través de un mecanismo de control.

En la cámara primaria ocurren tres procesos:

- 1.- La humedad que hay en los residuos se volatiliza.
- 2.- La fracción que es volátil se vaporiza, y los gases volátiles pasan directamente a la segunda cámara.
- 3.- El carbón remanente en el residuo es guemado.

Los combustión de los gases que son volátiles de los materiales combustibles de la primera cámara pasan directamente a la segunda cámara. En la segunda cámara el aire de combustión es controlado para proveer de un exceso de aire, turbulencia y buena mezcla de los gases de combustión y aire. Una combustión completa puede llevarse a cabo a altas temperaturas, exceso de aire y turbulencia. (EPA 1989)^{60 61 62}.

Existen varios tipos de incineradores de aire los cuales se clasifican en batch, de rendimiento intermitentes y modelos continuos. En el tipo batch, el incinerador es cargado con residuos; los residuos se queman, el incinerador se enfría, se remueve la ceniza y el ciclo se repite. El incinerador de rendimiento intermitente permite múltiples cargas durante 12 a 14 horas del periodo de operación. Los incineradores continuos están provistos de un mecanismo para remover automáticamente la ceniza que viene del crisol. Estas unidades también tienen sistemas mecánicos de alimentación de residuos.

7.2.3.3 Homos Rotatorios

Un homo rotatorio utiliza dos etapas de combustión con dos cámaras de combustión. La cámara de combustión primaria es una cámara cilíndrica rotatoria. La segunda cámara puede ser cilíndrica o en forma rectangular. Los residuos son alimentados en la parte alta del homo con un sistema de alimentación mecánico. El aire de combustión se alimenta en exceso, pero algunas unidades pueden ser diseñadas para operar en una atmósfera subestequiométrica la cual reduce la cantidad de combustible auxiliar que se necesita para la segunda cámara.

7.2.3.4 Incinerador pirolítico de residuos sólidos de laboratorio

El tratamiento de residuos peligrosos se efectúa en un proceso constituido por dos etapas bien diferenciadas: En la primera etapa, el residuo se somete a la acción térmica, separando los componentes volátiles (gases combustibles, vapor de agua, etc.) del carbón no volátil y cenizas. En la segunda etapa, los compuestos volátiles son quemados en condiciones tales que aseguren una eficiencia de destrucción del 99,99%. Los procesos tradicionales que utilizan el exceso de oxígeno, son procesos exotérmicos (con liberación de calor) y operan a temperaturas más altas que los pirolíticos. La temperatura es controlada por el ajuste del caudal de residuo a tratar y por la cantidad de aire de combustión. Este control es dificultoso y a menudo la temperatura del homo escapa de los límites operativos.

En cambio, la pirólisis es un proceso endotérmico, que proporciona mejores condiciones de control del proceso de combustión y permite lograr productos residuales mas limpios.

7.2.3.5 Características técnicas de los incineradores de residuos biológico-infecciosos

Los homos están conformados por una cámara de pirólisis, un reactor térmico y una chimenea, además incorporan dos quemadores y un cuadro de control ⁶⁰.

Combustibles:

Gasóleo C. Gas Natural. Propano.

Campo de aplicación

Destrucción de residuos de:

Clínicas. Laboratorios. Centros de experimentación. Pequeños hospitales.

7.2.4 Evaluación de la operación de los incineradores de residuos biológico-infecciosos

El Diseño apropiado de un incinerador y una adecuada operación son esenciales para la destrucción del crecimiento de organismos infecciosos y residuos químicos orgánicos. Para demostrar una destrucción microbiológica aceptable en ciertas unidades, una prueba específica puede llevarse a cabo de manera efectiva analizando esporas B. Stearo thermophilus ATCC 12980. Las esporas de las bacterias son más resistentes al calor que los microbios patógenos. La supervivencia de un gran numero de esporas en determinadas condiciones particulares les permite mantenerse vivas y liberar un numero reducido de patógenos. Las esporas también pueden cultivarse para tratamiento de residuos (ceniza) como un proceso de limpieza de microbios. Las esporas usadas en las pruebas de perfeccionamiento de equipo son nopatogénicas, por lo que los riesgos a la salud se minimizan.

También es necesario conocer el manejo de los residuos (cenizas) que se producen después de cada ciclo de incineración. Toda la ceniza que se acumula de la combustión debe ser removida antes de alimentar nuevamente residuos al incinerador.

La ceniza debe ser removida después del periodo de enfriamiento el cual puede ser de alrededor de 8 horas, siguiente al periodo de combustión. Para los sistemas manuales de remoción de cenizas, el compartimiento de cenizas debe ser vaciado regularmente dentro de un tiempo asignado por EPA (EPA 1989)⁶⁰.

En los sistemas manuales de remoción de cenizas, la ceniza es removida mecánicamente con un rastrillo o una pala localizado al final del conducto de descarga para la ceniza.

7.3 Incineración de Residuos Sólidos Industriales y Comerciales

La Incineración de Residuos Sólidos Industriales y Comerciales (IRSIC) se lleva a cabo en un mecanismo encerrado de combustión, usando un control de flama de combustión que quema los residuos sólidos industriales y comerciales⁶³.

Entre los residuos sólidos industriales y comerciales se incluyen:

- sólidos
- líquidos
- semisólidos
- gases

La incineración de residuos sólidos industriales y comerciales comprende residuos materiales que provienen de productos tales como:

- lodos industriales
- materiales plásticos y sintéticos
- residuos de madera
- materiales de construcción y demolición y
- otros tipos de residuos industriales y comerciales que son recuperados

7.3.1 Tipos de incineradores de residuos industriales y comerciales

- 1. Incinerador de infrarrojo: Es un incinerador que usa una resistencia eléctrica como fuente de calor.
- 2. Incinerador de arco de plasma: Es un incinerador que usa una descarga eléctrica de alta intensidad como fuente de calor.

7.4 Incineración de Residuos Sólidos Municipales

La combustión al aire libre de basuras y sólidos no peligrosos es una práctica común en la reducción de desperdicios domésticos. La EPA⁶⁴ define a los residuos sólidos municipales (RSM) como los bienes durables y no durables. En otras palabras los RSM son residuos generados por fuentes comerciales y domésticas que se colectan y disponen en rellenos sanitarios. A continuación se muestra una tabla con los principales residuos municipales:

Tabla 7.1 Composición de residuos municipales

Residuo	No se recicla	Sujetosa reciclado
Papel		
periódico, libros y papel de oficina	32.7	3.3
revistas y desechos de correo	11.1	
cartón corrugado y envolturas de papel	7.6	
cartón, cartón de leche y cajas de bebidas	10.3	61.9
Plástico	ĺ	
PET no 1	0.6	
HDPE no 2, LDPE no 4, y PP no . 5	6.7	10.7
PVC no. 3	0.2	4.5
PS no. 6	0.1	0.3
residuos de madera	5.7	
• textiles/piel	3.7	
madera(tratada/sin tratar	1.1	3.7
vidrio/ cerámicas		
botes/tarros	9.7	
cerámicas (platos rotos y tazas)	0.4	6.9
metales ferrosos		
acero, latas	7.3	4
no ferrosos		
aluminio (latas, laminas de aluminio)	1.7	1.0
otros no-acero (alambre tubería de cobre, baterías)	1.1	3.7

PET poli(etilen tereftalato), HDPE poli(etileno) de alta densidad, LDPE poli(etileno) de baja densidad, PP poli(propileno), PVC (policiroruro de vinilo), PS poli(estireno).

Fuente: Emissions of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from the Pen Burning of Household Waste in Barrels, Paul M. Lemieux, Christopher C. Lutes, Judith A. Abbot, Kenneth M. Aldous

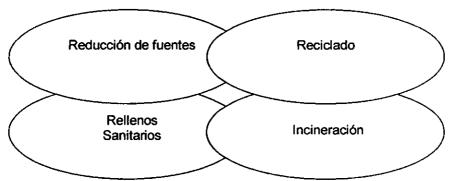
En los últimos 30 años en México la generación de RSM ha crecido de manera considerable, aproximadamente se generan 30.7 millones de toneladas métricas de basura. Así en promedio cada persona genera 0.853kg de basura por día (o aproximadamente 311 kg-año);

La generación de residuos ha crecido constantemente, y por ende el reciclado y recuperación de desperdicios también se han incrementado de manera considerable. La EPA ⁶⁵ recomienda cuatro formas del manejo de RSM:

- Reducción de fuentes de desperdicios
- Reciclado
- Incineración
- Rellenos sanitarios

La reducción de fuentes de desperdicios se usa para reducir el volumen y toxicidad de los desperdicios y para incrementar el tiempo de vida de los productos. El reciclaje incluyendo la elaboración de composta, es una de las prácticas con mayor importancia en el manejo de los desperdicios para no enviarlos a rellenos sanitarios e incineradores. La incineración se usa para reducir el volumen de los desperdicios y la recuperación de energía de este proceso, y los rellenos sanitarios se usan para la disposición final de materiales no reciclables y no combustibles. El objetivo de esta propuesta de EPA es usar una combinación de todos estos procesos para un mejor y efectivo manejo de los desperdicios para evitar daños a la salud humana y el ambiente.

Figura No. 7.1 Combinación de los diferentes tipos de tratamientos a los residuos sólidos municipales



Fuente: United States Environmental Protection Agency, Solid Waste and Emergency Response (5305 W), RCRA, Superfund & EPCRA Hotline Training Module, Introduction to RCRA Solid Waste Programs Updated October 1999.

7.4.1 Descripción general de la Incineración de Residuos Sólidos Municipales (IRSM)

1. Contenedor de basura (Foso)

Se vacían los residuos procedentes de los camiones de basura.

2. Boca de alimentación

Alimenta las parrillas de entrada al homo de combustión.

3. Horno

Los residuos se incineran en el homo de forma continua y controlada. Los gases de combustión permanecen al menos dos segundos a una temperatura superior a 850°C a fin de asegurar la destrucción de los elementos contaminantes de los residuos. La adición de un exceso de oxígeno (aire) asegura la perfecta combustión de los materiales sólidos.

4. Caldera de vapor

Tiene una capacidad de 50 Tm/h de vapor y reúne los conceptos más avanzados en la incineración de residuos sólidos, seleccionando los parámetros óptimos del vapor con la disposición de las superficies de intercambio. Las secciones de la caldera están diseñadas para que las velocidades de los gases minimicen la erosión, la corrosión y las deposiciones de polvo. Las condiciones del vapor, conforme a las experiencias más recientes, cumplen el doble objetivo de mantener unos niveles mínimos de corrosión en la caldera y un buen rendimiento de conversión de energía en el turbogrupo.

Circuito de agua y vapor

El circuito de agua, vapor y condensados está compuesto por los equipos que realizan las conexiones entre las calderas de vapor, la turbina y el aerocondensador. Está diseñado para tener la flexibilidad suficiente para permitir realizar todas las operaciones de arranque y parada de equipos para revisiones, mantenimiento y reparación de averías, sin necesidad de parar la planta. El circuito está formado por el colector principal, el colector de arranque, el by-pass de turbina, el colector secundario, el colector auxiliar, el colector de condensados, los precalentadores de aire primario, el tanque flash, el tanque auxiliar de condensados, el tanque de agua de alimentación de calderas, el desgasificador y las bombas, líneas, válvulas e instrumentos de la red de distribución.

5. Turbina, alternador y condensador

El sistema de turbina de condensación con extracciones intermedias, alternador asíncrono trifásico y aerocondensador con ventiladores de doble velocidad ha sido diseñado para un aprovechamiento máximo de la energía térmica contenida en el vapor a distintas cargas. Su potencia es de 34 MW y dispone de sus propios sistemas de control y seguridades, con lo que su funcionamiento es totalmente automático, disminuyendo el riesgo de errores de operación que puedan causar malfuncionamientos o dañar la máquina.

6. Generador de corriente

La distribución de residuos que quedan pegados al mecanismo permite una máxima flexibilidad en casos de reparaciones, fallos de transformadores o de la red, minimizando el riesgo de paradas. Se dispone de un grupo electrógeno de emergencia con capacidad para poner en marcha la planta y para poder realizar una parada segura en caso de fallo eléctrico. La energía eléctrica generada (34MWh) supera el autoconsumo (4MWh), el excedente se distribuye a otros lugares a través de la red eléctrica.

7. Adición de cal

El diseño del reactor semiseco responde a los siguientes principios: atomizador de lechada de cal rotativo que garantiza el contacto gas-lechada, de gran resistencia al desgaste y rigidez mecánica; facilidad de operación, de acceso y de maniobra para camiones de cal y de residuos; manejo de residuos fácil, simple

y seguro para los operarios y el medio ambiente; instalación de preparación de lechada de cal bien dimensionada y con facilidad de acceso y de limpieza.

8. Inyección de carbón activo

Se produce al paso de los gases entre el reactor semiseco y el filtro de mangas. Con la inyección de carbón activo se tratan las dioxinas y furanos existentes, cumpliendo así con las normas más estrictas sobre emisiones, como las de Alemania y Austria.

9. Filtro de mangas

Se ha dimensionado para realizar operaciones de limpieza y mantenimiento de partes del mismo con la posibilidad de operar al 100% de eficacia con las celdas restantes. El tejido filtrante está fabricado de materiales especiales para soportar altas temperaturas en funcionamiento continuo. La limpieza de mangas se realiza mediante inyección de aire comprimido, recogiendo las cenizas y residuos de depuración de gases en tolvas que se descargan mediante transportadores mecánicos y neumáticos.

10. Escorias

Las escorias son enfriadas y escurridas en el extractor de escorias, cuyo diseño vigila especialmente que no vaya a existir estancamiento para mantener el sello hidráulico del homo, la resistencia a la abrasión y una geometría y diseño adecuado que permita prensar al máximo las escorias reduciendo su contenido de agua sin provocar que se atasquen. A continuación son depositadas mediante una cinta transportadora al foso de escorias desde donde son cargadas a los camiones mediante un puente grúa, de ellas se extraen los metales para su reciclaje y el resto se puede aprovechar como materia prima en obra civil.

11. Los silos de ceniza

Las cenizas recogidas en la parte horizontal de la caldera, en los reactores semisecos y en los filtros de mangas, se almacenan en dos silos de cenizas. Mediante un sistema de recirculación, una parte de las cenizas de los filtros de mangas se introducen en el sistema de depuración a fin de aumentar su rendimiento. Los silos están calorifugados (que se oponen a la transmisión de calor) para evitar el apelmazamiento de las cenizas que podría provocar atascos o bóvedas y disponen de filtros para evacuar el aire y evitar emisiones fugitivas de polvo a la atmósfera.

Proceso de cementación

Las cenizas y residuos de depuración de gases se mezclan con las proporciones adecuadas de cemento y agua a fin de formar un mortero, en el que quedan fijados, por un proceso físico-químico, los posibles contaminantes que no pueden ser arrastrados por lavado. La instalación de cementación de cenizas y residuos de la depuración de gases está compuesta por un silo de cemento, un conjunto de silos de dosificación, dos mezcladores y un equipo para la reutilización de aguas usadas. El mortero obtenido se transporta en masa a vertedero, quedando las cenizas estabilizadas.

12 Control de emisiones

El ventilador de tiro se ha colocado para ser capaz de mantener la depresión del horno mediante un variador de frecuencia, dedicando especial atención al equilibrio mecánico y a la resistencia al desgaste del material del rodete. La chimenea dispone de conductos independientes para cada línea por una columna de hormigón, pararrayos, escaleras de acceso y plataformas para mantenimiento, y puntos para

7. PROCESOS DE INCINERACIÓN

toma de muestras y análisis. Cada línea de incineración está dotada de analizadores en continuo de las siguientes variables O₂, partículas, HCI, CO, H₂O, temperatura, presión y caudal. Las señales se tratan con un ordenador específico y son enviadas a la sala de control para la presentación de resultados y su impresión en continuo, así como para la regulación automática del control de combustión y sistema de depuración.

INCINERADOR DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS

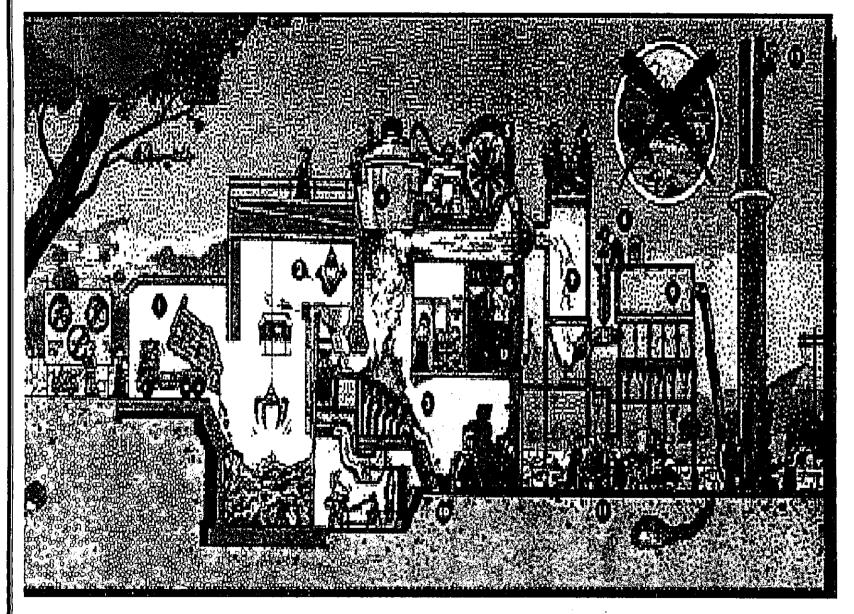


Tabla 7.2 Contenido calorífico de residuos sólidos municipales (como base receptora)

Componente	btu/lb	Componente	btu/lb
carbón (anthracite)	13,500	revistas	5,250
carbón (bituminus)	14,000	mezcla de residuos de comida	2,370
Turba	3,600	Empaques de leche	11,325
Aceite combustible No 2	18,000	polietileno	18,687
Aceite combustible No 2 (btu/gal)	139,000	poliestireno	16,419
Aceite combustible No 2 (Btu/BI)	5,285,000	mezcla de plásticos	14,100
Gas Natural (Btu/CuFt)	1,116	llantas	13,800
Mezcla de residuos sólidos municipales	4,800	Hojas (50 % humedad)	3,535
Mezcia de papel	6,800	Hojas (50 % humedad)	7,984
periódico	7,950	hierba (65 % humedad)	2,690
corrugado	7,043	madera verde	2,100
correo de desecho	6,088	madera curada	7,300

Fuente: http://www.epa.gov/epaoswer/non-htm

7.4.2 Tipos de incineradores de residuos municipales:

- Incineradores de RSM con cortina de agua
- Incineradores rotatorios de RSM con cortina de agua
- Incineradores con paredes refractarias
- Incinerador de lecho fluidizado
- Incinerador con modulo de exceso de aire

7.5 Incineración de residuos peligrosos en hornos de cemento

En la búsqueda por una mayor competitividad comercial la industria del cemento en México esta quemando residuos peligrosos como "combustible alterno" en sus homos de cemento, buscando reducir el costo de los combustibles tradicionales, como el combustóleo. La industria argumenta que el reciclaje energético de residuos combustibles es ecológico porque ahorra combustibles fósiles y recursos naturales; sin embargo, la experiencia internacional de esta práctica demuestra que por lo contrario se trata de una tecnología contaminante.

7.5.1 Proceso de producción del cemento

La producción del cemento se realiza a través de un proceso con cinco etapas:

- 1.- Comienza con la extracción de sus materias primas, piedra caliza principalmente (70%), además de otros materiales (arcilla, sílice óxido de aluminio y hierro)
- 2.- Los materiales son triturados y almacenados por separado.
- 3.- La carga se dosifica para lograr la combinación de los elementos de acuerdo al tipo de cemento buscado, tras lo cual se muelen hasta quedar un polvo muy fino

- 4.- El polvo se bombea a los silos donde se uniformiza la mezcla antes de entrar a los largos homos rotatorios donde se calcinan; en la calcinación al ser sometidos a altas temperaturas (alrededor de 1500 grados centígrados) la materia prima sufre reacciones químicas y forma un nuevo material: el precemento, llamado comúnmente clinker, que son como nódulos duros del tamaño de una nuez.
- 5.- Finalmente se pasa a la etapa de la molienda del clinker, se adiciona yeso y se encostala. Cuando se mezcla cemento con arena piedra, otros agregados y agua se produce el concreto.

La calcinación de los materiales en el horno rotatorio para la producción del clinker es el núcleo fundamental del proceso descrito anteriormente; requiere de una gran cantidad de energía, suministrada por el combustible que en estos casos se trata de incineración de residuos peligrosos, que se inyectan al horno, y representa el mayor costo económico en la fabricación del cemento.

7.5.2 Problemas ambientales y efectos en la salud que puede provocar la incineración de residuos peligrosos en hornos cementeros

Al quemar los residuos peligrosos, aumentan las cantidades y los tipos de contaminantes del aire (en monóxido de carbono, monóxido de nitrógeno, dióxido de azufre y partículas muy finas) en mayor medida que si se usa carbón, petróleo o gas natural³⁹. Se emiten más altos niveles de plomo, cadmio, arsénico y mercurio, de un total de 19 metales pesados encontrados comúnmente en las emisiones a la atmósfera (tales como cromo hexavalente, plata, selenio, bario, berilio, antimonio); hay emisiones fugitivas de polvo y gases en las operaciones de la planta, además de la chimenea; se producen nuevos contaminantes, especialmente productos de combustión incompleta (PCI), incluyendo las dioxinas y furanos, en las emisiones de la tronera, Gases ácidos: óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre e hidrocloruros; el polvo de los residuos del horno, el clinker, e incluso el mismo cemento puede contener metales pesados (cadmio, cromo, arsénico, plomo, selenio) y PCIs; y existe un mayor riesgo en caso de accidentes en el traslado de residuos peligrosos a la planta; al igual que una alta exposición de los trabajadores de las plantas de cemento a los residuos peligrosos que ponen en riesgo su salud.

7.5.3 Empresas y tipo de residuos peligrosos que se están quemando en los hornos de cemento

Según datos publicados por el Director de Energía Benjamín Bejarano, CEMEX⁴⁰, 21 plantas cementeras de un total de 29 que existen en el país cuentan con permisos provisionales y autorizaciones temporales para quemar residuos peligrosos en sus hornos de cemento. Destacan por su importancia el grupo de Cementos Mexicanos (Cemex) en 11 de sus plantas y Cementos Apasco (6 plantas), además de Cooperativa Cruz Azul (2 plantas), Cementos Portland Moctezuma, y Cementos de Chihuahua, con una planta respectivamente. Es importante recalcar que solo dos plantas cementeras la planta de Ramos Arizpe de Cementos Apasco y la planta de Torreón de CEMEX han estado quemando, residuos peligrosos por años en sus hornos. Según datos de 1997, un total de 14 plantas de cemento quemó aproximadamente 71,000 toneladas de residuos peligrosos.

Tabla 7.3 Plantas que quemaron residuos peligrosos en México en 1999:

COMPAÑÍA CEMENTERA	NUMERO DE PLANTAS	NUMERO DE PLANTAS QUE QUEMAN RESIDUOS PELIGROSOS	CANTIDAD QUEMADA EN 1999 EN TONELADAS
CEMEX	18	5	23,000
Apasco	6	6	20,000
Cruz Azul	2	2	17,000
Moctezuma	2	1	11,000
Cementos de Chihuahua	3	0	0
Total	31	14	71,000

Fuente: Dr Ramón Farías, Director de Energía, CEMEX, conferencia dada en la fundación para la ciencia México-Estados Unidos, Monterrey, México, 11 de Septiembre 1999.

Los residuos peligrosos usados como combustibles alternos en los hornos de cemento comprenden residuos sólidos como:

- Ilantas de desecho
- cascos de baterías
- tierras contaminadas

Residuos líquidos como:

- solventes
- grasas
- aceites usados
- residuos de la refinación del petróleo
- y lodos de destilación

Las plantas mezcladoras de residuos peligrosos que lo ofrecen como combustible alterno, a la industria cementera tienen identificados en forma preliminar 112 tipos de residuos líquidos, semisólidos y sólidos con poder calorífico, provenientes de los residuos de:

- Industria Automotriz
- Química
- Electrónica
- Fabricación de Pinturas
- Refinación del petróleo

Los tipos de residuos mezclados incluyen principalmente

- Aceites y Grasas provenientes de los residuos de los productos de petróleo y de los tanques de destilación
- Desechos de pintura y subproductos
- · Residuos de solventes
- Residuos químicos gastados
- papel
- filtros

carbón y otros materiales contaminados

Los metales pesados pueden estar presentes en aceites de desecho, tintas, pinturas y solventes. Los desechos químicos orgánicos, como los hidrocarburos, que contienen uno o varios de los halógenos (cloro, bromo, flúor y yodo) se encuentran en residuos como la acetona, benceno, tolueno, xileno usados como solventes o tetracloruro de etileno, tricloruro de etileno, freones etc.

7.5.4 Alternativas existentes para la quema de residuos peligrosos en hornos de cemento

Para evitar la emisión de dioxinas y furanos al ambiente por parte de los homos de cemento, deben dejarse de utilizar residuos peligrosos para la producción de cemento, por lo que hay que cambiar, regresar o mantener el uso de combustibles alternos menos sucios y contaminantes como el combustóleo, siendo el uso del gas natural la mejor alternativa.

La industria del cemento es pieza clave del sector de la construcción, y algunas empresas han dado muestras de una gran competitividad y crecimiento teniendo inversiones incluso en otros países. Estos recursos y capacidad innovadora debe lograr una calidad total ambiental para diseñar estrategias que aumenten la eficiencia energética de los combustibles usados, rechazando la quema de los residuos peligrosos, realizando una evaluación y programa de reducción de residuos peligrosos a lo largo de todo el ciclo de vida del cemento.

7.6 Mantenimiento de Incineradores de Residuos Biológico-Infecciosos, Residuos Sólidos Municipales, Residuos Industriales y Comerciales.

En estos incineradores se requiere de un mantenimiento apropiado principalmente en los mecanismos de control de contaminación de aire. Un buen mantenimiento de un incinerador prolonga la vida útil de sus componentes, reduce el tiempo de residencia y costos de reparación.

Los encargados del mantenimiento del incinerador deben contar con una bitácora. El operador debe hacer una inspección periódica de los componentes del incinerador. La inspección puede ser cada hora, diariamente, semanalmente, quincenal, mensual, o semestral. La frecuencia con la que se hace la inspección depende de cada componente del incinerador.

7.6.1 Recomendaciones adicionales para el mantenimiento de IRBI, IRSM e IRSIC

Los mecanismos de control de contaminación de aire también requieren de un mantenimiento muy cuidadoso. La frecuencia con las que las actividades de mantenimiento toman lugar depende de un gran numero de variables incluyendo el tamaño y complejidad del depurador, el tamaño del filtro, el numero de horas de operación por día y el volumen y concentración de los gases de escape.

Aunque la frecuencia y componentes de un programa preventivo de mantenimiento para el sistema de filtros dependerá del tipo de sistema y recomendaciones del fabricante, la mayoría de los componentes deben inspeccionarse regularmente y se debe realizar mantenimiento a cualquiera de los componentes que lo requieran. En el anexo 5 se muestra la bitácora de mantenimiento de los IRBI, IRSM e IRSIC.

7.7 Cálculo para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en IRBI, IRSM e IRSIC.

Las emisiones estimadas de PCDDs/PCDFs por unidad de masa consumida por combustión se calculan asumiendo una mezcla completa de aire dentro de la cámara de incineración y usando la siguiente ecuación:

E=Cmuestra(Qcámara)(tresidencia)/mcombustión

Donde:

- E: es la emisión estimada en (mg/Kg), de material incinerado
- C muestra: es la concentración del contaminante en la muestra en miligramos por m³ de aire(mg/m³)
- Q cámara: es la razón de flujo de aire dentro de la cámara en metros cúbicos por minuto (m³/min)
- tresidencia: es el tiempo de residencia en minutos
- mcombustión: es la masa de basura consumida durante la combustión en kilogramos

7.8 Normatividad y valores límite de emisión de IRBI, IRSM, IRSIC.

Las normas o reglamentos para los incineradores de residuos biológico infecciosos se establecen en el Guidance for Evaluating Medical Waste Treatment Technologies (final report)⁸⁰, para los residuos sólidos municipales, se establecen en el documento Introduction to: RCRA Solid Waste Programs⁶⁴, para los incineradores de residuos sólidos industriales y comerciales, se establecen en el *Federal Register*^{63 68 69}. En estos documentos se establecen los límites de emisión de cadmio, monóxido de carbono, dioxinas y furanos, cloruro de hidrógeno, óxidos de nitrógeno, material particulado y dióxido de azufre.

La Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (EPA), basa estos límites de emisión, en los controles de contaminación de aire. Esto indica que los límites de emisión para los diferentes tipos de incineración, sin excepción deberán contar con un sistema de control de contaminación de aire llamados "depuradores húmedos". El propósito incluye un monitoreo de las condiciones de operación, requerimientos para las nuevas unidades y un plan de disposición de residuos.

El propósito de esta normatividad es la protección de la salud humana y el ambiente para la reducción en la emisión de contaminantes al aire. La EPA estima que el propósito de esta normatividad, es que se cumplan las siguientes reducciones de emisiones anuales de contaminantes al aire:

Tabla 7.4 Límites de emisión para la reducción de contaminantes de incineración de IRBI, IRSM, IRSIC.

Reducción de emisión	Porcentaje de reducción
Hasta 400 tons	(cerca del 70%)
Hasta 1300 tons	(cerca del 90%)
Hasta 0.4 tons	(cerca del 90%)
Hasta 0.04 tons	(cerca del 90%)
Hasta 30 tons	(cerca del 90%)
Hasta 5 gramos	(cerca del 90%)
Hasta 320 tons	(cerca del 70%)
	Hasta 400 tons Hasta 1300 tons Hasta 0.4 tons Hasta 0.04 tons Hasta 30 tons Hasta 5 gramos

Fuente: Effluent Limitations Guidelines, Pretreatment Standards, and New Source Performance Standards for the Industrial Waste Combustor Subcategory of the Waste Combustors Point Source Category; Proposed rule Friday 6, 1998.

Los costos anuales para las nuevas unidades incluyendo el depurador húmedo, análisis, monitoreo, condiciones de operación y certificación, se calcula en alrededor de 69, 000 a 186,000 dólares, dependiendo del tamaño del incinerador.

Los límites de emisión que debe conocer el operador o propietario de una nueva unidad o una ya existente son las siguientes:

El propietario debe hacer una prueba después de 60 días de la instalación del incinerador, para demostrar que las condiciones de operación son las óptimas, pero en un tiempo mayor a 180 días después de que la unidad haya estado en operación.

El propietario también debe de conocer los límites presentados a continuación entre 1 y 3 años de operación;

Tabla 7.5 Límites de emisión para incineradores nuevos y ya existentes

CONTAMINANTES	LIMITES DE EMISIÓN	CUMPLIR CON LOS SIGUIEI ACUERDOS	VTES	
Cadmio	mg/dscm	EPA método 29		
Monóxido de carbono	157 ppm por volumen seco	No requiere método		
Dioxinas y Furanos	ng/dscm	EPA método 23		
Cloruro de Hidrógeno	62 ppm por volumen seco	EPA método 26		
• Plomo	mg/dscm	EPA método 29		
Mercurio	mg/dscm	EPA método 29		
Opacidad	10 %	EPA método 9		
Oxidos de Nitrógeno	388 ppm por volumen seco	No requiere método		
Material particulado	70 mg/dscm	EPA método 5 o 29		
Dióxido de azufre	20 ppm por volumen seco	EPA método 6		

Dscm: miligramos por metro cúbico de aire en condiciones estándar.

Fuente: Effluent Limitations Guidelines, Pretreatment Standards, and New Source Performance Standards for the Industrial Waste Combustor Subcategory of the Waste Combustors Point Source Category; Proposed rule February 6 1998.

Para establecer los límites de emisión de los nueve contaminantes considerados para los Incineradores de Residuos Sólidos Industriales y Comerciales (IRSIC), EPA^{63 68} se basó en los incineradores de Residuos Biológico-infecciosos (IRBI) e Incineradores de Residuos Sólidos Municipales (IRSM).

Las diferencias radican en el tipo de residuo a incinerar, tamaño y diseño del incinerador y los requerimientos de los mecanismos de control de emisiones. Los límites de emisión para plomo, mercurio, opacidad, material particulado, está basada en una concentración límite numérica, en miligramos por metro cúbico de aire en condiciones estándar. La EPA no propuso un parámetro para la material particulado porque el muestreo y monitoreo no están disponibles.

Los límites de emisión para dioxinas y furanos, están en unidades de nanogramos totales por metro cúbico de aire en condiciones estándar, basadas en medición de emisiones de cada tetra, hepta hasta octacloruros de dibenzoparadioxinas y dibenzofuranos. Para monóxido de carbono, cloruro de hidrógeno, óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre, los parámetros están en concentraciones volumétricas (partes por millón (ppm) por volumen seco). Y los parámetros para la opacidad están basados en una base de porcentajes. Las regulaciones internacionales han adoptado algunas medidas de control sobre la emisión de PCDDs/PCDFs en el medio.

Tabla 7.6 Países que han adoptado niveles límite de PDDs/PCDFs en las emisiones de IRBI, IRSM, IRSIC.

PAIS	VALOR LÍMITE PROPUESTO (ng TEQ/m³)	SITUACIÓN Legislativa
Alemania	0.1	en vigor
Austria	0.1	en vigor
Bélgica	0.1	propuesta
Finlandia	0.1	propuesta
Francia	0.1	propuesta
Holanda	0.1	en vigor
Japón	0.5	propuesta
Noruega	0.1	propuesta
Suecia	0.1	porpuesta
Suiza	0.1	porpuesta

Fuente: dioxinas y furanos problemática ambiental y metodología analítica, ministerio de obras públicas, transportes y medio ambiente, centro de publicaciones secretaría general técnica 1996. Madrid España.

Tabla 7.7 Usos y acciones recomendadas por la legislación alemana para los suelos según su nivel de dioxinas

ng-TEQ/Kg Suelo Seco	Usos Acciones Recomendadas
< 5	Valor óptimo deseable, suelo válido para cualquier uso
5-40	Utilización agrícola sin restricciones. Aplicable también como zona de pasto pero se aconseja el control de dioxinas en los alimentos derivados
> 40	Utilización agrícola limitada, en general sólo para el control de dioxinas en los alimentos derivados
> 100	Eliminación en determinadas zonas como patios escolares, parques públicos, etc.
> 1000	Eliminación y limpieza del suelo

Fuente: Basier A., Organohalogen Compounds (dioxin' 94), 20 (1994) 567

8 TRATAMIENTO DE HUMOS. ELIMINACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS EN EMISIONES.

Como ya se discutió en el capitulo 1 y 7 que las principales fuentes de contaminación por dioxinas y furanos, lo constituyen los procesos de incineración que a través de las emanaciones gaseosas se transportan al ambiente.

Todos los parámetros anteriormente descritos deben ser tomados en cuenta tanto en el diseño como en el funcionamiento del incinerador, sin embargo, la experiencia muestra que todas estas medidas son primarias por lo cual no son suficientes para alcanzar los niveles de emisión requeridos por las regulaciones actuales, y en consecuencia deben tomarse unas medidas secundarias basadas en tratamientos y purificaciones de los gases emitidos de la fuente considerada^{70 71}. Por lo que aquí se hace un estudio más profundo de las diferentes técnicas de tratamiento de humos en incineradores.

8.1 Técnicas y procesos empleados para la purificación general de gases.

En la mayoría de los casos, la eliminación de los PCDDs /PCDFs se tienen que considerar con la eliminación de otros contaminantes legislados, con lo cual tenemos que disponer de sistemas <multicontaminantes> de limpieza y purificación de gases capaces de eliminar estos contaminantes tanto en su forma vapor como en forma de particulado, asociado a las partículas en suspensión⁷². Para el caso de las dioxinas, las cuales se presentan de las dos formas, un simple equipo de eliminación de partículas en suspensión como puede ser un electrofiltro, no es suficiente para una eliminación aceptable de las mismas.

A continuación se presentan las principales técnicas de purificación de gases utilizadas para la eliminación de los principales contaminantes presentes en las emisiones:

- Procesos secos
- Procesos semisecos
- Procesos húmedos

Y los principales contaminantes a considerar son:

- Polvo y partículas en suspensión
- Gases ácidos (HCI, HF, SOx, NOx)
- Metales pesados (Pb. Zn. Cd. Hg. etc.)
- Compuestos orgánicos.

B.1.1 Procesos secos:

En estos procesos (ver figura 8.1) el reactivo B que generalmente se trata de óxido cálcico, se inyecta en forma de polvo en los gases; una reacción gas-sólido tiene lugar en el reactor (10) a consecuencia de la cual algunos contaminantes, en especial los de tipo ácido son atrapados por la cal; posteriormente existe un equipo (8), generalmente un filtro de mangas, que separa las partículas en suspensión del gas. A causa de la baja reactividad de este proceso gas-sólido a alta temperatura, es necesario humedecer los gases antes de la reacción (lo cual supone un consumo adicional de agua) y enfriarlos para incrementar la

8. TRATAMIENTO DE HUMOS, ELIMINACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS EN EMISIONES

humedad relativa y, en consecuencia, la reactividad. Estos son los fundamentos en los que se basan los procesos secos enfriados, o procesos secos a baja temperatura

FIGURA 1. Proceso de secado de baja temperatura.

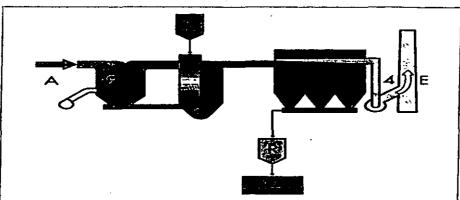


Figura 8.1 Proceso de secado de baja temperatura

8.1.2 Procesos semisecos:

En estos procesos (ver figura 8.2) el reactivo B, generalmente lechada de cal, se atomiza entre los gases en un reactor del tipo <<spray-dryer>>. El polvo, las sales resultantes, la neutralización de los gases ácidos y el exceso de reactivo son recogidos en un filtro de mangas o un filtro electrostático. El proceso consume agua y también energía, puesto que los gases en la entrada al sistema deben estar lo suficientemente calientes como para evaporar la lechada de cal, de lo contrario, una temperatura baja de los gases produciría una acumulación de la lechada de cal en los filtros que bloquearía el sistema.

El residuo sólido deberá ser tratado posteriormente, puesto que por un lado su fracción soluble en agua es generalmente muy alta, y por el otro lado, su progresiva re-utilización podría resultar en una re-emisión a la atmósfera de metales pesados como el plomo.

Estos procesos reducen la concentración de dioxinas y furanos dependiendo de su capacidad para su eliminación de particulado y su capacidad de adsorción de la forma vapor de estos contaminantes por parte de las partículas de polvo recogidas en el filtro. Por ejemplo partículas de carbón sin quemar pueden contribuir por un lado a la recogida de PCDDs/PCDFs del gas, pero por otro lado indican una pobre combustión que puede resultar en una alta emisión en la fuente y, consiguientemente, en una alta concentración de dioxinas y furanos en el residuo sólido (15) que tendrá que ser tratado convenientemente.

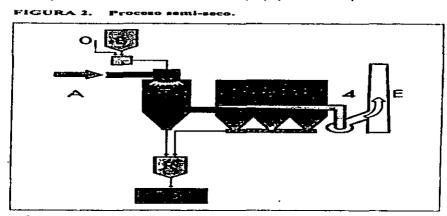


Figura 8.2 Proceso semi-seco

8.1.3 Procesos húmedos:

En los procesos húmedos (ver figura 8.3, sistema LAB-EDV), los gases son lavados (2) y saturados a la temperatura de condensación. Los gases son adsorbidos. El polvo y otros contaminantes son recogidos en el líquido de lavado. El cual es tratado antes de su vertido final. Los metales pesados son precipitados y los sólidos en suspensión son filtrados con el objeto de obtener por un lado una masa conteniendo los metales pesados en una forma altamente insoluble (como resultado de su precipitación), y por el otro lado un agua tratada que puede descargarse sin problemas de contaminación en el sistema acuático. La neutralización se efectúa completamente en el tratamiento del efluente o principalmente en el ciclo de reciclaje del scrubber mediante la utilización de una tecnología apropiada. En tales sistemas, la consumición del reactivo (B), generalmente cal, es cercana al valor estequiométrico, y así la cantidad final de residuo sólido está minimizada.

La eliminación de polvo en los gases se realiza primero parcialmente en el scrubber (2) y luego de forma completa en un precipitador electrostático específico como puede ser el electrofiltro de venturí (3), que asegura una alta eficiencia para la retención de las partículas submicrónicas (ver figura 8.4). Se ha de resaltar, que debido al efecto quenching en la entrada del scrubber pueden producirse migraciones de la forma gaseosa hacia la forma particulada con lo cual la capacidad para la eliminación de polvo del scrubber húmedo puede reducir la carga de dioxinas y furanos.

FIGURA 3. Proceso hámedo.

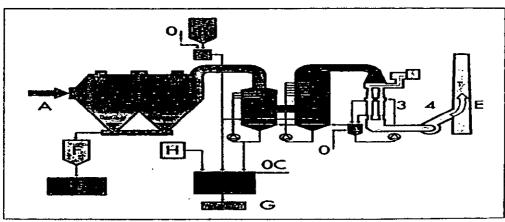


Figura 8.3 Proceso Húmedo

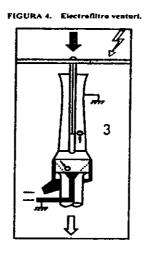


Figura 8.4 Electrolito venturi.

8.1.4 Procesos húmedos con nula descarga de agua mediante un proceso de vaporización on-line del efluente

Estos sistemas (ver figura 8.5) consisten eventualmente después de la separación de polvo (1), en un sistema semi-seco (7,8) seguido por un proceso húmedo (2), consiguiendo así la absorción de gases ácidos y la separación de metales pesados de la fase gaseosa. El efluente que proviene del scrubber es evaporado por inyección en el reactor semi-seco. Un tratamiento previo del efluente evita el reciclado de ciertos contaminantes volátiles. La cantidad de residuos sólidos (mezclas de sales, metales pesados, cenizas volantes y reactivos) es más baja que la cantidad que resultaría en un sistema semi-húmedo que alcanzara por sí solo el mismo grado de purificación de gases. En cambio, al igual que en los sistemas secos y semi-secos, los residuos sólidos (15) deben ser estabilizados antes de ser vertido debido a que poseen una fracción soluble en agua muy alta.

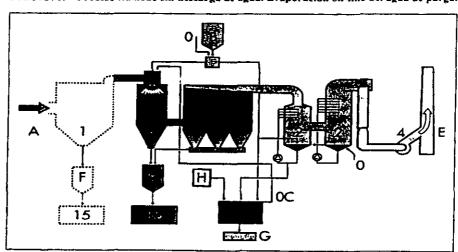


FIGURA 5. Proceso húmedo sin descarga de agua. Evaporación on-line del agua de purga.

Figura 8.5 Proceso húmedo sin descarga de agua. Evaproración on-line del agua de purga

8.1.5 Procesos húmedos para la recolección final de dioxinas y furanos

Cuando el sistema acuático no puede aceptar el flujo de agua tratada que contiene fundamentalmente sales neutras, es posible extraer estas sales (NaCl, CaCl₂) por evaporación (14) (ver figura 8.6) y utilizarlas posteriormente; el agua tratada antes de la evaporación para eliminar principalmente los metales pesados, es condensada y reciclada en el scrubber.

8.2 Procesos específicos para reducir el contenido de dioxinas y furanos en emisiones

Son sistemas descritos anteriormente, la eliminación de los multicontaminantes contenidos en los gases abarca tanto la fase asociada al particulado como a la fase vapor de los mismos. Con respecto a las dioxinas y a los furanos, dependiendo del diseño en el sistema de lavado de los gases, estos contaminantes pueden ser eliminados en cierta extensión aunque también en algunos casos puede ocurrir una producción catalítica de los mismos. En consecuencia es necesario aplicar procesos específicos para capturar con eficacia las dioxinas y furanos^{71 72}.

FIGURA 6. Proceso húmedo sin descarga de agua. Evaporación separada del agua de purga.

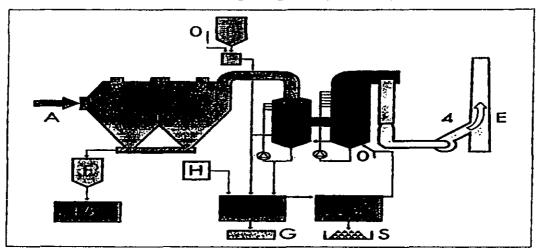


Figura 8.6 Proceso húmedo sin descarga de agua. Evaporación separada del agua de purga

8.2.1 Procesos de adsorción:

Se utilizan dos procesos:

- Sistemas secos y semi-secos con inyección de carbón activado en polvo (ver figura 8.7). En este caso, las partículas de carbón activado que han adsorbido los PCDDs/PCDFs se mezclan con el residuo sólido incrementando su contenido en carbón.
- Sistemas con inyección de carbón activado seguido de un filtro de mangas: este sistema va acoplado a un proceso previo de limpieza general del gas (ver figura 8.8). Este sistema, en conjunto, incrementa el coste de inversión, pero el evitar la mezcla del carbón con los residuos generados en el tratamiento de limpieza general del gas, facilita el posterior tratamiento del carbón activado que ha adsorbido las dioxinas y furanos. Además, el residuo de carbón activado representa una cantidad muy pequeña en comparación con el residuo principal del tratamiento previo del gas.

FIGURA 7. Proceso con adsorción en carbón activado. Proceso seco y semi-seco con carbón activado.

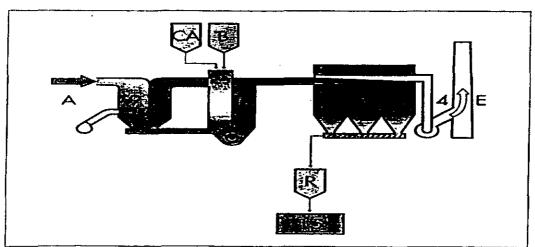


Figura 8.7 Proceso con adsorción en carbón activado. Proceso seco y semi-seco con carbón activado

FIGURA 8. Proceso con adsorción en carbón activado. Proceso húmedo completado con carbón activado.

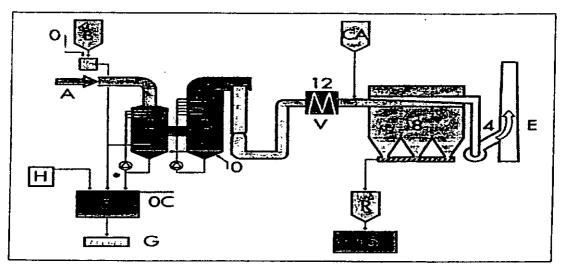


Figura 8.8 Proceso con adsorción en carbón activado. Proceso Húmedo completado con carbón activado

8.2.2 Procesos de inhibición:

Cuando la eliminación de óxidos de nitrógeno se realiza mediante el proceso SNCR (ver figura 8.9), el exceso de amoníaco que no ha reaccionado en el reactor (17) permanece con los humos a lo largo de todo el proceso de limpieza y enfriamiento de los mismos, inhibiendo en cierta extensión la formación de dioxinas y furanos. Sin embargo, con sólo este proceso no es generalmente posible conseguir una eliminación suficiente de estos contaminantes hasta los límites requeridos normalmente. Este proceso requiere un sistema de lavado de gases adicional de diseño adecuado para retener el exceso de amoníaco en forma generalmente de sales amónicas que, posteriormente serán recirculadas como amoníaco en su vuelta al reactor.

FIGURA 9. Proceso de reducción selectiva no catalítica.

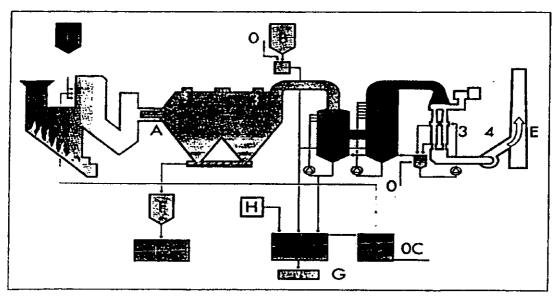


Figura 8.9 Proceso de reducción selectiva no catalítica

8.2.3 Procesos catalíticos:

En estos procesos, las dioxinas y los furanos son retenidas y descompuestas, eliminando así el aspecto de formación de residuos.

El proceso SCR para la eliminación de óxidos de nitrógeno es un proceso de reducción catalítica selectiva que reduce los NOx a N₂ y utiliza NH₃ como reactivo para tal reducción (ver figura 8.10). Generalmente opera en un rango de temperaturas entre 240-300 °C. Los catalizadores empleados en este proceso tienen también una capacidad de retención/destrucción de dioxinas y furanos, que puede verse incrementada añadiendo al catalizador una capa adicional de un agente oxidativo específico para la destrucción de las dioxinas y furanos.

Los procesos catalíticos húmedos, que pueden integrarse en los sistemas húmedos convencionales de lavado de gases, realizan la destrucción de los PCDDs/PCDFs a través de un polvo fino que actúa como catalizador y que lleva impregnado los reactivos apropiados (D).

FIGURA 10. Proceso de reducción selectiva catalítica.

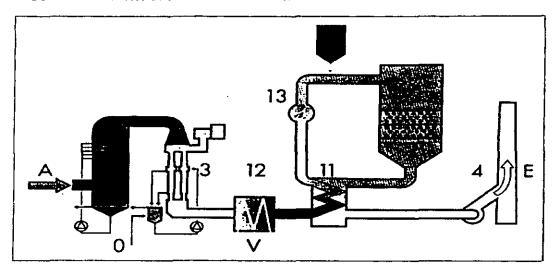


Figura 10. Proceso de reducción selectiva catalítica

FIGURA 11. Proceso húmedo con oxidación específica o adición de adsorbentes.

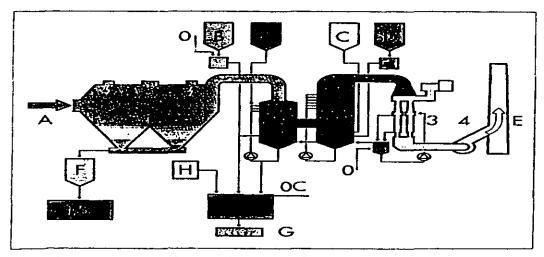


Figura 11. Proceso húmedo con oxidación específica o adición de adsorbentes

9 DETERMINACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS. ANÁLISIS DE DIOXINAS Y FURANOS

En el estudio toxicológico de estos compuestos en diferentes órganos y fluidos biológicos de animales y seres humanos, es necesario contar con una metodología analítica apropiada para el control de aquellos procesos y actividades que se vean obligadas a cumplir los niveles máximos de emisión de PCDDs /PCDFs en el medio, como consecuencia de la progresiva implantación de normativas al respecto.

En la gran variedad de tipos de sustrato donde se puede requerir el análisis de PCDDs/PCDFs tenemos los siguientes:

- a) Productos de la combustión tanto de residuos urbanos como industriales o de cualquier otro tipo, entre los cuales se incluyen:
- Emisiones gaseosas
- Cenizas
- Escorias
- Aguas procedentes del lavado de humos y gases
- Hollín procedente de incendios
- b) Productos comerciales técnicos tales como herbicidas, aceites de PCBs, clorofenoles, ácidos clorofenoxiacéticos, determinados colorantes etc.
- c) Residuos sólidos industriales diversos incluyendo fangos residuales de procesos químicos.
- d) Efluentes (íquidos de diferentes procesos industriales, como por ejemplo los procedentes del blanqueo de pasta de papel, de la fabricación de productos clorados, o de tratamientos textiles, etc.
- e) Fangos de depuradora y de potabilización.
- f) Suelos, sedimentos y vegetación diversa
- g) Muestras de aire incluyendo partículas en suspensión
- h) Muestras de agua incluyendo agua de ríos, lagos, agua potable, aguas residuales, etc.
- i) Lixiviado de vertederos
- i) Tejidos, músculos, vísceras y sangre de animales diversos (ratas, peces, pájaros, etc.)
- k) Tejido humanos: tejido adiposo, hígado, vísceras y sangre, leche materna
- i) Alimentos varios, tanto de origen animal como vegetal: carne, pescado, frutas, verduras, productos grasos como mantequilla, leche, queso, etc.

9.1 Problemática Analítica

En el análisis de PCDDs/PCDFs, los principales problemas asociados a su determinación analítica podemos desglosarlos en cinco puntos fundamentales:

- 1 Necesidad del análisis en una gran variedad de tipo de muestras y en matrices muy complejas.
- 2 Por lo regular se trata de determinaciones muy pequeñas como por ejemplo ppm (10^{E-06}g/g) y ppq (10^{-E15}g/g), por lo cual entraríamos en el campo del análisis de ultratrazas
- 3 En las muestras se encuentran una cantidad enorme de sustancias interferentes a concentraciones mucho más elevadas que los propios PCDDs y PCDFs.
- 4 Se necesita de una determinación lo más exacta posible, en especial de los 17 isómeros 2,3,7,8 substituidos, que son con diferencia los más tóxicos.
- 5 Dificultades adicionales en el muestreo de efluentes dinámicos, como son las emisiones gaseosas procedentes de procesos térmicos.

Cualquier metodología analítica que se considere apropiada para la determinación de PCDDs y PCDFs ha de superar todos estos inconvenientes, para lo cual se le debe exigir que cumpla con los cuatro requisitos siguientes:

Alta sensibilidad:

Debido a la alta toxicidad de estos compuestos y a las bajas concentraciones en las que se presentan normalmente en la mayoría de muestras es necesario llegar a niveles de detección muy pequeños, del orden de ppt o incluso ppq, esto hace imprescindible el uso de técnicas instrumentales sofisticadas y muy sensibles.

Alta selectividad:

Es necesario el empleo de técnicas muy selectivas para poder discriminar los PCDDs/PCDFs de entre una gran cantidad de otros compuestos presentes simultáneamente en las muestras, a veces en ordenes de concentración miles de veces más grandes que la de los propios PCDDs/PCDFs.

Alta especificidad:

Debido a las grandes diferencias en toxicidad entre los diferentes grupos de PCDDs/PCDFs e incluso entre isómeros de un mismo grupo de congéneres, se hace necesario poder detectar un isómero específico entre varios otros de propiedades físicas y químicas prácticamente idénticas. En particular, se han de poder diferenciar los 17 isómeros 2,3,7,8 sustituidos (los más tóxicos) de todos los 193 restantes.

Alta exactitud en la cuantificación:

Se ha de ser capaz de determinar las concentraciones de estos compuestos con una alta exactitud, y los bajos niveles de concentración con los que se trabaja. Para conseguir este objetivo es imprescindible la utilización de métodos estándar interno y de patrones analíticos apropiados de gran calidad y fiabilidad.

9. DETERMINACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS. ANÁLISIS DE DIOXINAS Y FURANOS.

Hasta el momento se cuenta con dos técnicas de máxima confiabilidad que son la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas (HRGCC-MS), en combinación con la aplicación de métodos de purificación de los extractos. Las bases de estas metodologías son las siguientes:

- 1. Extracción de los PCDDs/PCDFs de la muestra de la forma más selectiva y cuantitativa posible.
- Aplicación de esquemas de clean-up rigurosos y selectivos para la purificación de los extractos y separación por métodos físico-químicos de los PCDDs/PCDFs del resto de las sustancias interferentes co-extraídas.
- 3. Separación de los diferentes congéneres e isómeros de los PCDDs/PCDFs mediante cromatografía de gases de alta resolución (HRGC).
- Detección sensible y selectiva de los 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)
- 5. Cuantificación exacta por el método de dilución isotópica en base a la utilización de factores de respuesta obtenidos con los correspondientes congéneres marcados con C.

9.2 Etapas del análisis

El análisis de PCDDs/PCDFs es un proceso largo y complejo en el que se pueden destacar tres fases diferenciadas:

- Muestreo
- Preparación y tratamiento de la muestra
- Determinación final por HRGC-MS

9.2.1 Muestreo

En el análisis de la muestra, como criterio general es en el que la muestra sea representativa de la matriz en estudio, y durante el muestreo deben tomarse todas estas consideraciones para asegurar representatividad y debe tenerse la certeza que esta se mantiene durante el almacenamiento previo sin alteración previo al procesamiento de la muestra.

Otro cuidado muy importante en el manejo de la muestra es el evitar contaminaciones de la misma tanto en el muestreo como en el almacenamiento.

El problema de muestreo con dioxinas y furanos es de que tratamos con cantidades muy pequeñas (trazas) y con muestras frecuentemente heterogéneas y/o incluso dinámicas. Por ejemplo en el muestreo de emisiones gaseosas hay que tomar en cuenta que los PCDDs/PCDFs estarán distribuidos entre las fases vapor y el particulado, y por lo tanto el dispositivo de muestreo debe contemplar tanto la captación de PCDDs/PCDFs en la fase vapor y los que están retenidos en las partículas, lo mismo se habla de muestras tomadas en el aire y agua.

En base a la cantidad adecuada de muestra que se deba tomar, esta se escogerá en función del límite de detección que se pueda alcanzar, no obstante, la disponibilidad de la misma y la capacidad de procesamiento del método de análisis establecerán sus limitaciones (ver tabla 9.1).

9. DETERMINACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS, ANÁLISIS DE DIOXINAS Y FURANOS

Tabla 9.1 Valores de referencia para el tamaño de muestra, nivel de spike y límites de detección en diferentes tipos de matrices.

MATRIZ	TAMAÑO DE	AÑO DE NIVEL DE SPIKE (ppt) LÍMITES DE DETECCIÓN(ppt)		ΙÓΝ(ppt)	
	MUESTRA		Tetra	Penta/Hexa	Octa
				Hepta	
Tejido	15-20 g	100	3	7	20
Suelo					
Sedimentos	10-20 g	100	3	7	20
Lodos					
Cenizas	5 g	100	3	7	20
Pasta de papel		100	3	7	10
Efluentes de	1-2 L	1	1	3	20
papelera	_				
Aguas					
transparentes	25-50 L	1	0.1	0.3	2
Aceite	1-2 g	500	12	30	200
Emisiones	1=10 m ³	10 pg/m ³	0.01 ng/m ³	0.05 ng/m ³	0.1 ng/m ³
Aire	1000 m ³	1 pg/m³	0.06 pg/m ³	0.2 pg/m ³	0.3 pg/m ³
Volu	Volumen de estracto final: 10-50 mL		Volumen a inyectar en el GC-MS: 1-2 μL		
			1		

Fuente: Clement R.E., Tosine H.H., The gas chromatography/mass spectrometry determination of chlorodibenzo-pdioxins and dibenzofurans, Mass Spectrometry Reviews,7 (1988) 593-636.

Por último es recomendable siempre que se pueda, la adición de patrones de PCDDs/PCDFs marcados sotópicamente (con ¹³C o ³⁷Cl) en la etapa de muestreo para poder evaluar la eficacia y fiabilidad de esta etapa.

9.2.2 Spike

Esta parte del proceso consiste en la adición a la muestra de una cantidad conocida de PCDDs/PCDFs narcados isotópicamente (normalmente con ¹³C). La única diferencia entre los PCDDs/PCDFs, propios a la nuestra o <nativos> y los marcados, radica en la masa de sus moléculas, lo cual permite diferenciarlos ácilmente por espectrometría de masas, el resto de las propiedades físicas y químicas son prácticamente dénticas.

El proceso de <spike> debe llevarse a cabo antes de iniciar cualquier proceso de tratamiento a la muestra y se debe hacer de forma que los PCDDs/PCDFs marcados se incorporen íntimamente en la matriz de la nuestra, para lo cual es conveniente su homogeneización después de la adición y dejarla en reposo varias noras antes de someterla a cualquier tratamiento. De esta forma nos aseguramos que tanto los PCDDs/PCDFs marcados como nativos están sometidos a los mismos efectos de matriz.

.os objetivos del <spike> son dos:

Por una parte, mediante la adición de PCDDs/PCDFs marcados podemos cuantificar posteriormente de una forma muy exacta mediante el método de dilución isotópica los PCDDs/PCDFs nativos contenidos en a muestra.

Este método también sirve como una forma de controlar las inevitables pérdidas que se pueden producir lurante las múltiples etapas de las que consta el proceso analítico.

9. DETERMINACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS, ANÁLISIS DE DIOXINAS Y FURANOS.

Puesto que los PCDDs/PCFDs que nos interesa determinar con mayor exactitud son los 2,3,7,8 substituidos, en el <spike> se añaden precisamente isómeros 2,3,7,8 substituidos marcados con ¹³C.

En principio, las cantidades apropiadas de isómeros marcados que se deberían añadir a la muestra tendrían que ser lo más parecidas posibles a las cantidades de isómeros nativos presentes, lo cual es precisamente lo que se desconoce y se pretende determinar.

9.2.3 Pretratamiento

En esta parte se debe considerar a todos aquellos procesos que se realizan justamente antes de la extracción y que tienen como objeto preparar o modificar la muestra para que la posterior extracción y separación de los PCDDs/PCDFs de la matriz se vea facilitada y se realice con mayor rendimiento. Esta parte del proceso no siempre es necesaria.

Los procesos de pretratamiento que deban realizarse, dependerán de las características de la matriz de estudio, y en general, son procesos muy simples como los del tipo siguiente:

- Secado de la muestra
- Filtración
- Digestión ácida básica

En la mayoría de las muestras sólidas, cuando están húmedas, hay que hacer un secado antes de la extracción. El método más recomendable de secado es la liofilización, o se puede usar una estufa a baja temperatura (aprox. 50° C) con circulación de aire.

Las muestras acuosas con partículas en suspensión, se deben filtrar con el tamaño de poro adecuado y extraer posteriormente el particulado (una vez seco) y la fase acuosa.

Una digestión ácida es necesario en el caso de cenizas de incineración o polvos de electrofiltro para destruir la estructura de la matriz y liberar así los PCDDs/PCDFs retenidos en el interior de la estructura, que de esta forma quedaran accesibles a la posterior acción del disolvente durante la extracción. De no mediar este tratamiento de ácido previo, la posterior extracción conduciría a resultados por defecto porque sólo actuaría sobre la superficie externa.

Las digestiones de tipo básico suelen utilizarse para la hidrólisis de grasas en muestras con alto contenido lipídico, especialmente en las de tipo biológico.

9.2.4 Extracción

El objetivo de esta etapa es la liberación de PCDDs/PCDFs contenidos en la muestra y su transferencia lo más completa posible a un disolvente orgánico.

Los procedimientos de extracción son altamente dependientes del tipo y características de la matriz que se considera. Por ejemplo en muestras acuosas libres de partículas en suspensión es suficiente una simple extracción líquido-líquido con diclorometano para obtener una recuperación cuantitativa de los PCDDs/PCDFs. Para grandes volúmenes de agua la extracción se puede hacer pasando el agua por una columna de extracción rellena con el adsorbente adecuado, ya sea XAD-2 o sílica-C18; posteriormente los PCDDs/PCDFs se recuperan de esta columna por elución con un disolvente adecuado. En cambio, la presencia de partículas en suspensión en el agua complica el proceso de extracción por el hecho de que los PCDDs/PCDFs, hidrofóbicos, se encontraran preferentemente adsorbidos en la superficie de las

9, DETERMINACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS. ANÁLISIS DE DIOXINAS Y FURANOS.

partículas; en este caso los sólidos se han de separar del agua y se extrae por separado el agua limpia con una extracción líquido-líquido y los sólidos con una extracción Soxhlet, reuniéndose después ambos extractos para continuar el análisis.

En la extracción de sólidos, estos deben reducirse a un polvo lo más fino posible para aumentar así la superficie de contacto con el disolvente y facilitar así la extracción. Para el caso de sólidos húmedos, como pueden ser fangos de depuradora, sedimentos, suelos, pasta de papel, etc. es necesario eliminar primero el agua de humedad antes de proceder a la extracción de PCDDs/PCDFs y eligir luego cuidadosamente el disolvente a emplear en la extracción, la cual normalmente se realiza con un extractor Soxhlet. En la mayoría de las muestras sólidas no biológicas, el disolvente que suele dar mejores resultados en la extracción es el tolueno, aunque por ejemplo, en el caso de suelos de fangos o sedimentos también proporciona buenos resultados el uso de mezclas diclorometano-hexano, acetona-hexano, y en el caso de muestras de papel p pasta de papel, a veces también se emplean mezclas de etanol-tolueno. Como alternativa al secado de la muestra antes de la extracción, pueden utilizarse combinaciones de aparatos de Dean-Stark con Soxhlet en los cuales se puede utilizar directamente la muestra húmeda ya que al mismo tiempo que se realiza la extracción se va eliminando simultáneamente el agua.

En conclusión todas las extracciones anteriores quedan limitadas a la utilización de disolventes que formen azeótropos con el agua, como es el caso del tolueno, benceno o hexano.

Para el caso de las cenizas de incineración, tras un tratamiento ácido, y una vez secas, la extracción se realiza con benceno o tolueno, los mismos disolventes deben aplicarse para muestras que contengan partículas de carbón como es el caso del hollín procedente de incendios o productos que provengan de combustiones incompletas.

Los productos técnicos impurificados con PCDDs/PCDFs como pueden ser determinados pesticidas, colorantes, aceites de PCBs, etc., en general no se extraen sino que se disuelven o se diluyen en un disolvente orgánico apolar adecuado, como puede ser hexano, y se procede al análisis de la solución resultante. Los clorofenoles, en cambio, se disuelven en una solución acuosa básica, la cual posteriormente se somete a una extracción líquido-líquido con un disolvente orgánico como hexano, tolueno o diclorometano.

Para muestras sólidas de tipo biológico, o en el caso de alimentos, se recomienda generalmente la liofilización como primer paso y una homogeneización posterior, ya que de esta forma se facilita la extracción posterior, la cual puede realizarse por extracción en columna mediante una mezcla de diclorometano/ciclohexano o acetona/hexano, o por extracción soxhlet. En las muestras de papel, o pasta de papel, se debería proceder a una liofilización, homogeneización y posterior extracción en Soxhlet con tolueno, etanol o mezclas de ambos disolventes.

9.2.5 Clean-up

Después de someter a la muestra a una extracción correspondiente, disponemos de un extracto orgánico en el que se presentan simultáneamente los PCDDs/PCDFs junto con un buen número de otras sustancias co-extraídas. El paso siguiente consiste en efectuar un proceso de purificación o <Clean up> del extracto, mediante el cual se pretende eliminar y separar los PCDDs/PCDFs, el máximo número posible de elementos co-extraídos que son de interés y que pueden constituir una fuente importante de interferencias en el posterior proceso de determinación por HGRC-MS.

Debido a la gran variedad de tipos de muestras para las que se requiere el análisis de PCDDs/PCDFs hace difícil establecer un sistema general de <clean up> distintos optimizados para la separación de PCDDs/PCDFs en diferentes tipos de matrices. Fundamentalmente estos métodos de <clean up> se basan en la utilización de las siguientes técnicas:

9. DETERMINACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS. ANÁLISIS DE DIOXINAS Y FURANOS

- Cromatografía de adsorción sólido-líquido en columnas abiertas eluídas por gravedad
- Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)
- Cromatografía de permeación por gel (GPC)
- Digestiones ácidas y básicas
- Procesos de oxidación, especialmente mediante H₂SO₄ concentrado.

De las técnicas anteriores la que se usa con mayor frecuencia es la cromatografía de adsorción sólidolíquido en columnas abiertas utilizando como adsorbentes sílica modificada, florisil, alúmina o carbón.

9.2.6 Pasos previos al análisis por HRGC-MS

Antes de someterlo a la determinación final por HRGC-MS, hemos de prepararlo para esta fase; esta preparación, solo hay que concentrar 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. Y antes de inyectar este extracto en el sistema GC-MS, se añade una cantidad conocida de patrones de recovery (normalmente 1234-TCDD ¹³C y 123789-HxCDD ¹³C) en base a los cuales se podrán calcular posteriormente las concentraciones finales de patrones marcados que añadimos en el proceso <spike>.

9.2.7 Determinación final por HRGC-MS

El extracto purificado se inyecta en el sistema HRGC-MS (1-2 mL) donde se realizará simultáneamente la separación cromatográfica y la detección de los diferentes PCDDs/PCDFs. El posterior procesamiento de los datos obtenidos permitirá cuantificar los PCDDs/PCDFs en base al método de dilución isotópica.

9.2.7.1 Separación cromatográfica

El objetivo que se persigue es separar de la forma más completa los diferentes isómeros y congéneres de PCDDs/PCDFs, especialmente los 17 isómeros 2,3,7,8 substituídos.

Por el elevado número de congéneres de PCDDs/PCDFs posibles (hasta un total de 210), nos da una idea de la complejidad para la separación cromatográfica, por lo que es imprescindible el uso de la cromatográfia de gases de alta resolución (HRGC) en la que se emplean columnas capilares que permitan obtener unas excelentes separaciones isoméricas.

Existen varios tipos de columnas capilares adecuadas para la separación de PCDDs/PCDFs, que pueden clasificarse en dos grupos según la polaridad de la fase estacionaria:

- Las columnas no polares, como la DB-5, HP-5, etc., utilizan fases del tipo 5% fenil 95% dimetilpolisiloxano. Para conseguir buenas separaciones de los PCDFs/PCDDs se emplean longitudes de 50 a 60 m, con un diámetro interno entre 0.25 y 0.32 mm y con un espesor de fase estacionaria entre 0.15 y 0.25 mm.
- Las columnas polares (SP2331, CPSil88, DBDioxin, etc.) se basan en fases del tipo ciano propil
 polisiloxano y se utilizan en dimensiones aproximadamente 50m.

Las columnas polares separan los productos según la diferente polaridad de las moléculas. Mientras que las columnas no polares, separan básicamente en función del peso molecular. De todas maneras no existe todavía una columna polar o no polar que pueda separar a los 17 isómeros 2,3,7,8 substituidos del resto de isómeros incluso en las condiciones cromatográficas más favorables. Por tal motivo se ha de usar dos

9. DETERMINACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS, ANÁLISIS DE DIOXINAS Y FURANOS.

columnas de diferente polaridad y realizar así el análisis por separado de forma que los isómeros que no sean bien resueltos en una columna si lo sean en la otra.

En general las columnas no polares como la DB-5, presentan algunas ventajas con respecto a las polares para el análisis de PCDDs/PCDFs. En una DB-5 los diferentes congéneres eluyen en grupos separados con un grado de cloración definido; primero eluyen los PCDDs/PCDFs tetraclorados, después los pentaclorados, etc., y así hasta los octaclorados que son los más retenidos. Este hecho lleva a la definición del término denominado ventana cromatográfica que consiste en un intervalo de tiempo durante el cual solo eluyen de la columna PCDDs/PCDFs de un grado de cloración determinado. En base a esto tendremos cinco ventanas cromatográficas, una para cada grado de cloración desde los tetra hasta los octacloradas.

9.2.7.2 Detección mediante espectrometría de masas (MS)

Básicamente en la detección se busca conseguir simultáneamente dos objetivos:

- 1 Por un lado, se persigue una detección muy selectiva a fin de poder diferenciar los PCDDs/PCDFs de todos los demás componentes que coeluyan con ellos durante la separación cromatográfica y que no han podido ser eliminados durante el <clean up>
- 2 La detección tiene que ser muy sensible para poder alcanzar los bajos límites de detección que se requieren.

En su aplicación al análisis de PCDDs/PCDFs se pueden adoptar diferentes modalidades de trabajo, según sea el método de ionización utilizado (impacto electrónico, ionización química negativa, etc.), según el método de detección; registro selectivo de iones (SIR) o espectrometría de masas en tándem (MS/MS), o bien según se trabaje con espectrometría de alta (HRMS) o baja resolución (LRMS). La gran mayoría de los análisis ritunarios de PCDDs/PCDFs se realizan en modalidad de impacto electrónico y mediante detección en modo SIR utilizando tanto LRMS como HRMS.

En la detección en modo SIR, de todos los iones en la cámara de ionización del espectrómetro, sólo se registran aquellos que poseen las masas que nos interesan, de forma que el espectrómetro actúa así como un detector específico. Para detectar selectivamente los PCDDs/PCDFs; al mismo tiempo para que la detección sea lo más sensible posible las masas seleccionadas deberán corresponder a aquellos iones que en el espectro de masas produzcan las señales más intensas, es decir, los picos mayoritarios. En el caso de los PCDDs/PCDFs los picos más intensos siempre son los correspondientes al pico molecular, el cual debido a las diferentes composiciones isotópicas naturales, especialmente del ³⁵Cl y ³⁷Cl, se desdoblará en varias señales dando lo que se denomina un <<cluster>> molecular.

10 ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE DIOXINAS Y FURANOS EN MÉXICO

10.1 Combustión de basuras al aire libre

La estimación de emisiones de dioxinas provenientes de combustión de basuras al aire libre en México esta basado en las siguientes aseveraciones:

- De acuerdo al censo de 1990, México tenía una población de 82.3 millones de habitantes ocupando 16.3 millones de viviendas;
- La regiones municipales estaban siendo usadas como áreas de referencia geográfica; hay 2,406 municipios en México;
- Antes de computarizar la densidad promedio de la población de cada municipio, estos estaban clasificados de acuerdo a la siguiente tabla:

Tabla 10.1 Densidad de Población por metro cuadrado

Densidad de población po metro cuadrado	or Clasificación	Fracción de población el áreas urbanas	n Fracción de población en áreas rurales
pop<25	rural	0.00	1.00
25 <pop<101< th=""><th>rural</th><th>0.15</th><th>0.85</th></pop<101<>	rural	0.15	0.85
100 <pop<201< th=""><th>grande rural</th><th>0.30</th><th>0.70</th></pop<201<>	grande rural	0.30	0.70
200 <pop<301< th=""><th>grande rural</th><th>0.45</th><th>0.55</th></pop<301<>	grande rural	0.45	0.55
300 <pop<401< th=""><th>grande rural</th><th>0.60</th><th>0.40</th></pop<401<>	grande rural	0.60	0.40
400 <pop<1,501< th=""><th>urbano</th><th>0.75</th><th>0.25</th></pop<1,501<>	urbano	0.75	0.25
pop>1,500	urbano	0.95	0.05

Fuente: United Nations Statistical Yearbook (UN, 1999)

A partir de esta tabla, se calculó la densidad de la población viviendo en áreas rurales y urbanas de cada municipio. Aproximadamente 49.8 millones de personas (61%) viven en áreas urbanas y 32.5 millones de personas (39%) en áreas rurales, de acuerdo a los datos publicados por El libro de Estadística de las Naciones Unidas (UN, 1999).

 La generación de desperdicios per capita fue obtenida a partir del reporte "Situación Actual del Manejo Integral de los Residuos Sólidos en México" publicado por SEDESOL, en 1999 73. La rapidez de generación de desperdicios por región se demuestra a continuación:

Tabla 10.2 Rapidez de generación de desperdicios (per capita)

Region	Rapidez de generación de desperdicios per capita
Zona Centro	0.788
Distrito Federal	1.329
Zona Norte	0.891
Zona Sur	0.679
Frontera Norte	0.956
Promedio Nacional	0.853

Fuente: (SEDESOL 1999)

Así en promedio cada persona genera 0.853kg de basura por día (o aproximadamente 311 kg-año);

10, ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE DIOXINAS Y FURANOS EN MÉXICO

- En México el sector residencial genera aproximadamente 30,7 millones de toneladas métricas de basura, 18,9 millones de toneladas métricas (62 %) en áreas urbanas y 11,8 millones de toneladas métricas (38 %) en regiones rurales.
- De acuerdo al estudio hecho por SEDESOL (SEDESOL, 1999) aproximadamente 6 % de 1.8 millones de toneladas métricas de basura se reciclan. En el presente estudio, se asume que la actividad del reciclado ocurre primeramente en áreas urbanas. El estudio también demuestra que 51% (14.7 millones de toneladas métricas) de los desperdicios no reciclados se colectan y son enviados a rellenos sanitarios.
- Del 49% restante de la basura que no se recicla (14.1 millones de toneladas métricas), se desconoce su paradero final
- A partir de las corrientes de manejo informal de desperdicios, se asume que el 50 % (7.06 millones de toneladas métricas) que llegan a los vertederos comunitarios pueden provocar fuegos accidentales e intencionales, mientras la otra mitad se dispone a combustión en contenedores al aire libre.
 - Debido a la carencia de mejores datos, en este trabajo se aplicó un factor de emisión de dioxinas para combustión de basura al aire libre (0.14 ug TEQ por Kg de basura quemada) (Lemieux, 2000) para los tres eventos de combustión (incendios en vertederos municipales, combustión de basura en contenedores, y combustión de basuras en pilotes). Por la rapidez de combustión, se puede diferenciar entre incendios en vertederos y muchos de los procesos controlados durante la combustión de basuras al aire libre. Así, se aplicó una rapidez de combustión de 30 % para incendios en vertederos y 50 % en combustión de basura al aire libre.
- Implicitamente en el previo establecimiento de esta aseveración están simuladas las condiciones en el estudio de combustión al aire libre de desperdicios domésticos en contenedores (Lemieux, 2000) son aplicables a los incendios en vertederos o las practicas de combustión de basuras al aire libre en México.

Basados en los factores y aseveraciones es posible calcular un estimado del total de emisiones de dioxinas en TEQ (en gramos TEQ por año) de combustión de basuras al aire libre en México:

Emisión de dioxinas= (14.2 millones de toneladas métricas de basura residencial disponible de partes iguales de vertederos comunitarios y combustión de basuras al aire libre) x (40% rapidez de combustión) x (0.14 ug TEQ/kg de basura consumida) x (10 6 g/ug)= 794 g TEQ/año

En el Instituto Nacional de Salud Pública ubicado en el Estado de Morelos, se realizó una inspección limitada en dicho Estado para entender mucho mejor las prácticas de disposición de desperdicios en esta región y para evaluar cuales desperdicios domésticos pueden ser sujetos a combustión de basuras al aire libre para saber donde esta la emisión de dioxinas.

10.2 Emisjones de Incineradores de residuos biológico infecciosos

En el Center For The Biology Of Natural Systems Queens College (CBNS), Queens College ubicado en Nueva York, se realizó hizo un estudio para conocer la localización de los diferentes incineradores existentes en México, con el fin de hacer un estimado de emisiones de dioxinas al ambiente.

Cada una de las localizaciones se hizo con el centroide de los municipios en los cuales se ubicaba la unidad, y así fueron localizaron las coordenadas.

El CBNS usó el inventario de incineradores de residuos médicos de los Estados Unidos para crear una distribución de frecuencia de los 2,138 incineradores de Residuos Biológico-Infecciosos por horas de operación (hrs/año) con un rango de 184 incineradores operando aproximadamente 160 horas al año para tres unidades operando sin para 8,760 horas/año. Basados en estos datos se obtuvo un mínimo y un máximo de horas de operación al año donde se obtuvieron los siguientes datos.

Horas de operación promedio = 1,321 hrs/año

Mínimo (horas promedio- una desviación estandar)=535 hrs/año Máximo (horas promedio- una desviación estándar) = 2,107 hrs/año

Aplicando el rango de tiempo en horas consistiendo de un bajo, medio y alto estimado de datos para México, y para cada uno de sus 24 incineradores un bajo, medio, y alto estimado en un año (Kg/año).

No existen factores de emisión para los Incineradores de residuos biológico-infecciosos. Así que se utilizó un total de 4 factores de emisión que están compilados en el inventario de los Estados Unidos sobre Incineradores de Residuos Biológico-Infecciosos, en un rango de 10.1 ng/kg hasta 3,960 ng/kg (inventario).

Se multiplicaron los cuatro factores de emisión con el bajo, medio y alto resultados estimados en un total de 12 estimados de emisiones para cada incinerador en México El punto medio entre el estimado más bajo y más alto se usaron en el largo rango de la simulación computarizada. En suma, para aplicar esta metodología, CBNS computo que los incineradores (Municipal Waste Incinerators) MWI emiten aproximadamente 1 gramo TEQ por año al aire. El Instituto Nacional de Ecología reporta 21 IRBI en México(ver anexo 1).

10.3 Emisiones de Incineradores en plantas de cemento

Basándose en información proporcionada por Fernando Bejarano⁷⁴ existen 29 plantas de cemento, agrupadas en un total de 5 compañías, este reporte indica que estas plantas contaban con un permiso temporal para usar residuos peligrosos para la incineración reemplazando a los combustibles, 20 de los incineradores (70 %) estaban usando residuos peligrosos. La información incluye el nombre de la compañía, el nombre del propietario, la ciudad y el estado y la capacidad para quemar expresado en ton/año.

CBNS asumió que estos incineradores con permisos temporales o permanentes estaban quemando residuos peligrosos en 1998, los nueve incineradores restantes estaban autorizados para solo usar combustibles no peligrosos en el proceso de producción

Los 29 incineradores estaban geodificados usando las coordenadas de la ciudad en la cual estaban establecidos individualmente.

CBNS obtuvo datos en la producción anual de cemento en México del Libro de Estadísticas de las Naciones Unidas (UN, 1999), en donde se reporta que México produjo aproximadamente 23 millones de toneladas métricas de cemento en 1995. Asumiendo que la producción de 1995 es más o menos similar en 1996, los datos indican una capacidad de utilización promedio de 0.523 para las 29 cementeras.

La EPA hizo un promedio de las capacidades de producción de cemento en México y observó que para 1999 se tendría una capacidad de 36.1 millones de toneladas métricas.

No existen factores de emisión para las plantas cementeras en México, sin embargo usaron los factores de los inventarios en Estados Unidos para Plantas de Cemento. Los factores de emisión calculados por CBNS para plantas de cemento que no queman residuos peligrosos como un suplemento de los combustibles es igual a 1.6 nanogramos TEQ/Kg del material que se introduce, los factores de emisión para estas unidades que queman residuos peligrosos como un suplemento de combustible es aproximadamente ocho veces mas grande 12.4 nanogramos.

Se necesitan dos cálculos independientes para estimar las emisiones de dioxinas de la industria cementera en México:

- a) Multiplicar los factores compilados para las plantas de cemento que queman residuos peligrosos para los
 20 incineradores donde se estimó un valor de 387 gramos TEQ al año y
- b) Multiplicar los factores de emisión de dioxinas desarrollados para las plantas de cemento que no usan residuos peligrosos en la combustión para los 9 incineradores restantes estimando 21 gramos TEQ por año. EN suma, CBNS obtuvo un resultado de las 29 plantas de cemento con un estimado de 408 gramos TEQ/año al aire.

De esta manera se tiene una contribución de los diferentes tipos de industrias mexicanas que son precursoras de dioxinas y furanos y CBNS tiene un inventario el que se muestra a continuación:

Tabla 10.3 Contribución acumulada de las diferentes clases precursoras de dioxinas y furanos para los inventarios nacionales (México) del total de emisiones.

TIPO DE FUENTE	g TEQ/AÑO	%	Cum %
MSW			
MWI	0.9	0.1	0.1
CEMENT-K	408	28.9	29.0
Fe-S	24	1.7	30.7
BB	794	56.2	86.9
Sec-Cu-Sm	174	12.4	99.2
Sec-Alum-Sm			
Wood			
Mobil-S			
Coal			
HWI			
EAF	5	0.3	99.6
SSI			
Hog-Fuel-C			
Sec-CU-Ref	6	0.4	100.0
Res-Oil			
PP-Krft			
GIF	0.04	0.003	100.0
Sec-Ld-Sm			
Res-Fuel-C			
Com-Fuel-C			
Ind-Fuel-C			
Ag-Fuel-C			
TOTAL	1,412	100.0	n/a
COUNT	8	n/a	n/a

Fuente: Long-range Air Transport of Dioxin From North American Sources to Ecologically Vulnerable Receptors in Nunavut, Arctic Canada. Appendices to Final Report to Commission for Environmental Cooperation April 15,2000 CBNS Center For The Biology Of Natural Systems Queens College, CUNY Flushing, NY 11367

Tabla 10.4 Identificación del tipo de fuente

CODIGO	DESCRIPCIÓN			
MSW	Incineradores de Residuos Sólidos Municipales			
MWI	Incineradores de Resíduos Médicos			
Cement-K	Hornos de Cemento			
Fe-S	Plantas de Acero			
re-s	Fidilias de Aceio			

10. ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE DIOXINAS Y FURANOS EN MÉXICO

BB	Combustión de basuras al aire libre	
Sec-Cu-Sm	Fundidoras Secundarias de Cobre	
Sec-Alum-Sm	Fundidoras Secundarias de Aluminio	
Wood	Combustión de madera comercial	
Mobil-S	Fuentes móviles	
Coal	Combustión de carbón comerciales	
HWI	Incineradores de Residuos Peligrosos	
EAF	Hornos de Arco Eléctrico	
SSI	Incineradores de lodos de aguas residuales	
Sec-Cu-Ref	Refinerías Secundarias de Cobre	
Res-Oil	Combustores de Aceite Residencial	
GIF	Homos de Acero gris	
Sec-Ld-Sm	Fundidoras Secundarias de Plomo	
Res-Fuel-C	Combustión de combustible Residencial	
Com-Fuel-C	Combustión de combustible Comercial	
Ind-Fuel-C	Combustión de combustible Industrial	
Ag-Fuel-C	Combustión de combustible De Agricultura	

Fuente: Long-range Air Transport of Dioxin From North American Sources to Ecologically Vulnerable Receptors in Nunavut, Arctic Canada.

Appendices to Final Report to Commission for Environmental Cooperation April 15,2000 CBNS Center For The Biology Of Natural Systems Queens College, CUNY Flushing, NY 11367

El Instituto Nacional de Ecología (2000) reporta 11 IRSIC (ver anexo 2), 23 incineradores de residuos peligrosos en homos de cemento (ver anexo 3) y 5 Empresas recolectoras de residuos peligrosos en México(ver anexo 4).

11 CONCLUSIONES Y RESULTADOS

11.1 Conclusiones y resultados Dioxinas y Furanos

Los inventarios existentes en América del Norte tiene compiladas 44,098 fuentes, de las cuales 5,350 son fuentes puntuales y 38, 748 son fuentes por área. Sin embargo anualmente, el total de emisiones en los inventarios hechos a los tres países es Canadá; 364 gramos TEQ/año (6%), México; 1, 412 gramos TEQ/año (25.2 %) y Estados Unidos; 3,824 gramos TEQ/año, el total de la suma de las emisiones es de 5,600 gramos TEQ/año. Mientras que las diferentes fuentes potenciales de dioxinas y furanos varía en una magnitud de 5 veces su emisión, solo 6 de las 23 fuentes tienen el 93 % del total de emisiones para los tres países, incineradores de residuos sólidos, incineradores de residuos biológico-infecciosos, incineradores de residuos peligrosos en plantas de cemento, plantas de acero, combustión al aire libre y fundidoras secundarias de cobre. La combustión de residuos domésticos (en incineradores y combustión al aire libre) son 2/3 partes de las emisiones. Por lo tanto las emisiones más altas son las de los Estados Unidos. En México no existe un reporte de Incineradores de Residuos Municipales, así que esto da lugar a que la combustión de residuos domésticos se lleva a cabo de manera informal es por eso que México tiene el valor más alto en sus emisiones. Las altas emisiones de dioxinas y furanos en Homos de cemento es otra fuente de mayor contribución en México, por lo que es necesario hacer una revisión de las disposición de los residuos peligrosos en México.

Las conclusiones acerca del estudio sobre las dioxinas y furanos son las siguientes:

- Las dioxinas y furanos se producen de la combustión sin control de residuos sólidos municipales, industriales, comerciales, biológico-infecciosos.
- Las dioxinas y furanos son compuestos que no se producen intencionalmente, sino que son subproductos de procesos de combustión.
- Las dioxinas son contaminantes importantes para la salud humana y el medio ambiente, por ello es trascendental conocer e identificar sus principales fuentes de emisión y desarrollar los métodos de muestreo y análisis necesarios para así poder proponer las medidas de control.
- La incineración controlada es un proceso apropiado para la reducción de emisiones de dioxinas y furanos al ambiente.
- Es necesario el control de todas las fuentes posibles precursoras de emisión de dioxinas y furanos.
- La quema a cielo abierto ocasiona múltiples problemas, por lo que es necesario contar con un programa de disposición de residuos en donde la ciudadanía ponga a disposición de las autoridades correspondientes sus desperdicios domésticos. De igual manera las industrias químicas que produzcan residuos en sus procesos, es necesario que cuenten con procedimientos en el manejo de sus residuos evitando la exposición a las dioxinas y furanos, es decir que dentro de la misma planta cuenten con incineradores para la reducción de contaminantes y evitando el riesgo de transportarlos fuera de sus instalaciones.
- Es necesario frenar el consumo de productos que al incinerarse produzcan dioxinas y furanos; por ejemplo: plásticos, que son materiales donde su uso va en aumento.

- Es necesario contar con un inventario de fuentes potenciales de formación de dioxinas y furanos en México, para la identificación de grupos de mayor prioridad. Por ejemplo la evaluación de los riesgos encontrados por dioxinas y furanos, es que sé bioacumulan y son muy persistentes en los peces, mamíferos y aves, por lo que la reducción de estos contaminantes preservaran a estos ecosistemas por un largo tiempo
- Comenzar una investigación de la exposición a dioxinas y furanos en seres humanos y especies animales en México. Al mismo tiempo llevar a cabo un estudio de los daños provocados por la exposición a estos contaminantes.

11.2 Conclusiones y Resultados sobre Incineración

INCINERACIÓN CONTROLADA

Aspectos Positivos

- Se rompe el circuito de reciclaje, pero se evita la exacumulación de desperdicios.
- Existe una reducción de desperdicios de hasta un 80 % en su volumen, de esta manera controlando su disposición en vertidos, donde cada vez hay un espacio muy reducido o no se cuentan con los espacios suficientes.
- En el caso de la incineración de residuos biológico-infecciosos, se evita el contacto y el riesgo a enfermedades.
- La incineración de residuos industriales y comerciales como combustible alterno, es un proceso importante de disposición final de este tipo de desperdicios debido a que se evita ponerlos en vertidos o rellenos sanitarios.
- Destrucción amplia de contaminantes
- La capacidad de los futuros filtros de los incineradores es trascendental, sobre todo porque se elimina un 99,9% de los metales pesados tóxicos como cadmio, plomo, zinc, cromo etc. que de esta manera no llegan a los ecosistemas.
- En los vertederos las sustancias tóxicas no se neutralizan y escapan libremente a la atmósfera, sobre todo los metales pesados, mientras que en un incinerador se recuperan.
- disposición adecuada de residuos (incineración); la incineración de basura es reducir su volumen y, solucionar de una vez el grave problema de los vertederos incontrolados, e incluso de los controlados. Y permite reciclar las cenizas una vez inertizadas.

Aspectos Negativos

- Se producen contaminantes si no se cuenta con tecnología apropiada; por lo que se necesitan implementar tecnologías LIMPIAS, es decir mecanismos de limpieza en la emisión de gases, de esta manera evitando una reducción de emisiones de dioxinas y furanos al ambiente.
- Si la basura fuera transportada en camiones a un vertedero o a un incinerador fuera de la ciudad, digamos a 30 km. los humos y gases de escape producidos por los motores de los camiones amenazarían mucho más a la población en caso de que no se contara con un incinerador.

11.3 Ventajas de la incineración en caliente sobre la incineración en frío (quema a cielo abierto)

La incineración en frío (quema a cielo abierto, sin control) tiene los mismos efectos que la incineración en caliente (incineración controlada), pero la incineración controlada tiene ciertas ventajas sobre la quema a cielo abierto a continuación se mencionan las más importantes:

VENTAJAS

- En ambos procesos de incineración se quema la misma cantidad de oxígeno, solamente que en la incineración en caliente es en un periodo más corto
- El aire es contaminado con la misma cantidad de C0₂, solamente en que en la incineración en caliente en un período más corto
- Se produce el mismo calor (energía), pero en la incineración en caliente es aprovechada; un ejemplo: en la producción de cemento
- Una pieza de madera desprende la misma energía durante su descomposición e inertización que dura entre 3 y 5 años en la incineración en frío (quema a cielo abierto) que durante su incineración en caliente en el horno que dura un minuto
- Una pieza de madera deja la misma cantidad de cenizas (residuos), si es una incineración en frío dura 3 o 5 años y si es incineración en caliente dura un minuto
- Las escorias y cenizas volantes producidas son casi totalmente neutralizadas por el sistema DeNox un sistema de limpieza de los gases de emisión en la incineración en caliente. Además, gran parte de las escorias es vitrificada.
- La combustión a cielo abierto se trata de la peor combustión posible por su baja temperatura; las cantidades de toda clase de productos peligrosos son millones de veces superiores a las que emitirían muchas chimeneas de combustión controladas juntas de incineradores controlados

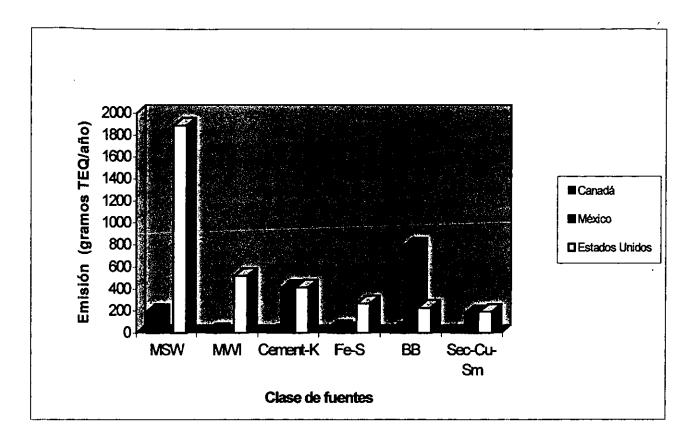


Figura 11.1 Cuadro comparativo de emisión de dioxinas provenientes de las fuentes potenciales de Canadá, México y Estados Unidos.

ANEXO 1. Incineradores de Residuos Biológico-Infecciosos en México:

EMPRESA	ESTADO -	MUNICIPIO	CAPACIDAD	UNIDAD
Ameg,S.A.de C.V.				
7	Coahuila.	Saltillo	112.50	kg/hr
Bio-System & Tecnology, s. de R.I. de C.V.	Nuevo León	Santa Catarina	540.00	kg/hr
BioTratamientos México, S.A. de C.V.			340.00	kg/hr
Centro Ambiental, S.A. de C.V.	San Luis Potosí	San Luis Potosi	90.00	kg/hr
Ciba Especialida-des Quimicas de México, S.A.de C.V.	Jalisco	Atotonilquillo	588.00	kg/hr
Control de Desechos Industriales y Monitored Ambiental, S.A. de C.V.		Piedras Negras	200.00	kg/hr
Desechos Biológicos, S.A. de C.V.	Estado de México	Tultitlan	500.00	kg/hr
Ecomayab, S.A. de C.V.	Yucatán	Mérida	1183.00	ton/año
Ecotérmica de Oriente, S.A. de C.V.	Puebla	Puebla	350.00	kg/hr
Incineraciones Aeropuertuarias, S.A. de C.V.	Quintana Roo	Bénito Juárez	300.00	kg/hr
Incineradores, Mantenimiento y Equipo, S.A. de C.V.	Jalisco	Guadalajara	420.00	kg/hr
Ma. Alicia Chavez Gonzalez	Jalisco	Guadalajara	360.00	kg/hr
Marepel, S.A.de C.V.	Sinaloa	Culiacán	200.00	kg/hr
Protección Integral de Medio Ambiente, S.A. de C.V.		Tlalnepantla	45.00	kg/hr
Servicios de Tecnología Ambiental, S.A. de C.V. (SETASA)	Nuevo León	Guadalupe	350.00	kg/hr

Servicios para el Contro Ambiental, S.A. de C.V. (SECAM)		Matamoros	904.00	ton/año
Soluciónes Ecologicas Integrales, S.A. de C.V.	de México	Tlalnepantla	6132.00	ton/año
Sterimed, S.A. de C.V.	D.F.		109.00	kg/hr
Tecnología Especializada en Reciclaje, S.A. de C.V.	Hidalgo	Tepeji del Río	1000.00	kg/hr
Tratamiento de Desechos Médicos, S.A. de C.V. (TRADEM)	D.F.	Iztapalapa	4000.00	kg/hr
Tratamiento de Desechos Médicos, S.A. de C.V. (TRADEM)	D.F.	•	2190.00	ton/año
	5.1 .		2.00.00	

Fuente: Instituto Nacional de Ecología (2000) http://ine.gob.mx

ANEXO 2. Incineradores de Residuos Peligrosos en México:

EMPRESA	ESTADO	MUNICIPIO	CAPACIDAD	UNIDAD
Aceros Nacionales, S.A. de C.V.	Edomex	Tlainepantia		
Bayer De México, S.A. de C.V.	D.F.		1,752.00	ton/año
Ciba Especialidades Químicas de México S.A. de C.V.	Jalisco	Atotonilquillo	2,075.24	ton/año
HYLSA, S.A. de C.V.	Nuevo León.	San Nicolas de los Garza		
KODAK de México, S.A. de C.V.	Jalisco	Zapopan	613.00	ton/año
Laboratorios Julian de México, S.A. de C.V.	Morelos	Jiutepec	20,000.00	ton/año
PEMEX-PETROQUIMICA	Veracruz	Coatzacoalcos	100.00	ton/año
Proterm de México-JV, S.A. de C.V.	D.F.	México		

Siderúrgia Lázard Cardenas Las Truchas S.A. de C.V.	Michoacan	Lázaro Cardenas	21.60	ton/año
Sintesis Organicas, S.A. de C.V.	Tlaxcala	San Cosme Xalostoc.	300.00	kg/hr
Syntex, S.A.de C.V.	Morelos	Jiutepec	840.00	ton/año

Fuente: Instituto Nacional de Ecología (2000) http://ine.gob.mx

ANEXO 3. Empresas con permisos temporales para la quema de residuos peligrosos como combustibles alternos son 21 plantas cementeras:

EMPRESA	Combustible alterno (tipo de residuo)
CEMEX (Cementos de México)	
Planta de Torreón, Coahuila	Aceites gastados, solventes, Tela, Estopa, Mezcla
Diameter de 12 de la constante de 12 de la c	de pintura, ciclohexano, lodos, llantas
Planta de Huichapan, Hidalgo	aceites gastados y llantas
Planta de Ensenada, Baja California Norte	Aceites gastados, solventes
Planta Zapoltiltic, Jalisco	Aceites gastados, solventes
Cementos Hidalgo, Atotonilco, Hidalgo	Aceites gastados, catalizadores
Planta Cd. Valles, San Luis Potosí	aceites gastados
Cementos del Yaquí, Hermosillo, Sonora	aceites gastados
Cemento del Noreste, Hidalgo, Nuevo león	aceites gastados
Planta Monterrey, Nuevo León	aceites gastados
Cementos Guadalajara, Tlaquepaque Jalisco	aceites gastados
Cemento Maya, Mérida, Yucatán	aceites gastados
Cementos de Chihuahua	Aceites gastados
Samalayuca, Chihuahua	Aceites gastados
Cementos Apasco	grasa, lodos, hule, lodos blancos, aceites gastados, carbón activado, estopa, trapos, catalizadores,
	llantas, pañales, papel, plástico
Planta Apasco México	tintas, mascarillas, toner, filtros, súlfato de calcio al
	yeso en la fabricación del cemento
Planta Ramos Arizpe, Saltillo	aceites gastados, llantas
Planta Macuspana, Tabasco	estopa, guantes, trapos, papel, plástico, tintas
Planta Tecomán, Colima	cáscara de arroz, desecho de coco, mascarillas
Planta Orizaba, Veracruz	toner, catalizador, hule, filtros, aserrín, lodos,
District Assessing Overses	aceites, llantas, carbón activado, solventes
Planta Acapulco Guerrero	hule duro, carbón activado, estopa, papel, plástico, cartón, tintas mascarillas, toner catalizadores, filtros,
	aserrín, tierras, lodos, aceite, grasas y solventes
Cementos Portland Moctezuma	Aceites gastados
Jiutepec Morelos	Aceites gastados
Sociedad Cooperativa Cruz Azul	Aceites gastados
Jasso Hidalgo	Aceites gastados

17			
Н	Samuel Dovoco	Alterno líquido	
и	Lagunas, Oaxaca	Alterno liquido	

Fuente: La Incineración de Residuos Peligrosos en Homos de Cemento. Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades riesgosas. Instituto Nacional de Ecología, Semamap, Mayo de 2000

ANEXO 4. Empresas dedicadas a la recolección y mezcla de residuos peligrosos para su uso como combustible alterno en hornos de cemento

	Ubicación de la planta de mezcla de combustible o recolección	
Pro Ambiente	Torreón Coahuila	CEMEX con Mobley Enviro Services
Ecoltec	Ramos Arizpe, Saltillo, Coahuila	Cemento Apasco con WMX (Antes Chemical Waste Management
WMX /Waste Management Inc)	El Salto, Jalisco	Estación de Recolección de residuos peligrosos que son después transporatdos a Ecoltec en Coahuila
BFI Química Omega	Tenango del Valle, Estado de México	Brown Ferris Industries y Ecosistemas Nacionales de México
Residuos Industrias Multiquim(RIMSA)	Mina, Nuevo León	Planta de mezcla de combustible de RIMSA con ayuda técnica de WMX Inc.

Fuente: La Incineración de Residuos Peligrosos en Hornos de Cemento. Texas Center for Policy Studies 2000

ANEXO 5. Bitacora de Mantenimiento de los Incineradores de los IRBI, IRSM e IRSIC.

FRECUENCIA ACTIVIDAD	COMPONENTES DEL INCINERADOR	PROCEDIMIENTO
Hora	Recipiente de remoción de ceniza	Requiere inspección y limpieza
	Agua de enfriamiento	Inspeccionar el nivel del agua y llenarlo
Diaria	Monitor Opacidad	Vigilar la operación del monitor de opacidad y de las emisiones visibles
	Monitoreo de oxígeno	Vigilar la operación del monitor de operación
	Termocoples	Vigilar la operación de termocoples
	Conductos de los termocoples	Requiere inspección y limpieza
	Interruptores	Requiere inspección para su operación libre de escombros de obstrucción

Semanal	Puertas herméticas	Inspeccionar por uso, mala ventilación, y filtración de aire
	Trampa de ceniza/vertedero interno	Limpiar después de cada operación en unidades batch que no tienen sistema de limpieza de ceniza
	Tubos de la caldera	Requieren inspección y limpieza(limpiar semanalmente por 6 semanas para determinar el funcionamiento óptimo)
	Entrada del soplador Mechero	Requiere inspección para limpieza de todas las pelusas o basura Requiere inspección y limpieza
	Sensores de flama U.V. Manijas y bisagras	Requiere inspección y limpieza
d I	Bisagras que soportan la puerta de la tolva	Lubricación
	Ruedas del cargador de residuos	Lubricación
	Ventiladores de recuperación de calor	Lubricación
Quincenal	Sistemas hidráulicos	Vigilar el nivel del fluido hidráulico y reemplazarlo en caso necesario. Revisar posibles fuentes de filtración de fluidos
	Contenedores transportadores de remoción de ceniza	Lubricación
	Tren de combustible y quemadores	Requieren inspección y limpieza. Revisar posible fuentes de filtración de combustible
	Panel de control	Requiere inspección y limpieza. Cerrar el panel de control y limpiarlo de polvo para prevenir un fallo eléctrico

Mensualmente	Superficie externa del incinerador y chimenea	Inspeccionar las superficies externas calientes. Puntos blancos o decoloración puede indicar perdida de material refractario
	Refractario	Inspeccionar y reparar áreas de uso con material plástico refractario
	Superficies internas	Inspección por uso. Estas caras de acero inoxidable pueden usarse afuera y requiere reemplazarlas por aproximadamente 1 a 5 años dependiendo del servicio al que estén sometidas
	Parte alta de la segunda cámara de combustión	Inspeccionar y aspirar cualquier partícula que tenga acumulada en el piso de la cámara
	Sopladores de aire de combustión y ventiladores de recuperación de calor	Lubricación
Semestral	Pilotos de los quemadores	Requieren inspección y ajuste
	Superficies externas calientes	Inspeccionar y pintar con pintura que soporta altas temperaturas
	Superficie externa al ambiente	Inspeccionar y pintar con pintura de esmalte
	Cadenas	Inspeccionar cepillar y lubricar

Fuente: Research Triangle Institute, Guidance for Evaluating Medical Waste Treatment Technologies (Final Report), Prepared for. Office of Solid Waste, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. 20460, January 1993

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Bumb R.R., Crumet W.B., Cutie S.S., Gledhill J.R., Hummel R.H., Kagel R.O., Lamparski L.L., Luoma E.V., Miller T.J. Shadoff L.A., Sthel R.H., Woods J.S., *Trace chemistries of fire; a source of chlorinated dioxins*, Science, 210 (1980), 385
- 2 Schecter A., Dekin A., Weerasinghe N.C.A., Arghestani S., Gross M.L., Chemosphere, 17 (1988) 627
- 3 Kjeller L.O., Jones K.C., Jhonston A.E., Rappe C., Chemosphere, 25 (1991) 1619
- 4 Hashimoto S., Wakimoto T., Tatsukawa R., Chemosphere, 21 (1990) 825
- 5 Oberg L.G., Andersson R., Rappe C., Organohalogen Compounds (DIOXIN'92), 9 (1992)
- 6 Rappe C., Chemosphere, 25 (1992) 41
- 7 dioxinas y furanos problemática ambiental y metodología analítica ministerio de obras públicas, transportes y medio ambiente centro de publicaciones secretaría general técnica 1996
- 8 Sthel R.H., Papenfuss R.R., Bredewey R.A., Roberts R.W., Adv Chem. Ser., 120 (1973) 119-125
- 9 Baugham R.W., Thesis, Harvard University, Cambridge, MA (1974)
- 10 Friesen K.J., Sama L.P., Webster G.R., Chemosphere, 14 (1985) 1267
- 11 C.D. Klaassen, M.O. Amdur and J. Doull, *Casarett and Doull's Toxicology:* The Basic Science of Poisons, 3th Edición, Macmillan, New York, 1986
- 12 A.Poland and J.C.Knutson, Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol., 22 (1982) 517
- 13 T.A. Gasiewicz, Capitulo 18, p. 1191., Handbook of Pesticide Toxicology. Vol. 3 Classes of Pesticides (de W.J. Hayes Jr. And E.R. Laws Jr.), Academic Press, San Diego. (1991)
- 14 R.F. Seegal and W. Shain Capitulo 10, p 169. *The Vulnerable Brain and Environmental Risks*, Volume 2: Toxins in Food (de. R.L. Isaacson and K.F. Jensen), Plenum Press, New York, 1992
- 15 L. Poellinger, M.Gottlicher and J.-A. Guftafsson, Tren. Pharmacol. Sci., 13 (1992) 241
- 16 S. Green, Tren. Pharmacol. Sci., 13 (1992) 251
- 17 Kociba R.J., Keyes D.G., Beyer J.E., Carreon R.M., Wade C.E., Dittember D.A., Kalnins R.P., Frauson L.E., Park C.N., Barnard S.D., Hammel R.H., Huminston C.G., Toxicol. Appl. Pharmacol, 46 (1978), 279
- 18 National Research Council, Associate Commitee on Scientific Criteria for Environmental Quality. NRCC No. 18574, Ottawa, (1981)
- 19 International Agency for Research on Cancer (IARC), World Health Organization, 27 (1987) 434-437

- 20 Canadian Environment Protection Act. And Health and Welfare, Canada, Ottawa (1990)
- 21 Dickson L.C., Buzik S.C., Human Toxicol., 35 (1993) 68
- 22 Organización Mundial de la Salud (OMS), Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans Enviromental Health Criteria Document No. 88, Geneva (1989)
- 23 DIOXIN' 92 (caso de Sevilla)
- 24 Ryan J.J., Schecter. A, Lizotte, R., Sun, W.-F. and Miller, L., Chemosphere, 14 (1985) 929.
- 25 Graham, M., Hileman, F., Wendling, J. And Wilson, J., 1986, Sixth International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Sept. 16-19, Fukoka, Japan, Number EL06
- 26 Ryan J.J., Schecter, A., Sun, W-F, and Lizotte, R. In: Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Perspective, Rappe, C., Choudhary, G. and Keith, L.H., eds. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers, 1986
- 27 Graham, M., Hileman, F., Orth, R.G., Wendling, J.M. and Wilson, J.D., Chemosphere, 15 (1986) 1595
- 28 Patterson, D.G., Jr., Hoffman, R.E., Needham, L.L., Roberts, D.W., Bagby, J.R., Pirkle, J.L., Falk, H. Sampson, E.J. and Houk, V.N., J. Am. Med Assoc., 256 (1986) 2683
- 29 McNulty, W.P., Nielsen-Smith, K.A., Lay, J.O., Jr,. Lippstreu, D.L., Kangas, N.L., Lyon, P.A. and Gross, M.L., Food Chem. Toxicol., 20 (1982) 985
- 30 Poiger, H. and Schlatter, C., Chemosphere, 15 (1986) 1489
- 31 Gorski, T., Konopka, L. and Brodzki, M., Rocz. Pantsw. Zakl. Hig., 35 (1984) 297
- 32 Vos, J.G. and Luster, M.I. In: Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Napthalenes, Dibenzodioxins and Related Products, Eds. Kimbrough, R. and A. Jensen, p.295, Elsevier, Amsterdam, 1989
- 33 Fuerst, P., Meemken, H.-A. and Gruebel, W., Chemosphere, 5 (1986) 1977
- 34 65 Fuerst, P., Meemken, H.-A., Krueger, Chr and Gruebel, W., Chemosphere, 16 (1987) 1983
- 35 Masuda, Y. And Yoshimura, H., Amer. J. Ind. Med., 5 (1984) 331
- 36 Rappe, C. and Kjellet, L.-O., Chemosphere, 16 (1987) 1775
- 37 Travis, C.C. and Hattemer-Frey, H.A., Chemosphere, 16 (1987) 2331
- 38 Eitzer, B.D. and Hites, R.A., Int. J. Enviromen. Chem., 27 (1986) 215
- 39 Fortunati, G.U., Chemosphere, 14 (1985) 729
- 40 Kleopfer, R.D., Chemosphere, 14 (1985) 739
- 41 Kimbrough, R.D., Falk, H. and Stehr, P., J. Toxicol. Enviromen. Health, 14 (1984) 47
- 42 Nestrick, T.J., Lamparski, L.L., Frawley, N.N., Hummel, R.S., Kocher, C.W., Mahle, N.H., McCoy, J.W., Miller, D.L., Pillepich, J.L., Smith, W.E. and Tobey, S.W., Chemosphere, 15 (1986) 1453

- 43 Muir, D.C.G., Marshall, W.K. and Webster, G.R.B., Chemosphere, 14 (1985) 829
- 44 H.Santí, Pulp And Paper Production in Germany, Current Views in the Impact of Dioxins And Furans on Human Health And The Environment, Berlin, Germany, November 9-11, (1992(. The Toxicology Forum, pp 535-540
- 45 J. Remmers, A. Dupuy, D. McDaniel, R. Harless and D. Steele, Chemosphere, 25 (1992) 1505-1508
- 46 R.H. Little, C Torres, D. Charles, H.A. Grogan, I.Simon, G.M. Smith, T.J. Sumerling and B.M. Watkins, Post-disposal Safety Assessment of Toxic And Radioactive Waste: Waste Types, Disposal Practices, Disposal Criteria, Assessment Methods And Post-disposal Impacts. Progress Report to the CEC and ENRESA on Contract Nº F12W-CT90-0042 (SSMA) Under European Community R&D Programme on Management And Storage of Radioactive Waste (1990-1994), Par A-Task 1, 1992.
- 47 L.J. Thibodeaux, A Fate and Transport Model for 2,3,7,8-TCDD in Fly Ash on Soil and Urban Surfaces, Tesis Doctoral, (1984)
- 48 R.D. Kimbrough, H. Falk, P. Stenz and G. Fries, J. Toxicol. Environ. Health, 4 (1984) 47
- 49 F. Matsumara, J. Quensen and G. Tashimoto, *Human And Environmental Risks of Chlorinated Dioxins and Related Compounds*, Plenum Press, New York, (1983)
- 50 D.G. Crosby, A.S. Wong, J.R. Plimmer and E.A. Woolson, Science, 173 (1971) 748
- 51 H.R. Buser, Chemosphere, 8 (1979) 251
- 52 F. Matsumara and H.J. Benezet, Environ. Health Perspect, 5 (1973) 253
- 53 F. Matsumara, G. Tsushimoto and R. Sago, Environ. Toxicol. Chem., 1 (1982) 61
- 54 R.S. Yochim, A.R. and G.E. Jone, Chemosphere, 7 (3) 215
- 55 A.R. Isensee, *Chlorinated Phenoxy Acids and Their Dioxins*, Ecological Bulletin N^o 27, Swedish Natural Science Research Council, (1978)
- 56 S.C. Monteriolo, A. DiDomenico, V. Silano, G. Viviano and G. Zapponi, *Chlorinated Dioxins and Related Compounds: Impact on the Environment*, Pergamon Press, Oxford, 1982
- 57 A.L. Young, *Human and Environmental Risks of Chlorinated Dioxins and Related Compounds*, Plenum Press, New York 1983
- 58 E.E. Kenaga and L.A. Norris, *Human and Environmental Risks of Chlorinated Dioxins and Related Compounds*, Plenum Press, New York, 1983
- 59 D.L. Stalling, L.M. Smith, J.D. Petty, J.W. Hogan, J.L. Johnson, C. Rappe and H.R. Buser, *Human and Environmental Risks of Chlorinated Dioxins and Related Compounds*, Plenum Press, New York, 1983
- 60 Research Triangle Institute
- Guidance For Evaluating Medical Waste Treatment Technologies (Final Report)
- Prepared for:
- Office of Solid Waste
- U.S. Environmental Protection Agency

Washington, D.C. 20460 January 1993

- 61 Estados Unidos, Agencia de Protección al Ambiente Centro Tecnológico de Control, 1989. Operación de Incineradores de residuos hospitalarios: volumen 1 y 2. EPA documento No 450/3-89-003 y 004. Research Triangle Park, NC.
- 62 32 Estados Unidos, Agencia de Protección al Ambiente Centro Tecnológico de Control, 1989. Operación y mantenimiento de Incineradores de residuos hospitalarios. EPA Documento No 450/3-89-002.
- 63 Commercial and Industrial Solid Waste Incineration Units; Proposed Standards and guidelines; Proposed rules

United States Environmental Protection Agency

Part V Tuesday November 30, 1999.

64 Introduction to: RCRA Solid Waste Programs RCRA, Superfund & EPCRA Hotline Training Module. United States Environmental Protection Agency Updated October 1999

- 65 United States Environmental protection Agency, Solid Waste and Emergency Response (5305 W), RCRA, Superfund & EPCRA Hotline Training Module, Introduction to RCRA Solid Waste Waste Programs Updated October 1999.
- 66 La Incineración de Residuos Peligrosos en Homos de Cemento. Texas Center for Policy Studies 2000
- 67 Dr Ramón Farías, Director de Energía, CEMEX, conferencia dada en la fundación para la ciencia México-Estados Unidos, Monterrey, México, 11 de Septiembre 1999.
- 68 Effluent Limitations Guidelines, Pretreatment Standards, and New Source Performance Standards for the Industrial Waste Combustor Subcategory of the Waste Combustors Point Source Category; Proposed rule. United States Environmental Protection Agency. Part V Friday February 6, 1998.
- 69 Development of Hazardous W aste Incinerator Target Analyte List of Products of Incomplete Combustion

Prepared for: Office of Solid Waste

Prepared by: National Risk Management Research Laboratory Research Triangle Park, NC 27711

Washington, D.C. 20460

June 1998

- 70 Expertise on the measurement and control of dioxins, ECC Commission The Society for Clean Air in the Nertherlands, 1991
- 71 The Kyoto Conference on Dioxins problem of MSW Incineration, Dioxin Kyoto 91, 1991
- 72 Technologies and systems for gas cleaning LAB S.A., Lyon, Comunicación privada.
- 73 SEDESOL (Secretaria de Desarrollo Social), 1999. "Situación Actual del Manejo Integral de los Residuos Sólidos en México." Prepared by J.S. y Cervera and G.R. Castro, México, D.F.

74 Bejarano, F., et al. 1997. "Incineración de Residuos Peligrosos en Homos Cementeros en México: La controversia y los Hechos. " Co-published by the Texas Center for Policy Studies and The Comision de Solidaridad y Defensa de los Derechos Humanos, May.

Otras Bibliografías de Consulta:

- Paul M. Lemieux, Christopher C. Lutes, Judith A. Abbot, Kenneth M. Aldous Emissions of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from the Open Burning of Household Waste in Barrels
- Introduction to: Hazardous Waste Incinerators (40 CFR Parts 264/265, subpart O), RCRA, Superfund & EPCRA Hotline Training Module, United States Environmental Protection Agency, Updated October 1999
- Long-range Air Transport of Dioxin From North American Sources to Ecologically Vulnerable Receptors in Nunavut, Arctic Canada, Appendices to Final Report to Commission for Environmental Cooperation April 15,2000, CBNS Center For The Bilogy Of Natural Systems Queens College, CUNY Flushing, NY 11367
- dioxins and furans and hexachlorobenzene, inventory of releases, prepared by environment Canada and the federal/provincial task force on dioxins and furans for the federal-provincial advisory committee for the canadian environmental protection act (cepa-fpac) january 1999
- Directorio Nacional de la Industria de la Fundición, Sociedad Mexicana de Fundidores, A.C., Edición 1999-2000
- EPA (United States Environmental Protection Agency), Office of Water, Engineering and Analysis Division (4303), Method 1613 Tetra-trough octa-clorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS (September 1994)
- Conservation and Protection Environment Canada, Chemistry Division River Road Environmental Technology Center Dioxin Quality Assurance Adivisory Committee Quality Assurance Requeriments for the Analysis of Dioxins in Environmental Samples (May 1990).
- Decision Document on Dioxins and Furans, Under the Process for Identifying Candidate Substances For Regional Action under the Sound Management of Chemicals Initiative, Prepared by the Substance Selection Task Force of the North American Working Group For the Sound Management of Chemicals

Referencias de internet

- http://pubs.acs.org/hotartcl/estlest.html
- http://www.ec.gc.ca/dioxin/download/dioxine.pat
- http://www.cevs.ucdavis.edu/ces_pages/conferences/dioxin2000/general/
- http://pubs.acs.org/hotartcl/estlestm.html
- http://www.tirme.com/caste/funciona1.htm
- http://www.gnest.org/journal/volume2.htm
- http://www.epa.gov/epaoswer/other/medicalnwpdfs/iti3/1.pdf/other/medical/down2.htm
- http://laser.dfa.ua.es/valenciana.htm
- http://laser.dfa.ua.es/inniceración.htm
- http://www.epa.gov/neca/dei.htm
- http://www.airconsulting.com/M23.htm
- http://airconsulting.com/INDUSTRY.htm
- http://www.epa.gov/epaoswer/other/medical/down2.htm
- http://www.customw.com/ecoweb/notas/ondex.htm
- http://www.texascenter.org/btep/spakilns.htm
- http://www.kalfrisa.com/esp/teinc.htm