



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**ANÁLISIS DE LA GENERACIÓN Y
CONTROL DE EMISIONES DE DIOXINAS
Y FURANOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

IVÁN RAYMUNDO BELTRÁN CEDILLO

**ASESORA: DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ
VILLAGÓMEZ**

MEXICO D.F.

Noviembre 2006





Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/022/06

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: BELTRÁN CEDILLO IVÁN RAYMUNDO
P r e s e n t e.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	I.Q. Francisco J. Mandujano Ortiz
VOCAL	Dra. Georgina Fernández Villagómez
SECRETARIO	Biol. Guillermo González Martínez
SUPLENTE	I.Q. Julio Félix Martínez Reyes
SUPLENTE	I.Q. Ada Josefa Meza Meza

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”
México, D.F., 09 de Junio del 2006.

EL JEFE DE LA CARRERA

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'M. EN C. ANDRES AQUINO CANCHOLA', written over a faint circular stamp.

M. EN C. ANDRES AQUINO CANCHOLA

SECRETARIA TECNICA

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

Un gran agradecimiento a la Dra. Georgina Fernández Villagómez por haberme brindado su valiosa ayuda para la realización de este trabajo ya que sin ella no lo hubiera podido lograr, y que a pesar del tiempo siempre siguió su apoyo tanto académico como su apoyo personal.

Al Centro Nacional e Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA) por su valioso apoyo en la recopilación de información documental, en especial a los M. en I. Guillermo Encarnación y David Alejandro de la Rosa Pérez por su asesoramiento y por haberme compartido sus experiencias en el tema ambiental.

Agradezco a los profesores que me han ensañado cosas nuevas y que han reforzado las que no, no solo en cuestiones académicas sino también en experiencias de la vida, por sus momentos que dedicaron a resolver mis dudas e inquietudes.

A mis compañeros y amigos universitarios ya entre nosotros supimos ayudarnos para poder lograr la culminación en esta etapa de nuestras vidas, por esos momentos de estudios pero también por esos momentos de convivencia, peleas y apoyos morales. Agradezco a todas las personas pertenecientes al club de los indestructibles, que como su nombre lo dice no dejamos que nos dañara en los momentos difíciles. A esas grandes amistades que logre durante mi trayecto en la mejor universidad de México, la UNAM.

Mi mas profundo agradecimiento a mi familia por que han sido y serán los acompañantes de toda mi vida, en cualquier momento y en cualquier situación.

A mis padres por haberme brindado la oportunidad de estar en este mundo, por apoyarme en todo momento, por velar por mi durante toda la vida, que a pesar de mi carácter y mis arranques me han comprendido en cualquier situación. Por esos momentos tan gratos que me han dedicado pero también por aquellos que no fueron tan gratos mas sin embargo fueron para cuidarme. Por todos los gastos que les he ocasionado, no solo económicos, sino también emocionales. A mi padre, por enseñarme que para conseguir algo se tiene que trabajar con mucho empeño. A mi madre, que a cuidado de mi desde el primer día en que nací y que me enseña el valor de vida. A mi hermano que me acompaña en mi vida profesional y familiar.

Agradezco infinitamente a Ángeles por acompañarme en estos momentos tan especiales de mi vida, pero sobre todo por habernos dado el mejor regalo que una persona puede recibir, un hijo, a Sebastián, un regalo que cuidaremos, velaremos, acompañaremos y comprenderemos toda la vida.

Dedico este trabajo a mi familia por todo lo que me han brindado durante mi vida. Para mostrarles que ha valido la pena tanto esfuerzo y empeño.

También dedico el trabajo a Ángeles, que en él vea un reflejo de mi agradecimiento y sentir por ella.

Con todo el amor y el cariño del mundo dedico este trabajo a mi hijo, Sebastián Beltrán Contreras, y a quien en un futuro pueda llegar a acompañarlo y jugar con él, por que es el motor que le da impulso a mi vida.



ÍNDICE

Resumen	...11
Objetivos y alcances	...14
• Objetivo general.	...14
• Objetivos específicos.	...14
Alcances.	...14
Capítulo 1. Introducción.	...15
1.1 Generalidades.	...15
1.1.1 Contaminantes orgánicos persistentes (COPs).	...15
1.1.2 ¿Que son las dioxinas y los furanos?.	...17
1.1.3 Estructura química de dioxinas y furanos.	...19
1.1.4 Características y propiedades físicas y químicas de las dioxinas y furanos.	...21
1.1.5 Generación y fuentes generadoras de dioxinas y furanos.	...23
1.1.6 Distribución en el medio ambiente.	...25
1.2 Casos de intoxicación y accidentes con dioxinas y furanos.	...26
Capítulo 2. Toxicidad de dioxinas y furanos.	...31
2.1 Vías exposición.	...31
2.2 Daños a la salud.	...32
2.3 Factores de equivalencia toxica de dioxinas y furanos (TEF/TEQ).	...35
2.4 Niveles de exposición humana a las dioxinas.	...37
2.5 Ingestión diaria tolerable de dioxinas.	...38
Capítulo 3. Legislación sobre las emisiones de dioxinas y furanos.	...40
3.1 Convenciones internacionales.	...40
3.1.1 Convención de Basilea.	...40
3.1.2 Convención de Róterdam.	...40
3.1.3 Convención de Estocolmo.	...41
3.2 Situación de las dioxinas y furanos en México.	...42
3.2.1 Compromisos adquiridos por México en la Convención de Estocolmo.	...42
3.2.2 Plan de Acción Regional de América del Norte: Dioxinas, Furanos y Hexaclorobenceno.	...43
3.2.3 Normas oficiales mexicanas (NOMs) que regulan las emisiones de dioxinas y furanos.	...47
3.3 Regulación en la Unión Europea (Comunidad Económica Europea, CEE).	...50
3.3.1 Seveso I, Seveso II y Directiva 2003/105/CE.	...51

3.3.2	Directivas relacionadas con las dioxinas y furanos.	...53
3.4	Regulación en los Estados Unidos de América.	...54
Capítulo 4. Generación de dioxinas y furanos debido al tratamiento térmico de residuos peligrosos.		...56
4.1	Origen.	...56
4.2	Teorías sobre los mecanismos de formación de dioxinas y furanos.	...57
4.2.1	Presencia de los mismos en la alimentación del incinerador.	...58
4.2.2	Formación de estas sustancias a partir de precursores similares como fenoles clorados y bifenilos policlorados (PCBs).	...59
4.2.3	Formación desde precursores, teniendo CuCl_2 como catalizador.	...61
4.2.4	Síntesis de estas sustancias en las diferentes fases del incinerador.	...62
4.2.5	Formación a partir de la síntesis de Novo.	...62
4.3	Incineración de residuos peligrosos en México.	...63
4.3.1	Tipos comunes de incineradores.	...64
4.3.2	Evaluación de sistemas de incineración en México.	...67
4.4	Incineración de residuos biológico – infecciosos y medicamentos caducos.	...70
4.4.1	Descripción de los procesos.	...70
4.4.2	Número y localización de instalaciones.	...71
4.4.3	Capacidad y actividad anuales de cada instalación.	...71
4.4.4	Estimación de las emisiones.	...73
4.5	Incineración de residuos industriales.	...74
4.5.1	Descripción de los procesos.	...74
4.5.2	Número y localización de instalaciones.	...75
4.5.3	Estimación de las emisiones.	...75
Capítulo 5. Métodos de análisis y medición de emisiones de dioxinas y furanos provenientes de fuentes estacionarias.		...77
5.1	Requerimientos para la determinación de emisiones.	...78
5.1.1	Materiales.	...78
5.1.2	Equipos.	...79
5.1.3	Reactivos y patrones.	...84
5.2	Muestreo.	...89
5.2.1	Pruebas preliminares.	...89
5.2.2	Determinaciones preliminares.	...89
5.2.3	Procedimientos para la revisión de fugas y verificación de las mismas en el tren de muestreo.	...91
5.2.4	Operación del tren de muestreo.	...92
5.3	Recuperación de la muestra.	...94
5.4	Preliminares al análisis.	...95
5.4.1	Extracción de muestras líquidas.	...95
5.4.2	Extracción de muestras sólidas.	...96
5.4.3	Columnas de limpieza.	...96
5.4.4	Procedimiento de limpieza.	...97

5.5 Análisis de la muestra por cromatografía de gases de alta resolución acoplado a espectrometría de masas de alta resolución (HRGC/HRMS).	...98
5.5.1 Condiciones de adquisición de datos del cromatógrafo de gases / espectrómetro de masas.	...98
5.5.2 Adquisición de datos.	...100
5.5.3 Análisis.	...101
5.6 Cálculos.	...103
5.6.1 Nomenclatura.	...103
5.6.2 Factores de conversión.	...104
5.6.3 Datos y cálculos.	...104
 Capítulo 6. Sistemas de control de emisiones de dioxinas y furanos provenientes de fuentes estacionarias.	...108
6.1 Métodos de control preventivos para las emisiones de dioxinas y furanos.	...109
6.1.1 Cámaras de postcombustión.	...109
6.1.2 Enfriamiento de gases.	...109
6.1.3 Otros métodos de control previo a la generación.	...110
6.2 Métodos de control correctivos para las emisiones de dioxinas y furanos.	...111
6.2.1 Método seco.	...112
6.2.2 Método semiseco.	...114
6.2.3 Método húmedo.	...116
6.2.4 Comparación entre los métodos seco, semiseco y húmedo.	...116
 Capítulo 7. Conclusiones y observaciones	...119
7.1 Conclusiones.	...119
7.2 Observaciones.	...121
 Anexos	...122
Anexo A NOM-098-SEMARNAT-2002.	...122
Anexo B NOM-040-SEMARNAT-2002.	...135
 Glosario	...139
 Referencias	...141

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Tablas.

Tabla 1.1 Abreviaturas comúnmente utilizadas para las PCDDs y PCDFs.	...18
Tabla 1.2 Congéneres químicos de PCDD y PCDF.	...19

Tabla 1.3 Propiedades fisicoquímicas típicas de las PCDDs y PCDFs.	...21
Tabla 1.4 Propiedades de las dioxinas.	...22
Tabla 1.5 Propiedades de los furanos.	...23
Tabla 1.6 Procesos en donde se generan dioxinas y furanos	...24
Tabla 2.1 Valores de TEF para PCDDs asignados por la Organización Mundial de la Salud (OMS).	...36
Tabla 2.2 Valores de TEF para PCDFs asignados por la Organización Mundial de la Salud (OMS).	...37
Tabla 3.1 Algunos compuestos orgánicos persistentes (COPs) y su estatus en México.	...44
Tabla 3.2 Límites máximos permisibles de emisiones para instalaciones de incineración de residuos según la NOM-098-SEMARNAT-2002.	...49
Tabla 3.3 Límites máximos permisibles de emisiones para instalaciones de incineración de residuos según la NOM-040-SEMARNAT-2002.	...50
Tabla 3.4 Directivas y reglamentos de la Comunidad Europea relacionados con la regulación de dioxinas y furanos.	...53
Tabla 4.1 Criterios aplicados para valorar el desempeño de las plantas.	...68
Tabla 4.2 Localización y capacidad de las instalaciones de incineración de residuos biológico-infecciosos.	...72
Tabla 4.3 Emisión estatal de Dioxinas y Furanos proveniente de la incineración de residuos biológico-infecciosos.	...74
Tabla 4.4 Estimación de emisiones estatales de dioxinas y furanos por incineración de residuos industriales en el año 2000.	...76
Tabla 4.5 Estimación de emisiones estatales de dioxinas y furanos por incineración de residuos industriales en el año 1995.	...76
Tabla 5.1 Solventes utilizados para la limpieza de la resina XAD-2.	...84
Tabla 5.2 Composición de las soluciones de fortificación de la muestra y estándares de recuperación.	...86
Tabla 5.3 Isómeros para la evaluación de la columna.	...87
Tabla 5.4 Isómeros de dioxinas y furanos clorados como una función del número de	

átomos de cloro.	...88
Tabla 5.5 Programa de temperaturas para el análisis en cromatógrafo de gases de alta resolución.	...98
Tabla 5.6 Iones monitoreados para el análisis de PCDDs/PCDFs por HRGC/HRMS.	...99
Tabla 5.7 Los isómeros 2,3,7,8 – sustituidos de las PCDDs y PCDFs.	...102
Tabla 5.8 Proporción teórica de la abundancia de los iones y sus límites de control para PCDDs y PCDFs.	...103
Tabla 5.9 Factores de conversión usados para la determinación de PCDDs y PCDFs.	...104
<i>Figuras.</i>	
Figura 1.1 Estructura general de las dioxinas.	...20
Figura 1.2 Estructura general de los furanos.	...20
Figura 1.3 Estructura de la 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina.	...21
Figura 1.4 Zonificación del área contaminada en Seveso en 1976.	...28
Figuras 2.1 Casos de cloracné por intoxicación con dioxinas.	...33
Figuras 2.2 Casos de cloracné por intoxicación con dioxinas.	...33
Figura 4.1. Curvas de degradación de Dioxinas y Furanos en función de la temperatura.	...58
Figura 4.2 Formación de dioxinas a partir de fenoles.	...60
Figura 4.3 Formación de furanos a partir de BPC.	...60
Figura 4.4. Autorizaciones otorgadas para la incineración de residuos.	...64
Figura 4.5. Diagrama típico de un sistema de incineración.	...66
Figura 5.1 Tren de muestreo para la determinación de metales.	...82
Figura 5.2 Tren de muestreo para la determinación de Dioxinas y Furanos.	...83
Figura 6.1 Método seco.	...113
Figura 6.2 Método semiseco.	...115
Figura 6.3 Método húmedo.	...117

RESUMEN

Mediante los distintos capítulos de la presente tesis se ha logrado llevar a cabo un análisis de la situación de los contaminantes orgánicos llamados dioxinas y furanos dando a conocer distintas características y propiedades de las sustancias así como la situación en materia legal-ambiental en distintos lugares.

Dicho análisis muestra que la situación en México de estos dos contaminantes está fuera de lo que estipula el convenio de Estocolmo en lo que se refiere a los compromisos de brindar asistencia a otros países, promover la participación pública y llevar a cabo investigación, desarrollo y monitoreo, esto debido a que en México no se le ha dado la importancia que deberían tener las dioxinas y los furanos por su alto grado de riesgo ambiental.

Este trabajo presentó varias dificultades, de entre las cuales la más importante es que en México la existencia de información sobre estos contaminantes es prácticamente nula, uno de los pocos lugares debidamente documentados es el CENICA (Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental), por este motivo la difusión sobre un mejor tratamiento de residuos ha sido deficiente.

El CENICA es una dependencia del INE (Instituto Nacional de Ecología) la cual está muy bien informada sobre los contaminantes atmosféricos tanto de aire, agua y suelo. El problema principal que tiene el CENICA es que no puede satisfacer toda la investigación de tantos contaminantes presentes en los diferentes lugares por lo cual la información es generada lentamente en especial la de los contaminantes que no tienen una prioridad como las dioxinas y los furanos frente a contaminantes como los metales pesados, gases ácidos (NO_x, SO_x, etc.), CO, etc.

Como se esperaba, la información sobre los sistemas para el control de las dioxinas y furanos fue muy escasa así como muy general, esto debido tal vez a la carencia de la información requerida.

Por tales motivos mencionados y observando que el trabajo realizado presenta información considerablemente importante de las características tanto físicas, químicas como toxicológicas, la generación y el control de las emisiones de dioxinas y furanos se concluye que el objetivo principal de la tesis fue cumplido satisfactoriamente ya que el trabajo puede servir como una base de información para trabajos posteriores sobre las emisiones de dioxinas y furanos. Dichos trabajos, en algún futuro se necesitaran para el correcto manejo de estos contaminantes e inclusive puede darse continuación a este estudio de forma experimental para obtener más y diferente información que pueda ayudar a un bienestar para la sociedad, una sociedad libre o con muy baja emisión de contaminantes.

Como se puede observar en los capítulos uno y dos son muchas las características de las dioxinas y los furanos, estas se dividieron en tres principales: propiedades físicas, propiedades químicas y propiedades toxicológicas.

En el capítulo uno se presentan distintas propiedades físicas y químicas las cuales son muy importantes como base para un estudio posterior. Otra información que se proporciona en este capítulo es la de la forma de generación de estos contaminantes, ésta es muy importante ya que si se comprende y se sabe que parámetros o variables afectan a la formación de dioxinas y furanos ésta podrá ser controlada.

También se puede observar cómo se encuentran presentes estos contaminantes en el medio ambiente. Esto es de gran utilidad ya que así se puede saber cómo se pueden desplazar estos contaminantes a través de la atmósfera y en donde se encuentran en mayor proporción.

Otro dato importante es la presentación de distintos accidentes que han ocurrido con las dioxinas y los furanos. Esta información es de vital importancia ya que la experiencia que da el conocer dichos accidentes permite estar mejor preparados para posibles contingencias en un futuro. El dato más importante de esta sección es el del accidente ocurrido en Seveso, Italia, el 10 de julio de 1976, el cual sirvió como experiencia para tomar las debidas precauciones en los procesos en los cuales se pueden desprender contaminantes altamente tóxicos. Un motivo más por el cual es importante este accidente es que éste sirvió de punto de partida para la generación de una legislación más rigurosa con las plantas generadoras de residuos tóxicos, tal inicio fue la emisión de la directiva Seveso I la cual ha sido complementada para su adecuación a los tiempos actuales.

El capítulo cuatro presenta una serie de datos los cuales hacen referencia a los mecanismos de formación de las dioxinas y los furanos en procesos de tratamiento térmico de residuos peligrosos.

Los mecanismos de formación de dioxinas y furanos que se mencionan son los siguientes: formación de dioxinas y furanos a partir de precursores similares como fenoles clorados y bifenilos policlorados; formación desde precursores teniendo como catalizador una sal de cobre; formación a partir de la síntesis de novo.

También muestra diferentes estimaciones, realizadas por el CENICA, de emisiones de estos contaminantes en diferentes de tipos de incineraciones.

El capítulo cinco muestra la manera de llevar a cabo el muestreo así como la determinación de las cantidades de dioxinas y furanos presentes en una muestra proveniente de una fuente estacionaria como lo son los incineradores.

Este capítulo muestra como se debe de llevar a cabo un muestreo isocinético en una chimenea de un incinerador así como indica la manera en que deben de ser preparados todos los instrumentos y reactivos utilizados en éste. De la misma manera indica como se deben de preparar todos los requerimientos para la recuperación de la muestra, el

tratamiento previo y finalmente en análisis por cromatografía de gases de alta resolución seguida por una espectrometría de masa de alta resolución.

El método de determinación de concentración de dioxinas y furanos es el establecido por la NOM-098-SEMARNAT-2002 (Anexo A) y es el que rige el análisis de dioxinas y furanos en México. Este método está basado de dos métodos generados por la USEPA (por sus siglas en inglés, Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos), el 5 y el 23.

En el capítulo seis se muestran algunos sistemas de control utilizados en diferentes tipos de incineradores. Estos sistemas están divididos en dos principales categorías: métodos de control preventivos y correctivos.

A su vez estos sistemas se dividen en varias categorías. Los métodos preventivos se dividen en: cámaras de postcombustión, enfriamiento de gases y otros métodos alternativos. Los métodos correctivos se dividen: método seco, semiseco y húmedo. Estos diferentes tipos de control de dioxinas y furanos pueden ser aplicados según las necesidades de la fuente generadora y en tamaño de la misma.

Finalmente en el capítulo siete, se muestran algunas conclusiones a las cuales se llegaron después de haber elaborado este trabajo.

La bibliografía de los últimos diez años se presenta en el capítulo correspondiente constituido básicamente por las páginas electrónicas del INE y del CENICA.

OBJETIVOS Y ALCANCES

OBJETIVOS

Objetivo general

Mostrar y analizar documentalmente la generación y control de las emisiones de dioxinas y furanos considerando la legislación ambiental y los efectos a la salud del ser humano.

Objetivos específicos

1. Presentar la toxicidad de las dioxinas y furanos considerando su efecto sobre los seres humanos y el ambiente
2. Mostrar y analizar las normas nacionales e internacionales que regulan las emisiones de las dioxinas y furanos
3. Presentar y analizar la generación de dioxinas y furanos debido al tratamiento térmico de residuos peligrosos
4. Mostrar los métodos de muestreo y análisis utilizados en el estudio de dioxinas y furanos.
5. Recopilar información sobre los sistemas de control de emisiones de dioxinas y furanos.
6. Proponer alternativas para el tratamiento y la disminución de emisiones de dioxinas y furanos.

ALCANCES

- Mediante este trabajo de tesis se pretende analizar la situación actual en la que se encuentran las dioxinas y furanos desde el punto de vista de cantidad de generación de estas, regulación nacional e internacional, su toxicidad, métodos de análisis y sistemas de control, para generar recomendaciones y alternativas para reducir tales emisiones.
- Esta investigación se realizará basándose en la revisión de fuentes de información impresas y electrónicas.
- Se hará uso de información proporcionada por dependencias gubernamentales nacionales e internacionales relacionadas con el tema (INE, SEMARNAT, PROFEPA, EPA, Green Peace, etc.)

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

1.1.1 Contaminantes orgánicos persistentes (COPs)

En los últimos 40 años, se ha tomado conciencia en forma creciente sobre las amenazas a la salud humana y al ambiente que representa la liberación cada vez mayor de sustancias químicas de origen sintético. La acumulación de evidencias ha hecho que los esfuerzos se concentren en una categoría de sustancias denominadas contaminantes orgánicos persistentes, mejor conocidos como COPs, que son compuestos químicos resistentes a la degradación fotolítica, biológica y química. (28. SEMARNAT, 2004)

Las propiedades tóxicas de estas sustancias perduran durante largo tiempo en el ambiente y pueden recorrer grandes distancias antes de almacenarse en los tejidos grasos, particularmente en los peces y mamíferos marinos, además de que tienden a concentrarse cada vez más a medida que se transmiten a través de las cadenas tróficas. (SEMARNAT, 2004)

Los contaminantes orgánicos persistentes se distinguen por ser semivolátiles, lo que les permite presentarse en forma de vapor o adsorbidos sobre partículas atmosféricas, facilitando así su transporte a grandes distancias en la atmósfera, a través del aire, el agua o algunas especies migratorias. (SEMARNAT, 2004)

En resumen, las propiedades que caracterizan a los COPs son las siguientes (SEMARNAT, 2004):

- Son altamente tóxicos
- Son persistentes, es decir que pueden durar muchos años e incluso décadas antes de degradarse en otras formas menos peligrosas
- Se pueden evaporar y viajar grandes distancias por el aire y el agua
- Se acumulan en los tejidos grasos

La combinación de estas características resulta extremadamente peligrosa. Por ejemplo, su persistencia y movilidad hacen que se les encuentre prácticamente en cualquier lugar del planeta, incluso en los casquetes polares ártico y antártico o en islas remotas del Pacífico, en donde nunca han sido utilizados; la propiedad de ser bioacumulables hace que

puedan extenderse y poco a poco comenzar a concentrarse a medida que los organismos consumen a otros a lo largo de la cadena alimenticia, alcanzando niveles sorprendentes (muy superiores a los de los organismos iniciales) en pescados, aves, mamíferos, y por supuesto en seres humanos. (SEMARNAT, 2004)

Los contaminantes orgánicos persistentes se pueden clasificar en dos subgrupos: los hidrocarburos aromáticos policíclicos y los hidrocarburos aromáticos. Los hidrocarburos aromáticos generalmente son los más resistentes a la degradación y se han producido, empleado y liberado de una manera más amplia. Se ha observado que los derivados clorados (entre ellos las dioxinas y furanos) son los más persistentes de todos los hidrocarburos halogenados. (SEMARNAT, 2004)

La biodisponibilidad es la proporción de la concentración total de una sustancia que está disponible para su absorción por un organismo determinado. Ésta depende de una combinación de propiedades químicas del compuesto, entre ellas el ambiente natural y las características morfológicas, bioquímicas y fisiológicas del propio organismo. Por esta razón, y aunado a que los Contaminantes Orgánicos Persistentes no se degradan, es difícil excretarlos y tienden a acumularse en los organismos. De la misma forma, algunos de estos compuestos se degradan a formas más persistentes que el compuesto primario, como en el caso de la conversión del DDT a DDE. (SEMARNAT, 2004)

Los Contaminantes Orgánicos Persistentes se han relacionado con efectos significativos para el ambiente en una gran variedad de especies y prácticamente en todos los niveles tróficos. Si bien la intoxicación aguda por COPs está bien documentada, preocupan en particular los efectos perjudiciales asociados con la exposición crónica a concentraciones bajas en el medio ambiente. (SEMARNAT, 2004)

Los contaminantes orgánicos persistentes tienen una larga vida media biológica, facilitando de esta manera la acumulación de concentraciones unitarias aparentemente pequeñas durante períodos prolongados de tiempo. Para varios de estos contaminantes, hay algunas pruebas experimentales de que tal exposición acumulativa a un nivel bajo puede estar asociada con efectos no letales crónicos, entre ellos una posible inmunotoxicidad, efectos cutáneos, alteración del rendimiento reproductor y carcinogenicidad potencial o patente. (SEMARNAT, 2004)

En los últimos años se ha estado acumulando evidencia científica para relacionar la exposición a COPs específicos con sus efectos a la salud. Entre esta se tiene (SEMARNAT, 2004):

- Cáncer.
- Impedimento en el comportamiento neuronal, incluyendo desorden en el aprendizaje, bajo desempeño mental, y déficit en la atención.
- Alteraciones en el sistema inmune.
- Deficiencias reproductivas.
- Reducción del período de lactancia en madres en edad de lactancia.
- Diabetes.

El mecanismo más importante para la mayoría de estos efectos es la inducción de disfunciones en el sistema endocrino. Diversos estudios han demostrado que los COPs como la dieldrina, DDT, mirex, toxafeno, dioxinas y BPCs (bifenilos policlorados) pueden causar efectos en el sistema reproductivo y endocrino, en el crecimiento celular, en el metabolismo de carbohidratos y lípidos, y sobre la concentración de iones y agua en el cuerpo. (SEMARNAT, 2004)

1.1.2 ¿Qué son las dioxinas y furanos?

Las *dioxinas* son sustancias químicas cloradas altamente tóxicas para los animales, el ser humano, la atmósfera y el suelo. Además de este carácter nocivo para la vida, su presencia activa puede prolongarse en el tiempo durante años e incluso décadas, lo que obliga a realizar un seguimiento permanente sobre sus efectos. (Aparicio, 2001)

Las dioxinas, cuyo nombre genérico es policloro dibenzo-p-dioxinas (PCDD) son el nombre con el que se conoce a un grupo de 75 compuestos formados por un núcleo básico de dos anillos de benceno unidos por dos átomos de oxígeno en el cual puede haber como sustitutos de uno a ocho átomos de cloro. La dioxina más estudiada y más tóxica es la 2, 3, 7, 8- tetracloro-dibenzo-p-dioxina, conocida comúnmente como TCDD. (Bejarano, 2000)

Para la mención de algunos de los isómeros se utilizan diferentes prefijos dependiendo de su estructura molecular. En la tabla 1.1 se presentan los prefijos usados para mencionar a las dioxinas y los furanos.

La TCDD ha sido relacionada con las enfermedades sufridas por los veteranos de la guerra de Vietnam y la población vietnamita expuesta al Agente Naranja. El Agente Naranja es el nombre en código para un herbicida utilizado en la guerra de Vietnam (1967-68) como defoliante de las zonas selváticas. El Agente Naranja estaba formado por una mezcla al 50% de dos herbicidas con grupos fenoxi: el 2,4-D (ácido 2,4-diclorodifenoxiacético) y el 2,4,5-T (ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético). La TCDD (la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-para-dioxina es un subproducto originado en la fabricación del 2,4,5-T y por tanto presente en el Agente Naranja. (Bejarano, 2000)

Los *furanos* cuyo nombre genérico es policloro-dibenzofuranos (PCDF) son un grupo de 135 compuestos de estructura y efectos similares a las dioxinas y cuyas fuentes de generación son la misma. Se considera que estos compuestos son los contaminantes principales de los policlorobifenilos (BPCs). Cuando se hace referencia a las dioxinas y compuestos similares en los textos de divulgación se incluye también a los furanos y BPCs. (Bejarano, 2000)

Estos compuestos dependen de las diferentes combinaciones que derivan de la presencia de átomos de cloro e hidrógeno en los enlaces libres de los átomos de carbono, los cuales determinan su nombre, sus características químicas y su toxicidad. (Bejarano, 2000)

Tabla 1.1 Abreviaturas comúnmente utilizadas para las PCDDs y PCDFs. (INE¹, 2005)

Prefijo	Significado
D	Congeneres de dibenzo-para-dioxina
F	Congeneres de dibenzofurano
M	Mono, una solasustitucion con halógeno
D	Di, dos sustituciones con halógeno
Tr	Tri, tres sustituciones con halógeno
T	Tetra, cuatro sustituciones con halógeno
Pe	Penta, cinco sustituciones con halógeno
H	Hexa, seis sustituciones con halógeno
Hp	Hepta, siete sustituciones con halógeno
O	Octa, ocho sustituciones con halógeno
CDD	Dibenzodioxina clorada
CDF	Dibenzofurano clorado
BDD	Dibenzodioxina bromada
BDF	Dibenzofurano bromado

Debe tenerse presente, asimismo, que existen para los PCDD y PCDF "versiones bromadas", en las que los átomos de cloro están sustituidos total o parcialmente por átomos de bromo (Br). Esto conduce a las bromodibenzo-p-dioxinas (BDD) y a los bromodibenzofuranos (BDF). (Anónimo, 2005)

De los 75 posibles congéneres químicos para las PCDD (y otros tantos para las BDD), sólo 7 parecen desarrollar efectos tóxicos de tipo "dioxina"; se trata de aquellos que presentan átomos de cloro en las posiciones 2, 3, 7 y 8. Igualmente, los 135 congéneres para los PCDF (y también para los BDF), sólo 10 manifiestan toxicidad de este tipo. (Anónimo, 2005)

El conjunto de congéneres teóricamente posibles de CDD (y BDD) y CDF (y BDF) están recogidos en la tabla 1.2.

Son muy estables térmicamente y sólo se descomponen a temperaturas bastante elevadas (por encima de los 750° C en el caso de la 2,3,7,8-TCDD). (Comisión Chilena del Cobre, 2002)

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 ve favorecida termodinámicamente en procesos térmicos donde intervienen compuestos clorados. (Comisión Chilena del Cobre, 2002)

Su persistencia en el medio ambiente se prolonga por largos períodos de tiempo, lo que las hace especialmente peligrosas, sin embargo, se ha comprobado que son relativamente sensibles a la radiación ultravioleta y a la luz solar, y bajo condiciones

apropiadas pueden experimentar reacciones fotoquímicas de degradación. (Comisión Chilena del Cobre, 2002)

Tabla 1.2 Congéneres químicos de PCDD y PCDF. (Anónimo, 2005)

Átomos de Cloro (Cl)	Isómeros PCDD	Isómeros PCDF
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
9	-	-
10	-	-
Total	75	135
Total tóxicos	7	10

1.1.3 Estructura química de dioxinas y furanos

La unión de dos anillos aromáticos mediante dos átomos de oxígeno, como se muestra en la figura 1.1 es llamada dioxina. (Repetto, 2003)

En donde las letras n y m nos indican el número de átomos de cloro que puede tener en los diferentes enlaces disponibles dentro de la molécula y en sus diferentes posiciones. (Repetto, 2003)

Los furanos son una estructura similar, que une 2 anillos aromáticos con un solo átomo de oxígeno. (Repetto, 2003)

Al igual que en las dioxinas las letras n y m nos indican el número de átomos de cloro que pueden tener en los diferentes enlaces disponibles dentro de la molécula y en sus diferentes posiciones. (Repetto, 2003)

Estos compuestos dependen de las diferentes combinaciones que derivan de la presencia de átomos de cloro e hidrógeno en los enlaces libres de los átomos de carbono, los cuales determinan su nombre, sus características químicas y su toxicidad. (Repetto, 2003)

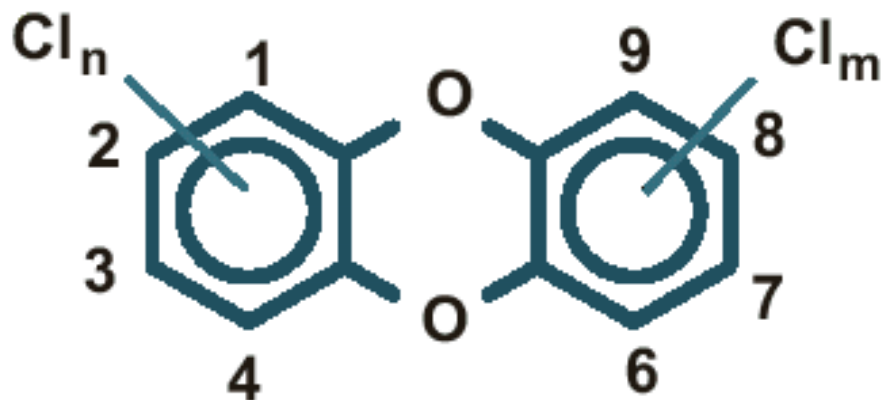


Figura 1.1 Estructura general de las dioxinas. (INE³, 2003)

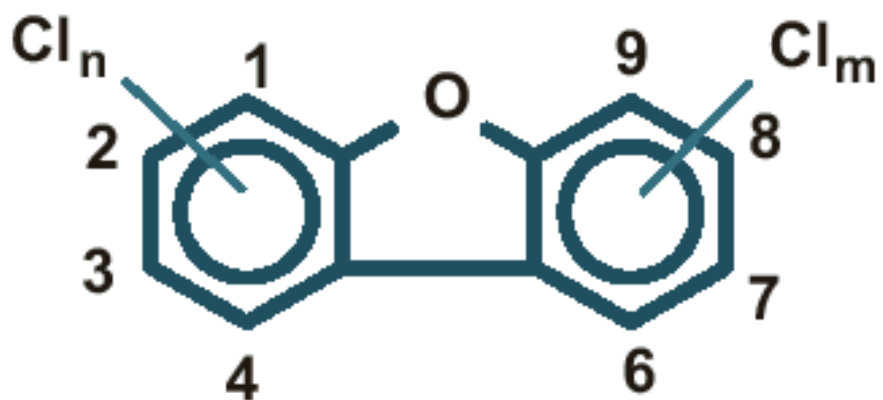


Figura 1.2 Estructura general de los furanos. (INE³, 2003)

Entre éstos, la 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD) es la forma más tóxica; su fórmula empírica es $C_{12}H_4O_2Cl_4$ (figura 1.3). (Repetto, 2003)

Esta molécula es conocida sobre todo por el accidente que se verificó en 1976 en Seveso, Italia, en una planta de fabricación de tricloroetano. (Repetto, 2003)

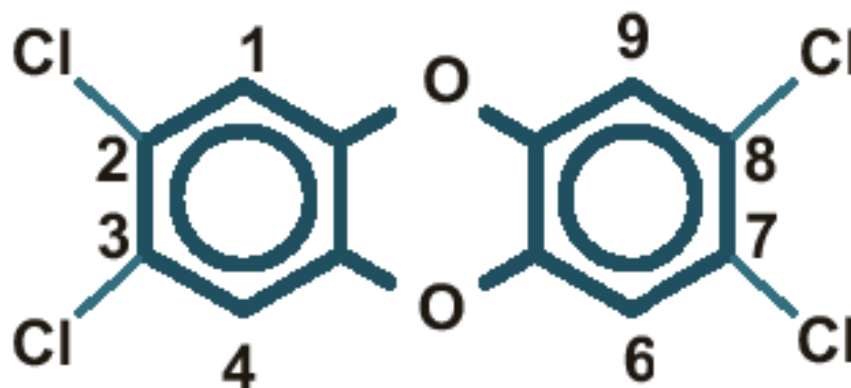


Figura 1.3 Estructura de la 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina. (TCDD) (Repetto, 2003)

1.1.4 Características y propiedades físicas de las dioxinas y furanos

En general, el uso de compuestos potencialmente tóxicos al ambiente y a la salud humana, se ha dado en aplicaciones donde se busca una combinación de propiedades entre las que se cuentan: elevada resistencia y estabilidad, mecánica y química; alta conductividad eléctrica; resistencia a la oxidación, al calor y al fuego (altas temperaturas de inflamación); y en algunos casos, afinidad por disolventes grasos. (INE², 2004)

A continuación se presentan las tablas 1.3, 1.4 y 1.5 en las cuales se pueden apreciar las variadas propiedades que poseen estos dos compuestos orgánicos persistentes.

Tabla 1.3 Propiedades fisicoquímicas típicas de las PCDDs y PCDFs. (INE¹, 2005)

Grupo	Presión de vapor (mm Hg a 25° C)	Solubilidad (mg/L a 25° C)	Constante de Henry (Ley de Henry)
PeCDD	$7.3 * 10^{-10}$	$1.2 * 10^{-4}$	$1.07 * 10^{-4}$
HCDD	$5.9 * 10^{-11}$	$4.4 * 10^{-6}$	$1.83 * 10^{-3}$
HpCDD	$3.2 * 10^{-11}$	$2.4 * 10^{-6}$	$5.14 * 10^{-4}$
OCDD	$8.3 * 10^{-13}$	$7.4 * 10^{-8}$	$2.76 * 10^{-4}$
PeCDF	$2.7 * 10^{-9}$	$2.4 * 10^{-4}$	$2.04 * 10^{-4}$
HCDF	$2.8 * 10^{-10}$	$1.3 * 10^{-5}$	$5.87 * 10^{-4}$
HpCDF	$9.9 * 10^{-11}$	$1.4 * 10^{-6}$	$5.76 * 10^{-4}$
OCDF	$3.8 * 10^{-12}$	$1.4 * 10^{-6}$	$4.04 * 10^{-5}$

Tabla 1.4 Propiedades de las dioxinas. (INE³, 2003)

Información química	Nombre: 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina. (TCDD) Fórmula molecular: C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂ Peso molecular: 322.0 Punto de fusión: 305-306° C Densidad: 1.8 g/cm ³ Aspecto: Cristales, semejantes a agujas, de incoloro a blanco.
Persistencia	Vida media: 4.2-12.5 días (aire) 0.11-0.34 años (agua) 0.34-1.1 años (suelo)
Propiedades relacionadas a su transporte ambiental	Constante de la ley de Henry: 1.6x10 ⁻⁵ – 1x10 ⁻⁴ atm ⁻³ /mol a 25° C Presión de vapor: 1.5x10 ⁻⁹ – 3.4x10 ⁻⁵ mm Hg a 25°C Solubilidad en agua: 0.019 µg/L a 25°C
Bioacumulación	Kow (coeficiente de reparto octanol-agua): 10 ^{6.9}
Toxicidad aguda	DL ₅₀ * Oral: 5051 mcg/kg (hamster) DL ₅₀ * Oral: 22-165 mcg/kg (rata) DL ₅₀ * Oral: 4.2 mcg/kg (mink) DL ₅₀ * Oral: 0.6 mcg/kg (cerdo de guinea)
Producción	<ul style="list-style-type: none"> • Incineración de residuos médicos y municipales. • Quema de patio. • Manufactura y blanqueo de papel. • Ciertos procesos térmicos de la industria metalúrgica. • Algunos procesos de fabricación de sustancias como el 2,4,5-triclorofenol (actualmente cesado).
Estatus en México	Las dioxinas y furanos están incluidas en la Norma Oficial Mexicana NOM-098-SEMARNAT-2002, Protección ambiental-incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes, y en la Norma Oficial Mexicana NOM-040-SEMARNAT-2002, Protección ambiental-fabricación de cemento hidráulico-niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera

* DL₅₀: Dosis Letal

Tabla 1.5 Propiedades de los furanos (INE³, 2003)

Información química	Nombre: 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-furano. (TCDF) Fórmula molecular: C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O Peso molecular: 306.0
Persistencia	Vida media: 1.6-10 días (aire) 0.005-1.62 años (agua) 1-3 años (suelo)
Propiedades relacionadas a su transporte ambiental	Constante de la ley de Henry: 8.6x10 ⁻⁶ atm ⁻³ /mol Presión de vapor: 1.5x10 ⁻⁸ mm Hg Solubilidad en agua: 0.483 µg/L
Bioacumulación	Kow (coeficiente de partición octanol-agua): 10 ^{6.5}
Producción	<ul style="list-style-type: none"> • Incineración de residuos médicos y municipales. • Quema de patio. • Manufactura y blanqueo de papel. • Ciertos procesos térmicos de la industria metalúrgica. • Algunos procesos de fabricación de sustancias como el 2,4,5-triclorofenol (actualmente cesado).
Estatus en México	Las dioxinas y furanos están incluidas en la Norma Oficial Mexicana NOM-098-SEMARNAT-2002, <i>Protección ambiental-incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes</i> , y en la Norma Oficial Mexicana NOM-040-SEMARNAT-2002, <i>Protección ambiental-fabricación de cemento hidráulico-niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera</i>

1.1.5 Generación y fuentes generadoras de dioxinas y furanos.

Varios de los procesos industriales que emplean cloro o productos clorados, o en procesos de combustión donde el cloro se halla presente, son susceptibles de generar dioxinas y furanos que luego son liberados al medio ambiente, a veces de manera invisible. El único caso en que se han fabricado de forma deliberada ha sido para la fabricación de armamento destinado a la guerra bacteriológica o química, uno de cuyos exponentes más conocidos es el Agente Naranja o Gas Naranja. Fuentes de liberación de dioxina y furanos son, además de la producción de cloro, la fabricación de PVC, plaguicidas y herbicidas, disolventes, el blanqueo con cloro de pasta de papel, la incineración de residuos sólidos urbanos (RSU), la combustión en vertederos, la incineración de residuos en cementeras y las de residuos industriales y hospitalarios, y el reciclaje y fundición de aluminio, acero y automóviles. No obstante, las dioxinas y furanos, a pesar de ser principalmente subproductos de procesos industriales, también pueden resultar de procesos naturales como las erupciones volcánicas y los incendios forestales, pero siempre está presente en ellos el cloro. (Aparicio, 2001)

Tabla 1.6 Procesos en donde se generan dioxinas y furanos (Aparicio, 2001)

Procesos industriales	Incineración	Procesos naturales
<ul style="list-style-type: none"> • Industria química • Industria del papel y de la pulpa de papel • Fabricación de PVC • Industria del asfalto • Industrias metalúrgica y siderúrgica • Industria del cemento • Combustión de combustibles fósiles • Estufas y hornos de leña • Calefacción de hogares • Incendios de automotores, edificios y rellenos • Cenizas de hornos, calderas, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> • Incineración de residuos industriales • Incineración de residuos hospitalarios • Incineración de residuos sólidos urbanos (RSU) • Hornos crematorios • Tráfico vehicular • Nafta con plomo • Fuel-Oil de baja calidad • Reciclaje y fundición de aluminio, acero y automóviles • Plaguicidas • Herbicidas • Antisépticos • Conservadores de madera • Composta 	<ul style="list-style-type: none"> • Erupciones volcánicas • Incendios forestales

Para formarse, las dioxinas requieren la coexistencia de sólo tres elementos (Rodríguez¹, 2002):

- a) Una fuente de materia orgánica o fuente de carbono (combustible fósil: madera, gasoil, etc.);
- b) Una fuente de cloro (envases y cañerías de PVC, etc.) y
- c) Un ambiente de reacción (cámara de combustión, incendio, etc.) donde se puedan combinar en condiciones apropiadas de temperatura y tiempo de residencia.

Los furanos son similares a las dioxinas. El hombre y la misma naturaleza producen dioxinas y furanos, aunque nunca han sido fabricadas en forma deliberada, excepto para su uso en investigación, y en pequeñas cantidades. Sin embargo, accidentalmente, existen algunos caminos para su generación. (Rodríguez¹, 2002):

- Como subproductos no deseados durante la fabricación de herbicidas, preservadores de madera, antisépticos, plaguicidas, productos de papel, etc., y cuya presencia se puede expandir masivamente, por ejemplo, en caso de uso bélico (*agente naranja*, un herbicida utilizado como arma en Vietnam) o de reacción química descontrolada durante la producción de un desinfectante (Seveso, Italia, en la década de 1970); y

- Cuando se queman a bajas temperaturas productos químicos, combustibles, nafta con plomo, plástico, papel y madera, ya que las dioxinas y furanos se forman principalmente a temperaturas de 250-400° C en diferentes procesos de combustión, y también en procesos no controlados.
- Existe un tercer camino que también depende de la combustión: las dioxinas y furanos pueden formarse a 200-400° C, luego de la combustión, cuando los gases son enfriados, por la llamada síntesis "*de novo*", y en la que necesariamente deben coexistir residuos de carbón sin quemar y/o cloro.

Se ha postulado que las dioxinas y furanos pueden formarse naturalmente por un proceso de calentamiento (por ejemplo, debido a los incendios forestales), ya que se las ha detectado en sedimentos, suelos y vegetación, presencia que indicaría que, hace 150 años por lo menos, existía TCDD en pequeña concentración en el ambiente. Luego, su incremento a partir de los años 50 habría sido originado por las actividades humanas. (Rodríguez², 2002)

1.1.6 Distribución en el medio ambiente

En la atmósfera

En aire, los niveles de dioxinas y furanos son extremadamente bajos, y sólo en áreas poluídas (cercanas a fuentes de combustión de combustibles fósiles, incendios, etc.) se la encuentra unida a partículas (como por ejemplo cenizas) y aerosoles. (Rodríguez¹, 2002)

En el agua

Las dioxinas y furanos tienen baja solubilidad en el agua, por lo que tiende a acumularse en los sedimentos y a concentrarse en los organismos del ambiente (por ejemplo en peces). (Rodríguez¹, 2002)

En el suelo

Aquí, la principal fuente de dioxinas y furanos es la que precipita de la atmósfera y la que se entierra. (Rodríguez¹, 2002)

En la vegetación

Las dioxinas y furanos pueden ser absorbida por las plantas a través de la raíz. Las que se depositan sobre las hojas puede llegar a ser degradada por la acción de la luz. (Rodríguez¹, 2002)

En los animales

Las dioxinas y furanos se acumulan fuertemente en todos los organismos vivos a través de la cadena alimenticia, con factores de concentración del orden de 2000 a 9000 (según datos internacionales) para varios tipos de ellos (se la ha detectado en leche, huevos y peces). (Rodríguez¹, 2002)

La principal vía de exposición de las dioxinas y furanos para los seres humanos es la ingestión de alimentos contaminados, especialmente carne y productos lácteos. La

presencia de dioxinas y furanos en estos alimentos se debe a que el ganado consume forraje vegetal contaminado con estos compuestos bioacumulables en los tejidos grasos y leche de los animales, provenientes principalmente de la deposición y transporte atmosférico a grandes distancias desde las fuentes de emisiones atmosférica. (Bejarano, 2000)

Otras vías de exposición importantes en ciertas poblaciones incluyen (Bejarano, 2000):

- a) El consumo de pescado contaminado directamente por las descargas de dioxinas y furanos o por el depósito en aguas superficiales a partir de la atmósfera;
- b) La inhalación de dioxinas y furanos en lugares próximos a las fuentes de emisión atmosférica; y
- c) Ciertas exposiciones ocupacionales, por ejemplo de trabajadores de las industrias que producen compuestos clorados.

1.2 CASOS DE INTOXICACIÓN Y ACCIDENTES CON DIOXINAS Y FURANOS

La primera dioxina clorada fue sintetizada en 1872 por Merz y Weith, pero su estructura no se conoció hasta 1957. En este mismo año se efectuó la síntesis de la 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina. En ambos casos los técnicos de laboratorio fueron hospitalizados. (Soriano, 2000)

La historia de los efectos de las dioxinas a gran escala sobre la salud, comienza en 1949 con la explosión ocurrida en la planta química de Montesanto en Nitro, Virginia, donde se fabricaba el herbicida 2,4,5 triclorofenol. (Soriano, 2000)

La utilización de agentes defoliantes durante la guerra de Vietnam, establecía una causalidad directa entre dioxinas y determinadas patologías. En 1994 las autoridades norteamericanas aceptaron la relación entre nueve patologías (cáncer no), y la exposición a defoliantes. Diez años antes, en 1984, las siete empresas fabricantes de los productos utilizados en Vietnam, llegaron a un acuerdo con los veteranos: 180 millones de dólares a cambio de que estos renunciasen a todo tipo de acción judicial posterior. (Soriano, 2000)

Durante 1968 en Yusho, Japón, 2000 personas sufrían envenenamiento por el consumo de aceite de arroz contaminado por dioxinas. (Soriano, 2000)

En 1976 en Seveso, Italia, se produjo la liberación masiva de una nube tóxica que contenía dioxinas.

En 1963, Hoffmann-La Roche había adquirido la firma genovesa de fragancias y sabores Givaudan S.A. La continuación de su estrategia comercial en Italia, lleva a Roche,

a través de su nueva filial Givaudan, a la compra de todas las acciones de ICMESA (Industria Química Meda S.A.), situada en Meda a unos 15 km de Milán y limítrofe con Seveso. Esta adquisición se efectúa entre los años 1965 y 1969, fecha en que se convierte en el único propietario de esta fábrica. Es entonces, a partir de 1969, cuando ICMESA comienza a producir de manera creciente triclorofenol (TCP) de alto grado para la elaboración en Givaudan de hexaclorofeno, un desinfectante empleado en la fabricación de jabones medicinales. (Aparicio, 2001)

En 1976, siete años después de que ICMESA comenzara a formar parte del grupo Roche, se produce aquí uno de los mayores accidentes industriales de la historia. (Aparicio, 2001)

El viernes 9 de julio de 1976 se procede, como es habitual, a la elaboración de TCP en la fábrica ICMESA. El tanque de reacción de TCP se llena con diversos materiales iniciadores y da comienzo un proceso que finaliza de madrugada, cuando uno de los técnicos da la orden de interrumpir una destilación que no está completada. La última temperatura medida es de 158° C, una situación normal ya que la temperatura de trabajo del triclorofenol está entre 150 y 160° C. Finalizado el turno de noche, todos los operarios abandonan la fábrica, quedando en el interior de las instalaciones sólo el personal de mantenimiento y limpieza. (Aparicio, 2001)

Sobre las doce y media de la mañana del sábado día 10, la brida de una válvula de seguridad del tanque de TCP estalla como resultado de una sobrepresión, causada por una reacción exotérmica accidental (paso de estado líquido a gaseoso con desprendimiento de calor). Por la válvula se escapa una mezcla química en forma de aerosol que contiene, entre otras sustancias tóxicas, triclorofenato de sodio, sosa cáustica y disolvente. (Aparicio, 2001)

La nube tóxica que se origina es impulsada por el viento en dirección sureste a una velocidad de 18 km/h. Esta nube cargada con la peligrosa dioxina TCDD se abate principalmente sobre los términos municipales de Seveso, Meda, Cesano Maderno y Desio, afectando en diferente medida a un total de 1.810 hectáreas de terreno. (Aparicio, 2001)

Los directivos de Roche han afirmado hasta el día de hoy que el efecto que produjo la catástrofe de Seveso, esto es, el recalentamiento en el interior del tanque de triclorofenol, era imprevisible por aquél entonces, cuando apenas se conocían las reacciones accidentales de este producto intermedio. Esta excusa constituyó la base de su defensa ante las autoridades civiles y los tribunales de justicia italianos. Sin embargo, otros especialistas argumentan que sí existía una literatura científica entre 1971 y 1974, en la que se incluirían las descripciones de otros accidentes con triclorofenol, siendo el más importante el de Missouri, en Estados Unidos, a principios de los setenta. También se conocían las condiciones bajo las que podría producirse una reacción exotérmica descontrolada hasta alcanzar rápidamente los 410° C. Sin embargo, atendiendo a las explicaciones de los directores técnicos de Givaudan e ICMESA, la comisión que se encargó de investigar las causas del accidente concluyó que era imposible haber previsto este hecho. (Aparicio, 2001)

Se elaboro una zonificación del área contaminada (figura 1.4), dividiéndola en tres partes: la zona A es la más contaminada con unos 50 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ (microgramos por metro

cuadrado), la zona B es la segunda más afectada con 5 a 50 $\mu\text{g}/\text{m}^2$, y la zona R, donde se hallan menos de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^2$. En la zona A, 736 personas resultaron gravemente afectadas, en la zona B resultaron afectados en menor grado 4.613 habitantes y en la zona R, 30.774. (Aparicio, 2001)

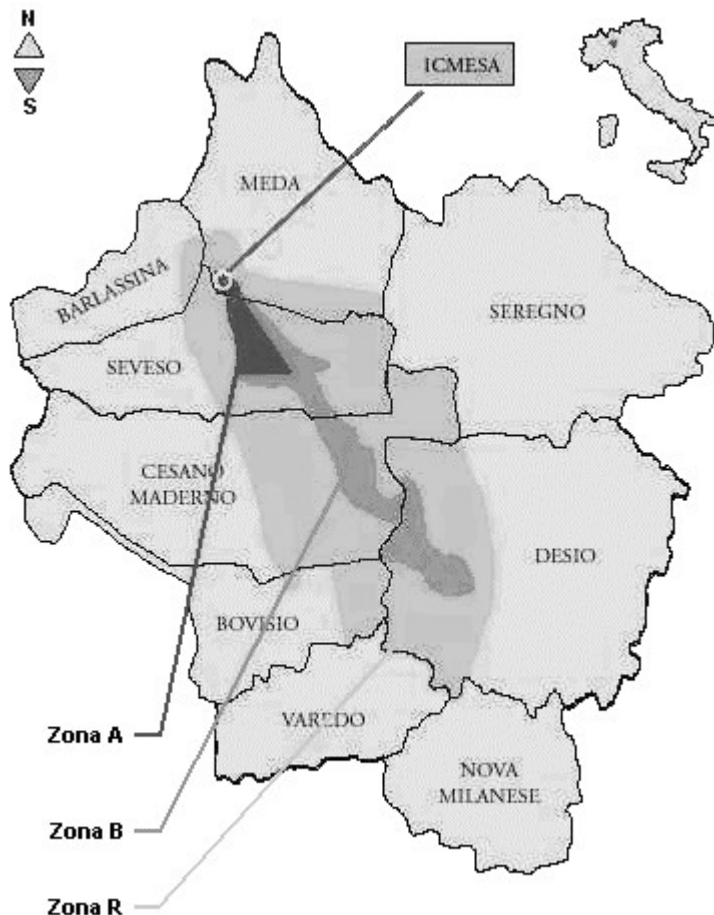


Figura 1.4 Zonificación del área contaminada en Seveso en 1976. (Aparicio 2001)

En febrero de 1999 en Bélgica, aparece un nuevo episodio relacionado otra vez, con la contaminación de alimentos destinados al consumo humano, "las dioxinas de los huevos". En esta ocasión el origen se encuentra en la contaminación de piensos destinados al cebado de pollos. (Soriano, 2000)

En todos los casos citados, el patrón de presencia de las diferentes dioxinas, es muy similar: 2,3,7,8 TCDF; 1,2,3,7,8 PCDF; 2,3,4,7,8 PCDF; 1,2,3,4,7,8 HCDF y 2,3,7,8 TCDD. Todos los compuestos tienen cloradas las posiciones 2,3,7 y 8. El mencionado patrón es virtualmente idéntico en el caso del aceite de arroz de Yusho y en los huevos belgas. (Soriano, 2000)

El riesgo asociado a la exposición a dioxinas ha cobrado renovada actualidad en las últimas semanas por las denuncias sobre presunto envenenamiento del líder ucranio Yuri Yúshenko. El año pasado, el entonces candidato opositor fue envenenado con dioxinas. (Martínez, 2005)

Las consecuencias de tal envenenamiento se ven reflejadas en la condición actual del mandatario: las facciones angulosas del político se desfiguraron y su cara se cubrió de pústulas y acné, su nariz se ensanchó y sus ojos empequeñecieron. El hombre sufrió fuertes dolores abdominales y de espalda, quedó con el rostro parcialmente paralizado y lagrimeaba involuntariamente. Hasta que se determinó que había sido envenenado, los médicos no podían explicar los motivos de la hinchazón de hígado, páncreas e intestinos. (Martínez, 2005)

A continuación, son enumerados en orden cronológico, una selección de accidentes e incidentes que por su gravedad o especial significación resultaron ser letales para el ambiente y consecuentemente para la salud humana en las zonas afectadas. (Vertán, 2005)

- **1949.** Explosión en la planta química de Montesanto en Nitro, Virginia, donde se fabricaba el herbicida 2,4,5 triclofenol.
- **1963.** Intoxicación masiva en EEUU que afectó a varios millones de pollos a través de la alimentación de los mismos con una grasa comestible contaminada con PCP (pentaclorofenol) que estaba impurificado con dioxinas.
- **1962-1970.** Las fuerzas norteamericanas lanzaron con fines militares sobre las selvas de Vietnam del Sur cerca de 91 kilos del denominado *agente naranja*, un agente defoliante con unas impurezas de dioxinas del orden de 1 a 20 ppm (partes por millón). Se contaminó una zona de un millón de hectáreas. En 1994 los norteamericanos aceptaron todas las patologías debidas a la exposición al «agente naranja», pero a cambio de un acuerdo económico para no llegar a acciones judiciales.
- **1968.** En Yuso (Japón), 2000 personas sufrieron un envenenamiento por el consumo de aceite de arroz contaminado por dioxinas.
- **1971.** Aceites residuales en Missouri (EEUU) fueron esparcidos por carreteras para controlar los levantamientos de polvo del suelo de áreas residenciales. La contaminación no fue conocida hasta pasados unos años y los niveles detectados fueron de ppb (partes por billón). El efecto se dejó sentir en animales. Su incidencia en personas fue mínima.
- **1976.** El caso *Seveso* ha sido, sin duda, el accidente más relevante y de mayor incidencia y repercusión. Dentro de los episodios de exposición humana es un caso único. Hubo una liberación masiva de una nube tóxica que contenía dioxinas en una proporción de 250 gramos, afectando a los animales domésticos y pasando enseguida a la población. El accidente se produjo en una empresa que fabricaba un desinfectante y en el que se produjo un fallo en uno de los reactores.
- **1977.** En Holanda se detectaron algunos ápices de dioxinas y furanos en las cenizas de las emisiones gaseosas de algunas de las incineradoras de residuos sólidos urbanos.
- **1981.** Binghamton (New York, EEUU), fue el escenario de la explosión de un transformador a la que siguió un pavoroso incendio. El sistema de ventilación

distribuyó el hollín originado en el incendio y propagó las dioxinas generadas a 18 plantas del edificio.

- **1982.** En Sevilla, los miembros de una familia presentaron muestras claras de cloracné así como otros síntomas de intoxicación. La posterior investigación asoció la causa al consumo de un aceite contaminado con dioxinas y furanos; este aceite había estado almacenado en un recipiente de plástico que previamente había sido recipiente de hexaclorobenceno y PCP, de ahí la migración. Los síntomas, intensos al principio, fueron desapareciendo con los años.
- **1999.** En Bélgica se detectaron altos niveles de dioxinas en pollos y huevos destinados al consumo humano. La investigación reveló altos índices de contaminación en los productos destinados a alimentación animal.

Capítulo 2

TOXICIDAD DE DIOXINAS Y FURANOS

Las dioxinas y furanos son sustancias químicas cloradas, es decir, aquéllas donde el cloro forma parte de su composición molecular, y que son altamente tóxicas para los animales, el ser humano, la atmósfera y el suelo. Además de este carácter nocivo para la vida, su presencia activa puede prolongarse en el tiempo durante años e incluso décadas, lo que obliga a realizar un seguimiento permanente sobre sus efectos.

Esta razón es la principal por la cual se realizó el presente trabajo de investigación el cual busca, entre otras cosas, informar a la comunidad sobre los peligros que pueden tener si se continua con la generación de emisiones de dioxinas y furanos.

2.1 VÍAS DE EXPOSICIÓN

La principal vía de exposición de las dioxinas y furanos para los seres humanos es la ingestión de alimentos contaminados, especialmente carne y productos lácteos. La presencia de dioxinas y furanos en estos alimentos se debe a que el ganado consume forraje vegetal contaminado con estos compuestos bioacumulables en los tejidos grasos y leche de los animales, provenientes principalmente de la deposición y transporte atmosférico a grandes distancias desde las fuentes de emisiones atmosférica. (*Bejarano 2000*)

Otras vías de exposición importantes en ciertas poblaciones incluyen (*ATSDR, 2004*):

- a) El consumo de pescado contaminado directamente por las descargas de dioxinas y furanos o por el depósito en aguas superficiales a partir de la atmósfera;
- b) La inhalación de dioxinas y furanos en lugares próximos a las fuentes de emisión atmosférica;
- c) Ciertas exposiciones ocupacionales, por ejemplo de trabajadores de las industrias que producen compuestos clorados;
- d) Respirando bajos niveles en el aire y tomando agua con bajos niveles;
- e) Por contacto de la piel con ciertos plaguicidas y herbicidas;
- f) Viviendo cerca de un sitio de residuos peligrosos no controlado, que contiene PCDDs o cerca de incineradores que liberan PCDDs.

2.2 DAÑOS A LA SALUD

Probablemente ningún otro grupo de compuestos químicos despierta más interés en relación con la salud pública, ni recibe más atención de entidades ambientalistas de los países desarrollados que las dioxinas y los furanos. Las razones para considerar las dioxinas y furanos una amenaza tan grave son (*Pérez y colaboradores, 2002*):

- Su alta estabilidad. Permanecen en el aire, el agua y el suelo por mucho tiempo.
- Hasta el siglo 20 no existían en cantidad apreciable en la naturaleza, por lo que los seres vivos no han aprendido a metabolizarlas y detoxificarlas. Resisten por tanto la degradación biológica.
- Son más solubles en grasas que en agua, por lo que tienden a bioacumularse (migran desde el ambiente a los tejidos de los seres vivos); luego, ellas también pueden biomagnificarse para ascender a concentraciones más altas o sucesivos niveles tróficos de la cadena alimenticia.
- Tienen capacidad de desplazarse grandes distancias, y tienen alta toxicidad para animales y seres humanos.

A altas o bajas dosis las dioxinas y los furanos causan daños tanto en la salud pública como en el medio ambiente. Las PCDDs y PCDFs, ejercen efectos multigeneracionales sobre muchos sistemas orgánicos y numerosas especies en dosis extraordinariamente bajas, (partes por trillón y aún en el intervalo del cuatrillón). (*Pérez y colaboradores, 2002*)

Los efectos de las dioxinas y los furanos en la salud pública se clasifican por (*Pérez y colaboradores, 2002*):

- Efectos a corto plazo: lesiones en la piel, tales como cloracné y manchas oscuras en ella (hiperpigmentación), y alteraciones en las funciones del hígado.
- Efectos a largo plazo: cáncer, diabetes, daños neurológicos (desorden en el aprendizaje, y efectos en el comportamiento), deterioro en el sistema reproductivo (pérdida del espermatozoides, defectos de nacimiento, disminución en las hormonas sexuales masculinas), disminución en la respuesta inmune, endometriosis y trastornos endocrinos.

El efecto más conocido sobre la salud de seres humanos expuestos a una gran cantidad de dioxinas y furanos es cloracné. Cloracné es una enfermedad grave de la piel con lesiones parecidas al acné principalmente en la cara y la parte superior del cuerpo (figuras 2.1 y 2.2).

La aparición del cloracné es considerada como un signo clínico de exposición y una evidencia que confirma la presencia del contaminante en la atmósfera. Dada su persistencia y su resistencia a los habituales tratamientos del acné común, las lesiones tardan años en desaparecer por completo, alcanzando incluso los 25 ó 30 años. Algunos afectados por

cloracné de Seveso se recuperaron por completo después de haber sido tratados clínicamente durante 20 años. (Aparicio, 2001)



Figuras 2.1 y 2.2. Casos de cloracné por intoxicación con dioxinas (Aparicio, 2001)

Otros efectos que se notaron en gente expuesta a altos niveles de dioxinas y furanos incluyen erupción cutánea, decoloración de la piel y excesivo pelo corporal. Alteraciones en la sangre y la orina que pueden indicar daño al hígado se observan también en cierta personas. (Aparicio, 2001)

La exposición a altas concentraciones de PCDDs puede producir alteraciones de larga duración en el metabolismo de glucosa y alteraciones leves en niveles hormonales. (ATSDR, 2004)

En ciertas especies animales, la 2,3,7,8-TCDD es particularmente perjudicial y puede causar la muerte después de una sola exposición. La exposición a niveles más bajos puede causar una variedad de efectos en animales, tales como pérdida de peso, daño al hígado y desorganización del sistema endocrino. En muchas especies de animales, la 2,3,7,8-TCDD debilita al sistema inmunológico y disminuye su habilidad para combatir bacterias y virus. En otros estudios en animales, la exposición a la 2,3,7,8-TCDD dañó al sistema reproductivo y produjo defectos de nacimiento. Ciertas especies animales expuestas a las PCDDs durante la preñez sufrieron abortos y frecuentemente se observó que las crías que nacieron tenían serios defectos de nacimiento, incluso deformidades en el esqueleto, defectos en los riñones y respuestas inmunológicas atenuadas. (ATSDR, 2004)

Diversos estudios a largo plazo en distintas especies de animales (ratones, ratas y hámsters) han comprobado que las dioxinas pueden causar cáncer en distintas partes del organismo como hígado, pulmones, lengua, parte superior de la boca, nariz, glándula tiroideas, glándula adrenal, en la piel de la cara y bajo la piel. (Bejarano, 2000)

Aunque la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) clasifica a las dioxinas y furanos como probables carcinógenos humanos (Clase B), la Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer (conocida en inglés por sus siglas como IARC) que forma parte de la Organización Mundial de la Salud (OMS) clasificó en 1997 a la dioxina TCDD como carcinógeno en humanos. (*Bejarano, 2000*)

Entre todas las variantes de dioxinas, el TCDD (2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina) es la forma más tóxica de todas. La exposición humana a esta sustancia se le ha relacionado siempre con los casos de cáncer y tumores, pero estudios realizados en la última década del siglo XX también hablan de alteraciones en el desarrollo y en los sistemas reproductor, inmunológico y hormonal. (*Bejarano, 2000*)

La capacidad toxicológica de las dioxinas y furanos es demasiado alta y por consiguiente arroja una serie amplia de enfermedades que puede causar. A continuación se resumen en un listado algunos de los daños a la salud que pueden resultar de la exposición a altos niveles de dioxinas y furanos (*Aparicio, 2001*):

- Cáncer
 - ◆ En hígado
 - ◆ En pulmones
 - ◆ En glándula tiroides
 - ◆ En la piel
 - ◆ En la boca
 - ◆ Etc.

- Sistema reproductor masculino:
 - ◆ Disminución del número de espermatozoides
 - ◆ Atrofia testicular
 - ◆ Alteraciones en los niveles hormonales
 - ◆ Feminización

- Sistema reproductor femenino:
 - ◆ Cambios hormonales
 - ◆ Disminución de la fertilidad
 - ◆ Abortos

- Efectos en fetos:
 - ◆ Alteraciones en el sistema reproductor (feminización)
 - ◆ Problemas neurológicos y de desarrollo

- Alteraciones cutáneas:
 - ◆ Cloracné o acné clórica
 - ◆ Hiperpigmentación
 - ◆ Hirsutismo (crecimiento de vello corporal)

- Cambios metabólicos y hormonales:
 - ◆ Aumento del riesgo de diabetes
 - ◆ Pérdida de peso
 - ◆ Cambios en las hormonas tiroideas

- Daños en el sistema nervioso:
 - ◆ Aumento de la irritabilidad
 - ◆ Disminución del desarrollo intelectual

- Daños hepáticos

- Alteraciones en el sistema inmunológico

2.3 FACTORES DE EQUIVALENCIA TÓXICA DE LAS DIOXINAS Y FURANOS (TEF/TEQ)

La similitud de los aspectos toxicológicos del conjunto de los productos indicados ha permitido establecer un parámetro para poder definir la toxicidad relativa de cada uno de ellos. Se trata del Factor de Equivalencia Tóxica o *TEF* (del inglés *Toxic Equivalency Factor*), que utiliza a la TCDD (2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina) como referencia, asignándole el valor 1. (Anónimo, 2005)

La mayor parte de los valores de TEF para los diferentes compuestos han sido establecidos, tal como se recoge en las tablas 2.1 y 2.2. Sin embargo, la compleja naturaleza de las mezclas de PCDDs y PCDFs existentes en la realidad ambiental, complica notablemente la evaluación de los riesgos ambientales y sanitarios. (Anónimo, 2005)

Por este motivo, se ha desarrollado otro parámetro que facilita la determinación de los riesgos y el control regulatorio sobre la exposición a estas mezclas. Este parámetro es conocido como Concentración Equivalente Tóxica o *TEQ* (del inglés *Toxic Equivalents Concentration*, o *EQT en español*), que combina los correspondientes valores TEF para cada uno de los congéneres individuales presentes en la mezcla, con su concentración en la misma. (Anónimo, 2005)

La estimación de la concentración equivalente toxica (TEQ) de una mezcla de dioxinas y furanos implica realizar un cálculo numérico derivado de la suma de los productos individuales de las concentraciones analizadas de cada dioxina o furano congénere individual multiplicado por su TEF correspondiente. La suma aritmética de los productos calculados para cada congénere (concentración x TEF) corresponde a la totalidad de la concentración equivalente toxica o TEQ de la mezcla. (CENICA, 2005)

Tabla 2.1. Valores de TEF para PCDDs asignados por la Organización Mundial de la Salud (OMS). (Anónimo, 2005)

Policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs)		
1 átomo de cloro: cualquiera de las 2 combinaciones.		0
2 átomos de cloro: cualquiera de las 10 combinaciones.		0
3 átomos de cloro: cualquiera de las 14 combinaciones		0
4 átomos de cloro:	2,3,7,8-TCDD	1
	Cualquiera de las 21 combinaciones restantes	0
5 átomos de cloro:	1,2,3,7,8-PeCDD	1
	Cualquiera de las 13 combinaciones restantes	0
6 átomos de cloro	1,2,3,4,7,8-HCDD	0,1
	1,2,3,6,7,8-HCDD	0,1
	1,2,3,7,8,9-HCDD	0,1
	Cualquiera de las 7 combinaciones restantes	0
7 átomos de cloro	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
	1,2,3,4,5,7,8-HpCDD	0
8 átomos de cloro: OCDD		0,0001

Tabla 2.2. Valores de TEF para PCDFs asignados por la Organización Mundial de la Salud (OMS). (Anónimo, 2005)

Policlorodibenzofuranos (PCDFs)		
1 átomo de cloro: cualquiera de las 4 combinaciones.		0
2 átomos de cloro: cualquiera de las 16 combinaciones.		0
3 átomos de cloro: cualquiera de las 28 combinaciones		0
4 átomos de cloro:	2,3,7,8-TCDF	0,1
	Cualquiera de las 37 combinaciones restantes	0
5 átomos de cloro:	2,3,4,7,8-PeCDF	0,5
	1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
	Cualquiera de las 26 combinaciones restantes	0
6 átomos de cloro	1,2,3,4,7,8-HCDF	0,1
	1,2,3,6,7,8-HCDF	0,1
	1,2,3,7,8,9-HCDF	0,1
	2,3,4,6,7,8-HCDF	0,1
	Cualquiera de las 12 combinaciones restantes	0
7 átomos de cloro	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
	Cualquiera de las 2 combinaciones restantes	0
8 átomos de cloro: OCDF		0,0001

2.4 NIVELES DE EXPOSICIÓN HUMANA A LAS DIOXINAS

Los seres humanos están expuestos a la presencia de dioxinas y análogos en el ambiente, pudiendo ser objeto, además, de contaminación accidental o profesional.

Se estima que más del 90% de la exposición ambiental a PCDD y PCDF proviene de los alimentos, muy especialmente de aquellos de origen animal. La contaminación de los

alimentos deriva esencialmente de la deposición de las emisiones procedentes de diferentes fuentes (incineración de desechos, producción de sustancias químicas, etc.) en granjas o en sus proximidades, así como en los cursos de agua. (Anónimo, 2005)

En los países industrializados el consumo diario medio de PCDD y PCDF es de 50-200 pg TEQ/persona/día. Esto conduce a unos niveles de 10-30 pg TEQ por g de tejido graso, equivalentes a 2-6 ng TEQ/kg peso corporal. (Anónimo, 2005)

En general, el consumo de este tipo de agentes es relativamente elevado durante la infancia, moderándose en los adultos a partir de los 20 años. En comparación con los adultos, los niveles en niños lactantes son 1 ó 2 órdenes de magnitud superiores, con relación al peso. Los últimos estudios de campo realizados por la OMS indican diferencias sustanciales en las concentraciones de estos productos en la leche materna, con niveles más elevados en los países industrializados (10-35 pg TEQ/g grasa láctea) que en los aún en vías de desarrollo (<10). No obstante, las tendencias observadas en los países desarrollados, como Alemania, indican una clara tendencia descendente, con una caída del 65% en los niveles lácteos maternos, entre 1989 y 1997. (Anónimo, 2005)

La contaminación de origen accidental tiene un conocido antecedente. Se trata del accidente sucedido en 1976 en Seveso (Italia), que produjo la liberación de cantidades importantes de dioxinas, que provocó grandes consecuencias en la salud de la población, tanto humana como animal. En Seveso, los niveles séricos de TCDD alcanzaron cifras de hasta 56.000 pg (0,056 µg) por cada g tejido graso. (Anónimo, 2005)

La contaminación a gran escala de alimentos por PCDD, PCDF y BPC no es nueva, ya que existen antecedentes como la contaminación de aceites comestibles en Yusho (Japón). (Anónimo, 2005)

En algunos sujetos japoneses intoxicados se detectaron consumos de hasta 154.000 pg TEQ/kg peso/día, lo que supone cinco órdenes de magnitud superiores al consumo medio estimado en diferentes países. (Anónimo, 2005)

Finalmente, las actividades industriales y de servicios que generan incontroladamente PCDD y análogos (incineración de residuos, producción de plaguicidas y productos químicos) pueden provocar contaminación en los trabajadores y resto de personas que viven de zonas próximas. En este sentido, se han obtenido niveles que van desde 140 a 2000 pg por g de tejido graso. Este valor es 1-3 veces superior que el de los niveles sanguíneos medidos en la población general. (Anónimo, 2005)

2.5 INGESTIÓN DIARIA TOLERABLE DE DIOXINAS

En diciembre de 1990, la OMS elaboró un informe sobre salud humana y dioxinas. En este documento se proponía una Dosis de Ingestión Diaria Tolerable (IDT) para dioxinas de 10 pg/kg peso corporal/día (pg/kg/día). (Greenpeace, 2005)

Sin embargo, estudios recientes sostienen que no existe ningún límite seguro para las dioxinas. Además, se ha demostrado que los efectos de las dioxinas sobre la salud que se conocen en la actualidad, se producen a dosis más bajas que las utilizadas en el momento que se asumió la IDT. (*Greenpeace, 2005*)

La Dosis de Ingestión Diaria Tolerable (IDT) se define como la dosis máxima que se puede considerar no perjudicial para la salud humana en exposiciones prolongadas. La IDT propuesta por la OMS ha sido aceptada por muchos gobiernos europeos. Sin embargo, utilizando un método diferente de evaluación de riesgos, la USEPA (Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU.) ha establecido el valor de la Dosis de Ingestión Diaria Aceptable (IDA) de dioxinas en 0,01 pg/kg*d. (*Greenpeace, 2005*)

Capítulo 3

LEGISLACIÓN SOBRE LAS EMISIONES DE DIOXINAS Y FURANOS

3.1 CONVENCIONES INTERNACIONALES

3.1.1 Convención de Basilea

La Convención de Basilea para el Control transfronterizo de residuos peligrosos y su disposición se adoptó en 1989, como respuesta a la incertidumbre de que los residuos tóxicos de los países desarrollados se enviaran para su disposición a países en vías de desarrollo o con economías de transición. (SEMARNAT, 2004)

Durante la primera década la convención se orientó a la elaboración de controles para el movimiento transfronterizo de residuos peligrosos, y en el desarrollo de criterios para el manejo ambientalmente adecuado de estos residuos. Posteriormente, el trabajo de la Convención se enfocó hacia la implementación de tratados de ejecución y minimización en la generación de residuos peligrosos. Para el 15 de julio del 2002 se contaba con 151 países miembros de la Convención. (SEMARNAT, 2004)

3.1.2 Convención de Róterdam

La Convención de Róterdam acerca del Procedimiento de consentimiento para el manejo de ciertas sustancias químicas peligrosas y plaguicidas, objeto del comercio internacional se adoptó en 1998. El elevado crecimiento en la producción y comercio de sustancias químicas durante las anteriores tres décadas elevó los riesgos asociados al comercio internacional de estas sustancias y a los plaguicidas. Los esfuerzos de la Convención se concentraron en los países carentes de infraestructura adecuada y suficiente para el monitoreo y uso de estas sustancias. En 1980 la Programa para el Medio Ambiente de las Naciones Unidas (UNEP, por sus siglas en inglés) y la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO, por sus siglas en inglés) desarrollaron códigos de conducta voluntarios y sistemas de intercambio de información hasta llegar al procedimiento llamado “Consentimiento informado previo” en 1989. Para el 15 de julio del 2002, la Convención contaba con 73 países signatarios y 22 países miembros. (SEMARNAT, 2004)

3.1.3 Convención de Estocolmo

En mayo de 2001, en Estocolmo, Suecia, un total de 127 países adoptaron un tratado de las Naciones Unidas para prohibir o minimizar el uso de doce de las sustancias tóxicas más utilizadas en el mundo, consideradas causantes de cáncer y defectos congénitos en personas y animales. Las sustancias COPs objeto de este convenio incluyen ocho plaguicidas, entre ellos el DDT, dos productos industriales y dos subproductos de diversos procesos de combustión, incluyendo los incendios accidentales de desechos y materiales plásticos: *las dioxinas y los furanos*. (INE², 2004)

El objetivo de la Convención de Estocolmo es eliminar o restringir la producción y uso de los Contaminantes orgánicos persistentes que se fabrican intencionalmente. Además, busca minimizar la generación de los contaminantes producidos de manera no intencional, como las *dioxinas y los furanos*. Para el 15 de julio del 2002, la Convención contaba con 151 países signatarios y 12 países miembros. (SEMARNAT, 2004)

El Convenio sobre los COPs es una importante aportación que viene a complementar otros convenios, acuerdos y planes de acción mundiales o regionales relacionados con el manejo de productos químicos, en especial los ya mencionados: el “Convenio de Basilea sobre el control de los movimientos transfronterizos de desechos peligrosos y su eliminación”, y el “Convenio de Róterdam sobre el procedimiento de consentimiento fundamentado previo para ciertos productos químicos peligrosos y plaguicidas en el comercio internacional.” (INE², 2004)

Los objetivos principales de la Convención de Estocolmo son los siguientes (INE², 2004):

- Comprometer a la comunidad internacional para proteger la salud humana y el ambiente de los contaminantes orgánicos persistentes.
- Establecer las primeras acciones para detener la emisión y el uso de doce contaminantes orgánicos persistentes prioritarios.
- Una vez implementado, se prohibirá la producción y uso de endrin y toxafeno en los países que han ratificado la Convención.
- Se solicitará que se detenga la producción de aldrin, dieldrin y heptacloro.
- Se limitará la producción y uso de clordano, hexaclorobenceno y mirex para propósitos específicos y para países que tengan registradas exenciones
- Se prohibirá la producción de bifenilos policlorados en el año 2025 para que los países se hagan cargo de los equipos que utilicen esta sustancia. Los bifenilos policlorados se deberán tratar y eliminar para el año 2028
- Se limitará la producción y uso de DDT para el control de plagas como el mosquito que transmite la malaria y se permitirá su uso para producir el plaguicida llamado dicofol.
- Se solicitará a los gobiernos que reduzcan las emisiones de dioxinas, furanos, hexaclorobenceno y bifenilos policlorados como subproductos no intencionales y hasta donde sea posible eliminarlos.

- Se prohibirá la importación y exportación de los diez contaminantes orgánicos persistentes intencionales y sólo se permitirá su transporte para su disposición final adecuada.
- Se requerirá a los países miembros que en el lapso de dos años elaboren planes nacionales de implementación de la Convención.
- Llevar a cabo el análisis de la generación y control de las emisiones de dioxinas y furanos considerando la legislación ambiental y los efectos a la salud del ser humano.

3.2 SITUACIÓN DE LAS DIOXINAS Y FURANOS EN MÉXICO

En México se carece de la capacidad de análisis especializada para determinar con seguridad la presencia de dioxinas y furanos en muestras biológicas y ambientales, por lo que solo existen datos en informes de programas pilotos de la presencia de estos contaminantes en la población, el ambiente o los alimentos y no ha sido posible establecer niveles comparativos con otros países; sin embargo, el que no haya datos oficiales no quiere decir que los problemas de salud o medio ambiente que puedan ser provocados por dioxinas o compuestos similares no existan.

3.2.1 Compromisos adquiridos por México en la Convención de Estocolmo

La Convención de Estocolmo fue firmada por el gobierno de México el 22 de mayo del 2001 y se aprobó por el senado en octubre del 2002. Posteriormente se ratificó en febrero del 2003. El Convenio establece una serie de compromisos y oportunidades para los signatarios, entre las que se incluyen: designar un punto focal nacional; brindar asistencia técnica a otros países que lo requieran; promover la participación pública y la difusión de información y llevar a cabo actividades de investigación, desarrollo y monitoreo. (INE², 2004)

Entre las principales actividades comprometidas por México dentro de la Convención de Estocolmo se tienen (INE², 2004):

- Medidas para reducir o eliminar los COPs (entre ellos las dioxinas y furanos) de las liberaciones derivadas de la producción y utilización intencionales
 - a) Prohibir y/o adoptar las medidas jurídicas y administrativas necesarias para eliminar su producción y utilización; así como sus importaciones y exportaciones.
 - b) Restringir su producción y utilización.
- Se deberá cuidar para que un producto químico COP se importe únicamente para fines de su eliminación ambientalmente racional o para una finalidad o utilización permitida.

- Se deberá velar para que un producto químico COP respecto del cual está en vigor una exención específica para la producción o utilización en una finalidad aceptable, teniendo en cuenta las disposiciones de los instrumentos internacionales de consentimiento fundamentado previo existentes.
- Se deberán adoptar medidas para reglamentar nuevos plaguicidas o nuevos productos químicos industriales, con el fin de prevenir la generación de COPs.
- Se deberán realizar medidas para reducir o eliminar las liberaciones derivadas de existencias y desechos con el fin de garantizar que se proteja la salud humana y el medio ambiente, mediante:
 - a) Elaboración de estrategias apropiadas para determinar existencias, los productos y artículos en uso, así como los desechos generados.
 - b) Adoptar medidas de vigilancia para que se gestionen, recojan, transporten y almacenen de manera ambientalmente racional los residuos con características de COP.
 - c) Determinación de estrategias adecuadas para identificar los sitios contaminados con productos químicos COP, y en caso de que se realice el saneamiento de esos sitios, deberá efectuarse de manera ambientalmente racional.
- Se debe cooperar estrechamente con los órganos pertinentes del Convenio de Basilea sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación.
- Proponer la inclusión de productos químicos COP para su adhesión a la Convención de Estocolmo, mediante información científica que especifique la identidad de la sustancia, la persistencia, la capacidad de bioacumularse, su potencial de transporte a grandes distancias, y los efectos adversos que sea capaz de ocasionar.
- Así mismo, el artículo 7 del Convenio establece que los países signatarios deberán preparar Planes Nacionales de Implementación (PNI) en los siguientes dos años a partir de la entrada en vigor del Convenio. Los PNI deberán definir las líneas de acción para iniciar actividades tendientes a proteger la salud humana y el medio ambiente de los efectos de los COP, así como construir un marco de referencia para desarrollar e implementar, en forma sistemática y participativa, una reforma regulatoria y establecer prioridades de política, y finalmente, promover el fortalecimiento de capacidades y programas de inversión.

3.2.2 Plan de Acción Regional de América del Norte: Dioxinas, Furanos y Hexaclorobenceno

El Plan de Acción Regional de América del Norte (PARAN) sobre Dioxinas, Furanos y Hexaclorobenceno es una de las diversas iniciativas regionales surgidas del Acuerdo de Cooperación Ambiental de América del Norte (ACAAN) suscrito por los gobiernos de Canadá, Estados Unidos y México, este acuerdo paralelo al Tratado de Libre Comercio, entró en vigor el 1 de enero de 1994 como marco general para la cooperación ambiental cuya meta es “promover la cooperación y la participación ciudadana para contribuir a la conservación, protección y mejoramiento del medio ambiente en los territorios de las

Partes”, a partir del ACAAN, se crea la Comisión para la Cooperación Ambiental (CCA) con sede en Montreal, Canadá. (INE⁴, 2004)

El 13 de octubre de 1995, en su segunda sesión ordinaria celebrada en Oaxaca, México, el Consejo (integrado por los ministros de ambiente de los tres países) de la CCA aprobó la Resolución 95-5 sobre el Manejo Adecuado de las Sustancias Químicas. (INE⁴, 2004)

La resolución dispone, concretamente, desarrollar criterios para seleccionar sustancias de interés común con el fin de desarrollar Planes de Acción Regional para América del Norte, con el objeto de reducir los riesgos a la salud humana y al ambiente relativos a determinadas sustancias persistentes y tóxicas. Hasta el momento, se han emitido respectivas resoluciones para seleccionar las siguientes sustancias: mercurio, DDT, clordano, bifenilos policlorados, lindano, dioxinas, furanos y hexaclorobenceno. Una vez aprobadas estas resoluciones para cada sustancia, se integran grupos de trabajo, integrados por 2 ó 3 funcionarios de cada país, que se encargan de diseñar un Plan y coordinar las actividades correspondientes. (INE⁴, 2004)

Actualmente ya se elaboró un primer borrador del PARAN de dioxinas, furanos y hexaclorobenceno. Este se sometió a revisión por parte de los tres países y se está en espera de los comentarios finales para ponerlo a consulta pública y posteriormente implantarlo con acciones específicas para cada país. (INE⁴, 2004)

Actualmente, México tiene un avance significativo en el control de varios de estos compuestos (tabla 3.1), sin embargo, aún quedan acciones por realizar, las cuales pueden formar parte del Plan nacional de implementación del Convenio de Estocolmo, el cual se encuentra en proceso de elaboración con la participación de diversas dependencias. (INE², 2004)

Tabla 3.1. Algunos compuestos orgánicos persistentes (COPs) y su estatus en México. (INE², 2004)

SUSTANCIA QUÍMICA	ESTATUS REGULATORIO	ACCIONES REALIZADAS	LOGROS	NECESIDADES
Aldrín	Prohibido de acuerdo con el Diario Oficial de la Federación del 3 de enero de 1991	Ninguna	Se logró la prohibición del uso agrícola de este plaguicida.	Se desconocen los volúmenes que se utilizaron antes de ser prohibido, así como su impacto ecotoxicológico. Se desconoce si se utiliza en forma clandestina.
Clordano	Según el catálogo de CICOPLAFEST (Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas y Sustancias Tóxicas) de 1996, el clordano es un plaguicida restringido	Desde 1996 se implantó un Plan de Acción Regional de América del Norte (PARAN). El Grupo de	Se logró la restricción en el uso agrícola de este plaguicida. Además, se detectaron sustancias alternativas para el control de termitas.	Se desconocen los volúmenes que se utilizaron antes de ser prohibido, así como su impacto ecotoxicológico. Se desconoce si se utiliza en forma clandestina.

	para uso como termicida, con doce diferentes formulaciones, y para su adquisición se requiere presentar una recomendación escrita por parte de un técnico autorizado por el gobierno federal.	Trabajo de Manejo Adecuado de Sustancias Químicas (SMOC) recibió y aprobó en el otoño de 2001 el informe final sobre la aplicación del PARAN para clordano, dándolo por concluido.		
DDT	De acuerdo al Catalogo Oficial de Plaguicidas elaborado por CICOPLAFEST (Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas y Sustancias Tóxicas) de 1996, su uso está restringido a campañas sanitarias contra la malaria de las dependencias del ejecutivo.	Desde 1996 se implantó un Plan de Acción Regional de América del Norte. La instrumentación del PARAN para el control de mosquitos que transmite malaria y se elaboraron programas de destrucción de los sitios de incubación del mosquito, eliminando los requerimientos de DDT. esta por concluirse.	Se logró la restricción de en el uso agrícola de este plaguicida. Además, se detectaron sustancias alternativas para el control del mosquito que transmite malaria y se elaboraron programas de destrucción de los sitios de incubación del mosquito, eliminando los requerimientos de DDT.	Se desconocen los volúmenes que se utilizaron antes de ser prohibido, así como su impacto ecotoxicológico. Se desconoce si se utiliza en forma clandestina.
Dieldrin	Prohibido de acuerdo con el Diario Oficial de la Federación del 3 de enero de 1991	Ninguna	Se logró la prohibición del uso agrícola de este plaguicida.	Se desconocen los volúmenes que se utilizaron antes de ser prohibido, así como su impacto ecotoxicológico. Se desconoce si se utiliza en forma clandestina.
Dioxinas	Las emisiones de dioxinas se encuentran contempladas en las de Normas: <i>NOM-098-SEMARNAT-2002, "Protección ambiental-incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes"</i> y <i>NOM-040-SEMARNAT-2002, "Protección ambiental-fabricación de cemento hidráulico-niveles máximos"</i>	En 1999 se encomendó la elaboración del PARAN, a ser aprobado en 2003.	Se liberó en junio del 2003 el Plan de Acción Regional sobre Dioxinas, Furanos y Hexaclorobenceno para su publicación y posteriormente para iniciar con acciones trilaterales.	Hace falta realizar monitoreo para un inventario básico. La CCA apoyó la preparación de una línea de base de inventario, enlazada con los inventarios de Canadá y EE.UU. para obtener una perspectiva regional de las emisiones.

	<i>permisibles de emisión a la atmósfera</i> ”, publicadas en octubre del 2004 y abril del 2004, respectivamente, en el diario oficial de la federación (Ver anexos A y B)			
Endrin	Prohibido de acuerdo con el Diario Oficial de la Federación del 3 de enero de 1991	Ninguna	Se logró la prohibición del uso agrícola de este plaguicida.	Se desconocen los volúmenes que se utilizaron antes de ser prohibido, así como su impacto ecotoxicológico. Se desconoce si se utiliza en forma clandestina.
Furanos	Las emisiones de furanos se encuentran contempladas en las de Normas: <i>NOM-098-SEMARNAT-2002, “Protección ambiental-incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes”</i> y <i>NOM-040-SEMARNAT-2002, “Protección ambiental-fabricación de cemento hidráulico-niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera”</i> , publicadas en octubre del 2004 y abril del 2004, respectivamente, en el diario oficial de la federación. (Ver Anexos A y B)	En 1999 se encomendó la elaboración del PARAN, a ser aprobado en 2003.	Se liberó en junio del 2003 el Plan de Acción Regional sobre la Dioxinas, Furanos y Hexaclorobenceno para su publicación y posteriormente para iniciar con acciones trilaterales.	Hace falta realizar monitoreo para un inventario básico. La CCA apoyó la preparación de una línea de base de inventario, enlazada con los inventarios de Canadá y EE.UU. para obtener una perspectiva regional de las emisiones.
Heptacloro	Este es un insecticida usado para combatir plagas en suelo y en cultivos; así como termitas, saltamontes, hormigas rojas y mosquitos. Este compuesto no está registrado en México, lo que significa que no puede ser producido, formulado, comercializado, usado e importado de manera legal en el país.	Ninguna	No se permite el ingreso de este plaguicida debido a que no cuenta con registro ante las autoridades.	Se desconocen los volúmenes que se utilizaron antes de ser prohibido, así como su impacto ecotoxicológico. Se desconoce si se utiliza en forma clandestina.
Hexacloro-benceno	El hexaclorobenceno (HCB) es usado para el tratamiento de semillas y a menudo se encuentra presente en los plaguicidas clorados. Además, es generado no intencionalmente como subproducto en la fabricación de plaguicidas y de productos químicos industriales. en	En 1999 se encomendó la elaboración del PARAN, a ser aprobado en 2003.	Se liberó en junio del 2003 el Plan de Acción Regional sobre la Dioxinas, Furanos y Hexaclorobenceno para su publicación y posteriormente para iniciar con acciones trilaterales. El INE inició la elaboración	Hace falta realizar monitoreo para elaborar un inventario básico.

	procesos industriales de plantas de cloro-álcali, en productos pirotécnicos y como resultado de combustión incompleta. En cuanto a su uso en agricultura, este compuesto no está registrado en México, lo que significa que no puede ser producido, formulado, comercializado, usado e importado de manera legal en el país.		de un inventario nacional de Hexaclorobenceno.	
Mirex	Prohibido de acuerdo con el Diario Oficial de la Federación del 3 de enero de 1991	Ninguna	Se logró la prohibición del uso agrícola de este plaguicida.	Se desconocen los volúmenes que se utilizaron antes de ser prohibido, así como su impacto ecotoxicológico. Se desconoce si se utiliza en forma clandestina.
Bifenilos Policlorados	La <i>NOM-133-ECOL-2000 "Protección Ambiental: Bifenilos Policlorados (BPCs)–Especificaciones de Manejo"</i> , publicada en el DOF en diciembre de 2001, exige la eliminación de equipo contaminado con BPCs y todos los residuos almacenados de BPC para diciembre del 2008.	Se implantó un Plan de Acción Regional de América Norte, desde 1997. El programa SMOC verificará los puntos PARAN se han cumplido de manera adecuada y este plan puede dar concluido.	Se finalizó exitosamente con el Plan de Acción Regional sobre Bifenilos Policlorados, y se realizó la disposición de grandes cantidades de aceite del dieléctrico contaminado con Bifenilos por parte de la industria. Además se elaboró normatividad específica para este tipo de residuos.	El equipo de tarea dará seguimiento al monitoreo de BPC, a través del PARAN sobre monitoreo y evaluación ambiental. El INE dispone de un diagnóstico actualizado de BPC en México.
Toxafeno	No registrado. De acuerdo con el Catalogo Oficial de Plaguicidas	Ninguna	Se logró la prohibición del uso agrícola de este plaguicida.	Se desconocen los volúmenes que se utilizaron antes de ser prohibido, así como su impacto ecotoxicológico..

3.2.3 Normas Oficiales Mexicanas (NOMs) que regulan las emisiones de dioxinas y furanos

En el caso de México la legislación está muy atrasada en cuanto a la regulación de emisiones de dioxinas y furanos, cualquiera que sea su origen. Actualmente estas emisiones solo se encuentran reguladas por dos Normas Oficiales Mexicanas (NOMs) que se mencionan a continuación:

- **NOM-098-SEMARNAT-2002.** Protección ambiental.- Incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes.
- **NOM-040-SEMARNAT-2002.** Protección ambiental.- Fabricación de cemento hidráulico-Niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera.

La NOM-098-SEMARNAT-2002 menciona lo siguiente entre sus párrafos introductorios:

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente establece que para la formulación y conducción de la política ambiental y la expedición de normas oficiales mexicanas se deben observar como principios, entre otros: que toda persona tiene derecho a disfrutar de un ambiente adecuado para su desarrollo, salud y bienestar; las autoridades y los particulares deben asumir la responsabilidad de la protección del equilibrio ecológico; quienes realicen obras o actividades que afecten o puedan afectar el ambiente están obligados a prevenir, minimizar o reparar los daños que causen, así como asumir los costos que dicha afectación implique. (*Diario Oficial de la Federación*¹, 2004)

A medida que la población y las actividades productivas del país han ido creciendo, la generación de residuos sólidos municipales, hospitalarios e industriales, se ha incrementado de tal manera, que el impacto y el riesgo que ocasiona su manejo, tratamiento y disposición final representan en la actualidad un verdadero problema, en especial aquellos residuos considerados como peligrosos. (*Diario Oficial de la Federación*¹, 2004)

Por lo tanto, es necesario ampliar y diversificar la infraestructura y sistemas orientados a la minimización, reutilización, reciclaje y tratamiento de residuos. Una alternativa tecnológica de disposición es la incineración, la cual permite reducir el volumen y peligrosidad de los mismos. (*Diario Oficial de la Federación*¹, 2004)

La incineración de residuos provenientes de cualquier actividad, incluyendo los residuos peligrosos, produce emisiones que provocan la contaminación del ambiente y con ello dañan a los ecosistemas y la salud humana; lo cual demanda la adopción de acciones preventivas tendientes a propiciar condiciones de operación adecuadas y valores límite de emisión aceptables, en particular en lo que se refiere a las dioxinas y furanos. Las acciones preventivas, de conformidad con la política ecológica, requieren de un enfoque en el que se incluyan los diferentes medios receptores, lo cual implica considerar de manera integral el control de las emisiones al aire y el manejo de las cenizas. (*Diario Oficial de la Federación*¹, 2004)

Por lo anterior, al publicarse esta Norma Oficial Mexicana se establece el primero de los distintos compromisos que derivarán del Convenio de Estocolmo; ya que al establecer límites máximos permisibles de emisiones a la atmósfera particulares para las instalaciones de incineración existentes y nuevas en el país se está procurando el cuidado de la salud de la población y del ambiente. (*Diario Oficial de la Federación*¹, 2004)

Con lo anteriormente mencionado se deduce que la producción de cemento hidráulico, al implicar el uso de hornos, produce emisiones de dioxinas y furanos por lo

cual la NOM-040-SEMARNAT-2002 aplica de la misma manera que la NOM-098-SEMARNAT-2002 en cuanto al cuidado a la población y también en comprometido con el Convenio de Estocolmo.

Las tablas 3.2 y 3.3 muestran los límites máximos permisibles de diferentes emisiones contaminantes provenientes de fuentes especificadas en las normas NOM-098-SEMARNAT-2002 y NOM-040-SEMARNAT-2002.

Tabla 3.2. Límites máximos permisibles de emisiones para instalaciones de incineración de residuos según la NOM-098-SEMARNAT-2002. (Diario Oficial de la Federación¹, 2004)

CONTAMINANTE	LÍMITE DE EMISION	FRECUENCIA DE MEDICIÓN	NORMA QUE APLICA O METODO
CO (mg/m ³)	63	CONTINUO	Infrarrojo No Dispersivo y Celda Electroquímica Anexo 1
HCl (mg/m ³)	15	TRIMESTRAL	NMX-AA-070-1980
NOx (mg/m ³)	300	SEMESTRAL	Quimiluminiscencia Anexo 2
SO ₂ (mg/m ³)	80	SEMESTRAL	NMX-AA-55-1979
PARTICULAS (mg/m ³)	50	SEMESTRAL	NMX-AA-10-SCFI-2001
ARSENICO, SELENIO, COBALTO, NIQUEL, MANGANESO, ESTAÑO (mg/m ³)	0.7*	SEMESTRAL	Espectrometría de absorción atómica. Anexos 3 y 4
CADMIO (mg/m ³)	0.07	SEMESTRAL	
PLOMO, CROMO total, COBRE, ZINC (mg/m ³)	0.7*	SEMESTRAL	
MERCURIO (mg/m ³)	0.07	SEMESTRAL	Espectrometría de absorción atómica con vapor frío Anexos 3 y 4
DIOXINAS Y FURANOS EQT (ng/m ³) <i>Instalaciones de incineración nuevas</i>	0.2	ANUAL	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas de alta resolución Anexo 5A
DIOXINAS Y FURANOS EQT (ng/m ³) <i>Instalaciones de incineración existentes antes de la publicación de esta NOM.</i>	0.5	ANUAL	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas de baja resolución Anexo 5B

Todos los valores están referidos a condiciones estándar: 1 atmósfera, base seca, 25° C y 7% de Oxígeno O₂.

* Suma total metales pesados.

**Todas las mediciones deben estar registradas en bitácora.

Tabla 3.3. Límites máximos permisibles de emisiones para instalaciones de incineración de residuos según la NOM-040-SEMARNAT-2002. (*Diario Oficial de la Federación*², 2004)

PARÁMETRO	LÍMITES DE EMISION mg/m ³	FRECUENCIA DE MEDICIÓN		METODO O PRINCIPIO DE MEDICIÓN
		Nivel 2	Nivel 3	
CO ⁽²⁾	Tabla 2 de la NOM-040-SEMARNAT-2002,	Anual	Continuo	Infrarrojo no dispersivo NMX-AA-035-1976
HCl	70	Semestral	Continuo	Infrarrojo no dispersivo NMX-AA-070-1980
NO _x ⁽²⁾	Tabla 2 de la NOM-040-SEMARNAT-2002,	Anual	Continuo	Quimiluminiscencia
SO ₂ ⁽²⁾	Tabla 2 de la NOM-040-SEMARNAT-2002,	Anual	Continuo	Infrarrojo no dispersivo NMX-AA-55-1979
HCl (como CH ₄)	70	Semestral	Continuo	Ionización de flama
Partículas	Tabla 1 de la NOM-040-SEMARNAT-2002,	Anual	Anual	Isocinético NMX-AA-10-2001
Sb, As, Se, Ni, Mn	0.7 ⁽³⁾	Anual	Semestral	Espectrometría de absorción atómica o equivalente.
Cd	0.07	Anual	Semestral	
Hg	0.07	Anual	Semestral	
Pb, Cr, Zn	0.7 ⁽³⁾	Anual	Semestral	
Dioxinas y Furanos	0.2 (ng TEQ/m³)	Bienal	Anual	Cromatografía de gases de alta resolución acoplado a espectrometría de masas de alta resolución

Todos los valores están referidos a condiciones normales base seca, corregido al 7% de oxígeno (O₂) en volumen.

(2) De acuerdo a la localización del establecimiento.

(3) Suma total metales pesados.

3.3 REGULACIÓN EN LA UNIÓN EUROPEA (CEE)

La situación en Europa mediante la unión de diferentes países (Unión Europea) a llegado a muy importantes acuerdos y leyes (también llamadas directivas), esto gracias a las diferentes situaciones suscitadas en ese continente, como por ejemplo el accidente de Seveso, Italia, el cual motivó a que se implantaran directivas que pudieran regular la seguridad en los procesos de producción tanto para el trabajador como para la población aledaña.

Estas directivas también han logrado determinar los límites máximos para las emisiones de dioxinas y furanos en la Unión Europea, así como los métodos de análisis y cuantificación de estos compuestos policlorados, entre otras cosas.

3.3.1 Seveso I, Seveso II y Directiva 2003/105/CE

Una serie de accidentes industriales sucedidos en Europa en la década de los 70s, entre ellos el más conocido, el de Seveso en 1976 comenzaría todo. La industria química, en pleno auge, revela en tan trágicas circunstancias peligros que le son propios y que a menudo se le escapan. En aquel entonces Europa carece de un tratamiento armonizado de los riesgos industriales y en consecuencia los Estados miembros de la Comunidad actúan con una clara falta de coordinación. Frente a tan dramático balance, el Consejo de Ministros adopta el 24 de junio de 1982 la Directiva denominada *Seveso*, 82/501/CEE, (o Seveso I) relativa a los riesgos de accidentes graves en determinadas actividades industriales. (VIPS, 1997)

La Directiva citada se ha modificado en dos ocasiones para extender su campo de aplicación a las zonas de almacenamiento (modificaciones de marzo de 1987 y la de noviembre de 1988) y afecta a las instalaciones de los sectores químico, petrolero y de gases licuados, en función de la clase y de la cantidad de sustancias peligrosas que utilicen. La autoridad competente designada por el Estado miembro puede exigir que las instalaciones cumplan con las obligaciones que les competen: en la práctica, se trata concretamente de redactar un informe de seguridad, elaborar un plan de urgencia interior y exterior e informar a la población del riesgo potencial y de las medidas de obligado cumplimiento en caso de que la situación de accidente se genere. (VIPS, 1997)

A la luz de la experiencia adquirida y dentro del marco del quinto programa del medio ambiente, el Consejo de la Unión Europea acordó la sustitución de la directiva Seveso I por una nueva, *la Seveso II*. (VIPS, 1997)

En la directiva *Seveso II* se efectuaron cambios importantes y se introdujeron nuevos conceptos. Hace hincapié en la protección del medio ambiente, introduciendo, por primera vez, en su campo de aplicación las sustancias consideradas peligrosas para el medio ambiente (sobre todo las sustancias acuatóxicas). Incluye nuevos requisitos, principalmente sobre los sistemas de gestión de la seguridad, los planes de emergencia, la ordenación del territorio o el refuerzo de las disposiciones relativas a las inspecciones o a la información del público. (*Actividades de la Unión Europea*¹, 2004)

En el coloquio sobre control del riesgo industrial y directiva Seveso, celebrado en Venecia los días 13 y 14 de octubre de 1995 por la red MedDialog, se dieron cita empresarios, representantes de entes locales, delegados sindicales y delegados académicos, con la finalidad de hacer el balance de la aplicación de Seveso I y proyectar *Seveso II*, 96/82/CE. (VIPS, 1997)

En términos legales, pese a largos plazos de transposición del texto (algunos países no adoptaron disposiciones reglamentarias conformes a la directiva hasta 1988), la aplicación de la directiva en las legislaciones nacionales parecía más homogénea. Desde un punto de vista práctico, los resultados mostraron, en cambio, un cuadro contrastado: la aplicación de la directiva, aun afectando actualmente a más de 2000 empresas en Europa, registra marcadas disparidades entre Estados miembros y no pudo impedir que se produjeran más de 150 accidentes graves en la Unión Europea desde la adopción del texto original. Gianni Moriani, consejero adjunto de Medio Ambiente de la Provincia de Venecia, calificó a la directiva de entonces de auténtico "calvario" en el que resulta difícil aclararse. Para ser realmente eficaz, su aplicación requería una mayor flexibilidad y claridad. (VIPS, 1997)

Los distintos debates que animaron el coloquio advirtieron además que el reto principal de la nueva directiva era lograr una auténtica gestión social del riesgo. En lo que era forma actual hasta hace poco, el excesivo tecnicismo de la directiva Seveso no permitía obtener resultados plenamente satisfactorios: necesitaba refundirse para desarrollar una auténtica cultura de la seguridad y de la prevención a través de un abanico de acciones que implicasen a la opinión pública y a los trabajadores. (VIPS, 1997)

Si bien es de reconocer los grandes avances conseguidos respecto a la primera edición de Seveso, los ponentes subrayaron por mayoría la falta de profundidad de la nueva directiva para resolver con criterio la dimensión social del control del riesgo. En este sentido, Claude Zambon, representante sindical de Rhône-Poulenc, insistió en la necesidad de implicar a los trabajadores en la gestión del riesgo. Seveso II tenía previsto consultarles sin hacerles realmente partícipes, mediante acciones preventivas de formación, mantenimiento de material, etc. Asimismo, la representante de una asociación de protección del medio ambiente afirmó en Venecia que el planteamiento de Seveso II referente a la evaluación del riesgo no deja de ser realmente técnico, probabilista y estadístico, al descartar a la población, que debería, sin embargo, poder determinar el grado de aceptabilidad de un riesgo. (VIPS, 1997)

Tras los accidentes industriales producidos en Baia Mare (Rumania) en enero de 2000 (vertido de cianuro en el río Tisa), Enschede (Países Bajos) en mayo de 2001 (explosión en un almacén de productos pirotécnicos) y Toulouse (Francia) en septiembre de 2001 (explosión en una fábrica de abonos), el Parlamento y el Consejo adoptaron la Directiva 2003/105/CE, por la que se modifica la Directiva *Seveso II* sobre todo para lo siguiente (Actividades de la Unión Europea², 2004):

- Ampliar el ámbito de aplicación de la Directiva *Seveso II*
- Mejorar la definición de los productos pirotécnicos y los explosivos,
- Incluir los materiales desechados durante la fabricación o devueltos al fabricante (denominados materiales *fuera de especificación*) en las categorías de nitrato de amonio y de abonos a base de nitrato de amonio contemplados en la Directiva *Seveso II*.

La Directiva 2003/105/CE ha ampliado el ámbito de aplicación de la Directiva *Seveso II* para incluir las operaciones de transformación y almacenamiento de minerales efectuadas por las industrias extractivas de la minería en que intervengan sustancias peligrosas, así como las instalaciones de eliminación de las tierras estériles utilizadas en esas actividades. (*Actividades de la Unión Europea*², 2004)

3.3.2 Directivas relacionadas con las dioxinas y furanos

En la Unión Europea existe una variedad de directivas que rigen a las dioxinas y furanos desde diferentes enfoques. La tabla 3.4 muestra algunas de las directivas y reglamentos aplicados en la Unión Europea para las dioxinas y los furanos y el enfoque de cada una de ellas.

Tabla 3.4. Directivas y reglamentos de la Comunidad Europea relacionados con la regulación de dioxinas y furanos. (*Instituto Catalán de Tecnología, 2004*)

Directiva o reglamento	Objetivo
Directiva 2005/7/CEE	Establece los requisitos para la determinación de los niveles de dioxinas y de BPC similares a las dioxinas en los piensos (alimento para ganado)
Directiva 76/371/CEE	Establece el procedimiento de toma de muestras para el control oficial de los niveles de dioxinas y la determinación de los niveles de BPC similares a las dioxinas en ciertos piensos
Directiva 2002/32/CEE	Cumplimiento de los niveles máximos establecidos
Directiva 96/82/CEE	Relativa al control de los riesgos de accidentes graves en los que intervengan sustancias peligrosas, más conocida como <i>Seveso II</i> , que sustituyó a la <i>Seveso I</i> de 1982,
Directiva 2003/105/CEE	Que modifica a la directiva modificada la Directiva 96/82/CE (<i>Seveso II</i>). Estas modificaciones pretenden, entre otros objetivos, dar cobertura legal para la prevención y el control de accidentes recientes que hasta ahora no estaban incluidos.
REGLAMENTO (CE) N° 850/2004	Se refiere ante todo a la protección del medio ambiente y de la salud humana.
Directiva 2002/69/CEE	Método de toma de muestras y los criterios de realización de los métodos de análisis.
Directiva 2002/657/CEE	Muestra sustancias para las que se ha establecido un límite permitido.

Actualmente existe la directiva 2000/76/CE publicada el 4 de diciembre del 2004 la cual establece los límites máximos permisibles de dioxinas y furanos emitidos por fuentes estacionarias (incineradores). Dicha directiva establece lo siguiente:

El Protocolo sobre los contaminantes orgánicos persistentes firmado por la Comunidad en el marco del Convenio sobre la Contaminación Atmosférica Transfronteriza a Gran Distancia de la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas (CEPE-ONU) establece, como valores límite jurídicamente vinculantes para la emisión de dioxinas y furanos, $0,1 \text{ ng/m}^3$ TEQ (equivalentes de toxicidad) para instalaciones que incineren más de 3 toneladas por hora de residuos sólidos municipales, $0,5 \text{ ng/m}^3$ TEQ para instalaciones que incineren más de 1 tonelada por hora de residuos sólidos médicos, y $0,2 \text{ ng/m}^3$ TEQ para instalaciones que incineren más de 1 tonelada por hora de residuos peligrosos.

3.4 REGULACIÓN EN LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

En los Estados Unidos, por medio de su Agencia de Protección Ambiental (USEPA por sus siglas en inglés), en conjunto con la industria, se han realizado diversas acciones agresivas para controlar y a su vez reducir las emisiones de dioxinas y furanos al ambiente, para lo cual se establecieron estrictos controles reglamentarios en las principales fuentes industriales generadoras de estos contaminantes. (*IFIC, 2003*)

Con la medidas llevadas a cabo por el gobierno de los Estados Unidos se lograron reducir las emisiones industriales en más del 90% del nivel que se alcanzó en la década de los 80, gracias a los esfuerzos de la USEPA y los realizados por los gobiernos estatales y las industrias privadas. (*IFIC, 2003*)

La EPA adoptó normas que reducirán un 99% las emisiones de dioxinas de los incineradores de desechos municipales y casi 95% las de los incineradores de desechos hospitalarios. Asimismo, la USEPA promulgó reglamentos para reducir las dioxinas de algunos incineradores de desechos peligrosos, como los hornos de cemento. (*CCAAAN, 2000*)

El gobierno federal de Estados Unidos desarrolla reglamentos y recomendaciones para proteger la salud pública. Los reglamentos pueden ser impuestos por ley. Las agencias federales que desarrollan reglamentos para sustancias tóxicas incluyen a la USEPA, la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA, por sus siglas en inglés) y la Administración de Alimentos y Drogas (FDA, por sus siglas en inglés). Las recomendaciones proveen instrucciones valiosas para proteger la salud pública, pero no pueden imponerse por ley. Las organizaciones federales que desarrollan recomendaciones para sustancias tóxicas incluyen a la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR, por sus siglas en inglés) y el Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional (NIOSH, por sus siglas en inglés). (*ATSDR, 1998*)

Los reglamentos y recomendaciones se pueden expresar como “niveles que no deben excederse” en el aire, agua, suelo o alimentos y se basan generalmente en niveles que afectan a los animales. Estos niveles luego se ajustan para la protección de seres humanos. En ciertas ocasiones estos “niveles que no deben excederse” difieren entre organizaciones federales debido a las diferentes duraciones de exposición (una jornada de 8 horas al día o de 24 horas al día), el uso de diferentes estudios en animales u otros factores. (*ATSDR, 1998*)

Las recomendaciones y los reglamentos se actualizan periódicamente a medida que se dispone de información adicional. Los siguientes son algunos reglamentos y recomendaciones para las PCDDs y PCDFs (dioxinas y furanos) (*ATSDR, 1998*):

El gobierno ha desarrollado normas y recomendaciones para la 2,3,7,8-TCDD. Éstas están diseñadas para proteger al público de los efectos potencialmente adversos para la salud de esta sustancia química. La FDA recomienda no consumir pescados y mariscos con niveles de 2,3,7,8-TCDD mayores de 50 ppt. Estos niveles han causado la clausura de varias áreas de pesca comercial. Además, la USEPA ha dado instrucciones a los estados acerca de la evaluación de los riesgos a la salud tanto para pescadores que subsisten de la pesca como para aquellos que pescan por deporte, y acerca de las emisiones de alertas de consumo de peces cuando las concentraciones de PCDDs y PCDFs en los peces y mariscos presentan riesgo para estos grupos. La USEPA también recomienda límites para la cantidad de 2,3,7,8-TCDD que puede estar presente en el agua potable. La USEPA aconseja que los niños no consuman agua que tiene más de 1 nanogramo de 2,3,7,8-TCDD por litro de agua (ng/L ó ppt) en 1 día, o más de 0.01 ng/L al día durante períodos más prolongados. Para exposición prolongada de adultos, la USEPA recomienda que no haya más de 0.04 ng/L en el agua potable. (*ATSDR, 1998*)

La leche humana puede contener niveles de PCDDs y PCDFs más altos que la leche de vaca. Por lo tanto, niños que lactan pueden estar expuestos a niveles de PCDDs y PCDFs más altos que los adultos, en base a peso corporal. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha concluido que para niños, el riesgo de la alimentación con leche materna con los niveles de dioxinas que se encuentran en la población general, es de poca importancia comparado con los beneficios biológicos y psicológicos de ser alimentado con leche materna. Sin embargo, la concentración específica a la cual los niveles de PCDDs y PCDFs en la leche materna producen efectos adversos en los niños no se ha determinado. (*ATSDR, 1998*)

El establecimiento de normas para las numerosas fuentes de PCDDs y PCDFs parece haber tenido éxito en reducir la cantidad de estos contaminantes que entran al ecosistema y en disminuir el potencial de exposición para seres humanos. Tanto la USEPA como la ATSDR clasifican a la 2,3,7,8-TCDD como sustancia peligrosa. Existen numerosos reglamentos que controlan su destrucción y disposición. (*ATSDR, 1998*).

Capítulo 4

GENERACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS DEBIDO AL TRATAMIENTO TÉRMICO DE RESIDUOS PELIGROSOS

4.1 ORIGEN

Las dioxinas representan un grupo de compuestos químicos que raramente se dan espontáneamente en la naturaleza, exceptuando las que resultan de incendios de campos, maleza y bosques. Una gran proporción de dioxinas provienen de fuentes sintéticas. (*Pérez y colaboradores, 2002*)

Todas las formas de incineración, y los procesos que usan cualquier combustible fósil ocasionan emisiones de dioxinas. Excepto por las liberaciones del pasado, la industria del cloro y los productos clorados están entre las menores fuentes de dioxinas hoy en día. (*Pérez y colaboradores, 2002*)

El Anexo C del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) establece las siguientes categorías de fuentes que podrían generar emisiones de dioxinas y furanos:

Parte II: Categorías de Fuentes

Las dibenzo-p-dioxinas y los dibenzofuranos policlorados, el hexaclorobenceno, y los bifenilos policlorados se forman y se liberan de forma no intencionada a partir de procesos térmicos que comprenden materia orgánica y cloro, como resultado de una combustión incompleta o de reacciones químicas. Las siguientes categorías de fuentes industriales tienen un potencial de formación y liberación relativamente elevadas de estos productos químicos al medio ambiente (*Comisión Chilena del Cobre, 2002*):

- A) Incineradoras de desechos, incluidas las coincineradoras de desechos municipales, peligrosos o médicos o de lodo cloacal;
- B) Desechos peligrosos procedentes de la combustión en hornos de cemento;
- C) Producción de pasta de papel utilizando cloro elemental o productos químicos que producen cloro elemental para el blanqueo;
- D) Algunos procesos térmicos de la industria metalúrgica:
 - a. Producción secundaria de cobre;
 - b. Plantas de sinterización en la industria del hierro e industria siderúrgica;
 - c. Producción secundaria de aluminio;

d. Producción secundaria de zinc.

Parte III: Categorías de Fuentes

Pueden también producirse y liberarse en forma no intencionada dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos policlorados, hexaclorobenceno y bifenilos policlorados a partir de las siguientes categorías de fuentes, en particular:

- A) Quema a cielo abierto de desechos, incluida la quema en vertederos;
- B) Procesos térmicos de la industria metalúrgica no mencionados en la Parte II;
- C) Fuentes de combustión doméstica;
- D) Combustión de combustibles fósiles en centrales termoeléctricas o calderas industriales;
- E) Instalaciones de combustión de madera u otros combustibles de biomasa;
- F) Procesos de producción de productos químicos determinados que liberan de forma no intencional contaminantes orgánicos persistentes formados, especialmente la producción de clorofenoles y cloranil;
- G) Crematorios;
- H) Vehículos de motor, en particular los que utilizan gasolina con plomo como combustible;
- I) Destrucción de carcasas de animales;
- J) Teñido (con cloranil) y terminación (con extracción alcalina) de textiles y cueros;
- K) Plantas de desguace para el tratamiento de vehículos una vez acabada su vida útil;
- L) Combustión lenta de cables de cobre;
- M) Desechos de refinerías de petróleo.

4.2 TEORÍAS SOBRE LOS MECANISMOS DE FORMACIÓN.

Existen numerosas hipótesis y estudios de investigación sobre el origen y mecanismos de formación de las dioxinas y furanos en procesos de incineración, que se han identificado como una de las principales fuentes de emisión de estos compuestos, si bien los mencionados estudios no se encuentran aun perfectamente contrastados. (MAPFRE, 1994)

Como resultado de investigaciones recientes se concluye que la formación de dioxinas está relacionada con las regiones de bajas temperaturas en el incinerador, y es una función compleja de la composición del desecho, la tecnología de combustión, y de las condiciones durante la limpieza y enfriamiento de los gases de salida. Si los gases y las partículas tienen un tiempo de residencia prolongado en los ductos, expuestos a temperaturas entre 200 y 500° C, es muy probable la formación de una importante cantidad de dioxinas. La formación ocurre en la superficie de las partículas de cenizas en suspensión, tanto a partir de precursores (por ejemplo clorofenoles) como según la síntesis de Novo que involucra carbón no quemado, cloro, oxígeno y un catalizador. La formación desde los precursores puede disminuirse por medio de una combustión eficiente en la cámara de post-combustión, mientras que la síntesis de Novo no puede limitarse por medio de la tecnología

de combustión, pero sí con un rápido enfriamiento y sistemas de filtración. (Pérez y colaboradores, 2002)

Varios son los mecanismos propuestos inicialmente como causantes de las emisiones de dioxinas y furanos en incineración, tales mecanismos no deben considerarse mutuamente excluyentes.

4.2.1 Presencia de los mismos en la alimentación del incinerador.

Unas temperaturas superiores a 850° C y unos tiempos de residencia del orden de 0.1 segundos pueden originar la descomposición inicial de estos compuestos (grafica 4.1) pero posteriormente, durante el enfriamiento de los gases, por medio de mecanismos de reordenación, muy probablemente vuelvan a desarrollarse isómeros de dioxinas y furanos. (MAPFRE, 1994)

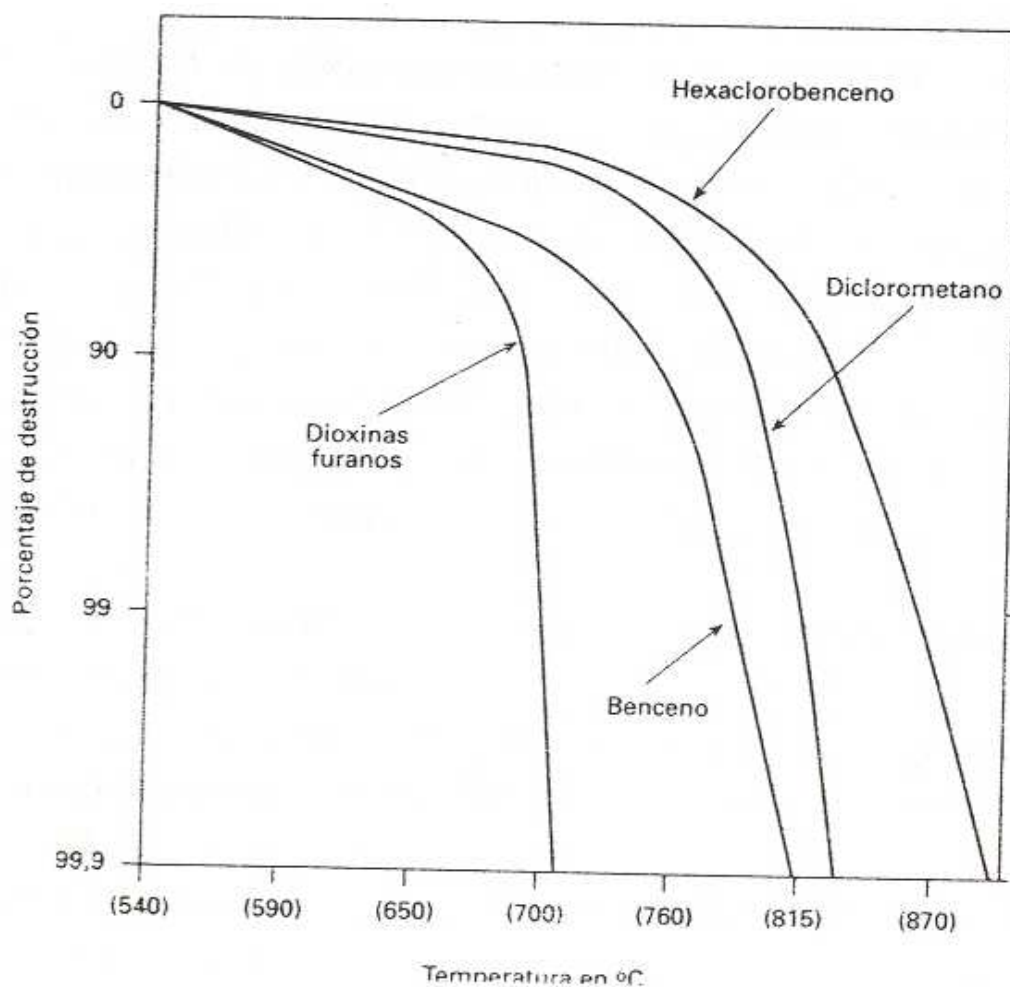


Figura 4.1. Curvas de degradación de Dioxinas y Furanos en función de la temperatura. (MAPFRE, 1994)

Otros rangos de temperaturas inferiores a las indicadas o condiciones de combustión no controladas satisfactoriamente podrían ocasionar el paso de las dioxinas y los furanos sin reaccionar a través de la cámara de combustión. (MAPFRE, 1994)

Diversas medidas realizadas en incineradores de residuos sólidos urbanos de Alemania y Estados Unidos muestran que, aun siendo menor la cantidad total de dioxinas y furanos emitida que la de entrada, la toxicidad equivalente de la mezcla es superior en la emisión. También se ha constatado la mayor presencia de dioxinas y furanos en la chimenea de expulsión de gases que a la salida de la cámara de combustión, donde la temperatura es mayor. (MAPFRE, 1994)

4.2.2 Formación de estas sustancias a partir de precursores similares como fenoles clorados y bifenilos policlorados (BPCs).

La formación de dioxinas a partir de compuestos similares (figura 4.1) es un proceso bastante bien conocido, puesto que es la forma industrial de obtención de los mismos. (MAPFRE, 1994)

La concentración de los fenoles clorados en los gases de combustión es muy baja, del orden de dos veces la concentración de dioxinas en el mismo flujo de gases. No está todavía muy claro si las concentraciones bajas de fenol producen significativas cantidades de dioxinas a través de reacciones de dimerización bimolecular (significativas debido a su alta toxicidad), como por ejemplo las que tuvieron lugar en el accidente de Seveso. (MAPFRE, 1994)

El otro grupo de precursores potencialmente importantes son los bifenilos policlorados (BPCs), presentes en los residuos o formados durante los procesos de combustión. La oxidación parcial de BPC a PCDF (policloro-dibenzofuranos) se produce relativamente rápido en condiciones de deficiencia de oxígeno (figura 4.2). (MAPFRE, 1994)

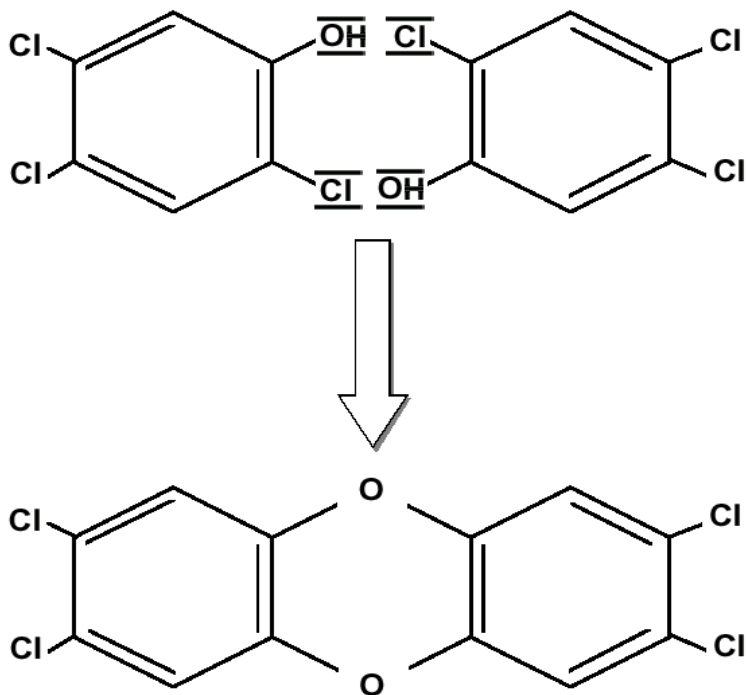


Figura 4.2. Formación de dioxinas a partir de fenoles. (mecanismo de reacción completo en apartado 4.2.3) (MAPFRE, 1994)

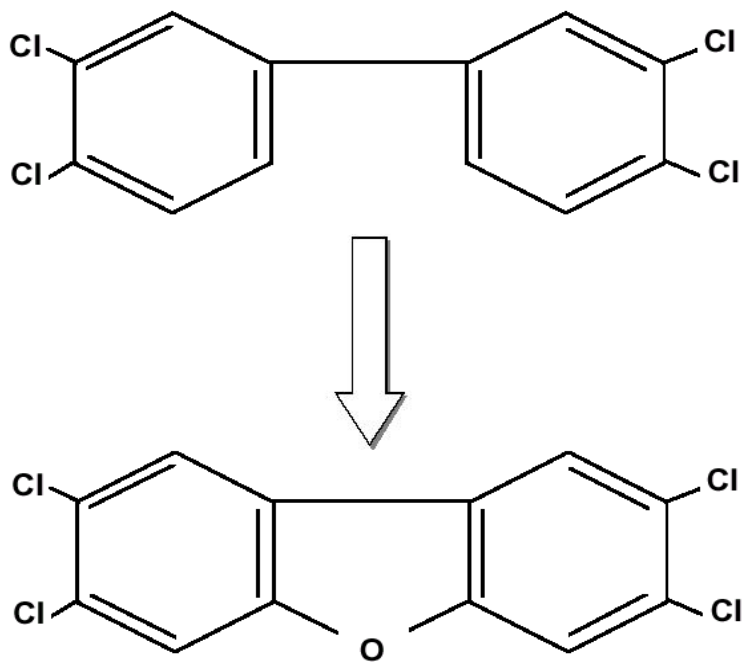


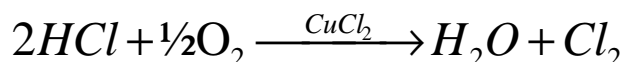
Figura 4.3. Formación de furanos a partir de BPC. (MAPFRE, 1994)

4.2.3 Formación desde precursores, teniendo CuCl_2 como catalizador.

Las dioxinas y furanos se forman esencialmente a través del rompimiento térmico y rearreglo molecular de compuestos precursores. Los compuestos precursores son hidrocarburos aromáticos clorados que tienen similitud estructural con las moléculas de dioxinas y furanos. La formación de dioxinas y furanos se cree que ocurre después de que el precursor se ha condensado y ha sido adsorbido en sitios preferenciales en la superficie de las partículas de las cenizas en suspensión. Los sitios activos de la superficie de las cenizas promueven la reacción química de formación de dioxinas y furanos. Se observó que estas reacciones son catalizadas por la presencia de cloro inorgánico adsorbido en las partículas de ceniza. Las temperaturas en el intervalo de 200 a 500° C son condiciones necesarias para que éstas reacciones ocurran; las temperaturas por encima o por debajo de él inhiben el proceso de formación. Por lo tanto, la teoría de los precursores se enfoca en la región del combustor que está corriente abajo, y lejos de la zona de alta temperatura del horno o cámara de combustión. Esta es una zona donde los gases derivados de la combustión del material orgánico se enfrían durante el paso a través de los conductos, intercambiadores de calor, y tubos de caldera, equipos de control de contaminación atmosférica o la chimenea. (Pérez y colaboradores, 2002)

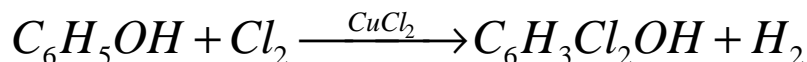
Se postula una ruta para la reacción de oxidación que da lugar a la formación de dioxinas y furanos en la región de post-combustión del incinerador de la siguiente forma (Pérez y colaboradores, 2002):

1. El ácido clorhídrico (HCl) se deriva termolíticamente como un producto de la combustión de combustibles heterogéneos conteniendo abundantes cantidades de compuestos orgánicos clorados.
2. Oxidación de HCl en presencia de oxígeno (reacción de Deacon) y con cloruro de cobre (CuCl_2) como catalizador, para producir cloro gaseoso libre.

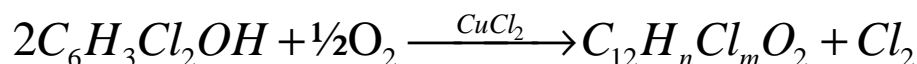


Muchos otros catalizadores de cobre también pueden promover esta reacción considerablemente; por ejemplo, Cu, CuCl, CuO y Cu_2O .

3. Compuestos fenólicos adsorbidos en la superficie de la ceniza se cloran para formar precursores de las dioxinas.



4. Los precursores de las dioxinas son posteriormente oxidados (con cloruro de cobre como catalizador) para producir dioxinas y furanos.



4.2.4 Síntesis de estas sustancias en las diferentes fases del incinerador, según a distintos precursores originados a partir de especies orgánicas presentes en los residuos y especies donadoras de cloro.

Estos mecanismos son considerados como las mayores fuentes de generación de dioxinas y furanos. Se postula que el calentamiento del aire, en presencia de cualquier compuesto químico orgánico o inorgánico que tenga en su molécula átomos de cloro, hidrógeno y carbono, conduce a la formación de dioxina bajo ciertas condiciones según las etapas del siguiente mecanismo (MAPFRE, 1994):

1. La combustión de plásticos que contienen cloro, como el PVC, producen ácido clorhídrico.
2. La combustión incompleta de la lignina, procedentes de los residuos derivados de la madera (papel, cartón, etc.) produce compuestos fenólicos.
3. La reacción entre los compuestos fenólicos y el ácido clorhídrico produce dioxinas y furanos.

Todas estas reacciones parece que se pueden producir en fase gaseosa únicamente, como en fase gaseosa y sólida a la vez. En la fase gaseosa, diversos autores han constatado la formación de dioxinas a partir de los precursores de tipo fenólicos clorados ya mencionados, existiendo un cierto equilibrio entre las reacciones de formación y descomposición a elevadas temperaturas. Sin embargo, en las zonas de la instalación de incineración que se encuentran a temperaturas más bajas, en un rango de 250 a 450° C aproximadamente, aquellas reacciones pueden disminuir su probabilidad de ocurrencia y, dependiendo a su vez de que las partículas actúen o no como catalizador de las mismas, llevarse a cabo fundamentalmente en fase heterogénea (sólida y gaseosa) sobre la superficie de las cenizas volante. (MAPFRE, 1994)

4.2.5 Formación a partir de la síntesis de Novo

Esta teoría postula que las dioxinas y furanos se forman en los procesos de combustión a partir de materiales o compuestos que estructuralmente, a nivel molecular, no están relacionados con las dioxinas y furanos. Se cree que la síntesis ocurre en regiones fuera de la zona del horno donde los gases de combustión se han enfriado a un intervalo de temperatura entre 200 y 500° C, considerado favorable para la cinética de formación. Experimentos de laboratorio confirman que la ceniza misma no es un sustrato inerte y que ésta participa en la cinética de formación. Típicamente la ceniza está compuesta de una base de aluminio-silicato con concentraciones de 5-10% de silicio, cloro (como cloruros inorgánicos), azufre y potasio. El 20% del peso de las partículas de ceniza es carbono, y las partículas tienen unas áreas superficiales específicas en el intervalo de 2-4 m²/g. (Pérez y colaboradores, 2002)

El cloruro de cobre cataliza la síntesis de Novo para la formación de dioxinas y furanos en la superficie de las partículas de ceniza en la presencia de oxígeno (que es esencial para la síntesis de Novo a diferencia del mecanismo de los precursores que pueden

operar aún en una atmósfera de N_2) para producir dióxido de carbono (CO_2) y compuestos aromáticos clorados. El carbono presente en las cenizas colantes puede actuar como fuente directa para la formación de dioxinas y furanos a través de la síntesis de Novo. Después de conocer la síntesis de Novo y el mecanismo de los precursores, se podría creer que la primera es una extensión del segundo; sin embargo, como ya se dijo antes, estas dos teorías están muy relacionadas, aún siendo diferentes. Hay un aspecto adicional en la formación de dioxinas y furanos, la transferencia de masa, tan importante como la presencia de cloro, la temperatura de reacción, los catalizadores de cobre y los compuestos precursores. Puede decirse que la velocidad o el proceso de formación de dioxinas y furanos se controla, no por la cinética química, sino por la transferencia de masa o los procesos de adsorción. Una muestra de esto es que la velocidad de reacción del cloro (originario del HCl) con materiales carbonáceos provenientes de la superficie de la ceniza para formar dioxinas y furanos es mucho más rápida que los procesos de adsorción en el intervalo de la temperatura de formación. (Pérez y colaboradores, 2002)

4.3 INCINERACIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS EN MÉXICO

El proceso de incineración ha existido en México desde finales de la década de los 70, antes del establecimiento de la legislación que rige actualmente a los residuos peligrosos. Los primeros incineradores se instalaron en hospitales, universidades e institutos de investigación, con el fin de cremar residuos patológicos o cadáveres; a éstos se sumaron los incineradores particulares de dos empresas de la industria química, para la incineración de los residuos generados en sus propios procesos. (INE⁵, 2003)

La incineración se ofreció como un servicio comercial desde 1990, sin embargo, a partir de 1996, tras la publicación de la NOM-087-ECOL-1995, donde se establecen los requisitos de manejo de los residuos biológico-infecciosos, la infraestructura instalada creció rápidamente, en especial para la incineración de estos residuos, tendencia que se observa claramente en la gráfica 4.2. Cabe mencionar que a partir de 1998, la solicitud de autorizaciones para la incineración de residuos peligrosos y biológico-infecciosos disminuyó drásticamente debido a la rectificación en el valor de generación difundido de estos residuos, que inicialmente era de 4.1 kg/cama/día y finalmente se aclaró que era de 1.5 kg/cama/día. (INE⁵, 2003)

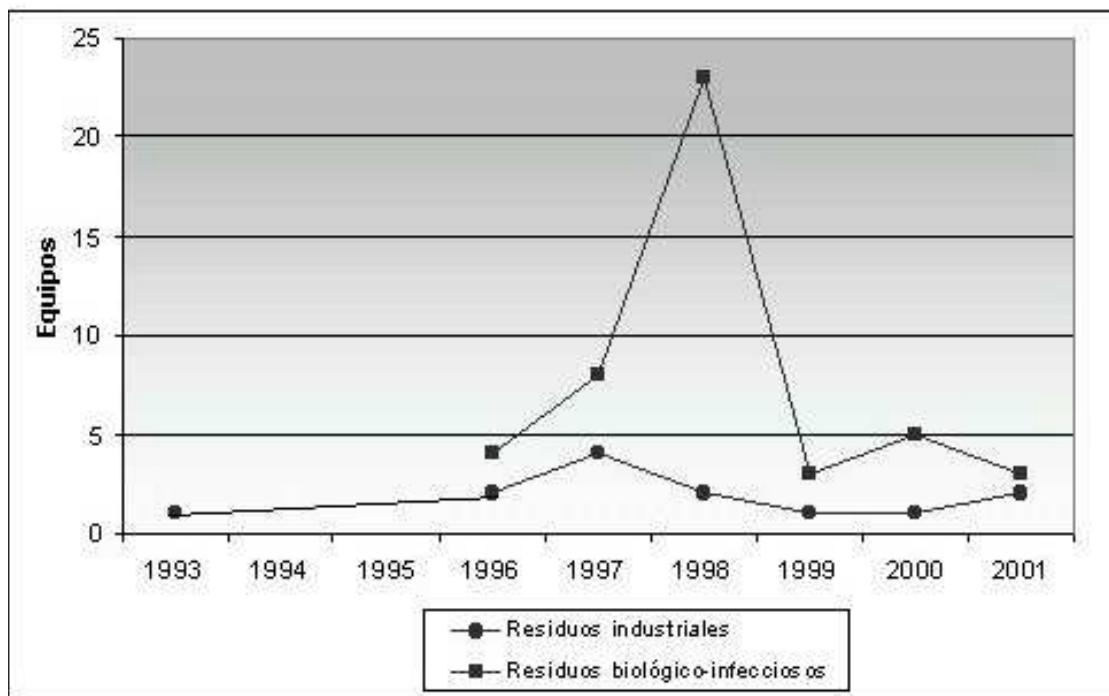


Figura 4.4. Autorizaciones otorgadas para la incineración de residuos. (INE, 2003)

En el año 2003 existían en México 35 empresas autorizadas para la incineración de residuos peligrosos. Algunas de ellas cuentan con más de un equipo, por lo que hay un total de 43 incineradores operando, de los cuales el 85% se utiliza para residuos biológico-infecciosos y el 15% restante incinera residuos industriales (DGMIC 2001). A la fecha, la incineración no se aplica como método de tratamiento para residuos sólidos municipales a escala industrial. (INE⁵, 2003)

La incineración, como proceso de tratamiento de cualquier tipo de residuos, es una opción minoritaria en capacidad total para el manejo de estos residuos en México. Generalmente, a la incineración se le considera como una última alternativa de tratamiento y reducción de volumen de los residuos, debido principalmente al costo que involucra la instalación, operación y mantenimiento de una planta de este tipo. Además, la opinión popular identifica a estas instalaciones como empresas contaminantes. Como resultado, en la actualidad no existen incineradores de residuos sólidos municipales, y los que tratan residuos industriales y biológico-infecciosos no alcanzan en número a 40 en todo el país. (CENICA, 2005)

4.3.1 Tipos comunes de incineradores

Existen varios tipos de incineradores de desechos sólidos (Pérez y colaboradores, 2002):

- *Quemas abiertas.* Es la técnica más antigua, y consiste en colocar o apilar materiales de desechos y quemarlos sin la ayuda de equipos de combustión especializados.
- *Incineradores de foso abierto.* Desarrollados para la incineración controlada de desechos explosivos.
- *Incineradores de una sola cámara.* El desecho sólido se coloca en una parrilla donde se quema. Algunos equipos tienen un sistema especial de encendido.
- *Incineradores de cámaras múltiples.* Se desarrollaron con el fin de proveer una combustión completa y disminuir las partículas en los gases de salida. Una primera cámara se usa para la combustión controlada de los desechos sólidos. La cámara secundaria provee el tiempo de residencia, y el combustible suplementario, para la combustión de los productos gaseosos no quemados y los sólidos combustibles (hollín) en el gas descargado desde la primera cámara. Hay varios tipos de incineradores de doble cámara:
 - ◆ Incinerador de retorta. Es un incinerador cúbico compacto con múltiples deflectores internos. Los deflectores están dispuestos para guiar los gases de combustión a través de giros de 90° en direcciones tanto vertical como horizontal.
 - ◆ Incinerador en línea. El flujo de gases de combustión pasa axialmente a través del incinerador teniendo solamente cambios abruptos en la dirección vertical. El requerimiento de aire para cualquiera de estos dos últimos tipos de incineradores es aproximadamente 300% de exceso del estequiométrico.
 - ◆ Incineradores con deficiencia de aire (incinerador pirolítico). El desecho se descarga en una cámara primaria donde se alimenta un flujo de aire controlado cuidadosamente. Solamente se provee el aire necesario para permitir que ocurra la combustión suficiente para el calentamiento. Típicamente 70-80% del aire estequiométrico requerido se introduce en la cámara primaria.

Los gases generados en la combustión con defecto de aire contendrán compuestos orgánicos combustibles que se queman en la cámara secundaria. Ella está dimensionada para proporcionar un tiempo de residencia suficiente para la destrucción total de los compuestos orgánicos. En la cámara secundaria, el aire se introduce en exceso, 140-200% del estequiométrico requerido para los gases combustibles que salen de la primera cámara.
 - ◆ Incineradores rotatorios. Son los más universales de los sistemas técnicos de disposición de desechos. Se usan para la incineración de una amplia variedad de desechos tanto sólidos y sedimentos como líquidos y gaseosos. La cámara de combustión primaria es el horno rotatorio, el cual gira sobre su eje horizontal ligeramente inclinado y por lo general trabaja en conjunto con una cámara fija de post-combustión. La velocidad rotacional del horno es variable, en el intervalo de $\frac{3}{4}$ a $2\frac{1}{2}$ rev/min., con el fin de dar un tiempo de residencia a los desechos sólidos de 0.5 a 1.5 horas.

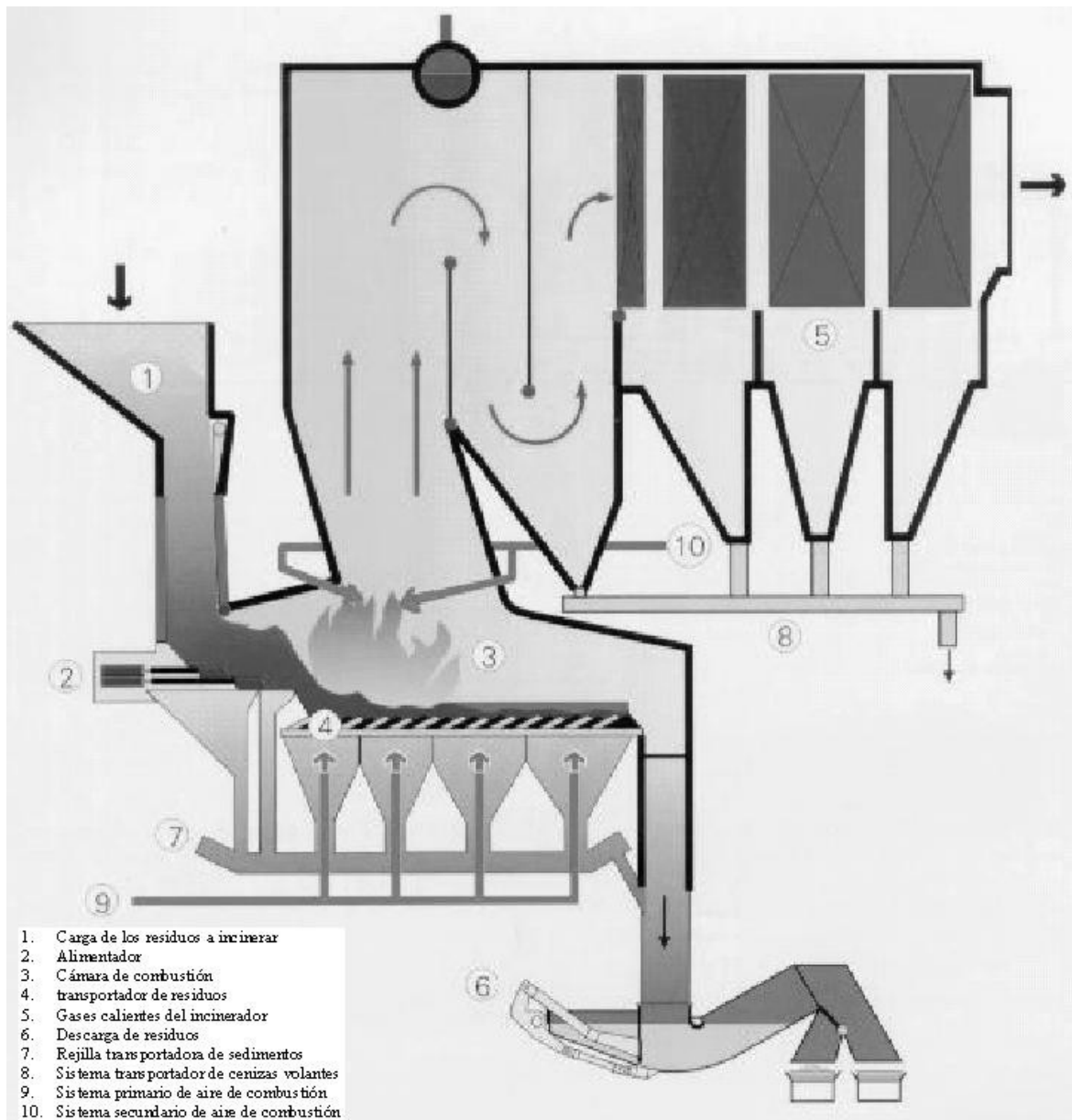


Figura 4.5. Diagrama típico de un sistema de incineración.

4.3.2 Metodología de evaluación de los sistemas de incineración

El método de evaluación de desempeño de los sistemas de incineración se diseñó para valorar los diferentes parámetros de operación de los incineradores, de acuerdo con rangos de operación satisfactorios, basados en su mayoría en los lineamientos establecidos por la NOM-098-SEMARNAT-2002 y las normas aplicables en países donde la incineración es práctica común. Se incluyen también otros parámetros que no están directamente relacionados con el proceso de incineración, pero que deben atenderse para mejorar el desempeño general de las plantas. Así, se asignaron valores de acuerdo con una escala donde se distinguen condiciones y características de una operación ineficiente, satisfactoria o excelente, valoradas con los números 0, 1 y 2 respectivamente, como se muestra en la tabla 4.1. (INE⁵, 2003)

Criterios de combustión

Temperatura en la cámara de combustión primaria. Por tratarse de un proceso térmico, la temperatura es uno de los parámetros más importantes para garantizar la destrucción eficiente de los residuos. Sin embargo, para la cámara de combustión primaria existen escasas referencias, ya que este parámetro depende de diversos factores, como el tipo de residuo o de incinerador. En la literatura se reportan rangos de temperatura desde 400 hasta 1,600° C, no obstante, se recomienda que en el caso de los residuos hospitalarios la temperatura mínima en esta cámara de combustión sea mayor a 760° C (Midwest Research Institute, 1989, USEPA 1990 California Air Resources Board 1992). Asimismo, se recomienda que la temperatura no exceda de 1,000 °C, debido que a partir de este punto, las cenizas pueden fundirse y provocar la incrustación de escorias en el material refractario, ocasionando deterioro en el equipo. (INE⁵, 2003)

Temperatura en la cámara de combustión secundaria. Dependiendo de factores como el tipo de incinerador o de residuo, la cámara de combustión se opera entre 900 y 1,600° C. Por su parte la NOM-098-SEMARNAT-2002, señala que aún en las condiciones más desfavorables, los incineradores deben alcanzar una temperatura mínima de 850° C y en caso de incinerar compuestos clorados, la temperatura debe elevarse hasta 1,000 ± 100° C. Estas condiciones son similares a las establecidas en la Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo y del consejo relativo a la incineración de residuos. La USEPA (1990), sugiere que en esta cámara la temperatura no exceda de 1,200 °C para evitar daños en el material refractario del incinerador. (INE⁵, 2003)

Tiempo de retención de los gases en la cámara de combustión secundaria. Existe una relación estrecha entre el tiempo de retención de los gases y la temperatura de combustión en la cámara de combustión secundaria, observándose que a mayor tiempo de retención de los gases, la temperatura necesaria para la destrucción de los residuos disminuye. En la práctica, se recomienda que el tiempo de retención de los gases en la segunda cámara de combustión sea de uno a tres segundos, en tanto otras regulaciones coinciden en establecer un mínimo de dos segundos (Directiva 2000/76/CE: 4; NOM-098-SEMARNAT-2002). (INE⁵, 2003)

Tabla 4.1. Criterios aplicados para valorar el desempeño de las plantas. (INE⁵, 2003)

Parámetro	Rango	Valor	Observaciones
Criterios de combustión			
Temperatura en CC1	< 800° C	0	Combustión incompleta
	800 a 1000° C	2	Operación adecuada
	>1000° C	1	Daño al material refractario
Temperatura en CC2	< 850° C	0	Combustión incompleta
	850 a 1200° C	2	Operación adecuada
	> 1200° C	1	Daño al material refractario
Tiempo de retención en CC2	< 2 seg.	0	Insuficiente para destrucción de compuestos orgánicos
	? 2 seg.	2	Suficiente para destrucción de compuestos orgánicos
Pérdida de materia volátil de las cenizas	> 10%	0	Representa combustión incompleta
	5 a 10%	1	Representa combustión satisfactoria
	< 5%	2	Garantiza la mejor combustión
Criterios para el tratamiento de gases			
Control de partículas y gases ácidos	Nulo	0	Se emiten contaminantes a la atmósfera
	Básico	1	Hay remoción de partículas
	Avanzado	2	Hay remoción de partículas y gases ácidos
Temperatura de salida de los gases	> 250° C	0	Altas probabilidades de generación de
	250 a 200° C	1	Se reduce la generación de dioxinas (c)
	< 200° C	2	La generación de dioxinas es casi nula
Otros criterios importantes			
Almacenamiento de residuos	No adecuado	0	Genera condiciones de inseguridad en la planta
	Adecuado	2	Existe buen manejo de los residuos
Manejo de cenizas	S/separación	0	Provoca dilución y disposición inadecuada
	C/separación		Evita la dilución
	C/separación y estabilización	2	Provee el manejo adecuado
Tratamiento de agua	Nulo	0	Provoca descarga de contaminantes
	Físico-químico	2	Provee tratamiento adecuado

CC1 = cámara de combustión primaria; CC2 = cámara de combustión secundaria;
0 = ineficiente; 1 = satisfactorio; 2 = excelente; dioxinas = dioxinas y furanos

Pérdida de materia volátil de las cenizas. En cenizas de fondo, la pérdida de materia volátil es una aproximación de la calidad de combustión de los residuos, debido a que estas cenizas generalmente se exponen a temperaturas iguales o mayores a los 550 °C que se especifican en la prueba estandarizada para su determinación. No obstante, en el caso de las cenizas volantes, éste no es un parámetro representativo debido a que los equipos de control de emisiones operan a temperaturas considerablemente más bajas; además de que en ocasiones se adicionan reactivos que a esa temperatura pueden representar una pérdida de peso adicional. La pérdida de materia volátil permitida en la NOM-098-SEMARNAT-2002 es de 10%, mientras que en la regulación europea y japonesa debe ser menor a 5%. (INE⁵, 2003)

Criterios para el tratamiento de gases

Control de partículas y gases ácidos. Las partículas se generan por la presencia de materiales no combustibles que alimentan al incinerador por productos de la combustión incompleta de los residuos o por la condensación de compuestos volatilizados. Su concentración en los gases emitidos a la atmósfera depende de la turbulencia así como de la velocidad de los gases en la cámara secundaria. Los equipos que se emplean con mayor frecuencia en la remoción de partículas son los lavadores de gases, ciclones, precipitadores electrostáticos y filtros de bolsas. Por otra parte, los gases ácidos que comúnmente se generan son: HCl, SO_x y NO_x. En el caso de los dos primeros, no se requieren condiciones especiales de operación para inducir o evitar su formación, pero se pueden remover con relativa facilidad al neutralizar el flujo de los gases con reactivos alcalinos (NaOH y Ca(OH)₂). Sin embargo, la generación de NO_x depende de la temperatura de combustión, encontrándose que a partir de 1,000 °C, su concentración en los gases de combustión se incrementa sustancialmente. Entre las medidas empleadas para la remoción de NO_x se encuentran la recirculación de los gases de la cámara de combustión secundaria y/o la adición de amoníaco en la zona de combustión. Por lo tanto, el tratamiento completo de los gases de combustión implica la combinación de varios procesos específicos. (INE⁵, 2003)

Temperatura de salida de los gases. Se han establecido límites para la temperatura de salida de los gases, principalmente para minimizar la formación de dioxinas por medio de las reacciones de Novo. De acuerdo con esta teoría, la formación de dioxinas y furanos es mínima cuando la temperatura es menor a 250 °C, por lo que la NOM-098-SEMARNAT-2002 establece ese valor como máximo para los gases emitidos a la atmósfera. En Japón se establece que la temperatura de los gases debe reducirse hasta 200 °C para disminuir aún más la posibilidad de generación de dioxinas. (INE⁵, 2003)

Otros criterios importantes

Manejo de cenizas. Las cenizas de fondo o escorias generadas en la cámara de combustión primaria, se componen principalmente de materiales inertes mientras que las cenizas volantes que se atrapan en los equipos de control de emisiones, presentan mayor concentración de materia orgánica y de metales en forma de compuestos relativamente solubles, algunos de los cuales como el Cd, Ni o Pb, están regulados como constituyentes peligrosos en la NOM-052-ECOL-1993. En Japón y en los países europeos se recomienda

que las dos corrientes de cenizas se manejen por separado y que al menos las cenizas volantes se estabilicen antes de su disposición. En México y los Estados Unidos de América, las cenizas deben disponerse como residuos peligrosos cuando al realizar una prueba de extracción se encuentren compuestos en concentraciones mayores a las permitidas (IAWG 1997, NOM-098-SEMARNAT-2002). (INE⁵, 2003)

Tratamiento de aguas residuales. Las aguas residuales de las plantas de incineración provienen de los equipos de lavado de gases o de la limpieza de contenedores, vehículos, derrames, entre otros, y en general se depuran por medio de trenes de tratamiento físico-químico. No obstante, sólo la Directiva 2000/76/CE ha incluido límites para sólidos suspendidos y metales pesados además de dioxinas y furanos en las aguas provenientes de los incineradores. Igualmente, la NOM-098-SEMARNAT-2002 establece que las aguas residuales deberán ajustarse a los criterios particulares de descarga o a los ordenamientos jurídicos aplicables que en este caso serían las Normas NOM-001-ECOL-1996 Y NOM-002-ECOL-1996. (INE⁵, 2003)

Almacenamiento de residuos. Las condiciones de almacenamiento de residuos peligrosos que aplican para México, están establecidas en el Reglamento en Materia de Residuos Peligrosos de la LGEEPA. Sin embargo, adicionalmente deben considerarse para los residuos patológicos las condiciones particulares establecidas en la NOM-087-ECOL-1995, donde se indica que el almacenamiento de estos residuos deberá ser en cámaras de temperatura controlada no mayor a 4 °C. Estas condiciones se respetan en el NOM-098-SEMARNAT-2002. (INE⁵, 2003)

4.4 INCINERACIÓN DE RESIDUOS BIOLÓGICO-INFECIOSOS Y MEDICAMENTOS CADUCOS

La información presentada en este apartado de la unidad 4 es referida del documento proporcionado por el CENICA llamado “*Informe de la situación y los conocimientos actuales sobre las principales fuentes y emisiones de dioxinas en México*”.

4.4.1 Descripción de los procesos

Todos los incineradores de residuos biológico-infecciosos y medicamentos caducos que existen en México funcionan bajo el sistema de incineración de cámara dual; esto es, una cámara primaria donde se realiza la combustión de los residuos alimentados y una cámara secundaria, donde se queman los gases generados en el paso anterior.

La alimentación de los residuos en la cámara de combustión primaria se hace de manera automática mediante dispositivos que funcionan a presión negativa, o bien por métodos mecanizados, aunque todavía se observa la alimentación manual en algunas instalaciones de menor capacidad, pese a que esta práctica de alimentación manual está prohibida por la legislación ambiental. El combustible que se emplea en casi todos los

casos es gas licuado del petróleo (GLP), y una minoría también utiliza gas natural y diesel como combustible del equipo.

Los equipos de control de emisiones de las instalaciones en su mayoría son lavadores de gases con una baja eficiencia, ya que se trata de sistemas sin marca que adaptan al incinerador, pero que no se fabrican ni se instalan con un control de calidad aceptable.

4.4.2 Número y localización de instalaciones

En México existen actualmente 22 instalaciones de incineración para residuos biológico-infecciosos en 11 estados, aunque una parte importante se concentra en las 3 zonas estratégicas del país, que son la Zona Metropolitana del Valle de México, Monterrey y Guadalajara. El resto se encuentra solamente en otras 8 entidades, lo que propicia que en la zona central exista sobreoferta del servicio, mientras que en otros estados los costos del tratamiento se elevan debido a los costos del transporte de esos residuos por grandes distancias. La localización de estas instalaciones se muestra en la tabla 4.2.

4.4.3 Capacidad y actividad anuales de cada instalación

La capacidad de los incineradores que operan en México es relativamente pequeña, comparada con los que se pueden encontrar en países como Japón o Estados Unidos, siendo la más grande la que puede tratar 588 kilogramos de residuos por hora. En dos casos, la capacidad reportada se refiere a la máxima autorizada para esas instalaciones y no la real del equipo de incineración, por lo que la cifra resultante es muy elevada. Debido a esta variabilidad entre instalaciones autorizadas y capacidad utilizada, se tuvo que suponer una capacidad de 400 kilogramos por hora como capacidad promedio de alimentación de estos residuos.

La actividad anual de las instalaciones de incineración debe documentarse en la cedula de operación anual (COA), no obstante, de todos éstos, sólo 6 están registradas en esa base de datos, se calculó un promedio de horas de operación por año, el cual se multiplicó por la capacidad de los incineradores que no cuentan con ese dato. Para los 6 incineradores registrados se empleó el número real de horas que les correspondía. Además, se estimó un factor de operación del 50%, ya que como se menciona anteriormente, la capacidad instalada es mayor que la demanda del servicio. Con todos estos datos se calculó la cantidad de residuos biológico - infecciosos incinerados en México para el año 1999. Los resultados también se observan la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Localización y capacidad de las instalaciones de incineración de residuos biológico-infecciosos (CENICA, 2002)

ESTADO	Instalaciones en operación		Instalaciones en proceso de clausura		Horas / año	kg/año	Factor de emisión $\mu\text{g}/\text{kg}$	Emisión anual ($\mu\text{g TEQ}/\text{año}$)
	# de equipos	Capacidad (kg/hora)	# de equipos	Capacidad (kg/hora)				
Tabasco	1	10000 ton/mes				572238	0.551	315303.3
Puebla	1	350				500709	0.551	275890.4
Estado de México	1	109			2600	198380	0.551	109307.4
	1	25 ton/día				572238	0.551	315303.3
	1	250			4584	802200	0.551	442012.2
	1	150				214589	0.551	118238.7
	1	340				486403	0.551	268007.8
	2	250				357649	0.551	197064.6
		250				357649	0.551	197064.6
				1	45		64377	1.54
Nuevo León	1	350			1056	258720	0.551	142554.7
	2	90				128754	0.551	70943.2
		180				257507	0.551	141886.5
Jalisco	1	360			1033	260316	0.551	143434.1
	1	420				600850	0.551	331068.5
	1	588				841190	0.551	463495.9
Coahuila	1	113			362.2	28654	0.551	15788.3
	1	200				286119	0.551	157651.7
San Luis Potosí	1	90				128754	1.54	198280.6
Yucatán	1	270				386261	0.551	212829.7
Sinaloa	1	385			2627	707977	0.551	390095.1
Tamaulipas			2	140		200283	0.551	110356.2
				80		114448	1.54	176249.4
			1	250		357649	0.551	197064.6
Guanajuato			1	83		118739	1.54	182858.8
Total					2044 (Prom.)	8011534		5271890

Nota: Los cuadros enmarcados indican las instalaciones cuyo funcionamiento es posterior a 1995
Emisión total anual: 5.208 gramos

4.4.4 Estimación de las emisiones

Para calcular la emisión de Dioxinas y Furanos a partir de la incineración de residuos biológico-infecciosos se consideró que no hay diferencias significativas entre la composición de estos residuos en México y en los Estados Unidos de América. En el inventario de fuentes de emisiones de dioxinas presentado por la USEPA se muestran las metodologías empleadas para calcular las emisiones de Dioxinas y Furanos provenientes de la incineración de residuos hospitalarios que se realizaron por parte de USEPA y Doucet (1995) para la Asociación Americana de Hospitales, o AHA, por sus siglas en inglés. En todos los casos, los factores de emisión propuestos están basados en el tipo de dispositivo de control de emisiones instalado y la capacidad de alimentación de residuos de la instalación.

La estimación de las emisiones de dioxinas y furanos provenientes de incineradores mexicanos se realiza utilizando los factores correspondientes a los incineradores sin equipamiento de sistemas de control de emisiones de gases y partículas, debido a la eficiencia baja demostrada por diferentes evaluaciones efectuadas hasta la fecha. Tanto la USEPA como la AHA reportan valores similares para incineradores operando sin sistemas de control de emisiones y con capacidad operativa mayor a 200 libras por hora (ó 90 kilogramos por hora, aproximadamente). Sin embargo, se nota una marcada diferencia entre el factor de emisiones empleado para instalaciones con capacidad mayor a la mencionada.

Mientras que USEPA reporta un factor de emisión de 1,700 picogramos TEQ (Concentración Equivalente Tóxica o *TEQ* del inglés *Toxic Equivalents Concentration*) por kilogramo, la AHA propone 551 picogramos TEQ por kilogramo, suponiendo que los equipos mayores tienen ciclos de operación más largos y las emisiones por paro y arranque de los equipos son substancialmente menores. Se consideró que los factores propuestos por Doucet son más apropiados para los incineradores mexicanos en virtud de que, aunque sean de baja eficiencia, los incineradores de residuos biológico-infecciosos en México sí cuentan con equipo mínimo de control de emisiones, necesario para alcanzar los límites máximos permisibles establecidos en la legislación mexicana.

La actividad anual de cada incinerador representada por la cantidad de residuos alimentados anualmente, se multiplicó por el factor de emisión correspondiente de 1.5 microgramos TEQ por kilogramo para los tres incineradores con capacidad operativa menor o igual a 90 kilogramos por hora, y de 0.551 microgramos TEQ por kilogramo para aquellas instalaciones con capacidad mayor a 90 kilogramos por hora.

La emisión resultante por incineración de residuos biológico-infecciosos es de 5.208 gramos TEQ anuales de dioxinas y furanos. La emisión de Dioxinas y Furanos por estado se muestra en la tabla 4.3. Para calcular la emisión correspondiente a 1995, se excluyó a las instalaciones cuya operación es posterior a 1995, resultando las emisiones que se presentan en la misma tabla.

Tabla 4.3. Emisión estatal de Dioxinas y Furanos proveniente de la incineración de residuos biológico-infecciosos (CENICA, 2002)

<i>Estado</i>	<i>Emisión anual 1995 (mg TEQ/año)</i>	<i>Emisión anual 2000 (mg TEQ/año)</i>
Tabasco	0	315.303
Puebla	275.890	275.890
Estado de México	476.456	1746.139
Nuevo León	0	355.384
Jalisco	937.998	937.998
Coahuila	157.652	173.440
San Luís Potosí	198.281	198.281
Yucatán	0	212.830
Sinaloa	390.095	390.095
Tamaulipas	483.670	483.670
Guanajuato	182.859	182.859
Total	3102.901	5271.890

4.5 INCINERACIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES

4.5.1 Descripción de los procesos

Los incineradores de residuos industriales que operan en México trabajan con tecnologías variadas, entre las que se pueden citar horno rotatorio, incinerador de doble cámara, de triple cámara, un sistema híbrido de tratamiento térmico, e incluso también están registrados un alto horno y dos hornos de alto eléctrico, correspondientes a industrias metalúrgicas que se registraron debido a que en esas unidades incineran los residuos peligrosos que generan internamente, como son guantes, trapos y estopas impregnados de solventes, aceites y grasas. De la misma manera, sus sistemas de control de emisiones son muy diversos. Se puede mencionar que una instalación no cuenta con ningún sistema de control de emisiones, otras que cuentan sólo con lavadores de gases aislados, hasta los que operan con sistemas como los siguientes:

- Extractor de polvos-separador ciclónico-filtros de bolsa;
- Colector de polvos-lavador húmedo;
- neutralización-precipitador electrostático-filtro de carbón activado;
- lavador de gases con reactor químico-filtro cerámico

Además, la reducción de la temperatura de los gases a la salida de la chimenea se realiza en algunos casos con enfriadores que funcionan poniendo en contacto los gases con

agua o aire frío. Otras instalaciones emplean intercambiadores de calor. Varias instalaciones enfrían los gases en el mismo sistema lavador y una más que no lo requirió debido a que la temperatura, evaluada durante pruebas, a la salida de la chimenea es de 200 grados Celsius. La mayoría de los incineradores son muy nuevos, ya que 12 de ellos operan desde 1997 y los 2 restantes se instalaron entre 1993 y 1995.

4.5.2 Número y localización de las instalaciones

Actualmente están registradas 14 instalaciones de incineración de residuos industriales con 23 equipos: de éstas, 4 son instalaciones prestadoras de servicio a terceros para el tratamiento térmico de los residuos peligrosos y 10 son plantas industriales que cuentan con incineradores para tratar los residuos que generan internamente. En total, se estima que la capacidad promedio de los incineradores de residuos industriales es de 699.16 toneladas por día, equivalente a un tratamiento de residuos industriales del orden de 221,142 toneladas anuales.

4.5.3 Estimación de las emisiones

En México no se ha desarrollado ningún factor de emisiones para Dioxinas y Furanos en incineradores de residuos peligrosos, por lo que se recurrió a los factores generados durante la elaboración del Inventario de Fuentes de Dioxinas preparado por la USEPA (USEPA, 1998). Se tomó el valor de 3.8 nanogramos TEQ por kilogramo de residuos aplicable a instalaciones dedicadas a la incineración de residuos peligrosos. Con esto, se obtiene una emisión anual de 840.34 miligramos TEQ por año; en la tabla 4.4 se observa la distribución estatal de estas emisiones, correspondientes al año 2000. Para calcular la emisión del año 1995, sólo se deberá incluir un incinerador de Jalisco y uno del Estado de México, con las capacidades que se indican en la tabla 4.5, ya que sólo estos operaban hasta ese año. No obstante, se considera que la confiabilidad de estos resultados es media, debido a la incertidumbre del factor de emisión.

Tabla 4.4. Estimación de emisiones estatales de dioxinas y furanos por incineración de residuos industriales en el año 2000 (CENICA, 2002)

<i>Estado</i>	<i>Capacidad (ton/año)</i>	<i>Emisión (mg TEQ/año)</i>
Aguascalientes	20000	76.000
Coahuila	400	1.520
Estado de México	4155	15.789
Hidalgo	7800	29.640
Jalisco	2075	7.885
Michoacán	22	0.082
Nuevo León	13329	50.648
Tabasco	136862	520.076
Veracruz	36500	138.700
Total	221142	840.34

Tabla 4.5 Estimación de emisiones estatales de dioxinas y furanos por incineración de residuos industriales en el año 1995 (CENICA, 2002)

<i>Estado</i>	<i>Capacidad (ton/año)</i>	<i>Emisión (mg TEQ/año)</i>
Estado de México	1752	6.658
Jalisco	2075	7.889
Total	3827	14.543

Capítulo 5

MÉTODO DE ANÁLISIS Y MEDICIÓN DE EMISIONES DE DIOXINAS Y FURANOS PROVENIENTES DE FUENTES ESTACIONARIAS

El muestreo así como el análisis utilizado para la determinación de emisiones de dioxinas y furanos en fuentes fijas (por ejemplo: hornos cementeros, incineradores de residuos industriales, incineradores de residuos biológico-infecciosos y de medicamentos caducos, etc.) es el establecido en las normas oficiales mexicanas que regulan las emisiones de dioxinas y furanos (NOM-098-SEMARNAT-2002 y NOM-040-SEMARNAT-2002), éste es un muestreo isocinético en la chimenea de dichas fuentes generadoras. Éste método está basado en los métodos 5 y 23 utilizados por la USEPA (United States Environmental Protection Agency).

El método 5 es un método utilizado para la medición de partículas de metales contenidas en los gases de combustión de fuentes fijas emisoras. El método 23 es un método basado en el método 5, el cual sirve para la determinación de dioxinas y furanos provenientes de fuentes emisoras fijas, este difiere del método 5 debido a que cuenta con modificaciones en el tren de muestreo.

Este método consta principalmente de cinco etapas esenciales que se deben de llevar a cabo conforme a lo establecido y deben realizarse por personal debidamente capacitado y experimentado, esto debido a que se debe de asegurar una reproducibilidad y una veracidad y porque también es un método establecido en una Norma Oficial Mexicana. Las etapas llevadas a cabo para la determinación son las siguientes:

- Muestreo.
- Recuperación de la muestra.
- Tratamiento previo al análisis.
- Análisis de la muestra por cromatografía de gases de alta resolución acoplado a espectrometría de masas de alta resolución (por sus siglas en ingles, HRGC/HRMS).
- Cálculos posteriores al análisis.

Pero para dichos análisis se requieren diferentes materiales, equipos, reactivos y patrones sin los cuales el análisis no se podrá llevar a cabo como lo indica la NOM-098-SEMARNAT-2002 y la NOM-040-SEMARNAT-2002.

5.1 REQUERIMIENTOS PARA LA DETERMINACIÓN DE EMISIONES

5.1.1 Materiales

- Cepillo para la boquilla del tren de muestreo.
- Botellas de lavado de 500 ml para la recuperación de la muestra
- Contenedor de vidrio ámbar de 500 a 1000 ml con contratapa de teflón para la muestra.
- Contenedor de vidrio previamente lavado con hexano y con contratapa de teflón para guardar el filtro
- Probeta de vidrio de 500 ml con divisiones no mayores a 2 ml para medir el agua condensada.
- Contenedor de vidrio con tapa para sílica gel
- Pipetas Pasteur desechables
- Pipetas serológicas desechables de 10 ml para la preparación de la columna de carbon.
- Viales de reacción de 2ml, de vidrio ámbar.
- Embudos de separación de 2 L y 125 ml.
- Pinzas de vidrio de fondo para evitar la evaporación de los extractos con junta 19/22.
- Columna Snyder tres macro bolas.
- Concentrador Kuderna-Danish (K-D)
- Tubo concentrador graduado de 10 ml.
- Matraz de evaporación de 500 ml, anexo al tubo concentrador con resorte.
- Perlas de ebullición lavadas previamente con hexano.
- Viales de vidrio, 1 dracma (1/8 de onza)
- Papel filtro No. 54.
- Reservorio de solventes de 125 ml, con un diámetro de 12.5 cm.
- Contenedores de vidrio o acero inoxidable, para la muestra.
- Guates desechables, preferentemente de nitrilo.
- Espátulas de acero inoxidable.
- Adaptador de tubos concentradores.
- Extractor liquido-liquido continuo.
- Equipamiento de vidrio del aparato Soxhlet, matraz de 500 ml.
- Trampa Dean-Stark 5 o 10 ml con matraz de 125 ml.
- Extractor Soxhlet/Dean Stark de vidrio con matraz de 500ml (opcional).
- Evaporador rotatorio con baño de agua y controlador de temperatura.
- Lana de vidrio lavada con cloruro de metileno y guardada lejos de la suciedad.
- Embudo de vidrio con capacidad de 200 ml.
- Desecador
- Reservorio de solventes de 125 ml, con un diámetro de 12.35 cm.
- Vaso de extracción de vidrio de 250 ml con tapa.
- Matraces volumétricos de 10 a 1000 ml.

5.1.2 Equipos

- Tren de muestreo: el tren consta de una boquilla, sonda, calentador del filtro de partículas, condensador y módulo de resina absorbente seguidos de 3 impactores y un cartucho de sílica gel desecante. Un ciclón puede utilizarse en la caja caliente del filtro para usarse en chimeneas que emiten una gran cantidad de partículas.
 - ◆ Una boquilla de acero inoxidable niquelada, cuarzo o de vidrio de borosilicato. El ángulo de la punta debe ser de 30° y debe cuidarse que mantenga el diámetro interno constante. Debe tenerse un rango variado de tamaños de boquillas para muestreos isocinéticos por ejemplo de 0.32 a 1.27 cm o aun diámetros mayores si se requieren muestrear en impactores y trenes de gran volumen. Los incrementos del diámetro de la boquilla deben ser de 0.16 cm.
 - ◆ Sonda, que debe ser de acero inoxidable niquelado, teflón, vidrio de borosilicato o cuarzo. La superficie de la sonda debe ser de un material inerte para las dioxinas y furanos y demás gases de la chimenea. El material de la sonda debe ser inerte desde la boquilla hasta la conexión con el filtro. Puede contar con una chaqueta para controlar la temperatura y dar protección a la cubierta de la sonda.
 - ◆ Línea de transferencia de la muestra, que debe ser de teflón (1/4 in. OD * 1/32 in) sin uniones ni conexiones que permitan fuga alguna y debe permanecer sellada aun con vacío y sin uso de grasa.
 - ◆ Portafiltro, que debe ser de borosilicato y de vidrio fritado, deberá sellar perfectamente vidrio a vidrio o con un anillo de teflón sin requerir grasa. El soporte deberá estar inmediatamente después de la sonda o ciclón dependiendo de la configuración usada.
 - ◆ Separador previo. Se puede usar un ciclón para remover las partículas mayores antes de que el gas sea filtrado. El material debe ser vidrio de borosilicato o cuarzo.
 - ◆ Condensador, que debe ser de vidrio de borosilicato y debe permitir el enfriamiento de los gases a menos de 20° C antes de entrar al módulo de la resina.
 - ◆ Módulo de resina.

El módulo de la resina XAD-2 debe construirse en vidrio y con conexiones que permitan un sello total aun aplicando vacío y sin requerir grasa de silicona. Muchas trampas de resina verticales están precedidas del condensador de serpentín. También orientado verticalmente, con circulación de agua fría. El gas debe enfriarse a 20° C antes de entrar al módulo que contiene la resina. La temperatura de los gases debe monitorearse por un termopar colocado a la entrada de la resina. La resina debe estar firmemente empacada para evitar la formación de canales durante la toma de muestra. El módulo con la resina debe permanecer vertical durante todo el muestreo.
 - ◆ Tres o más impactores se deben conectar en serie con conexiones a prueba de fuga sin el uso de grasa de silicona. Todos los impactores deben ser

similares al diseño de Greenburg-Smith (NOM-098-SEMARNAT-2002) modificados por el reemplazo de la punta con un tubo de 1.3 cm de diámetro interno que llegue a 1.3 cm del fondo del matraz.

El primer impactor, deberá conectarse a la punta del módulo absorbente y éste debe modificarse con una espiga corta para que la muestra de gas no burbujee en los condensados colectados, este impactor debe estar vacío.

Debe usarse un segundo impactor grande cuando se tienen contenidos de humedad altos en el gas muestreado, ya que en este impactor se colectan los condensados que pasan a través de la resina para su posterior análisis. El segundo impactor inicialmente contiene agua o alternativamente 100 mL de etilenglicol el cual se utiliza para retener dioxinas y furanos que no fueron retenidos en la resina.

El tercer impactor debe estar vacío.

- ◆ Cartucho de sílica gel. Debe agregarse de 200 a 300 g de sílica gel para absorber la humedad y que no pase a la bomba.
- ◆ Tubo Pitot. El tubo Pitot tipo “S”, se coloca junto a la extensión de la sonda para que permita monitorear constantemente la velocidad de los gases de la chimenea.
- ◆ Medidor de presión diferencial. Dos manómetros inclinados se utilizan, un manómetro debe usarse para la lectura de la velocidad del frente (P) y el otro para la lectura de la presión diferencial del orificio.
- ◆ Sistema de medición: Medidor de vacío, bomba libre de fugas, termómetro con una exactitud de $\pm 3.0^{\circ}$ C, medidor de gas seco con variaciones máximas de 2% y demás equipo relacionado.

El equipo normalmente utilizado es el recomendado para la determinación de partículas en chimeneas con las modificaciones en la sonda, filtro y vidriería.

- ◆ Barómetro de mercurio u otro tipo que sea capaz de medir una presión atmosférica con una precisión de 2.5 mm de Hg.
- ◆ Sistema de calentamiento del filtro. Debe ser capaz de mantener el filtro durante el muestreo a 120° C $\pm 14^{\circ}$ C. El medidor de temperatura debe ser capaz de medir con una exactitud de $\pm 3^{\circ}$ C e instalado de tal manera que pueda verificarse la temperatura durante todo el muestreo.
- ◆ Filtros.

Los filtros utilizados en el muestreo deben ser de fibra de vidrio sin aglutinantes orgánicos y deben tener al menos 99.5% de eficiencia (0.05% de penetración) en partículas de 0.3μ de humo de di-Octil ftalato.

Los datos de control del fabricante, en este caso son suficientes. Antes de cada muestreo cada lote de filtros debe ser sometido a limpieza y a control de calidad y verificación de contaminación para demostrar que está limpio y que no contiene nada que pueda interferir con el análisis.

La limpieza de los filtros consiste en su extracción en Soxhlet en lotes menores a 50 filtros con los disolventes que se emplearán en el campo. Como aseguramiento de calidad estos mismos disolventes deben concentrarse en la misma proporción que el blanco y debe someterse a los

mismos procedimientos de limpieza que la muestra. La señal de fondo o valor del blanco observado debe convertirse a un valor por filtro y debe corregirse por una diferencia en el factor de concentración entre la muestra de chequeo (CF_q) y el análisis de la muestra actual (CF_s).

$$\text{Ecuación 5.1} \quad \text{Valor del blanco por filtro} = \frac{\mu\text{g aparentes del analito}}{\text{No. de filtros limpiados}} * \frac{\text{CF}_s}{\text{CF}_q}$$

donde:

$$\text{Ecuación 5.2} \quad \text{CF} = \frac{\text{Volumen inicial de disolvente de extracción}}{\text{Volumen final del extracto concentrado}}$$

Los criterios cuantitativos para aceptar la calidad de un filtro dependerán del límite de detección y los criterios establecidos para la muestra y el programa analítico. Los filtros que den una señal de fondo o señal del blanco por filtro mayor o igual al límite de detección de la señal del analito deben rechazarse.

- Cromatógrafo de gases con inyector capilar y detector de captura de electrones.
- Espectrómetro de masas de alta resolución que utilice una energía de electrón de 70 volts (nominal) en el modo de electrón de impacto de ionización. El sistema debe ser capaz de monitorear una selección de iones (SIM) para al menos 11 iones simultáneamente, con un ciclo de 1 seg. o menos. El tiempo de integración mínimo por SIM es de 50 ms por m/z.
- Interfase GC/MS (cromatógrafo de gases / espectrómetro de masas) que proporcione una respuesta de calibración aceptable para cada analito de interés a la concentración requerida y alcance los criterios de desempeño.
- Sistema de computo para el almacenamiento de los datos del análisis tanto del cromatógrafo como del espectrómetro.
- Equipo de evaporación bajo flujo de nitrógeno equipado con baño de agua controlado entre 30 y 60° C, instalado en una campana.
- Balanza con exactitud entre 0.01 y 0.0001 g.
- Baño de agua con control de temperatura de ± 2° C.
- Horno de secado.
- Centrífuga.
- Columna de cromatografía de gases. Con el propósito de tener una determinación en isómeros específicos para la 2,3,7,8-TCDD y para permitir la detección de OCDD/OCDF (isómeros octa clorados) dentro de un intervalo de tiempo razonable de un análisis HRGC/HRMS, se recomienda el uso de una columna capilar de sílica gel fundida DB-5 de 60 m.
- Columnas cromatográficas de vidrio, de 300 mm* 10.5.

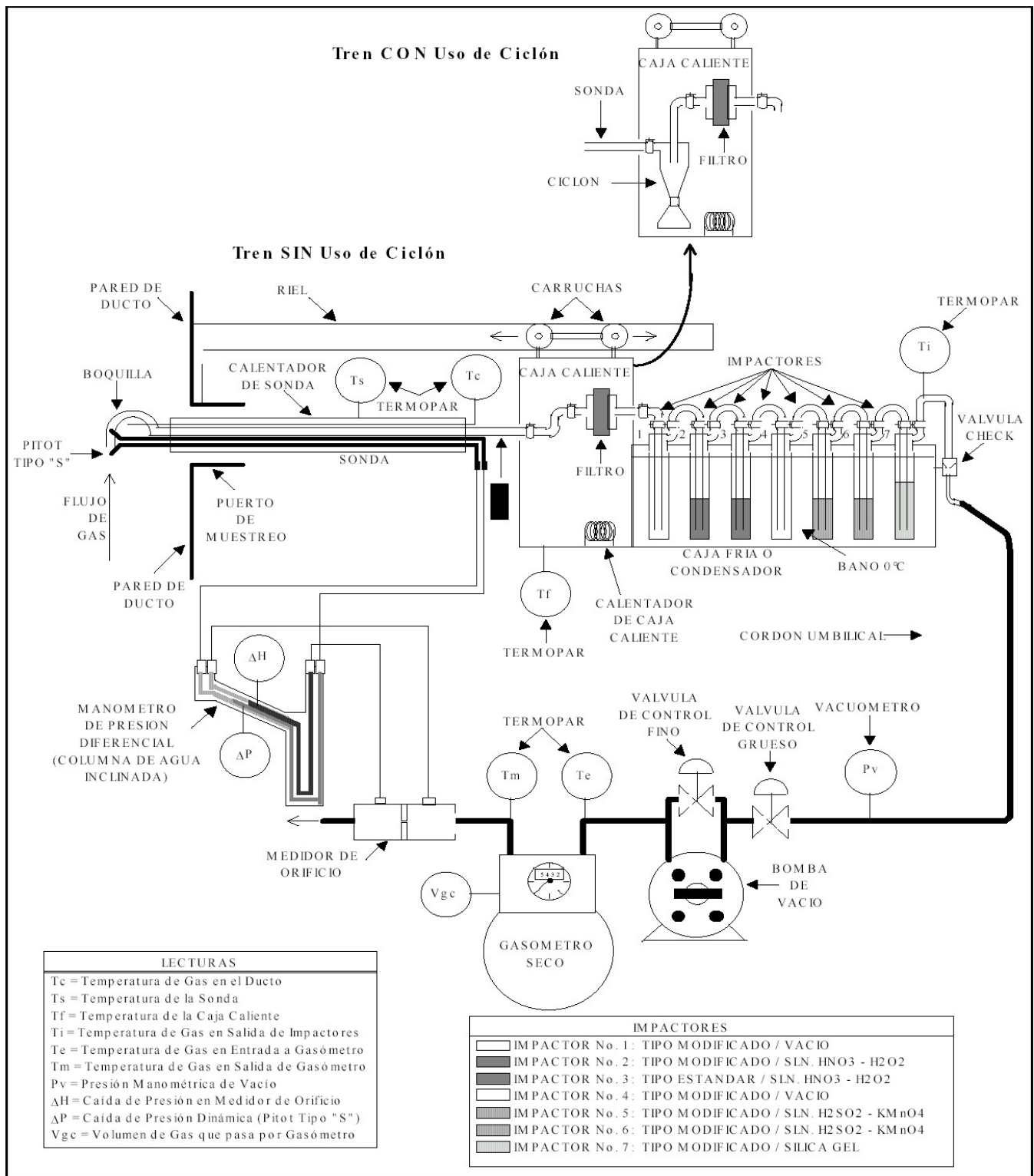


Figura 5.1 Tren de muestreo para la determinación de metales. (Diario Oficial de la Federación¹, 2004)

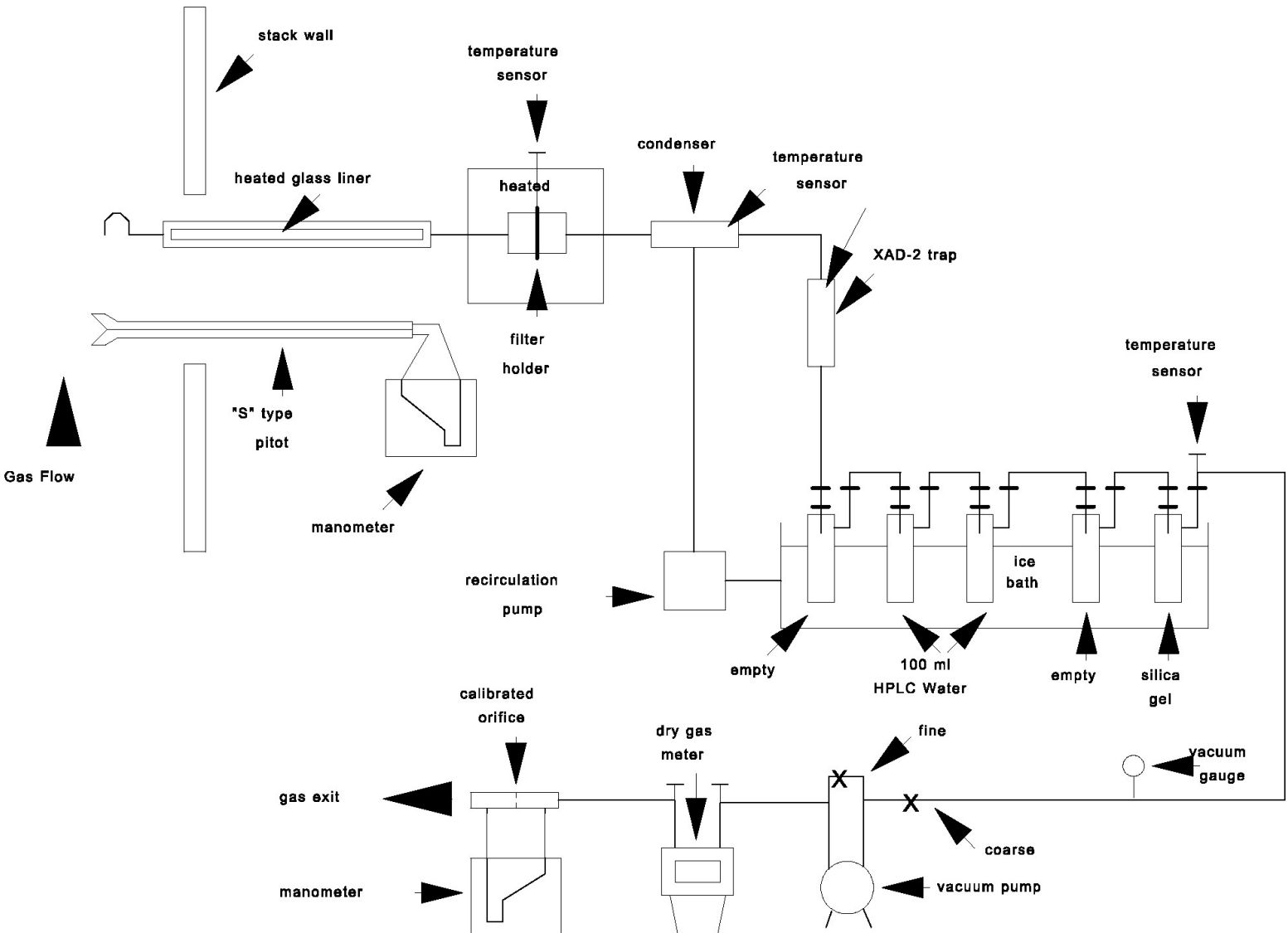


Figura 5.2 Tren de muestreo para la determinación de Dioxinas y Furanos, (Diario Oficial de la Federación¹, 2004)

5.1.3 Reactivos y patrones

Los reactivos que se requieren para llevar a cabo el método deben de ser grado reactivo analítico (ACS) o plaguicida a menos que se indique algún grado diferente.

Muestreo

- Agua grado reactivo tipo I ASTM
- Resina XAD-2.

El procedimiento de limpieza de la resina se lleva a cabo en un Soxhlet gigante el cual va a contener suficiente resina XAD-2. Para varias trampas de muestreo. Los cartuchos deben ser de fibra de vidrio de 55 o 90 mm de diámetro interno por 150 mm de longitud y deberán contar con un vidrio fritado en la parte alta, el cual debe estar empotrado 10 mm abajo de la parte superior del cartucho para facilitar el drenaje. La resina debe retenerse cuidadosamente en la copa del extractor con lana de vidrio, la limpieza de la resina deberá realizarse en el orden indicado en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Solventes utilizados para la limpieza de la resina XAD-2 (*Diario Oficial de la Federación*¹, 2004)

Disolvente	Procedimiento
Agua	1 L, un ciclo y tirar el H ₂ O
Agua	Extraer 8 h
Alcohol metílico	Extraer 22 h
Cloruro de metileno	Extraer 22 h
Hexano	Extraer 22 h

Secar la resina XAD-2 por medio de un lecho fluidizado:

Coloque la resina en una columna de 10 cm de diámetro interno y 60 cm de longitud en la cual se colocan 500 g de resina y por la parte baja de la columna se hace pasar un flujo de nitrógeno de alta pureza filtrado para retener compuestos orgánicos, el cual mediante un serpentín se calienta máximo a 40° C durante toda la noche a un flujo que fluidice la resina sin que se pierda por el extremo superior.

El almacenamiento de la resina limpia, seca y probada puede realizarse durante máximo 2 semanas en metanol grado plaguicida. Cuando se requiera utilizar nuevamente la resina durante el periodo de esas dos semanas se prepara la resina drenando el metanol y enjuagando con cloruro de metileno y secando como se indico anteriormente.

PRECAUCION: La resina debe utilizarse en las siguientes 24 h después de limpiarse. Sólo podrá guardarse por dos semanas en las condiciones indicadas.

El método para verificar la contaminación de la resina XAD-2 debe realizarse para confirmar que está libre de contaminantes que interfieran con el análisis o

resten eficiencia de absorción. Debe hacerse la verificación de la resina tomando una porción similar a la que se utilizará en el campo (50 g) y se extraerá de la misma manera que se trata una muestra real y se analiza de igual forma. El nivel de ruido o contaminantes que se acepten dependerá del nivel o límite de detección requerido. La resina que dé una señal de fondo igual o mayor que el límite de detección del analito de interés deberá purificarse. El criterio de aceptación de limpieza de la resina depende del límite de detección inherente y del volumen de muestra que se tome en campo.

- Sílica Gel. Utilice sílica gel con indicador de 6 a 16 mallas previamente secada durante 2 h a 175° C.
- Agua desionizada. Deberá guardarse en recipientes de vidrio previamente enjuagados con hexano grado plaguicida y con tapa de teflón.
- Hielo en Trozos. Se debe de colocar en el baño alrededor de los impactores.
- Lana de vidrio lavada mediante 3 inmersiones en hexano y secada a 110° C.

Recuperación de la muestra

- Agua.
- Acetona grado plaguicida.
- Hexano grado plaguicida.
- Ciclohexano grado plaguicida.
- Tolueno grado plaguicida.
- Disulfuro de carbono grado plaguicida.
- Cloruro de metileno grado plaguicida.

Análisis

- Agua.
- Hexano grado plaguicida.
- Benceno grado plaguicida.
- Tolueno grado plaguicida.
- Tetradecano grado plaguicida.
- Alcohol metílico (metanol) grado plaguicida.
- Cloruro de metileno grado plaguicida.
- Ácido sulfúrico con gravedad específica de 1.84
- Sulfato de sodio secado a 400° C por 4 h. Lavado con cloruro de metileno y secado nuevamente a 400° C por 2 h.
- Sílica gel para cromatografía en columna tipo 60 (o equivalente), 100/120 mallas lavado en Soxhlet con cloruro de metileno y activada a 120° C durante 12 h.
- Sílica gel impregnada con hidróxido de sodio. Mezcle 39 g de NaOH 1N con 100 g de sílica gel y dispérsela con agitación hasta obtener una mezcla uniforme.

- Sílica gel impregnada con ácido sulfúrico. Ponga en un matraz con tapa tres partes de Sílica gel con dos partes de ácido sulfúrico concentrado y agite hasta tener una mezcla uniforme.
- Celite 545, 80/100 mallas. Celite 545 no lavada con ácido
- Carbopack C, 80/100 mallas, No. catálogo de Supelco 1-0258 o equivalente (NOM-098-SEMARNAT-2002)
- Mezcla carbopack / celite, mezclar 16.4 g de celite 545 con 3.6 g de Carbopack C en un vial de 40 mL, activar por 6 h a 130° C y guardar en el desecador.
- Alúmina ácida, lavada con cloruro de metileno en un Soxhlet, secada y activada a 190° C durante 24 h.
Nota: La calidad óptima de la alúmina varía para cada fabricante y forma de almacenamiento. Debe verificarse cada lote de alúmina para asegurarse que se recuperan satisfactoriamente las PCDD's y PCDF's.
- Nitrógeno obtenido de un cilindro de nitrógeno cromatográfico.
- Helio cromatográfico.
- Soluciones estándar.
- Solución estándar patrón.
- Estándares de calibración. Deben cumplir con las concentraciones de la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Composición de las soluciones de Fortificación de la muestra y estándares de recuperación (*Diario Oficial de la Federación*¹, 2004)

Analito	Concentración de la solución de fortificación de la muestra (pg/μL; solvente: nonano)	Concentración de la solución estándar de recuperación (pg/μL; solvente: nonano)
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	10	--
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	10	--
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	--	50
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	10	--
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	10	--
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HCDD	25	--
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HCDF	25	--
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HCDD	--	50
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpPCDDs	25	--
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpPCDFs	25	--
¹³ C ₁₂ -OCDD	50	--

- Solución de evaluación de columna.
La mezcla para la evaluación de la columna contiene los isómeros listados en la tabla 5.3. Esta mezcla de isómeros es usada para definir los tiempos de retención y las ventanas de tiempo de cada uno de los homólogos de las dioxinas y los furanos clorados.

Tabla 5.3. Isómeros para la evaluación de la columna (*Diario Oficial de la Federación¹, 2004*)

Isómeros				
TCDD	1,3,6,8	1,2,8,9	2,3,7,8	1,2,3,7
	1,2,3,8	1,2,3,4	1,2,3,9	1,4,7,8
PeCDD	1,2,4,6,8	1,2,3,8,9		
HCDD	1,2,3,4,6,9,	1,2,3,4,7,8	1,2,3,4,6,8	1,2,3,4,6,7
HpCDD	1,2,3,4,6,7,8	1,2,3,4,6,7,9		
OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9			
TCDF	1,3,6,8	1,2,8,9		
PeCDF	1,3,4,6,8	1,2,3,8,9		
HCDF	1,2,3,4,6,8	1,2,3,4,8,9		
OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9			

Cromatografía de gases de alta resolución

- Alúmina neutral, malla 80/200. Almacenar en un contenedor cerrado a temperatura ambiente, dentro de un desecador
- Alúmina ácida, lavada con cloruro de metileno en un Soxhlet, secada y activada a 190° C durante 24 h.
- Sílica gel grado alta pureza, tipo 60, malla 70-230; extraída en Soxhlet con cloruro de metileno por 24 horas si los blancos muestran contaminación, activar por calentamiento en un contenedor de vidrio cerrado por 24 horas a 190° C.
- Sílica gel impregnada con hidróxido de sodio. Adicionar una parte (por peso) de solución NaOH 1M a dos partes (por peso) de sílica gel (extraída y activada), mezclar con un agitador de vidrio hasta que esté libre de grumos.
- Sílica gel impregnada con ácido sulfúrico (por peso) al 40%. Adicionar dos partes (por peso) de ácido sulfúrico concentrado a tres partes (por peso) de sílica gel (extraída y activada), mezclar con un agitador de vidrio hasta que esté libre de grumos.
- Celite 545[®] (Supelco) o equivalente (NOM-098-SEMARNAT-2002).
- Carbón activado grado plaguicida, lavado previamente con metanol secar en vacío a 110° C. Almacenar en frasco de vidrio con tapa de rosca.
- Ácido sulfúrico, concentrado, gravedad específica 1,84.
- Hidróxido de sodio al 20% (p/v) en agua
- Cloruro de sodio reactivo analítico, 5% (p/v) en agua.
- Carbonato de potasio anhidro reactivo analítico.
- Agente desecador. Sulfato de sodio (anhidro), purificado por calentamiento a 400° C durante 4 horas en un contenedor poco profundo, o por limpieza previa del sulfato de sodio con cloruro de metileno.
- Cloruro de metileno de alta pureza.
- Cloruro de metileno de alta pureza.

- Metanol de alta pureza.
- Nonano de alta pureza.
- Tolueno de alta pureza.
- Ciclohexano de alta pureza.
- Acetona de alta pureza.
- Soluciones de calibración de concentración de alta resolución (tabla 5.4). Para calibrar el instrumento preparar cinco soluciones de nonano conteniendo carbonos no marcados (totalizando 17) y marcados (totalizando 11) de PCDDs y PCDFs a concentraciones conocidas. Los intervalos de concentración son homólogos dependientes, con el valor menor para la dioxina tetraclorada y furano (1,0 pg/μL) y los valores más altos para los isómeros octaclorados (1,000 pg/μL).

Tabla 5.4. Isómeros de dioxinas y furanos clorados como una función del número de átomos de cloro. (*Diario Oficial de la Federación¹, 2004*)

Numero de átomos de cloro	Numero de isómeros de dioxinas	Numero de isómeros de 2,3,7,8	Numero de isómeros de furanos	Numero de isómeros 2,3,7,8
1	2	--	4	--
2	10	--	16	--
3	14	--	28	--
4	22	1	38	1
5	14	1	28	2
6	10	3	16	4
7	2	1	4	2
8	1	1	1	1
Total	75	7	135	10

- Solución de verificación del desempeño de la columna. Esta solución contiene los isómeros de la primera y la última elusión para cada serie de homólogos de los isómeros desde el tetra- hasta el heptaclorado. La solución también contiene una serie de otros isómeros TCDD para el propósito de documentar la resolución cromatográfica. El $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD también está presente. Se requiere que el laboratorio utilice el nonano como el solvente y ajustar el volumen tal que la concentración final no exceda 100 pg/μL por congénere.
- Solución de fortificación de muestra. Esta solución con nonano contiene los nueve estándares internos a las concentraciones nominales. La solución contiene al menos un carbón marcado estándar para cada una de las series homólogas y éste es usado para medir las concentraciones de las sustancias nativas.
- Solución estándar de recuperación. Esta solución de nonano contiene dos estándares de recuperación, el $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD y $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HCDD, a una concentración nominal, de 50 pg/μL por compuesto. De 10 a 50 μL de esta

solución será adicionada a cada extracto de muestra antes del paso de concentración final y el análisis en el HRGC / HRMS

5.2 MUESTREO

Todos los componentes del tren de muestreo y los materiales a utilizar deben estar bien calibrados de acuerdo a lo mencionado en la NOM-098-SEMARNAT-2002.

5.2.1 Pruebas preliminares

- Calibrar los componentes de acuerdo a los procedimientos APTD-0576 o una calibración similar.
- Pesar varias porciones de 200 a 300 g de sílica gel en contenedores herméticos con una precisión de 0,5 g o como una alternativa pesar directamente en los impactores que serán utilizados en el tren de muestreo un poco antes de utilizarse.
- Revisar los filtros visualmente a contraluz para detectar fallas en el filtro y prevenir fugas. Etiquetar los frascos que contendrán los filtros y guardar en ellos los filtros pesados.
- Estabilizar los filtros a $20 \pm 5.6^{\circ}$ C a presión atmosférica durante 24 horas pesando los filtros cada 6 horas para asegurarse que se ponen a peso constante o sea que no deberán variar más de 0,1 mg de la última pesada. Durante las pesadas nunca deberán exponerse los filtros por más de 2 minutos a una humedad relativa mayor a 50%. Alternativamente los filtros pueden secarse en un horno a 105° C por 3 horas y guardarse en desecador

5.2.2 Determinaciones preliminares

- Seleccionar el sitio de muestreo y el número de puntos de muestreo de acuerdo al procedimiento descrito en el método de muestreo de emisiones de la NMX-AA-009-1993 o algún otro método equivalente.
- Determinar la presión de la chimenea, temperatura y velocidad de los gases, de acuerdo al procedimiento descrito en el método descrito en la Norma Mexicana NMX-AA-009-93, verificar las fugas en las líneas del tubo Pitot.
- Determinar el contenido de humedad utilizando el procedimiento descrito en el método descrito en la Norma Mexicana NMX- AA-54-1978.
- Determinar el peso molecular del gas de la chimenea en base seca de acuerdo al procedimiento descrito en el Método de muestreo de emisiones en fuentes estacionarias para determinación de metales, publicado dentro de los anexos de la norma NOM-098-SEMARNAT-2002.

- Seleccionar el tamaño de la boquilla según la velocidad de los gases, de tal manera que no sea necesario algún cambio de boquilla para poder mantener el muestreo isocinético. Durante la corrida no cambiar el tamaño de la boquilla.
- Asegurar que la presión diferencial sea adecuada y seleccionar el rango de velocidades que se encontrarán en la chimenea durante la corrida.
- Seleccionar la longitud adecuada de la sonda de muestreo, de manera que todos los puntos transversales puedan muestrearse. Para muestrear chimeneas grandes considerar el muestreo por los lados opuestos para poder determinar el número suficiente de puntos transversales.
- El tiempo total de muestreo debe ser mayor o igual al tiempo mínimo para muestrear el volumen requerido.
- Se recomienda que el tiempo en cada punto transversal muestreado sea al menos de 2 minutos.
- Todas las partes de vidrio del tren de muestreo, incluido el módulo de la resina y los impactores deben lavarse como se especifica en la Sección 3 A del Manual de Métodos Analíticos para Análisis de Residuos de Plaguicidas en Muestras Ambientales y Humanas de la USEPA.
- Todo el material de vidrio debe enjuagarse con cloruro de metileno antes de usarse en el tren de muestreo de PCDDs/PCDFs
- Módulo de la Resina XAD-2. Usar una cantidad suficiente (al menos 30 g ó 5 g/m³ del gas a muestrearse) de resina XAD-2 limpia para llenar completamente el módulo contenedor, el cual ha sido previamente limpiado y enjuagado con hexano. La trampa y la lana de vidrio deben enjuagarse en repetidas ocasiones con los disolventes que se utilizan para lavar la resina. El contenedor de la resina no debe destaparse hasta que se va a montar el tren de muestreo.
- La adición de los estándares surrogados debe realizarse en el laboratorio de 6 a 12 horas antes de iniciar el muestreo.
- Si se usan impactores para condensar la humedad de los gases de la chimenea prepararlos de la siguiente manera:
 - ◆ Colocar 100 ml de agua en el primer impactor y 100 ml de etilenglicol o agua en el segundo, en el tercer impactor colocar 250 a 300 gramos de sílica gel previamente pesada, anotar en la bitácora el peso, ya que se utilizará para el cálculo de la humedad por gravimetría.
Nota: No utilizar grasas de silicón o de otra clase para sellar fugas
 - ◆ Colocar el contenedor en un lugar limpio para más tarde utilizarlo en la recuperación de la muestra.
 - ◆ Utilizando pinzas o guantes colocar el filtro en el portafiltros asegurándose que quede centrado de tal manera que el empaque quede sellado, revisar el portafiltros y el filtro para detectar rasgaduras.
 - ◆ Marcar los puntos transversales a muestrear con cinta resistente al calor colocándola alrededor de la sonda.
 - ◆ Ensamblar el tren de muestreo y colocar hielo en trozos alrededor de los impactores.

5.2.3 Procedimientos para la revisión de fugas y verificación de las mismas en el tren de muestreo.

- Después de que el tren de muestreo ha sido ensamblado encender el sistema de calentamiento de la sonda y esperar a que alcance las condiciones requeridas de operación, permitir que la temperatura se estabilice. Revisar fugas en todas las uniones y conexiones del tren de muestreo y conexiones de la boquilla por medio de la hendidura de la boquilla con un tapón de PTFE limpio, aplicar vacío de 380 mm de Hg (15”).
Nota: Puede usarse un vacío más bajo a condición de que en ningún momento de la prueba se rebase tal vacío.
- Una fuga en exceso de 4% del promedio del rango de muestreo o 0,00057 metros cúbicos por minuto es inaceptable.
- Para verificar fugas en el tren de muestreo, utilizar el siguiente procedimiento:
 - ◆ Iniciar bombeando con la válvula de “by-pass” totalmente abierta y la válvula del ajuste grueso totalmente cerrada. Parcialmente abrir la válvula del ajuste grueso y lentamente cerrar la de “by-pass” hasta obtener el vacío adecuado. No regresar la válvula del “by-pass” ya que podría regresar agua al portafiltro, si el vacío deseado se excede, verificar las fugas a ese valor de vacío y terminar de revisar las fugas como se indica abajo y continuar.
 - ◆ Cuando se termina de revisar las fugas, primero remover lentamente el tapón que se colocó en la boquilla, inmediatamente apagar la bomba de vacío. Debe cuidarse que la sílica gel no se humedezca
- Verificación de fugas durante el muestreo:
 - ◆ Si durante el muestreo un componente (ejemplo el filtro, un impactor u otro ensamble) se cambia, deben verificarse las fugas inmediatamente después de haber hecho el cambio. La verificación de las fugas debe realizarse según lo mencionado en los apartados anteriores excepto que deberá hacerse a un vacío igual o mayor al valor máximo registrado en la prueba. Si la fuga detectada presenta un flujo menor a 0,00057 m³/min o 4% del flujo promedio muestreado el resultado es aceptable sin necesidad de corrección. Si la fuga es mayor a lo estipulado corregir el volumen total según lo apartados que se mencionan a continuación de este método o el muestreo se debe anular.
- Verificación de fugas posterior:
 - ◆ Es obligatorio una verificación de fugas al concluir cada uno de los muestreos. La verificación de fugas deberá realizarse según lo mencionado en los apartados anteriores excepto que debe conducirse a un vacío igual o mayor al máximo registrado durante la prueba. Si el flujo de la fuga no es mayor a 0,00057 m³/min o 4% del promedio del flujo muestreado el

resultado es aceptable y no requiere que se aplique la corrección al total del flujo muestreado.

- Corrección de una fuga excesiva:
- El volumen muestreado obtenido mediante la ecuación 5.3 de este método, se corrige por medio de la ecuación 5.4 si excede el máximo aceptable de fugas, reemplazar (V_m) en la ecuación 5.3 por

$$\text{Ecuación 5.3 } V_m(\text{std}) = V_m Y \frac{T_{\text{std}}}{T_m} \frac{P_{\text{bar}} + (\Delta H/13.6)}{P_{\text{std}}} = K1 V_m \frac{P_{\text{bar}} + (\Delta H/13.6)}{T_m}$$

$$\text{Ecuación 5.4 } V_m = (L_i - L_a)O_i - (L_p - L_a)O_p$$

donde:

V_m = Volumen de gas muestreado y medido.

L_a = Máximo aceptable de fugas 0,00057 metros cúbicos por minuto o 4% del flujo promedio muestreado.

L_p = Volumen de fuga observada durante la verificación de fugas al final de la prueba.

L_i = Volumen de fuga observado durante la verificación realizada en los diferentes muestreos ($i = 1,2,3,\dots,n$), metros cúbicos por minuto.

O_i = Tiempo de muestreo entre dos sucesivas verificaciones de fugas, iniciando con el intervalo de primero y el segundo.

O_p = Tiempo de muestreo entre la última verificación de fugas y la prueba final. Substituya solamente los siguientes rangos (L_i o L_p) los cuales excedan (L_a).

5.2.4 Operación del tren de muestreo

- Durante el muestreo, mantener el flujo dentro de un $\pm 10\%$ del valor isocinético real; para cada corrida registrar la información requerida en la hoja de campo. Asegúrese de registrar la lectura inicial del equipo. Registrar las lecturas del equipo al principio y al final de cada incremento de tiempo en el muestreo, cuando se realice un cambio en el flujo, antes y después de cada verificación de flujo y cuando se suspenda el muestreo.
- Registrar otras lecturas requeridas en la hoja de campo y llenar una por cada punto de muestreo transversal, por cada incremento significativo que tenga un 20% de variación en la velocidad, se requieren ajustes adicionales en los flujos.
- Nivelar y ajustar a cero el manómetro inclinado. El nivel y el cero del manómetro pueden tener variaciones debido a vibraciones y variaciones de temperatura, realizar verificaciones periódicas.

- Limpiar los puertos de muestreo antes de la corrida de prueba para minimizar el muestreo de los depósitos de material. Para iniciar el muestreo remover la boquilla y verificar que el tubo Pitot y la extensión de la sonda sea la adecuada y que se encuentren bien colocadas. Colocar la boquilla en el primer punto transversal con la punta directamente hacia el flujo de gas.
- Inmediatamente iniciar el bombeo y ajustar el flujo a la condición isocinética. Si se disponen de nomogramas, éstos sirven de ayuda para ajustar rápidamente el muestreo isocinético.
- Estos nomogramas están diseñados para cuando se usan tubos Pitot tipo “S” con un coeficiente (C_p) de $0,85 \pm 0,02$ y la densidad del gas equivalente de la chimenea (peso molecular promedio en base seca) (M_d) sea igual a 29 ± 4 . Si C_p y M_d están fuera de los rangos de inicio, no usar el nomograma sin que se tomen los pasos apropiados para compensar las desviaciones.
- Cuando las chimeneas tienen una presión negativa significativa, tener atención al cerrar la válvula del ajuste grueso antes de insertar la sonda dentro de la chimenea para prevenir que el agua se regrese. Si es necesario, la bomba puede encenderse con la válvula del ajuste grueso cerrada, cuando la sonda esté en posición, bloquear o tapar alrededor de la sonda en el puerto de muestreo para que no haya dilución de los flujos de gases.
- Cuando se esté muestreando la sección transversal de la chimenea debe tenerse cuidado de no bombear cuando se está ensamblando la boquilla en la sonda para no remover material sólido de las paredes.
- Durante la corrida de prueba tomar las precauciones necesarias para mantener la temperatura del condensador por debajo de 20°C (colocar trozos de hielo al baño de hielo del impactor). Esto ayuda a evitar la pérdida de humedad. También revisar periódicamente el nivel y el cero del manómetro.
- Si la caída de presión aumenta en el filtro y esto impide la medición isocinética, reemplazar el filtro durante la corrida. Es recomendable se tenga preparado todo un nuevo ensamble o portafiltro para usarse. Antes de operar el nuevo ensamble realizar una verificación de fugas. El total de las partículas será recolectado en los dos filtros.
- Debe utilizarse un solo tren para obtener la muestra, excepto cuando se requieren muestreos simultáneos de dos o más conductos separados o dos o más lugares diferentes del mismo conducto.
- Al final de la corrida apagar la bomba, remover la sonda y registrar la lectura final del equipo. Realizar una verificación de las fugas. Las líneas deberán pasar la presente verificación de fugas para dar validez al trabajo.
- Calcular el % de isocinetismo para determinar si la prueba fue válida, en caso contrario se debe llevar a cabo una segunda prueba.

5.3 RECUPERACIÓN DE LA MUESTRA

Al término del muestreo es necesario limpiar la sonda tan rápido como sea posible para remover la contaminación captada en la chimenea.

- Cuando la temperatura permita manejar la sonda con seguridad, limpiar todo el exterior, remover la sonda del tren de muestreo y taparla con papel aluminio previamente lavado con cloruro de metileno. Sellar la entrada del tren con su tapón y papel aluminio enjuagado con hexano.
- Transferir la sonda y los impactores al área de recuperación previamente seleccionada, tapar para asegurar que no se contamine ni se pierda la muestra.
- Inspeccionar el tren de muestreo e investigar si hay alguna anomalía, por ejemplo, un filtro roto, fuga de algún líquido, cambio de color, etc.
- Cuidadosamente remover el filtro del portafiltros y colocarlo en el contenedor identificado como “Contenedor No. 1”. Utilizar unas pinzas previamente lavadas para manejar el filtro. Si es necesario doblar el filtro, asegurándose que las partículas queden dentro del mismo. Cuidadosamente transferir al contenedor las partículas y las fibras del filtro que se hayan quedado en el contenedor del filtro. Para limpiar el contenedor del filtro utilizar un cepillo seco e inerte.
- Remover el módulo de la Resina XAD-2 del tren de muestreo y taparlo con papel aluminio lavado con hexano.
- Recuperar cuantitativamente el material depositado en la boquilla, en la sonda, en la línea de transferencia, en la parte frontal del portafiltro y en el ciclón, si fue usado. Primero cepillar y luego enjuagar secuencialmente tres veces con metanol, benceno y cloruro de metileno. Colocar todos los enjuagues en el “contenedor No. 2”.
- Enjuagar la parte posterior del portafiltro, la conexión entre la línea y el refrigerante (si se usó el condensador separado del contenedor de la resina) tres veces secuencialmente con metanol, benceno y cloruro de metileno y coleccionarlos en el contenedor No. 3. Si se usó una trampa / condensador, el enjuague de la trampa debe realizarse en el laboratorio después de remover la porción de resina XAD-2. Si se usó una trampa expulsora de agua, el contenido y los enjuagues deben ponerse en el contenedor No. 3. Enjuagar tres veces con metanol, benceno y cloruro de metileno.
- Remover el primer impactor, secar y limpiar la parte exterior del impactor. El contenido y los enjuagues depositarlos en el contenedor No. 4. Enjuagar el impactor secuencialmente tres veces con metanol, benceno y cloruro de metileno.
- Remover el segundo y tercer impactor, secar la parte exterior y limpiar. Vaciar el contenido y los enjuagues dentro del contenedor No. 5. Enjuagar cada uno con agua tres veces.

5.4 PRELIMINARES AL ANÁLISIS

En los muestreos de chimeneas van a resultar muestras líquidas y sólidas para su análisis. Las muestras deben combinarse como lo indica la NOM-098-SEMARNAT-2002:

1. El filtro y las partículas colectadas en el filtro (Contenedores No. 1 y No. 2).
2. El contenedor de la muestra No. 3, la resina y los enjuagues del cartucho de resina.
3. Contenedores de la muestra No. 4 y No. 5.

Es preferible que las muestras no se dividan para su análisis, ya que es muy difícil obtenerlas homogéneas como generalmente ocurre con las muestras líquidas. Las muestras sólidas tales como la resina no es homogénea y el filtro es tan pequeño que el límite de detección probablemente no se alcance, si se divide la muestra.

Cuando se utiliza este método todas las operaciones deben realizarse en áreas restringidas a personas que estén perfectamente entrenadas en las medidas de seguridad y de protección para evitar exposiciones a la piel.

5.4.1 Extracción de muestras líquidas

- Concentrar los enjuagues del contenedor de muestra No. 2 a un volumen de 1 a 5 ml usando un Turbo-Vap a una temperatura de 50° C. El residuo contendrá partículas que fueron removidas del tren de muestreo. Combinar el residuo (enjuague tres veces con el contenido del recipiente final de la muestra) en el Soxhlet con el filtro y las partículas y proceder como se indica en la sección de extracción de muestras sólidas.
- Concentrar los enjuagues del contenedor de muestra No. 3 a un volumen de 1 a 5 ml usando un Turbo-Vap a 50° C. Concentrar casi a sequedad. Combinar los residuos (con tres enjuagues del recipiente de muestra final) en el Soxhlet con la muestra de resina y proceder como se describe en la sección de extracción de muestras sólidas.
- Combinar el contenido del frasco No. 4 y No. 5 en un embudo de separación. Extraer la muestra tres veces con tres porciones de cloruro de metileno. Combinar la fracción orgánica en un matraz que contenga Na₂SO₄ anhidro. Adicionar 500 µL de tetradecano y concentrar a 500 µL en un Kuderna-Danish o rotavapor y transferir el extracto a un tubo de prueba de 8 ml con hexano. Combinar el extracto en el Soxhlet con las muestras sólidas como se describe en la sección de extracción de muestras sólidas.

5.4.2 Extracción de muestras sólidas

- Filtro y Partículas Retenidas.
 - ◆ El Soxhlet debe limpiarse por 8 horas mínimo con el disolvente de extracción y el disolvente debe descartarse. Adicionar 20 gramos de Na_2SO_4 en el cartucho. Cortar el filtro en pequeños trozos y colocarlos en el lugar de la muestra junto con los enjuagues (sección de extracción de muestras líquidas) sobre la parte alta del sulfato de sodio anhidro, agregar la resina XAD-2, colocar un tapón de fibra de vidrio lavada y adicionar 50 μL de los estándares internos isotópicamente marcados. Colocar el cartucho en el Soxhlet, adicionar 250 ml de tolueno al matraz.
 - ◆ Ensamblar el Soxhlet, encender la parrilla de calentamiento y abrir la llave del agua del refrigerante, dejar en reflujo durante 16 h. Después de la extracción, esperar a que el Soxhlet se enfríe. Transferir a un matraz de 500 ml y adicionar aproximadamente 500 μL de tetradecano. Adicionar aproximadamente 50 ml de hexano y concentrar a un volumen de 500 μL en un Kuderna-Danish o Turbo-Vap. Transferir el extracto a un tubo de prueba de 8 ml con hexano, almacenar el extracto para su limpieza en columna.
 - ◆ Ciertas muestras que se encuentran muy sucias pueden requerir una limpieza preliminar antes de ser analizadas. En tal caso, seguir el procedimiento siguiente:
 - a) Lavar el extracto orgánico con 25 ml de agua agitando 2 minutos, permitir reposar para que se separen las fases, descartar la fase acuosa y la fase orgánica transferirla a un matraz Erlenmeyer.
Precaución: Adicionar 50 ml de ácido sulfúrico concentrado al extracto orgánico, agitar por 10 minutos. Esperar que la mezcla se separe en un embudo de separación (aproximado 10 min). Descartar con mucho cuidado la fase acuosa/ácida. Repetir la operación hasta que el ácido casi no presente coloración.
 - b) Colocar la muestra en un embudo de separación y adicionar 25 ml de agua, agitar 2 minutos y permitir separar las fases. Descartar la capa acuosa y secar la capa orgánica con sulfato de sodio anhidro.
 - c) Transferir el extracto orgánico a tubos de Turbo-Vap y evaporar a 55° C casi a sequedad.
 - d) Reconstituir en hexano antes de proceder con la columna cromatográfica.

5.4.3 Columnas de limpieza

- El extracto obtenido como se describe en la sección anterior es concentrado a 1 ml utilizando el Turbo-Vap. Transferir cuantitativamente con tres enjuagues de 1 ml a la columna de sílica gel/alúmina como se describe a continuación.
- Preparación de columna combinada de sílica gel/alúmina: se empaca por gravedad una columna de 200 mm por 15 mm, colocar lana de vidrio inerte (silanizada) en la punta de la columna y adicionar en secuencia, 1 g de sílica gel, 2 g de sílica gel

modificada básica, 1 g de sílica gel, 4 g de sílica gel modificada ácida, 1 g de sílica gel y una capa de 1 cm de sulfato de sodio anhidro.

- Preparación de la columna ácida de alúmina: empaçar por gravedad una columna de vidrio de 11 mm de diámetro, colocar lana de vidrio inerte (silanizada) en la punta de la columna. Adicionar 6 g de alúmina ácida preparada como se describe en la sección de reactivos, golpear suavemente la columna hasta que se asiente la alúmina y adicionar 1 cm de sulfato de sodio anhidro.
- Preparación de la columna de Carboxpak-Celite.- Cortar a una pipeta serológica de 5 ml 1 cm de la punta, colocar lana de vidrio silanizada y lavada con cloruro de metileno. Adicionar suficiente Carboxpak-Celite (0,3 g) a la columna hasta hacer 2 cm de longitud y colocar un tapón de lana de vidrio en la parte superior.

5.4.4 Procedimiento de limpieza

- Eluir las columnas “A” y “B” con hexano y descartar el eluato. Revisar que la columna no presente canales, si tiene descartarla. No tapar la columna húmeda.
- Adicionar el extracto de muestra con 5 ml de hexano a la parte alta de la columna “A” seguido de dos porciones de 5 ml de hexano para enjuagar. Eluir la columna “A” con 90 ml de hexano directamente sobre la columna “B”. Eluir la columna “B” con 20 ml de hexano/cloruro de metileno al 20% volumen. Concentrar el extracto a 0,50 ml utilizando el Turbo-Vap.

Nota: La concentración óptima de cloruro de metileno va a variar con la actividad de la alúmina. En cada lote de alúmina el analista debe determinar la concentración óptima para eluir las bajas concentraciones de los estándares de calibración sin eluir las interferencias de la columna.

- Eluir la columna C con 5 ml de hexano en un sentido y luego en el sentido inverso del flujo. Mientras está en el sentido inverso, eluir con 2 ml de tolueno, 1 ml de cloruro de metileno/metanol/benceno (75/20/5) v/v, 1 ml de cloruro de metileno/ciclohexano (50/50 v/v) y 2 ml de hexano. Descartar los eluatos.
- Mientras esté el flujo en la dirección inversa, transferir el concentrado de la muestra a la columna con hexano y eluir la columna en secuencia con 1 ml de hexano, 1 ml de cloruro de metileno/ciclohexano (50/50 v/v) y 1 ml de cloruro de metileno/metanol/benceno (75/20/5 v/v). Descartar el eluato. Dé la vuelta a la columna y eluir con 4 ml de tolueno. Almacenar este eluato para el análisis de las PCDDs/PCDFs. Evaporar la fracción del tolueno a 1 ml aproximado en un Turbo-Vap a 50° C.
- Transferir a un microvial usando enjuagues de tolueno y concentrando a 50 µl usando un flujo de nitrógeno extra seco. Almacenar los extractos en un congelador protegidos de la luz hasta el momento del análisis.

Nota: Los extractos de las PCDDs/PCDFs son muy sensibles a la luz del sol, deben ser guardados en viales ámbar y protegidos con papel aluminio de la luz en general, bajas recuperaciones se obtendrán si no se protegen de la luz los extractos.

5.5 ANÁLISIS DE LA MUESTRA POR CROMATOGRAFÍA DE GASES DE ALTA RESOLUCIÓN ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE ALTA RESOLUCIÓN (HRGC / HRMS).

5.5.1 Condiciones de Adquisición de Datos del Cromatógrafo de Gases / Espectrómetro de Masas.

Cromatógrafo de gases

Cobertura de la Columna: DB-5

Espesor de la Capa: 0,25 μm .

Dimensión de la Columna: 60 m * 0,2 mm

Temperatura del Inyector: 270° C

Tiempo de Apertura de la válvula: 45 seg.

Temperatura de Interfase: Temperatura final de la función.

Programa de temperaturas:

Tabla 5.5. Programa de temperaturas para el análisis en cromatógrafo de gases de alta resolución .
(Diario Oficial de la Federación¹, 2004)

Etapa	Temperatura inicial (° C)	Tiempo de retención inicial (min)	Temperatura de rampa (° C/min)	Temperatura final (° C)	Tiempo de retención final (min)
1	200	2	5	220	16
2			5	235	7
3			5	330	5

Tiempo total: 60 min

Espectrómetro de Masas.

El espectrómetro de masas debe operarse en modo de monitoreo de ión selectivo (SIM) con un ciclo de tiempo total (incluyendo el tiempo de reseteo del voltaje) de un segundo o menos. Como mínimo, deben monitorearse los iones listados en la tabla 5.6 para cada uno de los cinco SIM descriptores. Note que con excepción del último descriptor (OCDD/OCDF9, todos los descriptores contienen 10 iones. La selección (Tabla 5.6) de los iones moleculares M y M+2 del $^{13}\text{C}_{12}\text{-HCDF}$ y $^{13}\text{C}_{12}\text{-HPPCDFs}$ además del M+2 y M+4 (por consistencia) fue hecha para eliminar, aun bajo las condiciones del espectrómetro de masas de alta resolución, las interferencias que están ocurriendo en estos dos canales de iones en las muestras que contienen altos niveles de HPCDDs y HpPCDDs nativos. Es importante mantener el mismo grupo de iones tanto para la calibración como para el análisis de los extractos de las muestras. La selección del ión más cercano se permite para el desarrollo del laboratorio.

Tabla 5.6. Iones monitoreados para el análisis de PCDDs/PCDFs por HRGC/HRMS. (*Diario Oficial de la Federación*¹, 2004)

Descriptor	Exactitud de masas	ID del Ion	Composición elemental	Analito
1	303.9016	M	C12H435Cl40	TCDF
	305.8987	M+2	C12H435Cl337ClO	TCDF
	315.9419	M	13C12H435Cl40	TCDF (S)
	317.9389	M+2	13C12H35Cl337Cl10	TCDF (S)
	319.8965	M	C12H4(35)Cl4O2	TCDD
	321.8936	M+2	C12H4(35)Cl13(37)ClO2	TCDD
	331.9368	M	13C12H4(35)Cl4O2	TCDD (S)
	333.9338	M+2	13C12H4(35)Cl3(37)ClO2	TCDD (S)
	375.8364	M+2	C12H4(35)Cl5(37)ClO	HCDPE
	[354.9792]	LOCK	C9F13	PFK
	2	339.8597	M+2	C12H3(35)Cl4(37)ClO
341.8567		M+4	C12H3(35)Cl3(37)Cl2O	PeCDF
351.9000		M+2	13C12H3(35)Cl4(37)ClO	PeCDF (S)
353.8970		M+4	13C12H3(35)Cl3(37)Cl2O	PeCDF (S)
355.8546		M+2	C12H3(35)Cl4(37)ClO2	PeCDD
357.8516		M+4	C12H3(35)Cl3(37)Cl2O2	PeCDD
367.8949		M+2	13C12H3(35)Cl4(37)ClO2	PeCDD (S)
369.8919		M+4	13C12H3(35)Cl3(37)Cl2O2	PeCDD (S)
409.7974		M+2	C12H3(35)Cl6(37)ClO	HpCDPE
[354.9792]		LOCK	C9F13	PFK
3		373.8280	M+2	C12H2(35)Cl5(37)ClO
	375.8178	M+4	C12H2(35)Cl4(37)Cl2O	HCDF
	383.8639	M	13C12H2(35)Cl60	HCDF (S)
	385.8610	M+2	13C12H2(35)Cl5(37)ClO	HCDF (S)
	389.8156	M+2	C12H2(35)Cl5(37)ClO2	HCDD
	391.8127	M+4	C12H2(35)Cl4(37)Cl2O2	HCDD
	401.8559	M+2	13C12H2(35)Cl5(37)ClO2	HCDD (S)
	403.8529	M+4	13C12H2(35)Cl4(37)Cl2O2	HCDD (S)
	445.7555	M+4	C12H2(35)Cl6(37)Cl2O	OCDPE
	[430.9728]	LOCK	C9F17	PFK

4	407.7818	M+2	C12H(35)C16(37)ClO	HpPCDFs
	409.7788	M+4	C12H(35)C15(37)Cl2O	HpPCDFs
	417.8250	M	13C12H(35)Cl7O	HpPCDFs (S)
	419.8220	M+2	13C12H(35)C16(37)ClO	HpPCDFs
	423.7767	M+2	C12H(35)C16(37)ClO2	HpPCDDs
	425.7737	M+4	C12H(35)C15(37)Cl2O2	HpPCDDs
	435.8169	M+2	13C12H(35)C16(37)ClO2	HpPCDDs (S)
	437.8140	M+4	13C12H(35)C17(37)Cl2O2	HpPCDDs (S)
	479.7165	M+4	C12H5C173Cl2O	NCDPE
	[430.9728]	LOCK	C9F17	PFK
5	441.7428	M+2	C12(35)C17(37)ClO	OCDF
	443.7399	M+4	C12(35)C16(37)Cl2O	OCDF
	457.7377	M+2	C12(35)C17(37)ClO2	OCDD
	459.7348	M+4	C12(35)C16(37)Cl2O2	OCDD
	469.7780	M+2	13C12(35)C17(37)ClO2	OCDD (S)
	471.7750	M+4	13C12(35)C16(37)Cl2O2	OCDD (S)
	513.6775	M+4	C12(35)C18(37)Cl2O	DCDPE
	[442.9278]	LOCK	C10F17	PFK

Nota: Como una opción para el analista, las dioxinas y furanos tetra y pentaclorados pueden combinarse en un descriptor único.

Las condiciones de tono recomendadas para el espectrómetro de masas están basadas en el monitoreo de los grupos de iones mostrados en la tabla 5.6. Usando una fuga del PKF molecular, el tono del instrumento debe cumplir los requisitos mínimos del poder de resolución de 10,000 (valle de 10%) a m/z 304.9824 (PKF) o cualquier otra señal de referencia cercana a m/z 303.9016 (del TCDF). Usando las mismas condiciones del pico y el aforo mencionado del pico de referencia, verifique que la masa exacta de m/z 380.9760 (PKF) está dentro de 5 ppm del valor requerido. Note que la selección de los iones de masa baja y alta deben ser tales que ellos proveen el salto de voltaje más largo desempeñado en cualquiera de los cinco descriptores

5.5.2 Adquisición de datos

- El ciclo total de tiempo para la adquisición de datos debe ser < 1 Seg. El ciclo total de tiempo incluye la suma de todos los tiempos espaciados y los tiempos del reseteo del voltaje.
- Los datos adquiridos del SIM para todos los iones listados en los cinco descriptores de la tabla 5.6.

5.5.3 Análisis

- Remover el extracto de la muestra o blanco del almacenamiento. Con un vapor de secado, de nitrógeno purificado, reducir el volumen del extracto entre 10 y 50 μL .
Nota: Un volumen final de 20 μL o más debe usarse cuando sea posible. Aun el volumen final de 10 μL es difícil de manejar y una inyección de 2 μL sacados de una muestra pequeña de 10 μL para confirmación y repetición de inyecciones y para guardar no es suficiente.
- Inyectar una alícuota de 2 μL del extracto en el GC (cromatógrafo de gases por sus siglas en inglés), operado bajo las condiciones establecidas para producir resultados aceptables con la solución de verificación del desempeño
- Obtenga los datos SIM de acuerdo a lo mencionado en la sección de especificaciones del espectrómetro. Usar las mismas condiciones de adquisición de datos y de operación del espectrómetro de masas previamente utilizadas para determinar los factores de respuesta relativos. Los iones característicos para los éteres bifenilos policlorados están incluidos en los descriptores listados en la tabla 5.6.

Nota: El periodo de adquisición debe al menos abarcar el intervalo del tiempo de retención sobre todo PPCDDS/PPCDFS previamente determinado. Los perfiles de las corrientes de los iones selectivos (SICP) para los iones más cercanos (uno por descriptor de masas) deben también registrarse e incluirse en el paquete de datos. Esos SICPs deben ser representaciones verdaderas de la evolución de las amplitudes de los iones más cercanos durante las corridas HRGC/HRMS. El analista puede ser requerido para monitorear un ión PKF, no como la masa más cercana, pero como un ión regular, en razón de cumplir estos requerimientos. Es recomendable para examinar la masa más cercana del ión SICP para sensibilidades obviamente bajas y cambios en la estabilidad del instrumento durante la corrida GC/MS que puede afectar las medidas. Reporte cualquier discrepancia en el caso narrativo.

- Criterios de Identificación. Para un pico de cromatógrafo de gases que será identificado como un PPCDDS o PPCDFS, deben cumplirse todos los siguientes criterios:

Tiempos de retención:

- ◆ Para los isómeros 2,3,7,8-sustitutos, los cuales tienen un estándar interno isotópicamente marcados o estándar de recuperación presente en el extracto de la muestra (éste represente un total de 10 isómeros incluyendo el OCDD; tablas 5.2 y 5.7, el tiempo de retención RRT; a un pico de máxima altura) de los componentes de la muestra (por ejemplo, los dos iones usados para propósitos de cuantificación listados en la tabla 5.6) debe estar dentro de -1 a +3 segundos de los estándares isotópicamente marcados.
- ◆ Para los compuestos 2,3,7,8-sustitutos que no tienen estándares internos isotópicamente marcados presentes en el extracto de la muestra (esto representa un total de 6 isómeros; tabla 5.7), el tiempo de retención debe caer dentro de 0,005 unidades de tiempo de retención del intervalo de tiempo de retención medido en la rutina de calibración. La identificación del OCDD se basa en su tiempo de retención relativo al $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD para determinar desde los resultados de la rutina de calibración diaria.

- ◆ Para compuestos no-2,3,7,8-sustitutos (de tetra a octa; totalizando 119 isómeros), el tiempo de retención debe estar dentro de los intervalos de tiempo de retención de los homólogos correspondientes establecidos por el análisis de la solución de verificación del desempeño de la columna.
- ◆ Las respuestas de la corriente de iones tanto para los iones usados para propósitos de cuantificación (por ejemplo, para TPCDDs: m/z 319,8965 y 321,8936) debe alcanzar un máximo simultáneo (± 2 segundos).
- ◆ Las respuestas de la corriente de los iones, para tanto, los iones usados para los estándares marcados (por ejemplo, para $^{13}\text{C}_{12}$ -TCDD: m/z 331,9368 y m/z 333,9339) debe alcanzar un máximo simultáneamente (± 2 segundos).
Nota: Se requiere que el analista verifique la presencia de 1,2,8,9-TCDD y 1,3,4,6,8,-PeCDF en el SICPs de la verificación del desempeño diariamente. En caso de que se pierda un compuesto, el analista debe tomar acciones correctivas que indique la habilidad para generar resultados de PPCDDs/PPCDFs.

Tabla 5.7. Los isómeros 2,3,7,8 – sustituidos de las PCDDs y PCDFs. (*Diario Oficial de la Federación*¹, 2004)

PCDDs	PCDFs
2,3,7,8 – TCDD*	2,3,7,8 – TCDF*
1,2,3,7,8 – PeCDD*	1,2,3,7,8 – PeCDF*
1,2,3,6,7,8 – HCDD*	2,3,4,7,8 – PeCDF*
1,2,3,4,7,8 – HCDD*	1,2,3,6,7,8 – HCDF*
1,2,3,7,8,9 – HCDD ⁺	1,2,3,7,8,9 – HCDF*
1,2,3,4,6,7,8 – HpPCDDs*	1,2,3,4,7,8 – HCDF*
	2,3,4,6,7,8 – HCDF
	1,2,3,4,6,7,8 – HpPCDFs*
	1,2,3,4,7,8,9 – HpPCDFs

- ◆ Proporción de la Abundancia de Iones. La corriente de los iones integrados para los dos iones usados para propósitos de cuantificación, debe tenerse una proporción entre los límites más bajos y más altos establecidos para las series de homólogos, para los cuales los picos están asignados (tabla 5.8).
- ◆ Proporción Señal/Ruido. Todas las intensidades de las corrientes de iones debe ser $> -2,5$ veces el nivel de ruido para la identificación positiva de un compuesto PPCDDs/PPCDFs o un grupo de isómeros coeluidos.
- ◆ Interferencias de Éteres Bifenilos Policlorados. En adición de los criterios de arriba, la identificación de los picos GC como un PPCDFs puede sólo hacerse si la señal teniendo un $S/N > 2,5$ es detectado, al mismo tiempo de retención (± 2 segundos), en el éter bifenilo policlorado (PCDPE, Tabla 5.6) canal.

Tabla 5.8. Proporción teórica de la abundancia de los iones y sus límites de control para PCDDs y PCDFs. (*Diario Oficial de la Federación*¹, 2004)

Número de átomos de cloro	Tipo de ion	Proporción teórica	Límites de control	
			Inferior	Superior
4	M/M+2	0.77	0.65	0.89
5	M+2/M+4	1.55	1.32	1.78
6 _a	M+2/M+2	1.24	1.05	1.43
6 _b	M/M+2	0.51	0.43	0.59
7	M/M+2	0.44	0.37	0.51
7	M+2/M+4	1.04	0.88	1.20
8	M+2	0.89	0.76	1.02

5.6 CÁLCULOS

5.6.1 Nomenclatura

An = Área seccional Cruzada de la boquilla (m²).

Bws = Vapor de agua en el gas, proporción por volumen.

Cs = Concentración de PCDDs/PCDFs en gases de chimenea, ng/dscm, corregida a condiciones estándar de 20° C, 760 mm Hg (68° F, 29.92 in Hg) en base seca.

Gs = Masa Total de PCDDs/PCDFs en muestras de gas en chimenea, en ng.

I = % de isocinetismo en el muestreo.

La = Rango máximo aceptable de fuga para cada una de las pruebas previas de verificación de fugas o para la verificación de fugas seguido del cambio de un componente; equivalente a 0,00057 m³/min o 4% del promedio del rango de muestreo, cualquiera que sea el menor.

Li = El rango de fugas observado durante la verificación de fugas realizado antes del tercer cambio de componente (I = 1,2,3,...n) m³/min.

Lp = El rango de fugas observado durante la verificación posterior a la toma de muestra.

M = Peso molecular del agua, 18,0 g/g-mole.

Pbar = Presión barométrica del sitio de muestreo, mm Hg.

Ps = Presión absoluta de la chimenea, mm Hg.

Pstd = Presión estándar absoluta, 760 mm Hg.

R = Constante ideal del gas 0,06236 mm Hg-m³ / ° K -g-mol.

Tm = Promedio de la temperatura absoluta del gas seco (° K). Tm va a depender del tipo de medidor usado en la configuración del muestreo.

Ts = Promedio de la temperatura absoluta del gas de la chimenea (° K).

T std = Temperatura estándar absoluta (293° K).

Vaw = Volumen de acetona utilizado en el lavado, ml.

V_{lc} = Volumen total de líquido colectado en el impactor y sílica gel, ml.

Vm = Volumen del gas muestreado y medido con el equipo muestreador (m³).

$V_m(\text{std})$ = Volumen de gas muestreado y medido por el equipo muestreador, corregido por las condiciones estándar (dm^3).

V_s = Velocidad del gas de la chimenea, (m/seg).

Y = Factor de calibración del medidor de gas seco.

ΔH = Promedio de la presión diferencial del orificio transversal (mm H_2O).

O = Tiempo total muestreado en minutos.

O_1 = Intervalo de tiempo muestreado, desde el inicio de la corrida hasta el primer cambio de componentes, en minutos.

O_2 = Intervalo de tiempo entre el cambio del primer componente y el segundo, en minutos.

O_n = Intervalo de tiempo, del cambio del componente final (nth) hasta el final de la corrida, en minutos.

13.6 = Gravedad específica del mercurio.

60 = seg/min.

100 = Conversión a por ciento.

5.6.2 Factores de conversión.

Tabla 5.9. Factores de conversión usados para la determinación de PCDDs y PCDFs. (*Diario Oficial de la Federación*¹, 2004)

De	a	Multiplicar por
scf	m^3	0.02832
g/ft^3	gr/ft^3	15.43
g/ft^3	lb/ft^3	$2.205 \cdot 10^{-3}$
g/ft^3	g/m^3	35.31

5.6.3 Datos y cálculos

- Promedio de temperatura del medidor de gas seco y promedio de la caída de presión del orificio, ver los datos de la hoja de campo.
- Volumen del gas seco.- Volumen de muestra corregido medido por el medidor de gas seco a condiciones estándar (20° C, 760 mm Hg).

$$\text{Ecuación 5.3} \quad V_m(\text{std}) = V_m Y \frac{T_{\text{std}}}{T_m} \frac{P_{\text{bar}} + (\Delta H/13.6)}{P_{\text{std}}} = K_1 V_m \frac{P_{\text{bar}} + (\Delta H/13.6)}{T_m}$$

donde:

$$\text{Ecuación 5.5} \quad K_1 = \frac{T_{\text{std}}}{P_{\text{std}}} = 0.3858 \text{ K}^\circ / \text{mm Hg}$$

La ecuación 5.3 puede ser usada como está escrita, si las fugas observadas durante alguna de las verificaciones obligatorias (ejemplo: la verificación de fugas posterior a la prueba o realizados por concepto de cambio de componentes) exceden L_a o si L_p o L_1 excede la ecuación 5.3 debe ser modificada como sigue:

- ◆ Caso 1: Si no hay cambio de componentes durante la corrida de toma de muestra. En este caso reemplace V_m en la ecuación 5.3 con la expresión:

$$\text{Ecuación 5.6} \quad V_m = (L_p - L_a) O$$

- ◆ Caso 2: Si se cambian uno o más componentes durante la corrida de toma de muestra. En este caso, reemplace V_m en la ecuación 5.3 con la expresión:

$$\text{Ecuación 5.7} \quad V_m = [(L_i - L_a) O_i] - [\sum_{i=2}^n (L_i - L_a) O_i - (L_p - L_a) O_p]$$

y substituya solamente por las fugas (L_i o L_p) que excedan a L_a .

- Variación isocinética
 - ◆ Cálculo a partir de los datos crudos:

$$\text{Ecuación 5.8} \quad Y = \frac{100 T_s [K3 V_{1c} + (V_m / T_m)(P_{bar} + \Delta H / 13.6)]}{60 O V_s P_s A_n}$$

donde:

$$K3 = 0.003454 \text{ mm Hg m}^3/\text{ml}^\circ \text{ K.}$$

- ◆ Cálculo a partir de valores intermedios:

$$\text{Ecuación 5.9} \quad Y = \frac{T_s V_m(\text{std}) P_m(\text{std}) P(\text{std}) 100}{T_{std} V_s O A_n P_s 60 (1 - B_{ws})} = K4 \frac{T_s V_m(\text{std})}{P_s V_s O A_n (1 - B_{ws})}$$

donde:

$$K4 = 4,320$$

- Resultados aceptables: Si $90\% < I < 110\%$ por ciento los resultados son aceptables. Si se encuentra un sesgo o desviación en el resultado por ejemplo $I < 90\%$, quiere decir que el resultado es menor al valor determinado y puede o no aceptarse. Si el resultado presenta un sesgo o desviación $I > 110\%$, quiere decir que el valor es mayor al valor determinado y puede o no aceptarse el resultado.
- Para cálculo de concentración de dioxinas y furanos.
 - ◆ Factor de Respuesta Relativa Promedio.

$$\text{Ecuación 5.9} \quad RRF_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{A_{cij} \times m_{ci}^*}{A_{cij}^* \times m_{ci}}$$

donde:

RRF_i = Factor de Respuesta Relativo del Compuesto "i"

n = No. Total de Estándares de Calibración "j" Utilizados.

A_{cij} = Corriente Iónica Integrada de los 2 Iones Característicos del Compuesto "i" en el Estándar de Calibración "j".

A_{cij}^* = Corriente Iónica Integrada de los 2 Iones Característicos del Estándar Interno "i" en el Estándar de Calibración "j".

m_{ci}^* = Masa del Compuesto Etiquetado "i" en el Estándar de Calibración Inyectado al Analizador, (pg).

m_{ci} = Masa del Compuesto "i" en el Estándar de Calibración Inyectado al Analizador, (pg).

- ◆ Masa de PCDDs y PCDFs.

$$\text{Ecuación 5.10} \quad m_i = \frac{m_i^* \times A_i}{A_i^* \times RRF_i}$$

m_i = Masa del Compuesto "i" en la Muestra, (pg)

m_i^* = Masa del Estándar Interno "i" Agregada a la Muestra, (pg)

RRF_i = Factor de Respuesta Relativo del Compuesto "i".

A_i = Corriente Iónica Integrada de los 2 Iones Característicos del Compuesto "i" en la muestra.

A_i^* = Corriente Iónica Integrada de los 2 Iones Característicos del Estándar Interno "i" de la muestra.

- ◆ Masa Total de PCDDs y PCDFs

$$\text{Ecuación 5.11} \quad mT = \sum_{i=1}^n m_i$$

mT = Masa Total de PCDDs y PCDFs en la Muestra, (pg)

m_i = Masa del Compuesto "i" en la Muestra, (pg)

N = No. Total de Compuestos.

Nota: Si algún PCDD o PCDF se encuentra por debajo del mínimo detectable, se deberá considerar como cero para el cálculo del masa total de PCDDs y PCDFs.

- ◆ Cálculo de Concentración y Emisión con corrección a equivalentes tóxicos. Siga los principios de cálculo de concentración y emisión indicados en las secciones de PST y Metales de la NOM-098-SEMARNAT-2002, haciendo la conversión de unidades apropiadas. Corrección a Equivalentes Tóxicos de Concentraciones de Dioxinas y Furanos.

$$\text{Ecuación 5.12} \quad C_{i, \text{EQT}} = C_i \times F_{i, \text{EQT}}$$

Donde F_i es: Factor de equivalencia tóxica.
Concentración Equivalente Total y Factores de Equivalencia Tóxica.

- **Mínimos de detección:**
Cuando el resultado del análisis de algún compuesto “i”, da por debajo del mínimo detectable, se deberá reportar la concentración y emisión de dicho compuesto como ‘menor a’ el resultado del mínimo detectable expresado como concentración a condiciones de chimenea.
- **Criterios para Promedios:**
Dado que generalmente un muestreo se compone de más de una muestra definitiva, es necesario establecer los criterios a utilizar para el cálculo del promedio global de concentración y emisión obtenidas en todos los resultados. Para lo anterior: (a) el promedio de concentración y emisión de algún compuesto “i” equivale al promedio aritmético de todos los definitivos ejecutados; (b) en caso de que uno o más de los definitivos posean un resultado ‘menor a’ (equivalente al mínimo detectable del análisis, expresado a condiciones de chimenea), y uno o más de los definitivos posean un resultado normal, para el promedio global se deberán de considerar los resultados ‘menor a’ con magnitud de cero, y; (c) en caso de que todos los definitivos posean un resultado ‘menor a’, se deberá calcular su promedio con la magnitud indicada y expresar este promedio como ‘menor a’.
- La diferencia porcentual relativa (DPR) se calcula como sigue:

Ecuación 5.12
$$DPR = \frac{S1 - S2}{(S1 + S2)} * 100$$

donde:

S1 y S2 representan los resultados de la muestra y la muestra duplicada.

- Reporte los resultados en nanogramos por gramo con tres cifras significativas
- Cuando se analizan muestras adicionadas y duplicadas, todos los datos obtenidos deben reportarse.

Capítulo 6

SISTEMAS DE CONTROL DE EMISIONES DE DIOXINAS Y FURANOS PROVENIENTES DE FUENTES ESTACIONARIAS

Con el fin de cumplir las normas de emisión de contaminantes al ambiente, las fuentes generadoras de los mismos deben ejercer un control estricto sobre la concentración y tipo de contaminantes presentes en sus emisiones finales al ambiente.

A lo largo de los capítulos anteriores se han observado diferentes factores que facilitan la generación de dioxinas y furanos (PCDDs y PCDFs) y las condiciones a las cuales estos contaminantes son transformados.

De manera general existen dos formas de disminuir las emisiones de PCDDs y PCDFs las cuales son utilizadas en este capítulo como métodos de control de emisiones

La primera de ellas es una manera preventiva en la cual se impide la formación de los contaminantes. Esto se lleva a cabo modificando las condiciones de proceso de las diferentes fuentes emisoras como son: temperatura, tiempo de residencia en las cámaras de combustión o postcombustión y las características de las materias primas utilizadas en el proceso así como las características del combustible usado.

La segunda forma de disminuir las emisiones de PCDDs y PCDFs es una forma correctiva. En este caso no se evita la generación de contaminantes, lo que lleva a cabo solo es una disminución en las emisiones hacia el ambiente esto se realiza mediante la utilización de diferentes sistemas de tratamiento de gases utilizando diferentes operaciones unitarias. A su vez esta manera de disminución de emisiones se divide en diferentes categorías las cuales se muestran en este capítulo.

Como se puede esperar de cualquier proceso la eliminación de las emisiones de PCDDs y PCDFs no es total, solo es una disminución en las emisiones. Por esta razón, y para cumplir con las indicaciones de las normas regulatorias, la mejor manera de lograr una disminución altamente eficiente es haciendo uso de las dos maneras de disminución de emisiones, es decir, combinar las dos formas tanto preventiva como correctiva para lograrlo.

6.1 MÉTODOS DE CONTROL PREVENTIVOS PARA LAS EMISIONES DE DIOXINAS Y FURANOS.

La formación de dioxinas y furanos depende más de las condiciones de operación en que se realiza el proceso, que de las características o composición de los materiales involucrados en él. Estos compuestos se producen, en gran medida, por la combustión incompleta de residuos en fuentes de incineración, ante la presencia de organoclorados o materia orgánica y dadores de cloro (sales inorgánicas). Las dioxinas se forman en aquellas zonas de la instalación de incineración donde la temperatura no es excesivamente alta, con rangos del orden de 250° a 450° C y con bajos tiempos de residencia. (*Comisión Chilena del Cobre, 2002*)

6.1.1 Cámaras de postcombustión

Para evitar la formación de dioxinas y furanos en los gases del proceso de combustión de desechos sólidos, la cámara de combustión debe mantenerse a una temperatura por encima de los 850° C. (*Pérez y colaboradores, 2002*)

Debido a esta causa en la actualidad se hace uso de cámaras complementarias para el proceso de combustión llamadas cámaras de postcombustión. Las cámaras de postcombustión completan el proceso manteniendo temperaturas del orden de los 1200° C, con lo cual se busca acabar con todo el material carbonáceo (carbón, compuestos aromáticos sean o no precursores de las dioxinas) presente en los gases provenientes de la primera cámara. Hay otro aspecto importante que debe tenerse en cuenta en las cámaras de combustión, y es que ellas deben diseñarse para un tiempo de residencia de los gases de combustión, de 2 a 4 segundos como mínimo; lo cual, combinado con las temperaturas alcanzadas en la cámara, debe ser suficiente para lograr altas eficiencias de combustión (mayores al 99%) y la destrucción de todas las dioxinas y otros compuestos orgánicos que se hayan podido formar. (*Pérez y colaboradores, 2002*)

6.1.2 Enfriamiento de gases

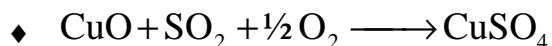
Cuando los gases de salida de un proceso de incineración se enfrían, las dioxinas y otros compuestos peligrosos se pueden volver a formar, especialmente en la superficie de las partículas de ceniza. Por esta razón se debe tener mucho más cuidado en aspectos como el aislamiento térmico en los ductos de conexión entre cámaras de combustión y entre estas y los sistemas de enfriamiento y limpieza de gases. Las cantidades de PCDDs y PCDFs formadas cuando se enfrían los gases desde 900° C hasta la temperatura ambiente son casi proporcionales al tiempo de residencia en el intervalo de 200 a 500° C. Las altas velocidades de enfriamiento conllevan emisiones más bajas de PCDDs y PCDFs, y deben ser al menos de 300° C/s (preferiblemente superiores a 1000° C/s) al pasar por el intervalo de 200 a 500° C. Dos buenas alternativas para el manejo del sistema de enfriamiento, es que los gases de salida se enfríen rápidamente desde la temperatura del horno hasta una

temperatura por debajo de 200° C o gradualmente hasta estar cerca del intervalo de temperatura crítico y luego rápidamente al pasar por éste. Altas velocidades de enfriamiento se alcanzan al esparcir un líquido en los gases calientes de salida o por la mezcla con gases fríos. (Pérez y colaboradores, 2002)

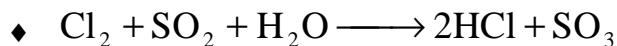
6.1.3 Otros métodos de control previo a la generación

Existen otros métodos de control de emisiones que vale la pena mencionar:

- El uso de inhibidores químicos. Estos compuestos son fuertemente adsorbidos y reaccionan con los sitios activos de la superficie catalítica de la ceniza para formar complejos estables e inactivos con compuestos metálicos, reduciendo o eliminando así la actividad catalítica de los metales o sus óxidos. El compuesto debe adicionarse al gas antes de que ocurra la formación de PCDDs y PCDFs, ya que ellos no los destruyen, sino que previenen su formación, probablemente en una etapa temprana de la cadena, aún antes de que los precursores de clorofenol se hayan formado. Por lo tanto, la inyección debe realizarse inmediatamente después del horno para bloquear la formación en la zona de post-combustión. Sirven como inhibidores el dióxido de azufre (SO₂), el amoníaco (NH₃) y las aminas. Los posibles mecanismos inhibidores del SO₂ en la formación de las PCDDs y PCDFs se explican con las siguientes reacciones (Pérez y colaboradores, 2002):



Neutralizando con los catalizadores de la reacción de Deacon.



El cloro presente en el HCl es menos probable que sufra reacciones de sustitución aromática para producir las PCDDs y PCDFs o sus precursores

- Sulfonación de precursores fenólicos, previniendo así la cloración y reacciones de Ullman, o quizás al formar análogos sulfonados de las PCDDs y PCDFs. Entre los compuestos que contienen nitrógeno, la urea se ha ensayado por su capacidad inhibidora sobre las PCDDs y PCDFs, por medio de su adición a la ceniza o por inyección en forma de solución acuosa en la zona de postcombustión. La adición de la urea en el combustible antes de la combustión resulta en una directa disminución de las emisiones de las PCDDs y PCDFs. También se ha planteado que varios compuestos alcalinos pueden suprimir la formación de las PCDDs y PCDFs. Por ejemplo, la adición de cal u óxidos de calcio previene la descomposición del HCl; el amoníaco se comporta similarmente

La inyección de diferentes sorbentes y materiales de absorción a los gases de salida son métodos potenciales para reducir las emisiones de PCDDs, PCDFs y compuestos relacionados. Por ejemplo, la inyección de agua esparcida actúa como un material de absorción y también enfría los gases de salida a la temperatura a la cual no se favorece la formación de las PCDDs y PCDFs. (*Pérez y colaboradores, 2002*)

6.2 MÉTODOS DE CONTROL CORRECTIVOS PARA LAS EMISIONES DE DIOXINAS Y FURANOS.

Durante el proceso de combustión parte de los contaminantes presentes en los residuos son transferidos principalmente al ambiente, formándose además nuevos contaminantes durante el proceso.

En cuanto a los sistemas de tratamiento y en el caso concreto de la incineración de residuos, el problema que se plantea es doble, ya que a la eliminación de los residuos sólidos producidos durante la incineración se une ahora la necesidad de realizar un correcto tratamiento de los gases de combustión que minimice el impacto de estos sobre el medio ambiente. (*MAPFRE, 1994*)

La depuración de los gases producirá a su vez otro tipo de productos residuales sólidos (lodos, cenizas volantes) y líquidos (en el caso de utilizarse un sistema húmedo de depuración). (*MAPFRE, 1994*)

Las sustancias contaminantes contenidas en los gases de combustión procedentes de la incineración de residuos, se pueden clasificar en diferentes tipos (*MAPFRE, 1994*):

- Gases ácidos
- Compuestos orgánicos
- Partículas
- Metales pesados

En la mayoría de los casos la eliminación de las PCDDs y PCDFs se tiene 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 suspensión para el caso de las dioxinas y furanos, las cuales se presentan de las dos formas, un simple equipo de eliminación de partículas en suspensión no es suficiente para una eliminación aceptable de las mismas. (*Ortinez, 2001*)

Atendiendo al principio en el que se basa el proceso de depuración, los sistemas de captación de partículas pueden clasificarse de la siguiente manera:

- Colectores de inercia y fuerza centrífuga
- Filtros de tejido

- Precipitadores electrostáticos
- Lavadores y absorbedores húmedos

Los equipos de depuración de una corriente de gases contaminados en la que los contaminantes están presentes en forma gaseosa se pueden clasificar, en función del proceso físico-químico utilizado para la separación, en los cuatro tipos siguientes:

- Procesos de absorción
- Procesos de adsorción
- Procesos de reducción
- Procesos de combustión

Como se observa, en la mayoría de los casos, será necesaria la combinación de sistemas de tratamiento de distintos tipos, con el fin de adecuar los límites de emisión a la normatividad. En el diseño de un moderno sistema de tratamiento se deberán tener siempre en cuenta, además de las restricciones a la emisión ya existentes en el momento de la elección de los sistemas, las de futura implantación legal. De no ser así, se corre el riesgo de que la planta esté al margen de la legalidad en pocos años, ya que las normativas en esta materia son cada vez más estrictas. (MAPFRE, 1994)

A continuación se analizarán las combinaciones que han demostrado ser más eficientes para la depuración de los gases procedentes de la combustión de los residuos, tipificando estas combinaciones según el proceso utilizado para la absorción/adsorción de los gases de combustión. (MAPFRE, 1994)

6.2.1 Método seco

El método seco se basa en la adición de absorbentes a la corriente gaseosa en estado seco. El producto resultante de las reacciones se separa en un filtro de mangas o electrostático. En la figura 6.1 se muestra un diagrama típico de este método. (MAPFRE, 1994)

En la primera etapa del proceso, los gases se acondicionan mediante un intercambiador de calor, hasta alcanzar la temperatura y la humedad más favorables para que se produzcan las reacciones de absorción. Una vez enfriados los gases, se le añaden a éstos los absorbentes. La eliminación de gases ácidos se realiza habitualmente con hidróxido cálcico. La cal reacciona con los agentes contaminantes formando sales en estado sólido, las cuales se eliminan posteriormente mediante un filtro de mangas. (MAPFRE, 1994)

Los metales pesados presentes en la corriente gaseosa se encuentran en forma de partículas, por lo que su eliminación se realizará mediante el proceso de filtrado, posterior a la absorción. Sin embargo, el mercurio, al ser un metal volátil se presenta en forma gaseosa en una proporción de más del 50%, por lo que para su eliminación será necesario aplicar, adicionalmente, bien un proceso de adsorción mediante carbón activado o bien de adsorción con sulfuro de sodio. (MAPFRE, 1994)

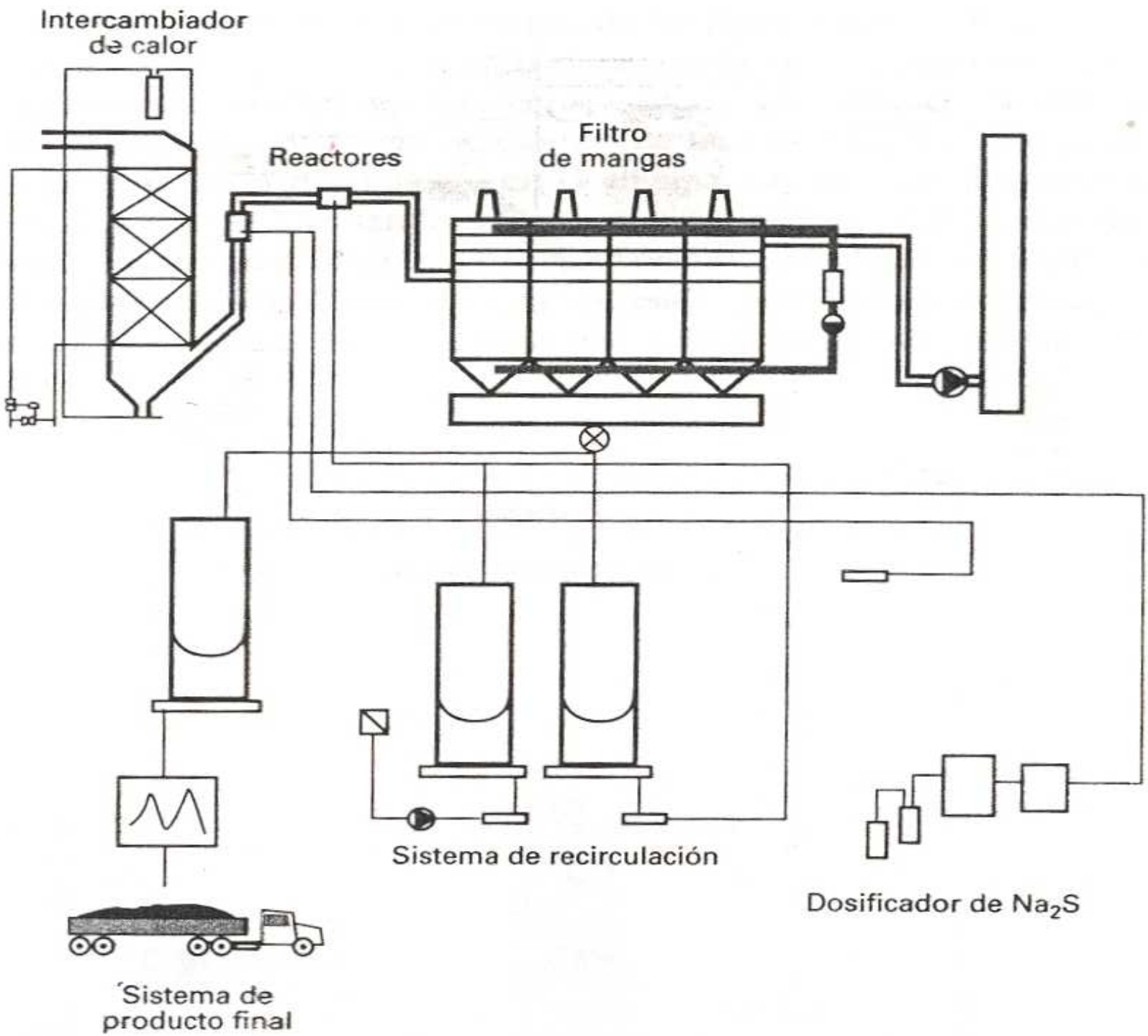


Figura 6.1. Método seco. (MAPFRE, 1994)

El mercurio gaseoso se puede presentar en dos formas: cloruro de mercurio (80%) y mercurio elemental. Cuando se realiza la absorción de los gases mediante sulfuro de sodio, éste reacciona con el mercurio formando sulfuro de mercurio, el cual en estado sólido se elimina en la etapa de filtración. En caso de utilizarse el carbón activado, éste se añade a la corriente gaseosa, adsorbiéndose el mercurio sobre el carbón activado. En la etapa de filtración se retiene en carbón activado junto con el mercurio adsorbido. (MAPFRE, 1994)

En dicha etapa de filtración es preferible la utilización de filtros de mangas, en lugar de filtros electrostáticos ya que poseen la ventaja de proporcionar una adsorción final de los gases en las películas de partículas formadas sobre la superficie filtrante. El filtro de mangas debe estar equipado con un circuito de precalentamiento que mantenga una temperatura adecuada cuando no se encuentre en operación, antes de que empiece en funcionamiento y durante el apagado, ya que el polvo de las mangas tendrá una alta concentración de cloruro de calcio, el cual es giroscópico y absorbería humedad en las mangas de los filtros. (MAPFRE, 1994)

6.2.2 Método semiseco

En el método semiseco el reactivo se presenta diluido en agua. En caso de utilizarse cal como reactivo, ésta se añade a la corriente gaseosa en forma de lechada de cal. El reactor en este caso es sustituido por una torre en la que, mediante pulverizadores, se inyecta la lechada en forma de una nube de gotas muy finas (figura 6.2). El contacto entre los gases de combustión procedentes del horno de incineración y la lechada de cal produce el enfriamiento de la corriente gaseosa hasta la temperatura adecuada para la eliminación de contaminantes y el secado de la lechada, por evaporación del agua contenida en la misma, por lo que el residuo final será un residuo seco, que se retirará del flujo de gas mediante un proceso de filtración. (MAPFRE, 1994)

Utilizando el reactivo indicado anteriormente (lechada de cal) se consigue la eliminación de los gases ácidos mediante la neutralización de estos. Una vez neutralizados los gases ácidos, se puede realizar la adición de sulfuro de sodio o carbon activo, con el fin de producir la eliminación de mercurio gaseoso y los compuestos orgánicos presentes en los gases como las dioxinas y los furanos. Como etapa final, al igual que en el método seco, se debe realizar la separación de partículas mediante un proceso de filtración, utilizándose para dicho proceso preferentemente un filtro de mangas, debido a la ventaja ya apuntada en el desarrollo de un proceso seco. Los gases depurados se expulsan al exterior mediante una chimenea. (MAPFRE, 1994)

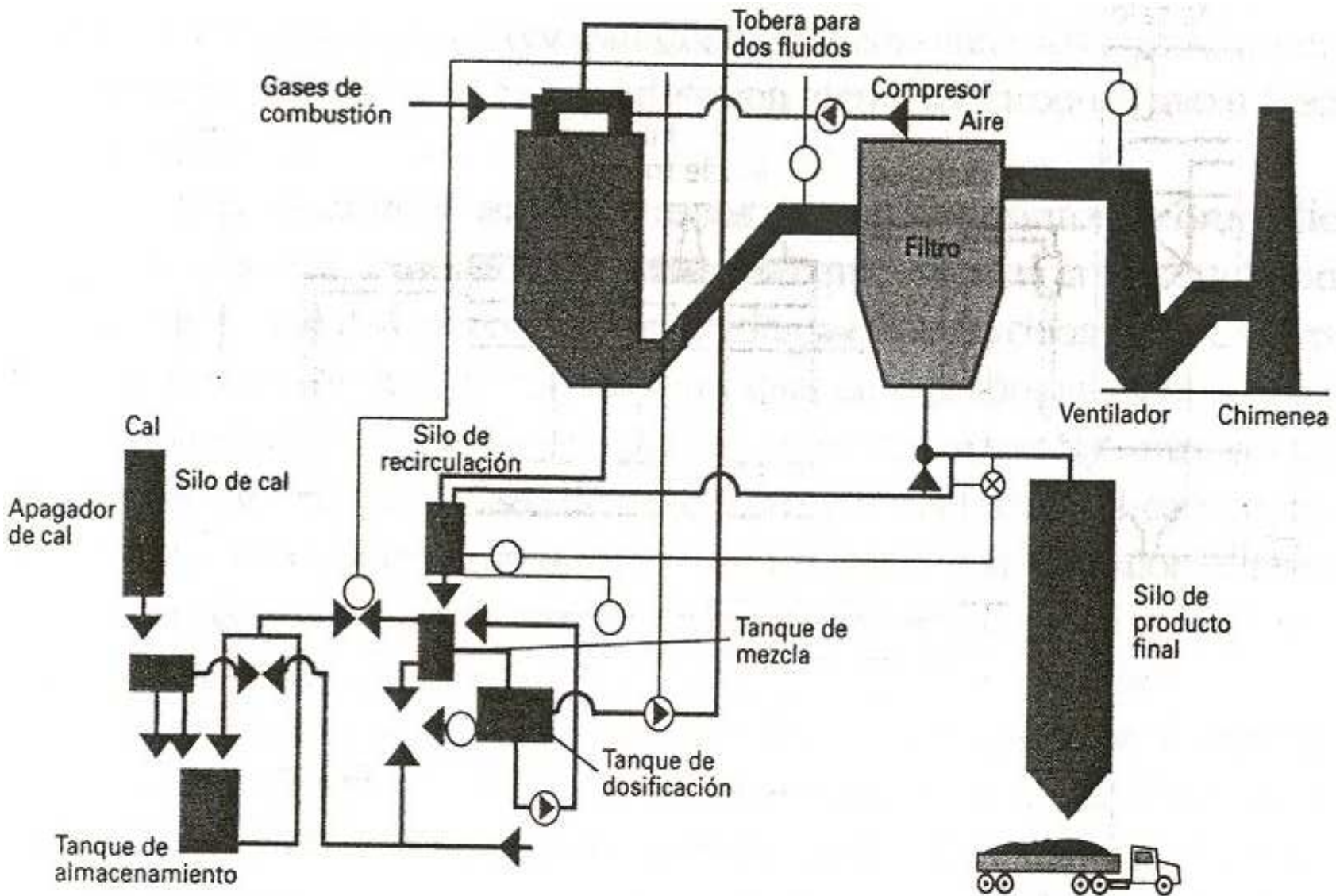


Figura 6.2. Método semiseco. (MAPFRE, 1994)

6.2.3 Método húmedo

El sistema húmedo se caracteriza por la utilización de agua, que en algunos casos contiene agentes neutralizantes, como líquido absorbente en la limpieza de los gases. (MAPFRE, 1994)

Los distintos tipos de torres de lavado existentes no se caracterizan por tener una elevada eficacia en la captación de partículas, por lo que antes de la torre será necesario disponer de un sistema de captación de partículas bien mediante un proceso de filtración con un filtro de mangas o precipitador electroestático, o bien utilizando para la captación un lavador de tipo Venturi, que es el único con el que es posible conseguir una gran eficacia de eliminación de partículas importantes. En la figura 6.3 se muestra un diagrama de flujo típico de este método. (MAPFRE, 1994)

La temperatura de los gases será uno de los factores más importantes que se van a tener en cuenta durante el proceso de absorción, por lo que antes de la entrada de los gases en la torre de lavado se deberá disponer de un sistema de enfriamiento de los mismos, mediante un intercambiador de calor o un sistema similar (caldera de recuperación, etc.), reduciendo así la temperatura de saturación adiabática. (MAPFRE, 1994)

El líquido de lavado se inyecta en la corriente gaseosa mediante pulverizadores y forma una película de gotas de agua en toda la sección transversal de la torre. La eliminación de los gases ácidos (HCl, HF, ...) se realiza mediante la adición de agua pura o hidróxido cálcico como líquido de lavado. (MAPFRE, 1994)

En esta fase, con pH bajo, se produce, además, la eliminación de mercurio en forma de cloruro de mercurio HgCl_2 . Para poder conseguir un buen rendimiento en la eliminación, se debe mantener el pH por debajo de 2, evitando así la disolución de SO_2 en el agua y, por tanto, la reducción del HgCl_2 a mercurio elemental, ya que este último se elimina en menor medida que el HgCl_2 , por lo que se debe evitar su formación. La eliminación de SO_2 se puede realizar añadiendo hidróxido de sodio. (MAPFRE, 1994)

6.2.4 Comparación entre los métodos seco, semisecho y húmedo

En lo que se refiere a las emisiones, los métodos seco y semisecho alcanzan generalmente mayores eficacias que el método húmedo en la eliminación de partículas y compuestos orgánicos, entre los que se encuentran las dioxinas y los furanos. Sin embargo, la eficacia depuradora de los gases ácidos será menor. (MAPFRE, 1994)

La comparación costes entre los diferentes métodos es muy difícil, debido a la gran cantidad de parámetros que influyen en su estimación, como el precio de los reactivos utilizados, el tamaño de la planta, el tiempo de funcionamiento anual, los requisitos de emisión, etc. De forma general, se puede apuntar al método seco como el de más bajo costo de inversión, y el método húmedo como el que tiene normalmente unos costos de inversión más elevados. En cuanto a los costos de funcionamiento, el método húmedo es el que presenta los costos más reducidos. (MAPFRE, 1994)

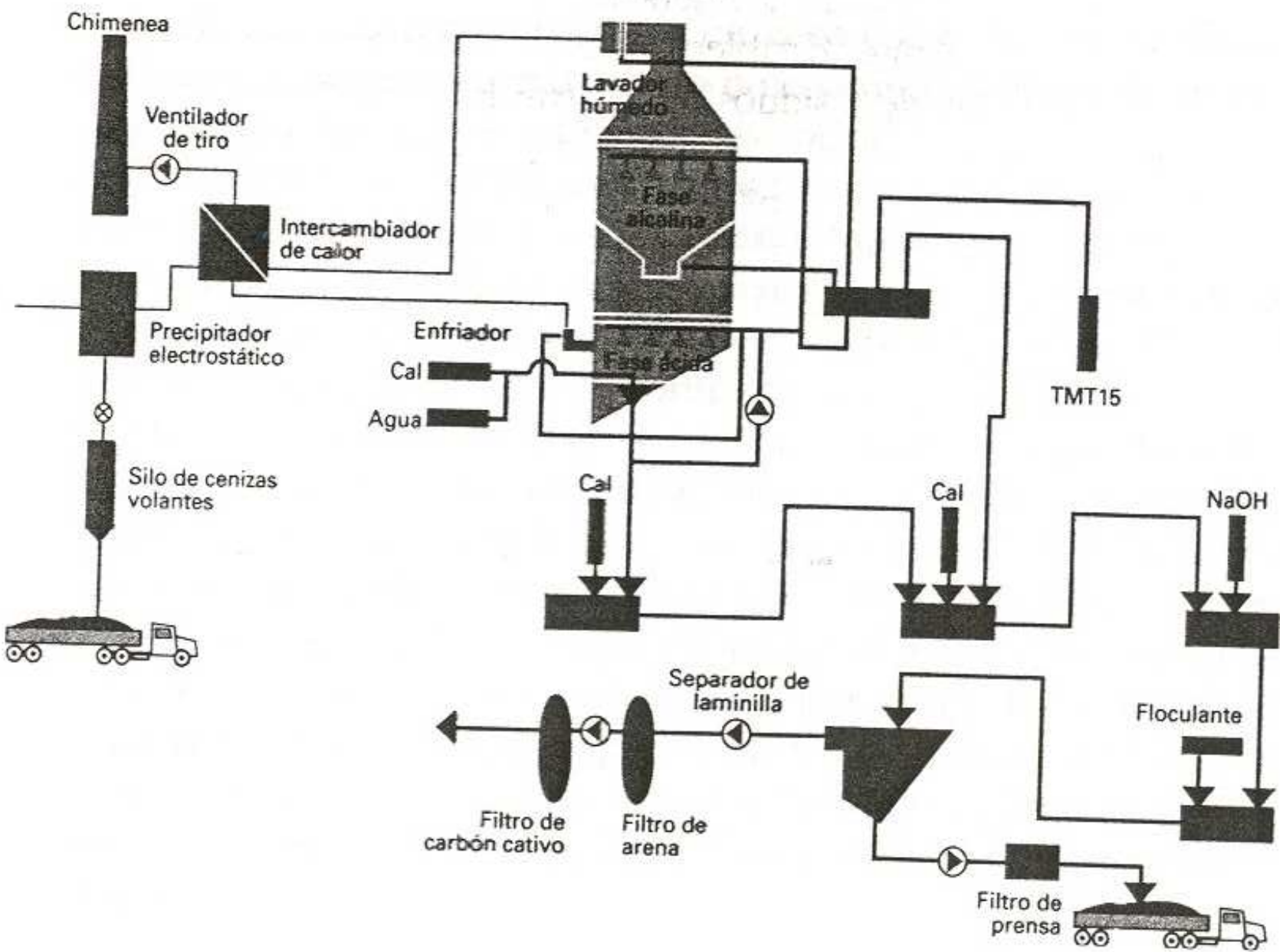


Figura 6.3. Método húmedo. (MAPFRE, 1994)

La utilización de las mejores de tecnologías disponibles con costos razonables supondría, en el caso concreto de la aplicación de tecnologías de depuración de efluentes atmosféricos en las plantas de incineración de residuos, la no superación de los valores límites establecidos en la legislación, concretamente en las NOM-098-SEMARNAT-2002 y NOM-040-SEMARNAT-2002. (MAPFRE, 1994)

Capítulo 7

CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES

7.1 CONCLUSIONES

Analizando la información sobre la generación se puede considerar que la más importante es la formación a partir de precursores como los fenoles clorados y los bifenilos policlorados (BPCs) ya que estos se forman en el proceso de combustión al igual que las dioxinas.

Acerca de la toxicología de dioxinas y furanos, la información presentada muestra como se puede estar expuesto a estos contaminantes, lo cual puede ser por agua de ríos, consumo de peces intoxicados, inhalación en de aire contaminado, por suelos contaminados, por plantas contaminadas, por alimento para ganado y por ganado que consume los mismos.

Un aspecto de la información de gran importancia son los daños a la salud que estos contaminantes pueden causar como lo son el cloracné, alteraciones en la función del hígado, cáncer, daños neurológicos, abortos, disminución de fertilidad en hombre y mujer, etc.

El TEF (factor equivalente tóxico) y la TEQ (concentración equivalente tóxica) son dos índices muy importantes para determinar el grado de contenido de dioxinas y furanos en emisiones de una determinada fuente, por lo cual deben de ser tomados en consideración. Estos datos, así como los niveles de exposición humana y la ingesta diaria tolerable son útiles, ya que sirven a la normatividad para obtener un parámetro de medición y comparación y así establecer los límites máximos permisibles a la atmósfera, como por ejemplo en la NOM-098-SEMARNAT-2002 y la NOM-040-SEMARNAT-2002.

Se presentaron y analizaron diversas normas y directivas en diferentes sectores del mundo para la regulación de emisiones de dioxinas y furanos. Los sectores o áreas del mundo en donde se considera la legislación sobre estos contaminantes están divididas en dos principales:

- Estados Unidos de América
- Unión Europea (Comunidad Europea)

De esta información podemos concluir que de los límites máximos permisibles de emisiones de dioxinas y furanos provenientes de fuentes fijas el más importante es el de 0.5 ng/m^3 de gases emitidos, esto debido a que aplica, tanto en Europa como en México, a la

mayoría de fuentes fijas emisoras de dioxinas y furanos (Europa: instalaciones que incineren mas de 1 ton/hr; México: Instalaciones de incineración existentes antes de la publicación de las NOM-098-SEMARNAT-2002 y la NOM-040-SEMARNAT-2002)

La Unión Europea ha adoptado también medidas para la regulación de emisiones de dioxinas y furanos en diferentes directivas, entre las cuales se encuentran las directivas más importantes sobre la regulación de estos contaminantes que son la directiva Seveso I, Seveso II, y la Directiva 2003/105/CE.

Se presentó la manera de llevar acabo una determinación de emisiones de dioxinas y furanos la cual está basada totalmente en lo establecido por la NOM-098-SEMARNAT-2002. Éste se realiza mediante un análisis el cual consta principalmente de dos principales pasos que son los siguientes:

1. Cromatografía de gases de alta resolución
2. Espectrometría de masas de alta resolución

En cuanto a lo referente sobre los métodos de control de emisiones de dioxinas y furanos se puede mencionar que no existe un método adecuado para cualquier proceso que emita estos contaminantes. Lo anterior se puede asegurar debido a que cada proceso generador de emisiones de dioxinas y furanos tiene su propia naturaleza y por lo tanto distintas necesidades de control de emisiones. Por ejemplo no se puede comparar un proceso de incineración de residuos biológico-infecciosos con un proceso de combustión llevado a cabo en un horno para la producción de cemento ya que cada uno utiliza diferentes características para llevar acabo la combustión

Se observó que existen varios métodos de control los cuales aplican mejor en diferentes etapas de proceso. Estos métodos se dividen principalmente en dos :

- Métodos preventivos, los cuales buscan que la formación de las dioxinas y furanos no se generen en le proceso o no sean incluidos dentro las materias primas de la incineración
- Métodos correctivos, los cuales buscan disminuir la cantidad de emisiones al ambiente utilizando procesos como la absorción, filtración, etc.

Algunos métodos que se pueden utilizar en cualquier tipo de procesos de incineración son los preventivos ya que estos no requieren de tanta inversión monetaria como los correctivos y tiene la ventaja de evitar la formación de dioxinas y furanos mientras que los correctivos solo disminuyen la cantidad de emisiones al medio ambiente por lo que las dioxinas y furanos se siguen generando.

Analizando lo anterior se puede concluir que la mejor manera de llevar cabo un óptimo control de emisiones de dioxinas y furanos es usar la combinación de métodos, es decir llevar a cabo métodos de control preventivos seguidos de métodos de control correctivos, teniendo en cuanta siempre las distintas condiciones de proceso como son la temperatura, la capacidad del incinerador, el combustible utilizado, etc.

7.2 OBSERVACIONES

La información presentada en el capítulo uno, sobre las características de las dioxinas y furanos, es de gran utilidad debido a que muestra al lector información poco difundida en México pero muy importante ya que sirve de base para concientizar a la comunidad sobre el peligro de estos contaminantes.

En lo que se refiere a la información sobre la toxicología se puede decir que es completa y satisfactoria ya que muestra las características, las vías de exposición, los síntomas de intoxicación, etc., de las dioxinas y furanos. Esta información podrá servir para estudios posteriores que den continuidad a este trabajo.

La información recopilada en el caso de la legislación europea ha sido la más importante, pero no la única, ya que existen algunas otras directivas relacionadas con las dioxinas y los furanos aunque no directamente.

Se analizaron los datos obtenidos, gracias a la aportación del CENICA, sobre las estimaciones de emisiones de dioxinas y furanos provenientes de diferentes tipos de incineración. Con estos datos queda satisfecho el objetivo de informar a la comunidad sobre los métodos de formación de estos contaminantes así como también informar sobre la situación de éstos contaminantes provenientes de la incineración en nuestro país.

El procedimiento de determinación de dioxinas y furanos es el establecido por la legislación mexicana y el cual está basado en el método 23 de la USEPA. Este procedimiento utiliza un método de muestreo isocinético, es decir con una toma de muestra obtenida a flujo constante de gases de combustión de fuentes emisoras estacionarias. Debido a que el método utilizado es el establecido en la norma, es el único que se presenta en este trabajo por su carácter de obligatorio.

Anexo A

SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

NORMA Oficial Mexicana NOM-098-SEMARNAT-2002, Protección ambiental-Incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes.

Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos.- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-098-SEMARNAT-2002, PROTECCION AMBIENTAL-INCINERACION DE RESIDUOS, ESPECIFICACIONES DE OPERACION Y LIMITES DE EMISION DE CONTAMINANTES.

JUAN RAFAEL ELVIRA QUESADA, Subsecretario de Fomento y Normatividad Ambiental de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales y Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales, con fundamento en lo dispuesto en los artículos 32 bis fracciones I, II IV y V de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 8 fracción V del Reglamento Interior de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales; 5 fracciones V, VI, 36, 37, 37 Bis, 137, 150, 151, 151 Bis de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente; 7 fracción II, 62 y 63 de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos; 38 fracción II, 40 fracciones X, XIII y XVII, 47 fracción I de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización y 33 de su Reglamento, y

CONSIDERANDO

Que con fecha 8 de septiembre de 2000, se publicó en el **Diario Oficial de la Federación** el Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-098-ECOL-2000, Protección ambiental.- Incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes, con el fin de que los interesados, dentro del plazo establecido en la ley en la materia, presentaran sus comentarios ante este Comité;

Que durante el citado plazo, los interesados presentaron sus comentarios al proyecto en cuestión, los cuales después de ser analizados en su totalidad por el Grupo de Trabajo, éste consideró que algunos de ellos eran procedentes y como consecuencia se hicieron modificaciones sustanciales al Proyecto de Norma Oficial Mexicana;

Que dichas modificaciones fueron presentadas al Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales (COMARNAT) en su sesión del 25 de noviembre de 2002, por lo que éste, con base en lo establecido por el artículo 33 del Reglamento de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, consideró procedente que una vez modificado sustancialmente el proyecto sea publicado para consulta pública, de conformidad con el artículo 47 fracción I de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, bajo la denominación de PROY-NOM-098-ECOL-2002, Protección ambiental.- Incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes.

Que el 23 de abril de 2003 se publicó en el **Diario Oficial de la Federación**, el Acuerdo por el cual se reforma la nomenclatura de las normas oficiales mexicanas expedidas por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, así como la ratificación de las mismas previa a su revisión quinquenal, acción que eventualmente llevó a cambiar el nombre de la norma a NOM-098-SEMARNAT-2002.

Que en cumplimiento a lo dispuesto por el artículo 47 fracción I de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización con fecha 27 de junio de 2003 se publicó en el **Diario Oficial de la Federación**, con carácter de proyecto la presente Norma Oficial Mexicana bajo la denominación PROY-NOM-098-ECOL-2002, Protección ambiental-Incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes, con el fin de que los interesados, en un plazo de 60 días naturales, posteriores a la fecha de su publicación presentaran sus comentarios al Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales, sito en bulevar Adolfo Ruiz Cortines número 4209, piso 5o., colonia Jardines en la Montaña, código postal 14210, Delegación Tlalpan, México D.F., vía fax 5628-0632 y en el correo electrónico industria@semarnat.gob.mx.

Que de acuerdo a lo establecido en el artículo 47 fracciones II y III de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, los interesados presentaron sus comentarios al proyecto de norma en cuestión, los cuales fueron analizados por el COMARNAT en su sesión extraordinaria celebrada el 25 de febrero de 2004, realizándose las modificaciones procedentes al proyecto.

Que habiéndose cumplido el procedimiento establecido en la Ley Federal sobre Metrología y Normalización para la elaboración de normas oficiales mexicanas, el Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales, aprobó la presente Norma Oficial Mexicana.

Por lo expuesto y fundado, he tenido a bien expedir la siguiente:

**NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-098-SEMARNAT-2002,
PROTECCION AMBIENTAL-INCINERACION DE RESIDUOS,
ESPECIFICACIONES DE OPERACION Y LIMITES DE EMISION DE CONTAMINANTES**

PREFACIO

En la elaboración de esta Norma Oficial Mexicana participaron:

- ASOCIACION MEXICANA DE LABORATORIOS ANALITICOS PARA EL MEDIO AMBIENTE, A.C.
- ASOCIACION NACIONAL DE LA INDUSTRIA QUIMICA, A.C.
- CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA FARMACEUTICA
- PETROLEOS MEXICANOS
PEMEX PETROQUIMICA
PETROQUIMICA PAJARITOS, S.A. DE C.V.
- SECRETARIA DE ENERGIA
SUBSECRETARIA DE HIDROCARBUROS
DIRECCION DE SEGURIDAD Y PROTECCION AL AMBIENTE
- SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES
SUBSECRETARIA DE FOMENTO Y NORMATIVIDAD AMBIENTAL
SUBSECRETARIA DE GESTION PARA LA PROTECCION AMBIENTAL
INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGIA
PROCURADURIA FEDERAL DE PROTECCION AL AMBIENTE
- SECRETARIA DE SALUD
DIRECCION GENERAL DE SALUD AMBIENTAL

INDICE

0. Introducción
1. Objetivo
2. Campo de aplicación
3. Referencias
4. Definiciones y terminología
5. Especificaciones
6. Recepción de los residuos
7. Operación de una instalación de incineración
8. Medición en chimenea
9. Emisiones al ambiente
10. Evaluación de la conformidad
11. Grado de concordancia con normas y lineamientos internacionales y con las normas mexicanas tomadas como base para su elaboración

12. Bibliografía

13. Observancia de la norma

Transitorios

Anexos

0. Introducción

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente establece que para la formulación y conducción de la política ambiental y la expedición de normas oficiales mexicanas se deben observar como principios, entre otros: que toda persona tiene derecho a disfrutar de un ambiente adecuado para su desarrollo, salud y bienestar; las autoridades y los particulares deben asumir la responsabilidad de la protección del equilibrio ecológico; quienes realicen obras o actividades que afecten o puedan afectar el ambiente están obligados a prevenir, minimizar o reparar los daños que causen, así como asumir los costos que dicha afectación implique. Asimismo, debe incentivarse a quien proteja el ambiente y la prevención de las causas que generan desequilibrios ecológicos ya que es el medio más eficaz para evitarlos.

A medida que la población y las actividades productivas del país han ido creciendo, la generación de residuos sólidos municipales, hospitalarios e industriales, se ha incrementado de tal manera, que el impacto y el riesgo que ocasiona su manejo, tratamiento y disposición final representan en la actualidad un verdadero problema, en especial para aquellos residuos considerados como peligrosos.

Por lo tanto, es necesario ampliar y diversificar la infraestructura y sistemas orientados a la minimización, reutilización, reciclaje y tratamiento de residuos. Una alternativa tecnológica de disposición es la incineración, la cual permite reducir el volumen y peligrosidad de los mismos.

La incineración de residuos provenientes de cualquier actividad, incluyendo los residuos peligrosos, produce emisiones que provocan la contaminación del ambiente y con ello dañan a los ecosistemas y la salud humana; lo cual demanda la adopción de acciones preventivas tendientes a propiciar condiciones de operación adecuadas y valores límite de emisión aceptables, en particular en lo que se refiere a las dioxinas y furanos. Las acciones preventivas, de conformidad con la política ecológica, requieren de un enfoque en el que se incluyan los diferentes medios receptores, lo cual implica considerar de manera integral el control de las emisiones al aire y el manejo de las cenizas.

Por lo anterior, al publicarse esta Norma Oficial Mexicana se establece el primero de los distintos compromisos que derivarán del Convenio de Estocolmo; ya que al establecer límites máximos permisibles de emisiones a la atmósfera particulares para las instalaciones de incineración existentes y nuevas en el país se está procurando el cuidado de la salud de la población y del ambiente.

1. Objetivo

Esta Norma Oficial Mexicana establece las especificaciones de operación, así como los límites máximos permisibles de emisión de contaminantes a la atmósfera para las instalaciones de incineración de residuos.

2. Campo de aplicación

Esta Norma Oficial Mexicana es de observancia obligatoria aplicable en todo el territorio mexicano, con excepción de los mares territoriales en donde la nación ejerza su jurisdicción, para todas aquellas instalaciones destinadas a la incineración de residuos, excepto de hornos crematorios, industriales y calderas que utilicen residuos como combustible alterno.

No aplica para la incineración de residuos (desechos) radiactivos, para los cuales se aplicarán las disposiciones que al respecto emita la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias.

3. Referencias

3.1 Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, publicándose en el **Diario Oficial de la Federación** (D.O.F.), el 6 de enero de 1997, como NOM-001-ECOL-1996, la cual cambió de nomenclatura por el Acuerdo emitido en el D.O.F. el 23 de abril de 2003, quedando con el nombre que aparece al inicio de esta cita.

3.2 Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, publicándose en el **Diario Oficial de la Federación** (D.O.F.), el 3 de junio de 1998, como NOM-002-ECOL-1996, la cual cambió de nomenclatura por el Acuerdo emitido en el D.O.F. el 23 de abril de 2003, quedando con el nombre que aparece al inicio de esta cita.

3.3 Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-1993, Sistema General de Unidades de Medida, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 14 de octubre de 1993.

3.4 Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993, Que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** (D.O.F.) el 22 de octubre de 1993, la cual ha cambiado de nomenclatura en dos ocasiones, la primera, por el Acuerdo Secretarial publicado en el D.O.F. el 29 de noviembre de 1994, siendo modificada a NOM-052-ECOL-1993 y, la segunda, por el Acuerdo emitido en el mismo órgano de difusión el 23 de abril de 2003, quedando con el nombre que aparece al inicio de esta cita.

3.5 Norma Oficial Mexicana NOM-053-SEMARNAT-1993, Que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** (D.O.F.) el 22 de octubre de 1993, la cual ha cambiado de nomenclatura en dos ocasiones, la primera, por el Acuerdo Secretarial publicado en el D.O.F. el 29 de noviembre de 1994, siendo modificada a NOM-053-ECOL-1993 y, la segunda, por el Acuerdo emitido en el mismo órgano de difusión el 23 de abril de 2003, quedando con el nombre que aparece al inicio de esta cita.

3.6 Norma Oficial Mexicana NOM-054-SEMARNAT-1993, Que establece el procedimiento para determinar la incompatibilidad entre dos o más residuos considerados como peligrosos por la Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** (D.O.F.) el 22 de octubre de 1993, la cual ha cambiado de nomenclatura en dos ocasiones, la primera, por el Acuerdo Secretarial publicado en el D.O.F. el 29 de noviembre de 1994, siendo modificada a NOM-054-ECOL-1993 y, la segunda, por el Acuerdo emitido en el mismo órgano de difusión el 23 de abril de 2003, quedando con el nombre que aparece al inicio de esta cita.

3.7 Norma Oficial Mexicana NOM-085-SEMARNAT-1994, Contaminación atmosférica-Fuentes fijas-Para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** (D.O.F.) el 2 de diciembre de 1994 como NOM-085-ECOL-1994, la cual cambió su nomenclatura por el Acuerdo emitido en el D.O.F. el 23 de abril de 2003, quedando como aparece al inicio de esta cita.

3.8 Norma Oficial Mexicana NOM-087-SEMARNAT-SSA1-2002, Protección ambiental-Salud ambiental-Residuos peligrosos biológico-Infeciosos-Clasificación y especificaciones de manejo, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** (D.O.F.) el 17 de febrero de 2003 como NOM-087-ECOL-SSA1-2002, la cual cambió su nomenclatura por el Acuerdo emitido en el D.O.F. el 23 de abril de 2003, quedando como aparece al inicio de esta cita.

3.9 Norma Mexicana NMX-AA-009/1993-SCFI. Contaminación atmosférica-Fuentes fijas-Determinación de flujo de gases en un conducto por medio del Tubo de Pitot, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** del 27 de diciembre de 1993.

3.10 Norma Mexicana NMX-AA-10-SCFI-2001, Contaminación Atmosférica.- Fuentes fijas.- Determinación de la emisión de partículas contenidas en los gases que fluyen por un conducto.- Método isocinético, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** del 18 de abril de 2001.

3.11 Norma Mexicana NMX-AA-23/1986, Protección al Ambiente. Contaminación Atmosférica. Terminología, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 15 de julio de 1986.

3.12 Norma Mexicana NMX-AA-035-1976. Determinación de bióxido de carbono, monóxido de carbono y oxígeno en los gases de combustión, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 10 de junio de 1976.

3.13 Norma Mexicana NMX-AA-054-1978. Contaminación atmosférica-Determinación del contenido de humedad en los gases que fluyen por un conducto-Método gravimétrico, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 2 de agosto de 1978.

3.14 Norma Mexicana NMX-AA-055-1979. Contaminación atmosférica-Fuentes fijas-Determinación de bióxido de azufre en gases que fluyen por un conducto, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 6 de septiembre de 1979.

3.15 Norma Mexicana NMX-AA-070-1980. Contaminación atmosférica-Fuentes fijas-Determinación de cloro y/o cloruros en los gases que fluyen por un conducto, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 8 de septiembre de 1980.

3.16 Norma Mexicana NMX-B-036-1981. Definiciones relativas al Carbón y Coque, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 27 de enero de 1982.

3.17 Norma Mexicana NMX-Z-13-02-1981. Guía para la redacción, estructuración y presentación de las normas oficiales mexicanas, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 14 de mayo de 1981.

3.18 Protocolo de 1996. Relativo al Convenio sobre la Prevención de la Contaminación del Mar por vertimiento de desechos y otras materias, 1972.

4. Definiciones y terminología

Para efectos de esta Norma Oficial Mexicana se consideran las definiciones contenidas tanto en la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente y en la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, así como en los Reglamentos en materia de Residuos Peligrosos y Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera, y las siguientes:

4.1 Alimentación de residuos

Suministro de residuos a la cámara de combustión del incinerador.

4.2 Alimentación automática

Carga de los residuos a la cámara de combustión primaria del incinerador mediante mecanismos de clausura hermética que operan a presión negativa.

4.3 Alimentación manual

Carga de residuos realizada por los operadores directamente a la cámara de combustión primaria del incinerador.

4.4 Cámara de combustión final

Compartimiento en donde se lleva a cabo la combustión final de los gases producidos por la incineración de los residuos.

4.5 Cámara de combustión primaria

Compartimiento en donde se realiza la ignición y se lleva a cabo la combustión de los residuos.

4.6 Capacidad calorífica del equipo

Es la cantidad de calor de diseño que requiere el equipo de incineración para mantener las condiciones de operación durante una hora y sus unidades son Joules/h.

4.7 Combustión

Proceso controlado de oxidación rápida que se sucede durante la combinación de oxígeno con aquellos materiales o sustancias contenidas en los residuos capaces de oxidarse.

4.8 Congéneres

Se refiere a un compuesto particular que pertenece a la misma familia química.

4.9 Descarga de aguas residuales

Acción de verter, infiltrar, depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor.

4.10 Emisión

La descarga a la atmósfera de toda sustancia en cualquiera de sus estados físicos o de energía.

4.11 Equipo de control de emisiones

Dispositivo de control operado al final de los equipos de proceso y cuyo propósito es reducir al mínimo la emisión de partículas y gases de combustión.

4.12 Equivalente tóxico (EQT)

Forma de reporte de resultados de los congéneres sustituidos en las posiciones 2,3,7,8 de las Dioxinas y Furanos en el cual se estandarizan las concentraciones detectadas de acuerdo a su toxicidad relativa a la de la 2,3,7,8 Tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD).

4.13 Incineración

Cualquier proceso para reducir el volumen y descomponer o cambiar la composición física, química o biológica de un residuo sólido, líquido o gaseoso, mediante oxidación térmica, en la cual todos los factores de combustión como la temperatura, el tiempo de retención y la turbulencia, pueden ser controlados, a fin de alcanzar la eficiencia, eficacia y los parámetros ambientales previamente establecidos. En esta definición se

incluye la pirólisis, la gasificación y el plasma, cuando los subproductos combustibles generados en estos procesos sean sometidos a combustión en un ambiente rico en oxígeno.

4.14 Incinerador

Equipo empleado para la oxidación térmica de residuos con o sin recuperación de calor producido por la combustión, con sus respectivos dispositivos de control de temperatura y de composición de gases, así como con tolvas para la recepción de cenizas.

4.15 Instalación de incineración

Predio ocupado por las unidades de incineración para la oxidación térmica de residuos, con o sin recuperación del calor producido por la combustión, incluyendo las áreas de recepción, almacenamiento y tratamiento previo de los residuos, el incinerador, sus sistemas de alimentación de residuos, combustible y aire, los sistemas de tratamiento de los gases de escape y de las aguas residuales, así como los dispositivos y sistemas de control de las operaciones de incineración, registro y supervisión de las condiciones de operación.

4.16 Instalación de incineración existente

Cualquier instalación de incineración autorizada por la Secretaría o no autorizada que se encuentre operando con anterioridad a la publicación de esta Norma Oficial Mexicana.

4.17 Ley

Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente.

4.18 Límite máximo permisible

Valor asignado a un parámetro, el cual no debe ser excedido en la emisión de contaminantes.

4.19 Monitoreo continuo

El que se realiza con equipo automático con un mínimo de 15 lecturas en un periodo no menor de 60 minutos y un periodo no mayor de 360 minutos. El resultado del monitoreo es el promedio del periodo en el que se llevó a cabo el muestreo.

4.20 Operador Calificado

Operador que demuestre tener experiencia mínima de seis meses en el uso y operación de incineradores.

4.21 PROFEPA

La Procuraduría Federal de Protección al Ambiente.

4.22 Protocolo de Pruebas

Secuencia de actividades para verificar la eficiencia del sistema, determinar el nivel de eficiencia de destrucción alcanzado por los sistemas de combustión y de control de emisiones, la confiabilidad de los sistemas de monitoreo continuo de emisiones y de los procedimientos adecuados de manejo de los residuos y subproductos.

4.23 Residuos industriales no peligrosos

Aquellos generados en procesos industriales que no estén considerados en la Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993 y aquellos que la Secretaría certifique como tales.

4.24 Residuos Sólidos Urbanos

Los generados en las casas habitación, que resultan de la eliminación de los materiales que utilizan en sus actividades domésticas, de los productos que consumen y de sus envases, embalajes o empaques; los residuos que provienen de cualquier otra actividad dentro de establecimientos o en la vía pública que genere residuos con características domiciliarias, y los resultantes de la limpieza de las vías y lugares públicos, siempre que no sean considerados como residuos de otra índole.

4.25 Residuos peligrosos

Aquellos residuos definidos por la NOM-052-SEMARNAT-1993.

4.26 Residuos peligrosos biológico-infecciosos

Aquellos residuos así considerados en la NOM-052-SEMARNAT-1993 y la NOM-087-SEMARNAT-SSA1-2002.

4.27 Responsable de la Instalación de Incineración

Persona física o moral a quien se extiende una autorización, en los términos de las disposiciones legales aplicables, para llevar a cabo actividades de incineración.

4.28 Secretaría

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT).

4.29 Sistema de monitoreo continuo de emisiones

Consiste en un dispositivo de medición automático continuo para la determinación de la concentración de un contaminante, reportado en horarios promedios móviles.

5. Especificaciones

5.1 Los responsables de la instalación de incineración de residuos peligrosos deben presentar a la Secretaría un resultado del protocolo de pruebas dentro del plazo señalado en su autorización.

En el caso de incineración de residuos peligrosos, los resultados del protocolo de pruebas deben ser presentados en los términos y formalidades que establece el Trámite SEMARNAT-07-012 "Autorización para el manejo de residuos peligrosos que pretendan su reuso, reciclaje, tratamiento o incineración", del Acuerdo por el que se dan a conocer los trámites inscritos en el Registro Federal de Trámites y Servicios que aplica la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales y sus órganos administrativos desconcentrados y se establecen diversas medidas de mejora regulatoria, publicado en el **Diario Oficial de la Federación** el 29 de mayo de 2003.

5.2 Las instalaciones de incineración deben operar en todo momento con un operador calificado en la operación del equipo.

5.3 La instalación de incineración debe contar con un sistema de registro de datos a través de bitácoras o archivos electrónicos, aplicables a la recepción, almacenamiento, proceso de incineración incluyendo los sistemas de control de emisiones, monitoreo de contaminantes y disposición de residuos sólidos de acuerdo a lo que establezca la Secretaría.

5.4 Las bitácoras deben ser libretas foliadas, el registro también puede ser en archivos electrónicos, en ambos casos deben guardarse por un tiempo mínimo de 5 años.

5.5 No debe llevarse a cabo la incineración de residuos peligrosos que sean o contengan compuestos orgánicos persistentes y bio-acumulables; plaguicidas organoclorados; así como baterías y acumuladores usados que contengan metales tóxicos; siempre y cuando exista en el país alguna otra tecnología disponible que cause menor impacto y riesgo ambiental.

6. Recepción de los residuos

6.1 Es requisito indispensable para la instalación que presta servicios a terceros para la aceptación de los residuos peligrosos, la presentación del Manifiesto de Entrega-Transporte-Recepción de Residuos Peligrosos.

6.2 En el caso de residuos peligrosos y de la instalación de incineración que presta servicios a terceros, el responsable de la instalación de incineración, antes de aceptar el ingreso de este tipo de residuos a su establecimiento, debe verificar:

a) Si la composición física y química de los residuos peligrosos coincide con los descritos por el generador en el Manifiesto y si éstos son compatibles con el equipo de incineración;

b) La masa de los residuos;

c) Las medidas adecuadas para su almacenamiento y manejo conforme a las características de incompatibilidad que, en su caso, puedan presentar respecto de otros residuos peligrosos recibidos;

d) La empresa habrá de efectuar una medición por radiación, utilizando un detector de centelleo, en caso de que la lectura sea mayor a dos veces el fondo, se dará aviso de inmediato a la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias y se procederá siguiendo las instrucciones que indique la misma.

e) En caso de no satisfacer las condiciones mencionadas en el inciso a), los residuos peligrosos no deben ser recibidos en la instalación del incinerador.

6.3 Para el caso de los residuos considerados como no peligrosos, no es necesario cumplir con lo indicado en los incisos anteriores.

7. Operación de una instalación de incineración

7.1 La instalación de incineración debe contar con un área de almacenamiento, de conformidad con los ordenamientos jurídicos aplicables; para los materiales y residuos, con una capacidad mínima de por lo menos dos veces la capacidad diaria de operación autorizada.

7.2 La instalación de incineración debe contar con los sistemas de control o con una planta generadora de energía eléctrica para emergencias, que garanticen el paro seguro y la combustión completa de los residuos en caso de falla del suministro eléctrico.

7.3 La instalación de incineración contará con un sistema para el pesaje de los residuos que se reciban.

7.4 Las empresas de servicios a terceros deben contar con un laboratorio dentro de sus instalaciones, el cual deberá realizar una evaluación presuntiva del contenido de cloro en cada lote de residuos admitidos, por cualquier método de análisis. Esto no aplica para residuos biológico-infecciosos.

7.5 El diseño, equipamiento y funcionamiento de las instalaciones de incineración deben permitir que la temperatura de los gases derivados de la incineración de los residuos se eleve, tras la última inyección de aire de combustión, de manera controlada y homogénea, aun en las condiciones más desfavorables, hasta por lo menos 850° C, alcanzados en o cerca de la pared interna, de la cámara de combustión final, durante un tiempo mínimo de por lo menos dos segundos. En el caso de que se incineren residuos peligrosos que contengan más del 1% de sustancias organocloradas expresadas en cloro, la temperatura deberá elevarse hasta 1,100° C, y durante 2 segundos como mínimo.

Cuando se compruebe que por cuestiones tecnológicas, de eficiencia de los equipos y por la corriente de los residuos a incinerar, la temperatura de operación pueda ser menor a 1100°C, con una eficiencia de destrucción del 99.9999% para el compuesto organoclorado de mayor estabilidad térmica que se encuentre en dicha corriente de residuos, la Secretaría podrá autorizar la operación a una temperatura inferior a la señalada en este inciso, misma que no podrá ser menor a 850°C y el tiempo de residencia será de dos segundos como mínimo.

Por el contrario, para aquellos residuos cuya temperatura de destrucción sea mayor a 1100°C, la Secretaría podrá determinar la temperatura y tiempo de residencia a cumplir, para garantizar su destrucción.

En el caso de los equipos que incineren exclusivamente Residuos Peligrosos-Biológico Infecciosos (RPBI), el tiempo de residencia puede ser menor a dos segundos, siempre y cuando se cumpla con los límites de emisión que aparecen en la Tabla 1 de esta Norma Oficial Mexicana.

7.6 Para evitar las emisiones fugitivas, la presión de operación de las cámaras de combustión del incinerador debe ser negativa.

7.7 La unidad de incineración debe estar equipada con quemadores que se pongan en marcha de manera automática cuando la temperatura descienda por debajo de la mínima establecida para su operación.

7.8 La unidad de incineración debe contar con un sistema de paro automático en la alimentación de residuos peligrosos el cual se acciona cuando:

- a) Durante la puesta en marcha, no se alcance la temperatura mínima requerida;
- b) No logre mantenerse la temperatura mínima de incineración requerida;
- c) Las emisiones de monóxido de carbono (CO) sobrepasen los valores máximos permisibles;

7.9 El operador debe mantener un registro diario en bitácora foliada o archivos electrónicos, a disposición de la PROFEPA, en la cual registrará la siguiente información:

- a) Tipo y cantidad de residuos incinerados, en el caso de las empresas de servicios a terceros, los resultados del análisis de cloro a que se refiere el párrafo 7.4 de la presente Norma;
- b) Temperatura del equipo en las diferentes cámaras y equipos de control;
- c) Tipo y cantidad de combustible consumido;
- d) Arranques, paros y horas de operación del equipo;
- e) Fallas y problemas presentados durante la operación del equipo, señalando las medidas correctivas adoptadas para el restablecimiento de las condiciones normales de operación;
- f) Mediciones de los contaminantes especificados en las tablas de esta Norma; en el caso de mediciones continuas referenciar la localización de los registros;
- g) Condiciones de operación del equipo de control de emisiones (presión, temperatura y tasa de alimentación);
- h) Cantidad, tipo y destino final de los residuos generados por el incinerador, y
- i) Nombre y firma del responsable de la instalación de incineración.

7.10 No se permite la alimentación manual del incinerador; la alimentación con una carga de residuos mayor o con residuos diferentes a los que han sido autorizados por la Secretaría.

7.11 Las instalaciones de incineración deben de contar con un Programa para Atención a Contingencias y con los sistemas o procedimientos para prevenir y responder a incendios o explosiones, así como a fugas o derrames de residuos.

7.12 Las cenizas y otros residuos sólidos que se generen durante los procesos de incineración, serán considerados como residuos peligrosos, por lo que su manejo deberá cumplir con lo establecido en los ordenamientos legales aplicables.

7.13 Si el contenido de materia volátil en la ceniza es mayor al 10%, éstas deben ser realimentadas al incinerador.

7.14 Las descargas de aguas residuales procedentes de las instalaciones de incineración, deben cumplir con lo dispuesto en la normatividad aplicable o las condiciones particulares de descarga que, en su caso, establezca la autoridad competente.

7.15 Las instalaciones de incineración que cuenten con autorización para llevar a cabo el tratamiento de bifenilos policlorados y compuestos organoclorados, según lo establecido en el apartado 7.5, deben demostrar anualmente una eficiencia de destrucción y remoción (EDR) de al menos 99.9999 por ciento, respecto al compuesto de mayor dificultad de destrucción presente en el residuo alimentado.

Para determinar el compuesto de mayor dificultad presente en el residuo alimentado, es necesario tomar como base el compuesto organoclorado con mayor estabilidad térmica que se encuentre en la corriente de residuos a incinerar.

El cálculo de la eficiencia de destrucción y remoción está dado por la fórmula:

$$EDR = \frac{A_i - E_i}{A_i} \times 100\%$$

A_i = Flujo másico del componente contenido en la alimentación al incinerador, calculado por el producto de la concentración del componente de mayor dificultad de destrucción en el residuo alimentado g/h.

E_i = Flujo másico del componente de mayor dificultad de destrucción presente en el residuo alimentado contenido en las emisiones a la atmósfera y las cenizas generadas.

Dicho flujo se calcula:

$$E_i = (Q_i \times G) + (m_i \times M_c)$$

Donde:

Q_i = Concentración de la emisión del compuesto de mayor dificultad de destrucción, g/m³.

G = Caudal del gas de emisión en la chimenea, m³/h.

m_i = Concentración del componente de mayor dificultad de destrucción en las cenizas, g/Kg.

M_c = Caudal de cenizas generadas, Kg/h.

En el caso de que por cuestiones propias del proceso de incineración la cantidad de cenizas en los fondos del incinerador sea despreciable, la variable M_c será cero y el segundo término de la ecuación será despreciable.

7.16 En caso de que por razones de fallas en los equipos de alimentación automática, medición continua, control de emisiones, o alguna otra falla que impida el funcionamiento de la operación autorizada del incinerador, se debe suspender la alimentación de los residuos. La recepción de los mismos podrá continuar siempre y cuando no se rebase la capacidad del área de almacenamiento de acuerdo a lo establecido en el numeral 7.1, de la presente Norma Oficial Mexicana.

8. Medición en chimenea

8.1 La instalación de incineración debe contar con sistemas para la medición continua de indicadores de buenas prácticas de operación y control, contando por lo menos con un equipo de monitoreo continuo para la temperatura de la cámara de combustión final y para las emisiones de monóxido de carbono (CO) y oxígeno (O₂), a la salida de los gases de chimenea.

8.2 Para llevar a cabo la medición de las emisiones a la atmósfera, los incineradores deben contar con plataforma y puertos de muestreo en el ducto de salida de los gases de acuerdo con lo establecido en el artículo 17 fracción III del Reglamento de la Ley en materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera y de acuerdo a lo especificado en la Norma NMX-AA-009/1993-SCFI, referida en el punto 3 de esta Norma Oficial Mexicana.

9. Emisiones al ambiente

9.1 Los límites máximos permisibles de emisiones son los establecidos en la Tabla 1 de la presente Norma Oficial Mexicana.

9.2 La temperatura máxima de los gases antes del equipo de control de emisiones cuando se utilicen lavadores secos debe ser menor a 250° C. En los demás casos, la temperatura de los gases a la salida de la chimenea no debe rebasar dicho valor.

9.3 Los límites máximos permisibles de emisión, la frecuencia de medición y los métodos de evaluación son los establecidos en la Tabla 1 de esta Norma Oficial Mexicana y se aplicarán todo el tiempo para las instalaciones de incineración, excepto en periodos de arranque o paro de los equipos.

9.4 En caso de mal funcionamiento del equipo de medición continua, debe efectuarse al menos una medición diaria puntual hasta que el desajuste sea corregido y dar aviso de inmediato a la Secretaría, de la falla y el tiempo estimado para su ajuste, para que ésta determine lo conducente. La utilización de métodos de evaluación, distintos a los señalados en la Tabla 1 se sujetará a lo establecido en la Ley Federal sobre Metrología y Normalización y su Reglamento.

En caso de que no sea posible llevar a cabo la medición diaria puntual se debe suspender la alimentación de los residuos al incinerador.

9.5 El responsable de la instalación de incineración podrá quedar exento de realizar el análisis de alguno o varios de los parámetros establecidos en la Tabla 1 de esta Norma Oficial Mexicana, cuando demuestre a la Secretaría que por las características de los residuos a tratar no genera o concentra los contaminantes a exentar, manifestándolo a ella por escrito y bajo protesta de decir la verdad. En caso de falsedad, el responsable queda sujeto a los ordenamientos legales aplicables.

La disposición anterior no aplica para los parámetros relacionados con la calidad de la combustión (CO, NOx).

Estas exenciones sólo podrán ser autorizadas por un plazo no mayor a 2 años, siempre y cuando los resultados de 3 años consecutivos de mediciones de los parámetros a exentar estén 25% por debajo de los límites máximos permisibles indicados en la Tabla 1.

TABLA 1
LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES DE EMISIONES PARA INSTALACIONES
DE INCINERACION DE RESIDUOS

CONTAMINANTE	LIMITE DE EMISION	FRECUENCIA DE MEDICION	NORMA QUE APLICA O METODO
CO (mg/m ³)	63	CONTINUO	Infrarrojo No Dispersivo y Celda Electroquímica Anexo 1
HCl (mg/m ³)	15	TRIMESTRAL	NMX-AA-070-1980
NOx (mg/m ³)	300	SEMESTRAL	Quimiluminiscencia Anexo 2
SO ₂ (mg/m ³)	80	SEMESTRAL	NMX-AA-55-1979
PARTICULAS (mg/m ³)	50	SEMESTRAL	NMX-AA-10-SCFI-2001
ARSENICO SELENIO COBALTO NIQUEL MANGANESO ESTAÑO (mg/m ³)	0.7*	SEMESTRAL	Espectrometría de absorción atómica. Anexos 3 y 4
CADMIO (mg/m ³)	0.07	SEMESTRAL	Espectrometría de absorción atómica. Anexos 3 y 4

PLOMO CROMO total COBRE ZINC (mg/m ³)	0.7*	SEMESTRAL	Espectrometría de absorción atómica. Anexos 3 y 4
MERCURIO (mg/m ³)	0.07	SEMESTRAL	Espectrometría de absorción atómica con vapor frío Anexos 3 y 4
DIOXINAS Y FURANOS EQT (ng/m ³) Instalaciones de incineración nuevas	0.2	ANUAL	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas de alta resolución Anexo 5A
DIOXINAS Y FURANOS EQT (ng/m ³) Instalaciones de incineración existentes antes de la publicación de esta NOM.	0.5	ANUAL	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas de baja resolución Anexo 5B

Todos los valores están referidos a condiciones estándar: 1 atmósfera, base seca, 25°C y 7% de Oxígeno O₂, de acuerdo a la NOM-085-SEMARNAT-1994.

* Suma total metales pesados.

**Todas las mediciones deben estar registradas en bitácora.

10. Evaluación de la conformidad

La Secretaría reconocerá las determinaciones analíticas que hayan sido muestreadas y analizadas por un laboratorio acreditado y aprobado conforme a las disposiciones legales aplicables.

11. Grado de concordancia con normas y lineamientos internacionales y con las normas mexicanas tomadas como base para su elaboración

Esta Norma Oficial Mexicana no concuerda con ninguna norma o lineamiento internacional, tampoco existen normas mexicanas que hayan servido de base para su elaboración.

12. Bibliografía

12.1 Aseguramiento de la Calidad/Control de la Calidad Procedimientos para la Incineración de Residuos Peligrosos EPA/625/6-89/0.

12.2 Exposure of man to dioxins: a perspective on industrial waste incineration. ISBN-8072-49. Reporte Técnico No. 49 (Exposición humana a dioxinas: una perspectiva sobre la incineración de residuos industriales).

12.3 LaGrega Michael, Buckingham Phillip L., y Evans Jeffrey C. "Gestión de residuos tóxicos", Tratamiento, eliminación y recuperación de suelos. Vols. I y II, McGraw-Hill, México, 1996.

12.4 Martínez Mondragón Jaime y Ortiz Monasterio Fernando (ERM-México, S.A. de C.V.) "Tecnología de control de Dioxinas y Furanos y un caso de estudio de muestreo", presentado en el Seminario Internacional sobre Incineración, México, agosto, 1998.

12.5 Método 23 de la EPA.- "Determinación de policlorodibenzodioxinas y policlorodibenzofuranos provenientes de fuentes estacionarias".

12.6 Standards of Performance for New Stationary Sources: Medical Waste Incinerators, 27 de febrero de 1995 [Estándares de Desempeño para Fuentes Fijas Nuevas: Incineradores de Residuos Médicos].

12.7 Strong Brian and Copland Richard. "Summary of the Final New Source Performance Standards and Emission Guidelines for New and Existing Hospital/Medical/Infectious Waste Incinerators". Presentado en la 91a. Reunión Anual de la Air & Waste Management Association del 14 al 16 de junio de 1998 en San Diego, California, EUA pp. 9.

12.8 Tchobanoglous George, Theisen Hilary y Vigil Samuel A., "Gestión integral de residuos sólidos", Vol. I y II, McGraw-Hill, México, 1996.

12.9 Van Ruymbekle Claire. "Propuesta de Norma de Emisiones a la atmósfera por la incineración de Residuos Hospitalarios". Informe interno de distribución restringida para la Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas del Instituto Nacional de Ecología. SEMARNAP, México, 1997.

12.10 Directiva de la Comunidad Europea 2000/76/EC, relativa a la incineración de residuos. Parlamento Europeo. 28 de diciembre de 2000.

12.11 Taylor, Phillip H., Barry Dellinger, and C. C. Lee (University of Dayton and USEPA), "Development of a thermal stability-based ranking of hazardous organic compound incinerability", Environmental Science and Technology. Vol. 24; Pág. 316-328. Marzo, 1990.

13. Observancia de la norma

La Secretaría a través de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, los gobiernos de los estados, del Distrito Federal y de los municipios, en el ámbito de sus respectivas competencias y atribuciones, vigilarán el cumplimiento de la presente Norma Oficial Mexicana. El incumplimiento de la presente Norma Oficial Mexicana será sancionado conforme a lo dispuesto en la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, y demás ordenamientos jurídicos aplicables.

TRANSITORIOS

PRIMERO.- La presente Norma Oficial Mexicana entrará en vigor 60 días después de su publicación en el **Diario Oficial de la Federación**.

SEGUNDO.- Los límites máximos permisibles de emisión de dioxinas y furanos en incineradores existentes serán revisados quinquenalmente por la Secretaría y el Grupo de Trabajo de esta Norma Oficial Mexicana, tomando en consideración aspectos ambientales y de salud pública, de desarrollo tecnológico y la conveniencia de aprovechar la vida útil de las instalaciones existentes.

TERCERO.- A la entrada en vigor del Plan Nacional derivado de la obligatoriedad del Convenio de Estocolmo se revisarán las especificaciones aplicables a los equipos de monitoreo, particularmente de aquellos que determinen las emisiones de dioxinas y furanos, en los incineradores nuevos.

México, Distrito Federal, a los cinco días del mes de agosto de dos mil cuatro.- El Subsecretario de Fomento y Normatividad Ambiental de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales y Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales, **Juan Rafael Elvira Quesada**.- Rúbrica.

Anexo B

SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

MODIFICACION a la Norma Oficial Mexicana NOM-040-SEMARNAT-2002, Protección ambiental-Fabricación de cemento hidráulico-Niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera, publicada el 18 de diciembre de 2002.

Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos.- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

JUAN JOSE GARCIA DE ALBA BUSTAMANTE, Subsecretario de Fomento y Normatividad Ambiental de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales y Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales, con fundamento en los artículos 32 bis fracción IV de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 1o. fracciones I y VI, 5o. fracciones V y XII, 36, 110, 111 fracción III, 111 bis segundo párrafo y 113 de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente; 13 del Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera; 38 fracción II, 40 fracciones X y XIII y 51 segundo párrafo de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización; 8 fracción V del Reglamento Interior de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, y

CONSIDERANDO

Que con fecha 18 de diciembre de 2002 se publicó en el **Diario Oficial de la Federación** la Norma Oficial Mexicana NOM-040-SEMARNAT-2002, Protección ambiental-Fabricación de cemento hidráulico-Niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera.

Que dicha norma establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas, óxidos de nitrógeno, bióxido de azufre, monóxido de carbono, metales pesados, dioxinas y furanos, hidrocarburos totales y ácido clorhídrico provenientes de fuentes fijas dedicadas a la fabricación de cemento hidráulico, que utilicen combustibles convencionales o sus mezclas con otros materiales o residuos que son combustibles y es de observancia obligatoria para los responsables de las mismas, según su ubicación.

Que la citada norma en su numeral 4. Especificaciones; punto 4.1 establece los niveles máximos permisibles de emisión de partículas a la atmósfera provenientes de las fuentes fijas dedicadas a la fabricación de cemento hidráulico que utilicen combustibles convencionales, así como los métodos de medición y la frecuencia de medición presentados en la siguiente Tabla 1.

TABLA 1.- NIVELES MAXIMOS PERMISIBLES DE EMISION DE PARTICULAS

OPERACION	NIVEL MAXIMO	FRECUENCIA DE MEDICION	METODO DE MEDICION
Trituración ⁽¹⁾	80 mg/m ³	ANUAL	NMX-AA-010-SCFI-2001
Molienda de materia prima ⁽¹⁾	80 mg/m ³		
Molienda de cemento hidráulico ⁽¹⁾	80 mg/m ³		
Enfriamiento de clinker ⁽¹⁾	100 mg/m ³		
Calcinación de clinker ⁽²⁾	0,15 * C kg de partículas/ton de materia prima alimentada		

⁽¹⁾ Condiciones normales, base seca, corregido al 7% de oxígeno (O₂) en volumen.

⁽²⁾ Si C es la cantidad de material alimentado al horno de calcinación, en toneladas por hora base seca, el nivel máximo permisible de emisión será 0,15 * C (kg/h).

Que en relación a las especificaciones señaladas en la Tabla 1 se ha recibido en esta Secretaría la petición de eliminar del pie de página (1) lo relativo al "7% de oxígeno (O₂) en volumen", en razón de que dicho porcentaje distorsiona en forma importante los valores medidos de partículas en los distintos procesos de fabricación del cemento hidráulico.

Asimismo, que la Norma Mexicana NMX-AA-010-SCFI-2001, relativa a la emisión de partículas contenidas en los gases que fluyen por un conducto, método isocinético, no indica para los resultados de la medición considerar la corrección al 7% de oxígeno en volumen.

Que tal solicitud ha sido analizada por las áreas técnicas de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales y sus Organos Desconcentrados, el Instituto Nacional de Ecología y la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, así como de la Cámara Nacional del Cemento, determinando procedente eliminar del pie de página (1) lo relativo al 7% de oxígeno (O₂) en volumen.

Que en congruencia con la citada corrección, es necesario modificar también el pie de página (1) de la Tabla 4, Niveles Máximos Permisibles de Emisiones a la Atmósfera, que en su texto dice:

TABLA 4.- NIVELES MAXIMOS PERMISIBLES DE EMISIONES A LA ATMOSFERA ⁽¹⁾

PARAMETRO	LIMITES DE EMISION mg/m ³	FRECUENCIA DE MEDICION		METODO O PRINCIPIO DE MEDICION
		Nivel 2	Nivel 3	
CO ⁽²⁾	Tabla 2	Anual	Continuo	Infrarrojo no dispersivo NMX-AA-035-1976
HCl	70	Semestral	Continuo	Infrarrojo no dispersivo NMX-AA-070-1980
NOx ⁽²⁾	Tabla 2	Anual	Continuo	Quimiluminiscencia
SO ₂ ⁽²⁾	Tabla 2	Anual	Continuo	Infrarrojo no dispersivo NMX-AA-55-1979
HCt (como CH ₄)	70	Semestral	Continuo	Ionización de flama
Partículas	Tabla 1	Anual	Anual	Isocinético NMX-AA-10-2001
Sb, As, Se, Ni, Mn	0,7 ⁽³⁾	Anual	Semestral	Espectrometría de absorción atómica o equivalente
Cd	0,07	Anual	Semestral	
Hg	0,07	Anual	Semestral	
Pb, Cr, Zn	0,7 ⁽³⁾	Anual	Semestral	
Dioxinas y furanos	0,2 (ng EQT/m ³)	Bienal	Anual	Cromatografía de gases de alta resolución acoplado a espectrometría de masas de alta resolución

⁽¹⁾ Todos los valores están referidos a condiciones normales base seca, corregido al 7% de oxígeno (O₂) en volumen.

⁽²⁾ De acuerdo a la localización del establecimiento.

⁽³⁾ Suma total metales pesados.

Que con apego a lo establecido por el artículo 51 segundo párrafo de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización la presente modificación se realiza sin seguir el procedimiento para la elaboración de una norma oficial mexicana ya que no crea nuevas obligaciones para los particulares o hace más estrictas las obligaciones existentes, ni tampoco crea o modifica trámites ni reduce o restringe derechos o prestaciones para los mismos.

Que la modificación a la norma se sometió a consideración del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales en su Séptima Sesión Ordinaria el día 26 de noviembre de 2003, considerando procedente la misma.

En razón de lo antes expuesto, tengo a bien expedir la modificación a la Norma Oficial Mexicana. NOM-040-SEMARNAT-2002, Protección ambiental-Fabricación de cemento hidráulico-niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera, en su punto 4.1 tabla 1, para quedar como sigue:

MODIFICACIONES

TABLA 1.- NIVELES MAXIMOS PERMISIBLES DE EMISION DE PARTICULAS

OPERACION	NIVEL MAXIMO	FRECUENCIA DE MEDICION	METODO DE MEDICION
Trituración ⁽¹⁾	80 mg/m ³	ANUAL	NMX-AA-010-SCFI-2001
Molienda de materia prima ⁽¹⁾	80 mg/m ³		
Molienda de cemento hidráulico ⁽¹⁾	80 mg/m ³		
Enfriamiento de clinker ⁽¹⁾	100 mg/m ³		

Calcinación de clinker ⁽²⁾	0,15 * C kg de partículas/ton de materia prima alimentada	
---------------------------------------	---	--

(1) Condiciones normales, base seca.

(2) Si C es la cantidad de material alimentado al horno de calcinación, en toneladas por hora base seca, el nivel máximo permisible de emisión será 0,15 * C (kg/h).

TABLA 4.- NIVELES MAXIMOS PERMISIBLES DE EMISIONES A LA ATMOSFERA (1)

PARAMETRO	LIMITES DE EMISION mg/m ³	FRECUENCIA DE MEDICION		METODO O PRINCIPIO DE MEDICION
		Nivel 2	Nivel 3	
CO ⁽²⁾	Tabla 2	Anual	Continuo	Infrarrojo no dispersivo NMX-AA-035-1976
HCl	70	Semestral	Continuo	Infrarrojo no dispersivo NMX-AA-070-1980
NOx ⁽²⁾	Tabla 2	Anual	Continuo	Quimiluminiscencia
SO ₂ ⁽²⁾	Tabla 2	Anual	Continuo	Infrarrojo no dispersivo NMX-AA-55-1979
HCt (como CH ₄)	70	Semestral	Continuo	Ionización de flama
Partículas	Tabla 1	Anual	Anual	Isocinético NMX-AA-10-2001
Sb, As, Se, Ni, Mn	0,7 ⁽³⁾	Anual	Semestral	Espectrometría de absorción atómica o equivalente
Cd	0,07	Anual	Semestral	
Hg	0,07	Anual	Semestral	
Pb, Cr, Zn	0,7 ⁽³⁾	Anual	Semestral	
Dioxinas y furanos	0,2 (ng EQT/m ³)	Bienal	Anual	Cromatografía de gases de alta resolución acoplado a espectrometría de masas de alta resolución

(1) Todos los valores están referidos a condiciones normales base seca. Todos los valores están corregidos al 7% de oxígeno (O₂) en volumen, excepto en el caso de partículas.

(2) De acuerdo a la localización del establecimiento.

(3) Suma total metales pesados.

TRANSITORIO

La presente Modificación entrará en vigor al día siguiente de su publicación en el **Diario Oficial de la Federación**.

México, Distrito Federal, a los veintinueve días del mes de enero de dos mil cuatro.- El Subsecretario de Fomento y Normatividad Ambiental de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales y Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales, **Juan José García de Alba Bustamante**.- Rúbrica.

GLOSARIO

Agente defoliante

Sustancia provocadora de la caída prematura de las hojas de las árboles, plantas y destructora de hierbas

Gramos (ng, pg, µg, etc)

Múltiplos del gramo:

$$\text{Megagramo (Mg)} = 1 * 10^6 \text{ g}$$

$$\text{Gigagramo (Gg)} = 1 * 10^9 \text{ g}$$

$$\text{Teragramo (Tg)} = 1 * 10^{12} \text{ g}$$

Submúltiplos del gramo:

$$\text{Decigramo (dg)} = 1 * 10^{-1} \text{ g}$$

$$\text{Centigramo (cg)} = 1 * 10^{-2} \text{ g}$$

$$\text{Miligramo (mg)} = 1 * 10^{-3} \text{ g}$$

$$\text{Microgramo (µg)} = 1 * 10^{-6} \text{ g}$$

$$\text{Nanogramo (ng)} = 1 * 10^{-9} \text{ g}$$

$$\text{Picogramo (pg)} = 1 * 10^{-12} \text{ g}$$

Niveles séricos

Es el nivel de alguna sustancia contenida en la sangre humana. (ejemplo: Fósforo sérico, es el nivel de fósforo contenido en la sangre)

Piensos

Alimento seco que se da al ganado (forraje)

Producción secundaria de Aluminio:

Es la producción de aluminio a partir de productos usados de dicho metal, los que son procesados para recuperar metales por pretratamiento, fundición y refinado. Se utilizan combustibles, fundentes y aleaciones, mientras que la remoción del magnesio se practica mediante la adición de cloro, cloruro de aluminio o compuestos orgánicos clorados. La formación de dioxinas y furanos ocurre, probablemente, como consecuencia de los compuestos orgánicos de la alimentación, de los compuestos clorados y de las temperaturas de entre 250° y 500° C.

Producción secundaria de Cobre:

Es la producción de cobre a partir de chatarra de cobre, lodos, chatarra computacional y electrónica, y escorias de refinерías. Tanto los materiales orgánicos presentes en la alimentación (caso de aceites, plásticos y revestimientos) como las temperaturas de entre 250° y 500° C, pueden dar lugar a la generación de dioxinas y furanos.

Producción secundaria de Zinc:

Es la producción de zinc partir de materiales como polvos de la producción de aleaciones de cobre y de la fabricación de acero por arco eléctrico, y residuos de la fragmentación de chatarra de acero y de procesos de galvanización. Las dioxinas y furanos pueden formarse tanto como consecuencia de los aceites y plásticos presentes en la alimentación, como de las temperaturas de entre 250° y 500° C.

Sinterización:

La sinterización es una etapa de pretratamiento en la producción de hierro mediante la cual se aglomeran por combustión las partículas finas del mineral de hierro y, en algunas plantas, los desechos de óxido de hierro secundario (polvos recolectados, laminillas de acero). Los PCDD y PCDF se forman en este proceso vía la síntesis de novo, predominando generalmente los PCDF en el gas residual.

Trenes de tratamiento físico-químicos para aguas residuales:

Los trenes de tratamiento físico-químico son sistemas en los cuáles se agregan sales metálicas y/o polímeros a las aguas residuales crudas para provocar que las partículas en suspensión se desestabilicen, entren en contacto entre sí y, de esta forma, aumenten su tamaño para que sean fácilmente removidas a través de sedimentadotes o sistema de flotación por aire disuelto. Este tipo de tratamientos, utiliza las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación.

REFERENCIAS

Actividades de la comunidad europea¹, síntesis de la legislación. *Eliminar y reducir la producción, el uso y el vertido de los contaminantes orgánicos persistentes (COP)*. [En línea]. Comunidad europea, julio del 2004. Disponible en World Wide Web, en formato HTM: <http://europa.eu/scadplus/leg/es/lvb/l21279.htm>

Actividades de la comunidad europea², síntesis de la legislación. *Accidentes con sustancias peligrosas*. [En línea]. Comunidad europea, julio del 2004. Disponible en World Wide Web, en formato HTM: <http://europa.eu.int/scadplus/leg/es/lvb/l21215.htm>

Anónimo. *Informe Dioxinas*. [En línea]. 2005. Disponible en World Wide Web, en formato HTM: <http://www.consumaseguridad.com/discapitados/es/investigacion/2002/05/15/1965.php>

Aparicio F., J. A. *Documento, Seveso, 1976*. [En línea]. Andalucía, España, diciembre del 2001. Disponible World Wide Web, en formato HTM: <http://www.proteccioncivil-andalucia.org/Documentos/Seveso.htm>

ATSDR. *ToxFAQs™ para Dibenzo-p-Dioxinas Policloradas (DDPCs) (Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins [CDDs])*. [En línea]. Atlanta, Estados Unidos de América, octubre del 2004. Disponible en World Wide Web, en formato HTML: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts104.html

ATSDR. *Resumen de Salud Pública Dibenzo-p-dioxinas policloradas (Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins [CDDs])*. [En línea]. Atlanta, Estados Unidos de América, diciembre de 1998. Disponible en World Wide Web, en formato HTML: http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs104.html

Bejarano, F. *Dioxinas y furanos*. [En línea]. México, 2005. Disponible en World Wide Web, en formato HTM: http://www.laneta.apc.org/emis/carpeta/dioxinas_y_furanos.htm

CCAAN. *Vincula un estudio la contaminación por dioxinas en el Ártico con fuentes en América del Norte*. [En línea]. New York, Estados Unidos de América, octubre del 2000. Disponible en World Wide Web, en formato HTML: <http://www.cec.org/news/details/index.cfm?varlan=espanol&ID=2239>

CENICA. Informe de la situación y los conocimientos actuales sobre las principales fuentes y emisiones de dioxinas en México. [Documento Electrónico]. México, DF., 2005

Comisión Chilena del Cobre. El convenio de Estocolmo, las emisiones de dioxinas y furanos y un análisis de los procesos de las fundiciones Primarias de concentrados de cobre en Chile. [En línea]. Chile, Diciembre del 2002. Disponible en documento PDF: <http://www.cochilco.cl/desarrollo/estudios/DIOXINAS1.pdf>

Diario Oficial de la Federación¹. NORMA Oficial Mexicana NOM-098-SEMARNAT-2002, Protección ambiental-Incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes. [En línea]. México, 1 de octubre del 2004. Disponible en World Wide Web, en formato PDF:
http://www.economia-montevideo.gob.mx/Diario_Oficial/2004/01oct04.pdf
<http://www.vc.com.mx/downloads/NOM098.doc>

Diario Oficial de la Federación². MODIFICACION a la Norma Oficial Mexicana NOM-040-SEMARNAT-2002, Protección ambiental-Fabricación de cemento hidráulico-Niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera. [En línea]. México, 20 de abril del 2004. Disponible en World Wide Web, en formato PDF:
<http://www.economia.gob.mx/work/normas/noms/2002/040ecol.pdf>
http://portal.semarnat.gob.mx/ssfna/acercaSSFNA/PW/CD_NOMS/noms_proy_nmx_semarat/NOM_ATMOS_FUEN_FIJAS_ECOL/MODIF_NOM_040_SEMAR_20_ABR_04.DOC

Greenpeace, España. Dioxinas. [En línea]. España, 2005. Disponible en World Wide Web, en formato HTML: <http://www.greenpeace.org/espana/campaigns/t-xicos/cops/dioxinas>

IFIC. Preguntas y respuestas sobre las dioxinas y la seguridad de los alimentos. [En línea]. Estados Unidos de América, julio del 2003. Disponible en World Wide Web, en formato HTML: <http://www.ific.org/sp/publications/qa/dioxinqasp>

INE¹. Dioxinas, furanos y hexaclorobenceno. [En línea]. México, DF., Agosto del 2005. Disponible en World Wide Web, en formato HTM:
<http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/447/cap3.html>

INE². El Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes y sus implicaciones para México. [En línea]. México, DF., Mayo del 2004. Disponible en World Wide Web, en formato HTM:
<http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/gacetitas/422/convenio.html>

INE³. Características toxicológicas de los Contaminantes Orgánicos Persistentes incluidos en la Convención de Estocolmo. [En línea]. México, 2003. Disponible en documento PDF: www.ine.gob.mx/dgicurg/sqre/cops/download/ctox_estocolmo.pdf

INE⁴. Plan de Acción Regional de América del Norte Dioxinas, Furanos y Hexaclorobenceno. [Documento electrónico]. México, 2004. Disponible en documento HTML: retirada de línea.

INE⁵. Evaluación de la incineración de residuos peligrosos. [En línea]. México, DF., 2003. Disponible en World Wide Web, en formato HTM: <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/gacetas/381/anabell.html>

Instituto Catalán de Tecnología. Unión Europea. Accidentes Industriales. España, abril del 2004. Disponible en World Wide Web, en formato PDF: http://normativa.ictonline.es/cas/pdf/instalaciones/1520150_union_europea.pdf

MAPFRE, Fundación. Implicación ambiental de la incineración de residuos, hospitalarios e industriales. Madrid, España, 1994. Editorial MAPFRE.

Martínez, E. Contaminación Limítrofe. [En línea]. Estados Unidos de América, julio del 2005. Disponible en World Wide Web, en formato HTML: <http://argentinoenusa.com/read-226.html>

Ortinez B., O. Procesos de incineración y formación de dioxinas y furanos. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, UNAM. México DF, 2001.

Pérez, J. Espinel, J. Ocampo, A. Londoño, C. Dioxinas en procesos de incineración de desechos. [En línea]. Medellín, Colombia, septiembre del 2002. Disponible en formato PDF: www.minas.unalmed.edu.co/facultad/publicaciones/dyna/134/dioxinasd.pdf

Repetto, G. Lecturas complementarias al Manual para Técnicos e Inspectores de Saneamiento. [En línea]. Argentina, 2005. Disponible en World Wide Web, en formato HTM: <http://www.ccss.sa.cr/germed/gestamb/lectura3.htm>,

Rodríguez¹, R. C. De dioxinas y furanos (i). [En línea]. Santa Fe, Argentina. Disponible en World Wide Web, en formato HTM: <http://www.arcride.edu.ar/servicios/comunica/dioxi1.htm>

Rodríguez², R. C. *De dioxinas y furanos (ii)*. [En línea]. Santa Fe, Argentina. Disponible en World Wide Web, en formato HTM:
<http://www.arcride.edu.ar/servicios/comunica/dioxi2.htm>

SEMARNAT. *Identificación de las capacidades y necesidades de investigación en México en materia de contaminantes orgánicos persistentes (COPs)* [en línea]. México, febrero del 2004. Disponible en documento PDF:
<http://www.ine.gob.mx/dgicurg/sqre/cops/download/COPs.pdf>

Soriano I., V. *Dioxinas*. [En línea]. Teruel, España. Disponible en World Wide Web, en formato HTML: <http://www.opolanco.es/Apat/Boletin14/dioxinas.htm>

Vertán M., S. *El consumo de dioxinas en la dieta diaria*. [En línea]. Barcelona, España, enero del 2005. Disponible en World Wide Web, en formato HTML:
<http://www.consumaseguridad.com/web/es/investigacion/2005/01/12/16150.php>

VIPS. *Gestión social de los riesgos industriales*. [En línea]. 1997. Disponible en World Wide Web, en formato HTM: <http://enete.gui.uva.es/~polyfemo/quimical/101/gestion.htm>