



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**TEMA DE TESIS**

DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE MEJORAMIENTO EXERGOECOLÓGICO DE  
UNIDADES DE REFINACIÓN DE PETRÓLEO CON EFLUENTES GASEOSOS

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS  
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

PRESENTA

**M. I. GISELA MONTERO ALPÍREZ**



TUTOR: DR. RICARDO RIVERO RODRÍGUEZ

AÑO: 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.

## **AGRADECIMIENTOS**

### **HAGO PATENTE MI MÁS PROFUNDO AGRADECIMIENTO A:**

*La Universidad Autónoma de Baja California, por haberme otorgado el apoyo para llevar a cabo mis estudios de Doctorado, con financiamiento de la beca PROMEP.*

*El Dr. Ricardo Rivero Rodríguez, por haber canalizado mis inquietudes de investigación, así como por haber hecho posible mi estancia de investigación en el IMP para desarrollar esta tesis.*

*El Instituto Mexicano del Petróleo, con sede en la Ciudad de México, D.F., lugar donde se desarrolló esta tesis, por brindarme todo el apoyo para efectuar esta investigación.*

*La Universidad Nacional Autónoma de México, por haberme otorgado una beca de Intercambio Académico para la realización de mi tesis y darme la oportunidad de continuar con mi formación profesional.*

*La Maestra Rocío Soto Perdomo por haber revisado de manera paciente y meticulosa cada uno de mis manuscritos.*

*Mi querida familia por su apoyo y fe inquebrantable en el éxito de este proyecto de vida, con todo mi amor.*

*Los integrantes del Grupo de Exergía del Instituto Mexicano del Petróleo, por su apoyo constante y desinteresado durante el desarrollo del presente trabajo de investigación.*

*Todas aquellas personas que me ayudaron de una u otra manera en el transcurso de estos estudios, en especial al Dr. Jesús Torres Merino, integrante de mi Comité Tutoral por su dedicación y profesionalismo en la labor que le fue encomendada.*

# ÍNDICE

	Pag.
Resumen	i
Abstract	ii
Lista de Figuras	iii
Lista de Tablas	v
Nomenclatura	viii
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1 EL PROCESO DE REFINACIÓN DE PETRÓLEO</b>	<b>5</b>
1.1 Efluentes de un proceso de refinación.	8
1.2 Efluentes reportados por las compañías petroleras.	10
1.3 Emisiones al aire, reportadas por Petróleos Mexicanos.	15
1.4 Efluentes gaseosos de las plantas DSC, HSN, HST, HSK, HPD, RCN, CCF, ALQ, MTBE y TAME, del proceso de refinación de petróleo en México.	17
<b>CAPÍTULO 2 POLÍTICA AMBIENTAL RELACIONADA CON EL PROCESAMIENTO DEL PETRÓLEO</b>	<b>26</b>
2.1 Antecedentes.	26
2.2 Acuerdos internacionales para el control de la emisión de contaminantes.	28
2.3 Políticas de Pemex en relación con la protección ambiental.	30
2.4 Legislación ambiental en México.	37
<b>CAPÍTULO 3 TÉCNICAS PARA LA EVALUACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL</b>	<b>41</b>
3.1 Análisis de ciclo de vida.	41
3.2 Análisis exergoecológico.	44
3.2.1 Análisis de exergía.	44
3.2.2 Potencial de mejoramiento exergoecológico.	50
3.2.3 Cálculo de la exergía química de las sustancias encontradas en los efluentes.	54
3.2.4 Exergía química de las sustancias encontradas en los efluentes.	58
3.3 Análisis exergoeconómico.	60
<b>CAPÍTULO 4 DESCRIPCIÓN DE PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS RELACIONADAS CON EL COMPORTAMIENTO AMBIENTAL DE LOS EFLUENTES GASEOSOS</b>	<b>62</b>
4.1 Peso molecular, punto normal de ebullición y punto de fusión.	62
4.2 Presión de vapor y constante de la Ley de Henry.	63
4.2.1 Comportamiento de los Compuestos Orgánicos Volátiles.	64
4.2.2 Comportamiento de los Compuestos Orgánicos Semi-Volátiles.	66
4.3 Solubilidad en agua y coeficiente de partición agua-octanol.	73
4.4 Constante de disociación.	74

<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>MODELO PARA LA EVALUACIÓN DEL FACTOR DE TOXICIDAD Y CONTAMINACIÓN DE LOS EFLUENTES GASEOSOS</b>	76
5.1	Selección de los indicadores que integran el factor de toxicidad y contaminación.	78
5.2	Desarrollo de las funciones que integran el factor de toxicidad y contaminación.	81
5.2.1	Función de toxicidad por riesgo de cáncer en seres humanos.	81
5.2.2	Función de toxicidad por inhalación en seres humanos.	90
5.2.3	Función de toxicidad por ingestión en seres humanos.	99
5.2.4	Función de toxicidad por bioconcentración en peces.	107
5.2.5	Función de toxicidad por exposición aguda en peces.	113
5.2.6	Función de toxicidad por exposición crónica en peces.	117
5.2.7	Función de toxicidad por fijación al suelo.	120
5.2.8	Función de impacto climático por calentamiento global.	127
5.2.9	Función de impacto climático por lluvia ácida.	132
5.2.10	Toxicidad equivalente de las dibenzodioxinas policloradas y los dibenzofuranos policlorados.	134
5.3	Integración del factor de toxicidad y contaminación de los efluentes gaseosos.	136
<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE MEJORAMIENTO EXERGOECOLÓGICO DE UNIDADES DE REFINACIÓN DE PETRÓLEO</b>	140
6.1	Planta de destilación combinada.	144
6.2	Planta de hidrosulfuración de naftas.	146
6.3	Planta de hidrosulfuración de turbosina.	148
6.4	Planta de hidrosulfuración de kerosina.	150
6.5	Planta de hidrosulfuración profunda de diesel.	152
6.6	Planta de reformación catalítica de naftas.	153
6.7	Planta de cracqueo catalítico fluidizado.	154
6.8	Planta de alquilación.	155
6.9	Planta de éter metil terbutílico.	156
6.10	Planta de éter teramil metílico.	157
6.11	Análisis de resultados.	158
<b>CAPÍTULO 7</b>	<b>EVALUACIÓN ECONÓMICA DE LOS EFLUENTES GASEOSOS CONSIDERANDO SU TOXICIDAD E IMPACTO AL AMBIENTE</b>	166
7.1	Modelo de eco-impuestos	166
7.1.1	Aplicación del modelo de eco-impuestos y del factor de toxicidad y contaminación para calcular el costo de las emisiones gaseosas.	171
7.1.2	Análisis de resultados.	173
7.2	Modelo de bonos de carbono.	175
7.2.1	Aplicación del modelo de bonos de carbono y del factor de toxicidad y contaminación para calcular el costo de las emisiones gaseosas.	176
7.2.2	Análisis de resultados.	179

<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	182
Anexos	186
Glosario	197
Referencias	201

<b><i>Lista de figuras</i></b>		<b>Página</b>
Figura 1.1	Diagrama del proceso de refinación.	6
Figura 1.2	Estructura de la atmósfera.	14
Figura 1.3	Contribución de las diferentes subsidiarias de Pemex, a las emisiones totales al aire.	16
Figura 1.4	Emisiones al aire, por tonelada de producto, de las subsidiarias de Pemex, correspondientes al año 2002.	18
Figura 3.1	Exergia de la materia.	47
Figura 3.2	Representación de un bloque.	49
Figura 3.3	Tendencias tecnológicas para la optimización de un proceso.	54
Figura 3.4	Exergia química específica de las parafinas lineales C1 a C8, a diferentes temperaturas de referencia.	55
Figura 3.5	Exergia química específica de los alquenos lineales C2 a C10, a diferentes temperaturas de referencia.	55
Figura 4.1	Predicción del porcentaje de SCOV que se encuentran en forma particulada, según el Modelo de Junge.	70
Figura 4.2	Predicción de las fracciones de SCOV que serían removidos de la atmósfera, por arrastre como partícula o disolución en agua de lluvia.	72
Figura 5.1	Ecuaciones utilizadas para calcular la función de toxicidad por inhalación en seres Humanos	99
Figura 5.2	Ecuaciones utilizadas para calcular la función de toxicidad por Ingestión en seres humanos.	105
Figura 5.3	Porcentajes de compuestos emitidos en los efluentes gaseosos, agrupados de acuerdo con la predicción de su movilidad en el suelo.	125
Figura 5.4	Variación de la concentración de CO <sub>2</sub> en la atmósfera terrestre.	128
Figura 5.5	Sensibilidad del factor de toxicidad y contaminación a la variación de las funciones que lo determinan.	137
Figura 6.1	Esquema simplificado de la unidad de destilación combinada.	144
Figura 6.2	Esquema simplificado de la unidad de hidrodeshidrosulfuración de naftas.	146
Figura 6.3	Esquema simplificado de la unidad de hidrodeshidrosulfuración de turbosina.	148
Figura 6.4	Esquema simplificado de una unidad de hidrodeshidrosulfuración de kerosina.	150
Figura 6.5	Esquema simplificado de la unidad de hidrodeshidrosulfuración profunda de diesel.	152
Figura 6.6	Esquema simplificado de una unidad de reformación catalítica de naftas.	153
Figura 6.7	Esquema simplificado de una unidad de cracqueo catalítico fluidizado.	154
Figura 6.8	Esquema simplificado de la unidad de alquilación.	155
Figura 6.9	Esquema simplificado de la unidad de éter metil terbutílico.	156
Figura 6.10	Esquema simplificado de la unidad de éter teramil-metilico.	157
Figura 6.11	Potenciales de mejoramiento exergoecológico de las unidades de refinación, que cuentan con equipo de combustión.	159

<b><i>Lista de figuras</i></b>	<b>Página</b>
Figura 6.12 Carga térmica, suministrada por equipos de combustión, requerida por cada una las unidades.	159
Figura 6.13 Comportamiento de las unidades según su PME y su carga térmica.	160
Figura 6.14 Fracción con la que contribuyen los efluentes al potencial de mejoramiento Exergoecológico.	161
Figura 6.15 Relación del Potencial de mejoramiento exérgico entre el potencial de mejoramiento exergoecológico.	161
Figura 6.16 Variación de la relación PME/PM para diferentes escalas del FTC.	162
Figura 6.17 Comportamiento del índice exergoecológico de elfuentes gaseosos.	164
Figura 6.18 Comportamiento de las plantas según el índice exergoecológico y la carga térmica de los equipos de combustión.	164
Figura 6.19 Valores del lec y del PME para las plantas con efluentes gaseosos tóxicos.	165
Figura 7.1 Costos del vapor en una planta de fuerza de turbina de vapor, con y sin eco-impuestos.	171
Figura 7.2 Costos de las corrientes gaseosas de las unidades de refinación, según los cargos aplicados por ton/NOx en cada país.	174
Figura 7.3 Costos de las corrientes gaseosas de las unidades de refinación, con base en los cargos aplicados por ton/NOx por país y por ton/CO <sub>2</sub> en el caso de México.	179
Figura 7.4 Costos de los gases producto de la combustión de gas de refinería.	180



## **Lista de tablas**

	Página	
Tabla 1.1	Productos principales de un proceso de refinación	8
Tabla 1.2	Principales emisiones al aire de las instalaciones petroleras, clasificadas de acuerdo con la etapa del proceso de refinación.	9
Tabla 1.3	Residuos de un proceso de refinación identificados por la EPA.	9
Tabla 1.4	Fuentes potenciales de emisiones en las refinerías de petróleo.	10
Tabla 1.5	Emisiones al aire, reportadas por Pemex, correspondientes al año 2002.	16
Tabla 1.6	Emisiones al aire por tonelada de producto, de las subsidiarias de PEMEX, correspondientes al año 2002.	17
Tabla 1.7	Efluentes gaseosos de las unidades del proceso de refinación.	18
Tabla 1.8	Componentes de la mezcla de incondensables emitida por la planta DSC.	19
Tabla 1.9	Componentes de los gases de combustión.	20
Tabla 1.10	Componentes de las corrientes de gas amargo emitidas por las plantas HSK y HST.	20
Tabla 1.11	Factores de emisión de equipos de combustión que utilizan derivados del petróleo.	22
Tabla 1.12	Emisión total por planta, de los gases producto de la combustión del gas de refinería.	25
Tabla 2.1	Acuerdos internacionales sobre reducción de emisiones contaminantes.	29
Tabla 2.2	Desarrollo histórico de la regulación ambiental en México.	34
Tabla 2.3	Comparación de las gasolinas reformuladas de México y Estados Unidos del año 1996.	36
Tabla 3.1	Principales herramientas de gestión ambiental.	42
Tabla 3.2	Herramientas de gestión ambiental más utilizadas.	43
Tabla 3.3	Software disponible para efectuar análisis de ciclo de vida (Rice, et al. 1997).	45
Tabla 3.4	Especies gaseosas de referencia.	54
Tabla 3.5	Valores de la energía libre estándar de formación de Gibbs, a 25°C.	56
Tabla 3.6	Valores calculados de la energía libre estándar de formación de Gibbs, a 25°C.	57
Tabla 3.7	Exergias químicas de los elementos usadas en la aplicación de la Ecuación 3.24.	57
Tabla 3.8	Resumen de valores de exergias químicas de las sustancias emitidas.	58
Tabla 4.1	Compuestos Orgánicos Volátiles, identificados en los efluentes gaseosos.	65
Tabla 4.2	Compuestos Orgánicos Semi-Volátiles, identificados en los efluentes gaseosos.	67
Tabla 4.3	Tamaño aproximado de algunas de las partículas suspendidas en el aire.	68
Tabla 4.4	Área total superficial promedio de aerosoles.	69
Tabla 4.5	Predicción del Porcentaje del SCOV que se encuentra en forma de partícula, según el modelo de Junge.	69
Tabla 4.6	Predicción de las fracciones de SCOV, que son disueltas o arrastradas, en forma de partícula, por la lluvia	71
Tabla 4.7	Velocidad de asentamiento de las partículas con una densidad de 1 g/cm <sup>3</sup> .	73
Tabla 4.8	Logaritmo negativo de la constante de disociación pKa.	75
Tabla 5.1	Valores máximos de las variables del modelo de Davis et al.	78
Tabla 5.2	Riesgos de Cáncer Ocupacional.	83
Tabla 5.3	Clasificación utilizada por la EPA para las sustancias, por su cancerogenicidad en	84

## **Lista de tablas**

	Página	
Tabla 5.4	Resumen de la clasificación de la IARC.	84
Tabla 5.5	Clasificación de cancerígenos según la IARC.	85
Tabla 5.6	Criterios del NTP para clasificar a los cancerígenos.	86
Tabla 5.7	Clasificación de las sustancias según IARC, EPA y NTP.	87
Tabla 5.8	Riesgo equivalente por cancerogenicidad.	88
Tabla 5.9	Valores de la FTCH para los compuestos.	89
Tabla 5.10	Descripción de los factores de incertidumbre y de modificación, típicos, usados al derivar Dosis de Referencia.	92
Tabla 5.11	Valor de riesgo RfC.	94
Tabla 5.12	Resumen de los valores base tomados para efectuar el ajuste con RfC.	94
Tabla 5.13	Valores de la FTINHR, para las diferentes sustancias.	95
Tabla 5.14	Valores de PEL de las sustancias encontradas en los efluentes gaseosos.	97
Tabla 5.15	Valores límite de PEL, utilizados para calcular la FTINHP.	97
Tabla 5.16	Valores obtenidos de la FTINHP para las diferentes sustancias.	98
Tabla 5.17	Valores finales de la función de toxicidad por inhalación en seres humanos.	100
Tabla 5.18	Valores de RfD reportados para las sustancias.	101
Tabla 5.19	Compuestos seleccionados para establecer la ecuación representativa de FTINGR.	101
Tabla 5.20	Valores de la función FTINGR, de las sustancias químicas.	102
Tabla 5.21	Valores de la Concentración Límite en Agua para Beber, LAB, de las sustancias.	103
Tabla 5.22	Valores límite de LAB, utilizados para calcular la FTINGL.	103
Tabla 5.23	Valores de la FTINGL, basada en el indicador LAB.	104
Tabla 5.24	Valores finales de la función de toxicidad por ingestión en seres humanos.	106
Tabla 5.25	Organismos acuáticos para los que se reportan los valores del FBC.	108
Tabla 5.26	Regresiones usadas para determinar los valores del FBC.	108
Tabla 5.27	Valores reportados y calculados del FBC.	109
Tabla 5.28	Clasificación de la capacidad de bioconcentración (Franke et al., 1994).	111
Tabla 5.29	Resumen de los valores tomados como base para efectuar el ajuste con el FBC.	111
Tabla 5.30	Valores de la FTBC, para las sustancias.	112
Tabla 5.31	Valores reportados de la 96-h LC50 para las sustancias.	114
Tabla 5.32	Valores límite de 96-h LC50, utilizados para calcular la FTEAP.	115
Tabla 5.33	Valores de la FTEAP de las sustancias químicas.	116
Tabla 5.34	Valores reportados del ChV para las sustancias.	117
Tabla 5.35	Valores límite de ChV, utilizados para calcular la FTECP.	118
Tabla 5.36	Valores calculados de la función de toxicidad por exposición crónica en peces.	119
Tabla 5.37	Tiempos de retención en suelos y $K_{oc}$ para diferentes compuestos.	121
Tabla 5.38	Esquema de clasificación de movilidad propuesto por Swann et al.	122
Tabla 5.39	Compuestos para los que $K_{oc}$ se calculó con la Ecuación 5.20.	122

**Lista de tablas**

Página

Tabla 5.40	Valores del coeficiente de partición, $K_{co}$ , para las sustancias encontradas en los efluentes gaseosos.	123
Tabla 5.41	Valores de referencia para calcular la FTFS.	125
Tabla 5.42	Valores calculados de la FTFS, para las sustancias.	126
Tabla 5.43	Ejemplos de gases de invernadero que están afectados por las actividades humanas.	130
Tabla 5.44	Valores de GWP para los gases de efecto invernadero, para un horizonte de tiempo de 100 años.	130
Tabla 5.45	Valores seleccionados para obtener la ecuación de la FICCG.	131
Tabla 5.46	Función de Impacto Climático por Calentamiento Global.	131
Tabla 5.47	Valores de referencia para establecer la FLA.	133
Tabla 5.48	Valores de la FLA.	134
Tabla 5.49	Valores de TEF para las dioxinas y los furanos más comunes.	136
Tabla 5.50	Factores de peso usados para evaluar la FTC.	137
Tabla 5.51	Valores finales del $FTC$ por sustancia.	139
Tabla 6.1	Efluentes gaseosos del horno BA-201 de la planta de alquilación.	141
Tabla 6.2	Composición del gas de refinería.	142
Tabla 6.3	Carga térmica, FTC y parámetros exérgicos de la planta DSC.	145
Tabla 6.4	Carga térmica, FTC y parámetros exérgicos de la planta HSN.	147
Tabla 6.5	FTC y parámetros exérgicos de la planta HST.	149
Tabla 6.6	FTC y parámetros exérgicos de la planta HSK.	151
Tabla 6.7	FTC y parámetros exérgicos de la planta HPD.	152
Tabla 6.8	FTC y parámetros exérgicos de la planta RCN.	153
Tabla 6.9	FTC y parámetros exérgicos de la planta CCF.	154
Tabla 6.10	FTC y parámetros exérgicos de la planta ALQ.	155
Tabla 6.11	FTC y parámetros exérgicos de la planta MTBE.	156
Tabla 6.12	FTC y parámetros exérgicos de la planta TAME.	158
Tabla 6.13	Resumen de parámetros exérgicos y valores característicos de las plantas.	158
Tabla 6.14	Valores del índice exergoecológico de los efluentes gaseosos para diferentes escalas del FTC.	163
Tabla 7.1	Impuestos/Cargos aplicados en algunos países europeos.	167
Tabla 7.2	Efectividad de algunos impuestos ambientales en Europa.	170
Tabla 7.3	Eco-impuestos de las sustancias emitidas en los efluentes gaseosos de los procesos de refinación de petróleo, tomando como referencia los $NO_x$ .	172
Tabla 7.4	Costos de los efluentes gaseosos de las unidades de refinación.	174
Tabla 7.5	Comparación de los eco-impuestos aplicados y de los calculados a partir del modelo de toxicidad y contaminación y el costo base de $NO_x$ .	175
Tabla 7.6	Eco-impuestos de las sustancias emitidas en los efluentes gaseosos de los procesos de refinación de petróleo tomando como base el modelo de bonos de carbono.	177

**Lista de tablas**

	Página
Tabla 7.7 Costos de los efluentes gaseosos de las unidades de refinación, según el modelo de bonos de carbono en México.	179
Tabla 7.8 Eco-impuestos a las emisiones de SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> y CO <sub>2</sub> con base en el modelo de bonos de carbono, aplicado en México.	180

**Nomenclatura**

## **Variables**

<b>ADI</b>	Ingesta diaria permitida
<i>ChV</i>	Valor crónico
<i>EA</i>	Efectos Ambientales
<i>Efl</i>	Exergía de los efluentes
<i>Efltox</i>	Exergía de los efuente tóxicos y contaminantes
<i>ESSH</i>	Efectos sobre la Salud Humana
<i>Ex</i>	Exergía
<i>Exf</i>	Exergía física
<i>Exntp</i>	Exergía neta total producida
<i>Exnts</i>	Exergía neta total suministrada
<i>Exq</i>	Exergía química
<i>Extte</i>	Exergía total a la entrada
<i>Extts</i>	Exergía total a la salida
<i>FBC</i>	Factor de bioconcentración
<i>FC</i>	Factor de contaminación
<i>FIC</i>	Función por impacto climático
<i>FTBP</i>	Función de toxicidad por bioconcentración en peces
<i>FTC</i>	Factor de toxicidad y contaminación
<i>FTCH</i>	Función de toxicidad por cáncer en seres humanos
<i>FTEAP</i>	Función de toxicidad por exposición aguda en peces
<i>FTECP</i>	Función de toxicidad por exposición crónica en peces
<i>FTFS</i>	Función de Toxicidad por Fijación al Suelo
<i>FTING</i>	Función de toxicidad por ingestión en seres humanos
<i>FTINGL</i>	Función de toxicidad por ingestión en seres humanos, basada en LAB
<i>FTINGR</i>	Función de toxicidad por ingestión en seres humanos, basada en RfD
<i>FTINH</i>	Función de toxicidad por inhalación en seres humanos
<i>FTINHP</i>	Función de toxicidad por inhalación en seres humanos, basada en PEL
<i>FTINHR</i>	Función de toxicidad por inhalación en seres humanos, basada en RfC
<i>G</i>	Energía libre de Gibbs
<i>g</i>	Constante de la gravedad
<i>GWP</i>	Potencial de calentamiento global
<i>H</i>	Entalpia
<i>I</i>	Índice
<i>lec</i>	Índice exergoecológico de efluentes
<i>IRIS</i>	Integrated Risk Information System
<i>Irr</i>	Irrversibilidades
<i>Ka</i>	Constante de disociación
<i>Kco</i>	Coeficiente de partición agua suelo
<i>Kh</i>	Constante de la ley de Henry
<i>Kow</i>	Coeficiente de partición agua octanol
<i>LAB</i>	Concentración límite en agua para beber
<i>LC50</i>	Concentración letal-50
<i>LOAEL</i>	Nivel más bajo de efectos adversos observados
<i>NOAEL</i>	Dosis determinada experimentalmente, a la cual no hay indicación estadística o biológicamente significativa del efecto tóxico de interés. Nivel de efectos adversos no observados
<i>M</i>	Concentración molar
<i>m</i>	Flujo másico

<i>MF</i>	Factor modificador
<i>P</i>	Presión
<i>PE</i>	Potencial de exposición
<i>PEL</i>	Exposición Límite Permitida
<i>pH</i>	Potencial de hidrógeno
<i>pKa</i>	Logaritmo negativo de la constante de disociación
<i>Pm</i>	Peso molecular
<i>PM2.5</i>	Partículas de 2.5 µm de diámetro
<i>PM10</i>	Partículas de 10 µm de diámetro
<i>Pot</i>	Potencial de mejoramiento exérgico
<i>Pv</i>	Presión de vapor
<i>R</i>	Constante universal de los gases
<i>RfC</i>	Concentración de Referencia por Inhalación
<i>RfD</i>	Dosis de Referencia Oral
<i>S</i>	Entropía
<i>St</i>	Area total superficial promedio de aerosoles
<i>Sw</i>	Solubilidad en agua
<i>T</i>	Temperatura
<i>Teb</i>	Temperatura del punto normal de ebullición
<i>Tf</i>	Temperatura de fusión
<i>UF</i>	Factor de incertidumbre
<i>v</i>	velocidad
<i>VRT</i>	Valor de Riesgo Total
<i>X</i>	Fracción mol
<i>Xco</i>	Fracción peso de carbono en el suelo

### **Subíndices**

<i>0</i>	Estado de referencia
<i>a</i>	Acumulación
<i>c</i>	Contaminación
<i>comp</i>	Compuesto
<i>cr</i>	Crítica
<i>el</i>	Elemento
<i>f</i>	Formación
<i>j</i>	Componente j
<i>g</i>	Potencial
<i>h</i>	Calor
<i>in</i>	Inercial
<i>M</i>	Materiales
<i>n</i>	No materiales
<i>me</i>	Media
<i>mez</i>	Mezcla
<i>p</i>	Mecánica
<i>rev</i>	Reversible
<i>s</i>	Sustancial
<i>sa</i>	Salud
<i>t</i>	Térmica
<i>v</i>	Cinética
<i>vm</i>	Vida media
<i>w</i>	Trabajo

$z$	Altura
<b>Símbolos</b>	
$\beta$	Relación de la exergía química entre la entalpía estándar de formación de un compuesto
$\varepsilon$	Efectividad exérgica
$\phi$	Fracción de compuestos orgánicos volátiles que permanecen en forma de partícula.
$\gamma$	Coefficiente de actividad o el coeficiente de fugacidad de la sustancia i líquida o gaseosa
$\lambda$	Factor de límite crítico
$\theta$	Factor de Carnot

### ***Acrónimos y siglas***

AC	Aplicación conjunta
ACV	Análisis de ciclo de vida
ACS	Sociedad americana del cáncer
ALQ	Alquilación
CCF	Crackeo catalítico fluidizado
CIE	Comercio internacional de emisiones
COV	Compuestos orgánicos volátiles
COR	Compuestos orgánicos
COT	Compuestos orgánicos totales
DKK	Coronas danesas
DSC	Destilación combinada
EPA	Agencia de protección ambiental de Estados Unidos
HAP	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
HPD	Hidrodesulfuración profunda de diesel
HSK	Hidrodesulfuración de kerosina
HSN	Hidrodesulfuración de naftas
HST	Hidrodesulfuración de turbosina
IARC	Agencia internacional para la investigación del cáncer
INEGI	Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IRIS	Integrated Risk Information System, de Estados Unidos
ISO	Isomerizadora
MTBE	Éter metil terbutílico
NOM	Norma oficial mexicana
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno
NTE	Normas técnicas ecológicas
NTP	Programa nacional de toxicología de Estados Unidos
MDL	Mecanismo de desarrollo limpio
OSHA	Occupational Safety and Health Administration de Estados Unidos
OMM	Organización Mundial de Meteorología
PEP	Pemex exploración y producción
PGPB	Pemex gas y petroquímica básica
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
PPQ	Pemex petroquímica
PR	Pemex refinación
RCN	Reformación catalítica de naftas
SCOV	Compuestos orgánicos semi volátiles

SEDUE	Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología
SEMARNAP	Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SETAC	Society of Environmental Toxicology and Chemistry
SOx	Óxidos de azufre
TAME	Éter teramil metílico
TEP	Tetraetilo de plomo
TFH	Tratamiento y fraccionamiento de hidrocarburos
TWA	Valor Límite Promedio
UNECE	Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa
USD	Dólares de Estados Unidos
ZC	Zona crítica
ZMVM	Zona metropolitana del valle de México



## **RESUMEN**

Palabras clave: Exergoecológico, toxicidad, refinación.

Se determinó el potencial de mejoramiento exergoecológico, de las unidades de refinación de petróleo con efluentes gaseosos. Su determinación hasta ahora no había sido posible, porque se desconocía uno de los parámetros que lo definen, el factor de toxicidad y contaminación; por ello con este trabajo se propuso y desarrolló un modelo para calcularlo, tomando como referencia las sustancias químicas presentes en los efluentes gaseosos. Se consideraron propiedades y parámetros ambientales que permitieron cuantificar el efecto de tales sustancias sobre los recursos bióticos y los abióticos. Para medir el efecto sobre los recursos bióticos, se desarrollaron las funciones de toxicidad por: cáncer en seres humanos; inhalación en seres humanos; ingestión en seres humanos; bioconcentración en peces, exposición aguda en peces y exposición crónica en peces. Para evaluar el efecto sobre los recursos abióticos, se incluyeron: toxicidad por fijación al suelo; impacto climático por calentamiento global e impacto climático por lluvia ácida.

Las unidades evaluadas fueron: destilación combinada; hidrosulfuración de naftas, hidrosulfuración de turbosina; hidrosulfuración de kerosina; hidrosulfuración profunda de diesel; reformación catalítica de naftas; craqueo catalítico fluidizado; alquilación; éter metil terbutílico y éter teramil metílico. Dando como resultado que los gases amargos, de las hidrosulfuradoras de turbosina y de kerosina, son los más tóxicos de todos los efluentes gaseosos evaluados, y que la unidad de destilación combinada tiene el mayor potencial de mejoramiento exergoecológico.

Asimismo, se construyó una escala de toxicidad y contaminación, que junto con la utilización de un ecoimpuesto, permitió desarrollar una evaluación económica de los efluentes gaseosos.

## **ABSTRACT**

Key words: Exergoecologic, toxicity, refining.

The exergoecologic improvement potential of the oil refining units with waste gases was determined. Because one of the parameters that define it, the toxicity and pollution factor had not been calculated, its determination had not been possible. Because of that, a model to calculate that factor was proposed and developed, taking as a reference the chemicals substances emitted in the refinery gases rejected to environment by some oil units. The properties and environmental parameters that allowed quantifying the effect of those chemicals to biotic and abiotic resources were considered. The functions of toxicity developed to measure the effect to biotic resources were: cancer in human beings; inhalation in human beings; ingestion in human beings; bioconcentration in fish, acute exposition in fish and chronic exposition in fish. To evaluate the effect to abiotic resources, they were included: toxicity by adsorption in soil; global warming impact and acid rain impact.

The evaluated units were: combined distillation; naphtha hydrodesulfuration; jet fuel hydrodesulfuration; kerosene hydrodesulfuration; deep hydrodesulfuration of diesel; catalytic reformation of naphtha; fluidized catalytic cracking; alkylation; methyl tertiary butyl ether and tertiary amyl methyl ether. Giving as a result that the sour gases, from jet fuel and kerosene units are the most toxic of all the evaluated waste gases and, that the unit of combined distillation has the major exergoecologic improvement potential.

Also, a pollution and toxicity scale was constructed, that used with an ecotax allowed to develop an economic evaluation of the waste gases.

## ***INTRODUCCIÓN***

La preocupación del ser humano por los problemas asociados con la contaminación ambiental, se hizo evidente a raíz del desarrollo industrial, dando lugar a diversas propuestas para controlarla, la primera de ellas se dio en Inglaterra, en 1272, donde se prohibió el uso de carbón en la ciudad de Londres, con la finalidad de despejar los cielos llenos de humo. Tiempo después ante problemas semejantes en la ciudad de Los Ángeles, en Estados Unidos, comenzó a legislarse acerca del uso de los combustibles en vehículos automotores. Ello dio pie a otra serie de regulaciones que a la fecha son comunes en la mayoría de los países del mundo, en los cuales la práctica generalizada es hacia la normatividad en la emisión de óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, bióxido de carbono, compuestos orgánicos volátiles y partículas suspendidas.

En el caso de México, el problema de la contaminación ambiental ha conducido a una mayor frecuencia en la realización de inspecciones y revisiones a las industrias, por parte de organismos oficiales, con la finalidad de verificar que sus procesos y efluentes se encuentren dentro de valores tolerados por las normas ecológicas.

Con los problemas asociados a la contaminación ha surgido la necesidad de evaluar los procesos desde el punto de vista ecológico, lo cual ha impulsado el desarrollo de metodologías, que tienen en común la característica de que las evaluaciones se hacen más en términos cualitativos que cuantitativos. De manera paralela e independiente a las evaluaciones de carácter ambiental, se han desarrollado las evaluaciones de los procesos del área de ingeniería, mismas que han evolucionado, desde la evaluación basada únicamente en la primera ley de la termodinámica, que tiene en cuenta sólo la cantidad de la energía involucrada, sin considerar la calidad de la misma, hasta la aplicación de la segunda ley de la termodinámica, que sí la considera. Es debido al incremento de los precios de los energéticos en la década de los 70's, que la atención se orienta hacia el uso eficiente y racional de la energía, y se encuentra en los análisis de la segunda ley o análisis de exergía, un camino para evaluar los procesos industriales e identificar los puntos donde ocurre la mayor degradación de la energía, los cuales son puntos factibles para efectuar mejoras.

Adicionalmente al conocimiento de cómo se usa la energía en un proceso determinado, y de las modificaciones que en su caso procedieran, se ha vuelto una necesidad el saber qué impacto tienen sobre el ambiente las sustancias que se desechan desde ese proceso. A raíz de ello han surgido propuestas para evaluar el impacto producido en el ambiente, por los efluentes

contaminantes de un proceso, las cuales han evolucionado, desde el planteamiento hecho por Reistad en 1970, basado en la determinación de un índice de contaminación de los efluentes, para utilizarlo en la propuesta de un impuesto a la contaminación de los efluentes; pasando por la hecha por Wall en 1993, que sugiere que se aplique un impuesto a las industrias, de acuerdo con la cantidad de exergía contenida en sus efluentes; o la propuesta por Rivero en 1993 de aplicar un impuesto calculado a partir del valor del potencial de mejoramiento exergoecológico del proceso involucrado, determinado a partir de los valores de exergía y de impacto ambiental producido por los efluentes del proceso; hasta la sugerida por la Comunidad Económica Europea en 1994, que propuso cobrar un impuesto a las industrias en función del valor de la relación energía/CO<sub>2</sub> de sus efluentes.

El impuesto energía/CO<sub>2</sub> planteado por la Comunidad Económica Europea, es una propuesta que implica una valoración más completa de los efluentes, porque considera una evaluación termodinámica y una ecológica, aunque no toma en cuenta la calidad de la energía de los efluentes ni su toxicidad, sólo la cantidad de energía contenida en ellos y el efecto invernadero inherente al bióxido de carbono.

La propuesta de Wall (1993), de cobrar a las industrias un impuesto de acuerdo con la cantidad de exergía contenida en los efluentes, toma en consideración los efectos térmicos, mecánicos y químicos que producen los efluentes sobre el ambiente. Sin embargo, no considera la contaminación debida a la toxicidad implícita en cada sustancia. En este sentido, el planteamiento de Rivero considera la evaluación de ambos problemas, combinando los resultados obtenidos a través de un análisis de exergía, con resultados obtenidos de estudios de contaminación, representados por el factor de contaminación propuesto por Reistad y que integra mediante la evaluación de un parámetro denominado *Potencial de Mejoramiento Exergoecológico*.

La propuesta de Rivero retoma el factor de contaminación  $FC_j$  de Reistad y lo incluye como un factor de las pérdidas efluentes, en la expresión del *Potencial de Mejoramiento Exergoecológico* dado por la siguiente Ecuación:

$$PME = Irr(1 - \varepsilon) + \sum Efln + \sum Eflm(1 + FC_j)$$

donde:

$PME =$  *Potencial de mejoramiento exergoecológico del sistema*

$Irr =$  *Potencial absoluto*

$(1 - \varepsilon) =$  *Potencial relativo*

$Efln =$  *Pérdidas de efluentes no materiales*

$Eflm =$  *Pérdidas de los efluentes materiales, incluye exergías térmica, mecánica y química.*

$FC_j =$  *Factor de contaminación del componente j.*

Cada una de las variables que integran esta Ecuación se calculan a partir de un análisis de exergía del proceso en estudio, a excepción del factor  $FC_j$ , cuyo valor se desconocía.

Fue precisamente la inquietud de resolver la ecuación del *Potencial de Mejoramiento Exergoecológico* la que dio origen a este trabajo de investigación, en el cual: a) se desarrolló una metodología para calcular el *Factor de Toxicidad y Contaminación*, b) se determinaron los valores del factor de toxicidad y contaminación, correspondientes a cada uno de los componentes de los efluentes gaseosos y c) con ello se resolvió y aplicó la expresión del potencial a diez unidades de refinación de petróleo.

Sin embargo, aunque se aplicó el concepto del *Potencial de Mejoramiento Exergoecológico*, planteado por Rivero, no se utilizó el modelo propuesto por Reistad para calcular el *Factor de Contaminación*, sino que se desarrolló otro modelo para calcularlo, lo cual constituye una aportación de esta tesis y cuya determinación se explica detalladamente en el Capítulo 5 de este documento.

Con la finalidad de evaluar un proceso que se caracterizara por ser un gran consumidor de energía y que asimismo reportara una gran cantidad de efluentes materiales, se seleccionó el proceso de refinación de petróleo como caso de estudio. Una vez seleccionado el proceso a estudiar, se plantearon como hipótesis que:

- 1) los resultados de un análisis de exergía, combinados con estudios de toxicidad y contaminación, permitirían construir una metodología con los elementos suficientes para evaluar un proceso de manera integral
- 2) los resultados de la aplicación de la metodología obtenida constituirían un indicador del comportamiento termodinámico y ecológico de tal proceso
- 3) el modelo planteado para evaluar el factor de toxicidad y contaminación permitiría evaluar cuantitativamente el comportamiento ambiental de los efluentes de un proceso
- 4) a las unidades con mayor emisión de sustancias tóxicas les correspondería un valor mayor del factor de toxicidad y contaminación, y en consecuencia impuestos más elevados a sus efluentes
- 5) el potencial de mejoramiento exergoecológico pudiese ser de aplicación generalizada a los procesos, evaluando los valores del factor de toxicidad y contaminación correspondientes a los efluentes del proceso involucrado
- 6) las unidades de refinación con mayor degradación de energía, asociada generalmente a procesos de combustión, tuviesen los mayores valores del Potencial de Mejoramiento Exergoecológico de las unidades evaluadas.

Con base en tales hipótesis se plantearon los siguientes objetivos:

- 1) Identificar las sustancias emitidas en los efluentes de un proceso de refinación de petróleo.
- 2) Obtener una función que permitiera traducir el comportamiento tóxico y contaminante de los efluentes en valores numéricos.
- 3) Obtener una escala de contaminación y toxicidad de las sustancias identificadas en los efluentes.
- 4) Determinar el factor de toxicidad y contaminación para diferentes efluentes
- 5) Determinar el potencial de mejoramiento exergoecológico para diferentes unidades de un proceso de refinación de petróleo y
- 6) Analizar el comportamiento de los costos de los efluentes en función de su toxicidad.

En la integración de las propiedades y parámetros ambientales que sirvieron de base para desarrollar el modelo del factor de toxicidad y contaminación, se tomó en consideración que permitieran evaluar, en la medida de lo posible, dos aspectos: 1) el comportamiento de las sustancias químicas en el ambiente, y 2) su efecto tanto en los recursos bióticos como en los abióticos. Los factores a considerar para estructurar el modelo estuvieron delimitados por la disponibilidad de la información sobre las propiedades y los parámetros ambientales de las sustancias químicas estudiadas.

Como resultado de esta investigación, se desarrolló una escala de toxicidad y contaminación de las sustancias. Posteriormente, utilizando tal escala y un eco-impuesto, tomado de los valores aplicados en algunos países europeos a la emisión de óxidos de nitrógeno, se determinaron los ecoimpuestos que corresponderían a los efluentes gaseosos. Además de

considerar la experiencia europea en la aplicación de ecoimpuestos, para el caso de México se hizo un cálculo similar de los ecoimpuestos, considerando las experiencias de México en el mercado de bonos de carbono, combinándolas con la misma escala de toxicidad, pero tomando como base un precio de referencia a la emisión de bióxido de carbono. Con el análisis de ambas perspectivas quedó planteada la posibilidad de aplicar un impuesto combinado, que incluye el contenido exérgico y los efectos tóxicos y contaminantes de los efluentes.

Como parte de una evaluación complementaria a la que se obtiene al determinar el potencial de mejoramiento exergoecológico y derivada del concepto de potencial, se propuso y se determinó un índice exergoecológico de efluentes, focalizado en los efluentes tóxicos, que permite contrastar rápidamente el nivel de toxicidad y contaminación de las emisiones de las unidades comparadas.

Los resultados de esta investigación se plasman en la presente tesis, que está estructurada en siete capítulos. En el primero, se delimitó el alcance del problema a resolver, para lo cual se hizo un inventario de las sustancias emitidas por los procesos de refinación de petróleo y se identificaron, de manera particular, las que se encuentran en las corrientes gaseosas, las cuales sirvieron de referencia para obtener el modelo del factor de toxicidad y contaminación. En el capítulo dos se presenta una revisión del estado actual de la política ambiental en relación con el procesamiento del petróleo, incluyendo la postura de Pemex y la legislación ambiental vigente en México, con la finalidad de identificar las sustancias consideradas de riesgo en las emisiones gaseosas. En el capítulo tres se planteó el marco de referencia en cuanto a la aplicación de algunas técnicas, basadas en el análisis de exergía, usadas para evaluar el impacto ambiental, describiendo los antecedentes del potencial de mejoramiento exergoecológico.

En el capítulo cuatro se hizo una revisión de varias propiedades fisicoquímicas relacionadas con el comportamiento ambiental de los efluentes gaseosos, con el objetivo de elegir aquellas propiedades o parámetros adecuados, para estructurar el modelo del factor de toxicidad y contaminación.

El capítulo cinco describe la propuesta, el desarrollo y cálculo de cada una de las funciones que integran el factor de toxicidad y contaminación, para las sustancias químicas emitidas en los efluentes gaseosos. Las funciones desarrolladas y calculadas que consideran los efectos de tales sustancias sobre los recursos bióticos son toxicidad por: a) riesgo de cáncer en seres humanos; b) inhalación en seres humanos; c) ingestión en seres humanos; d) bioconcentración en peces; e) exposición aguda en peces; f) exposición crónica en peces. En tanto que las funciones que consideran los efectos sobre los recursos abióticos son: g) toxicidad por fijación al suelo; h) impacto climático por calentamiento global e i) impacto climático por lluvia ácida. Con base en tales funciones se estructuró el modelo para determinar el factor de toxicidad y contaminación.

En el capítulo seis se efectuó la determinación del potencial de mejoramiento exergoecológico, de diez unidades que conforman el proceso de refinación, ocho de las cuales cuentan con calentadores a fuego directo. Finalmente, en el capítulo 7, se hizo una evaluación de los costos de las corrientes gaseosas emitidas por las unidades de refinación analizadas, tomando como referencia la toxicidad relativa de las sustancias químicas identificadas en los efluentes, y utilizando los valores de los denominados ecoimpuestos, aplicados en algunos países europeos, así como los valores manejados en algunos proyectos desarrollados en México, en relación con las emisiones de carbono.

## **CAPÍTULO 1**

### ***EL PROCESO DE REFINACIÓN DE PETRÓLEO***

El proceso de refinación de petróleo, consiste en una serie de operaciones cuya finalidad es remover impurezas, separar los componentes del crudo y/o transformar la estructura molecular de los compuestos obtenidos. La selección de tales operaciones permite conformar a su vez el esquema general de una refinería, integrado por una serie de diferentes plantas.

En México, el Sistema Nacional de Refinación está constituido por 6 refinerías: Cadereyta, N.L.; Cd. Madero, Tamps.; Minatitlán, Ver.; Salamanca, Gto.; Salina Cruz, Oax. y Tula, Hgo., con una capacidad total de refinación de 1.5 millones de barriles por día. Dentro del programa de inversiones que está realizando Pemex, se encuentra la reconfiguración de todas las refinerías, que tiene por objetivos:

- a) mejorar la eficiencia operativa
- b) aumentar el procesamiento de crudos pesados y
- c) expandir la capacidad de producción de refinados de alta calidad.

Todo lo anterior con el fin de satisfacer el crecimiento de la demanda interna en los años venideros, siendo el proyecto más ambicioso, la modernización total de la refinería de Cadereyta, en Nuevo León, que con la inclusión de una nueva coquizadora, ampliará la capacidad para procesar crudo pesado, el más abundante en México (Pemex, 1998).

Debido a la importancia de los procesos de refinación del petróleo en México y considerando el impacto ambiental provocado por la constante emisión de efluentes contaminantes, así como la búsqueda de la operación energética más eficiente de tales procesos, el IMP, entidad dedicada a la investigación y desarrollo tecnológico de la industria petrolera, destacó dentro de sus programas de investigación, el denominado Programa Estratégico de Investigación en Medio Ambiente y Seguridad, PIMAS, dentro del cual se enmarcó el Proyecto, que desarrolló recientemente el Grupo de Exergía del IMP, titulado: "Investigación y Desarrollo Tecnológico de Procesos de Destilación Diabática", aplicado a sus procesos de refinación y dirigido a la reconfiguración de la Refinería de Cadereyta. Es precisamente de este proyecto de donde se

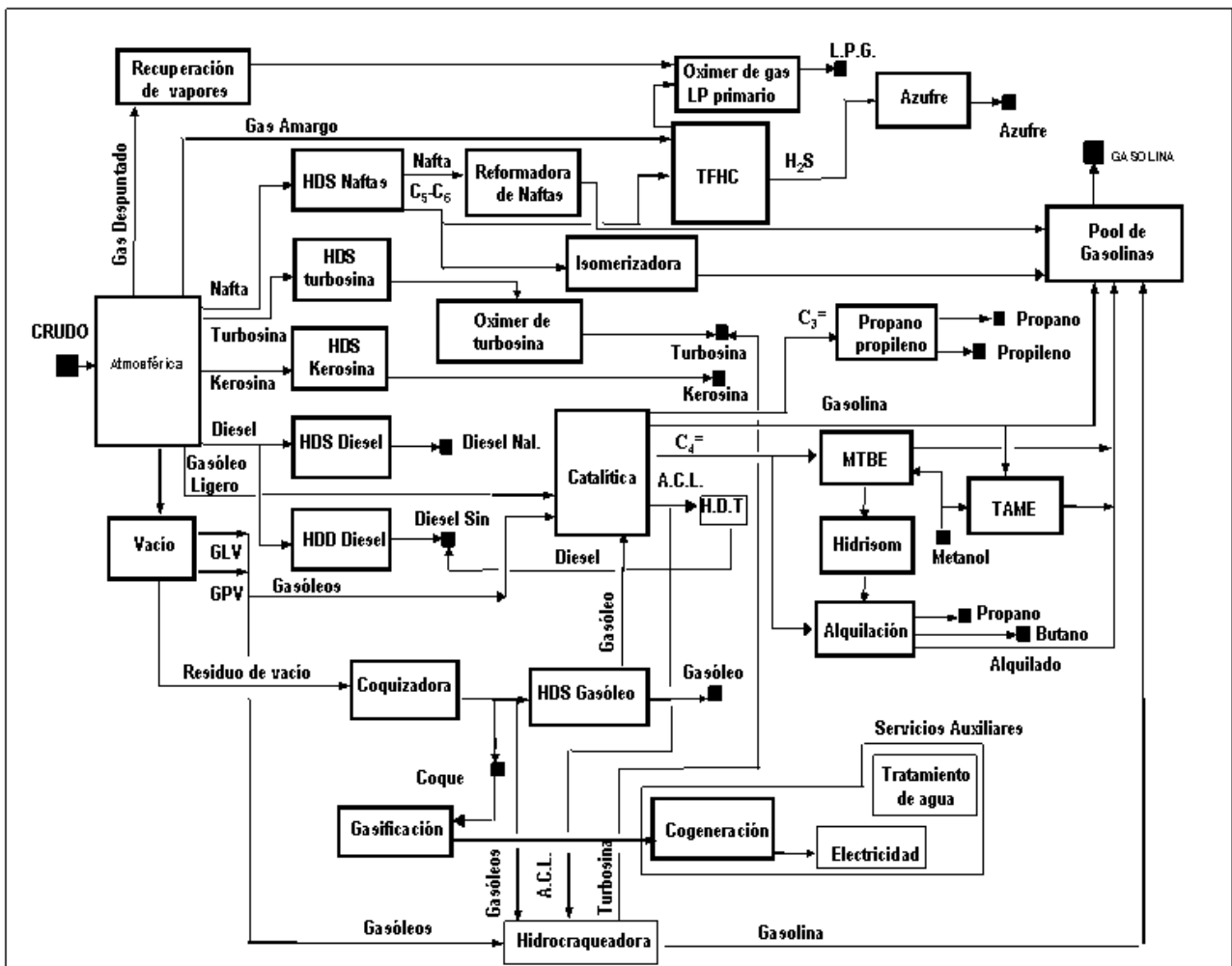


Figura 1.1 Esquema de Refinación de Petróleo.



derivó la presente investigación que constituye la Tesis de Doctorado del Programa de Ciencias Químicas, Ingeniería Química de la UNAM, por lo que todos los datos de los procesos aquí utilizados, están basados en la información generada por el Grupo de Exergia.

Los esquemas de refinación varían de acuerdo con el tipo de crudo que se procese, así como de los productos que se desean obtener. En México, se procesan principalmente crudos pesados.

El esquema base del proceso de refinación, utilizado en esta investigación, se muestra, de manera simplificada, en el diagrama de bloques de la Figura 1.1, y está integrado por las plantas:

- Destilación combinada (*DSC*)
- Hidrodesulfuradora de naftas (*HSN*)
- Hidrodesulfuradora de turbosina (*HST*)
- Hidrodesulfuradora de kerosina (*HSK*)
- Hidrodesulfuradora de diesel (*HDS*)
- Hidrodesulfuradora profunda de diesel (*HDD*)
- Reformadora de naftas (*RCN*)
- Oximer de turbosina
- Isomerizadora (*ISO*)
- Craqueo catalítico fluidizado (*CCF*)
- Coquización
- Hidrodesulfuradora de gasóleo
- Gasificación
- Cogeneración
- Propano-propileno
- Éter metil terbutílico (*MTBE*)
- Éter teramil metílico (*TAME*)
- Alquilación (*ALQ*)
- Tratamiento y fraccionamiento de hidrocarburos (*TFH*)
- Éter teramil metílico (*TAME*)
- Azufre
- Tratamiento de aguas amargas

De acuerdo con el esquema general de refinación seleccionado, con tecnologías a fondo de barril utilizadas para convertir tanto crudos pesados como aceites residuales de fondo de vacío, asfalto de procesos de desasfaltado y crudos pesados en destilados ligeros y medianos, los principales productos que se obtienen del proceso de refinación que se está analizando, son los que se enlistan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Productos principales de un proceso de refinación

1. Diesel
2. Combustóleo
3. Asfalto
4. Turbosina
5. Kerosina
6. Gas licuado de petróleo
7. Azufre
8. Propano
9. Propileno
10. Butano
11. Gasóleo
12. Gasolina
13. Electricidad

Además de estos 12 productos y de la electricidad que tienen un gran valor de comercialización, se producen otros, considerados desechos, que se presentan en fase sólida, como los catalizadores gastados; en fase líquida, como las aguas amargas, provenientes de las plantas hidrosulfuradoras; o en fase gaseosa, como los gases de combustión de los calentadores a fuego directo y generadores de vapor. A continuación se describen de manera detallada los efluentes asociados a un proceso de refinación.

### **1.1 EFLUENTES DE UN PROCESO DE REFINACIÓN**

Cuando se habla de un proceso altamente consumidor de energía, como éste, se debe, obligadamente, atender el flujo de diversos compuestos emitidos que van a impactar al ambiente porque alteran su composición o su concentración, generando un fenómeno que se conoce como contaminación, definida como (Wark, 1998): "la presencia en la atmósfera exterior de uno o más contaminantes o sus combinaciones, en cantidades tales y con tal duración que sean o puedan afectar la vida humana, de animales, de plantas, o de la propiedad, que interfiera con el goce de la vida, la propiedad o el ejercicio de las actividades".

Desde esta perspectiva, un proceso de refinación de petróleo, contamina el ambiente, tanto en la atmósfera como en la hidrosfera y la litosfera, ya que tiene emisiones gaseosas, líquidas y sólidas.

Las emisiones gaseosas están constituidas, en su mayoría, por gases provenientes de los equipos de combustión, cuyo mayor volumen lo ocupa el bióxido de carbono., derivado de la quema de hidrocarburos.

De acuerdo con Estrada (1997), las emisiones gaseosas, generadas por la industria del petróleo, pueden ser clasificadas de acuerdo con la etapa en que son emitidas, así como por el proceso o el equipo del que provienen, según se muestra en la Tabla 1.2 que resume las principales emisiones enviadas al aire, de acuerdo con la etapa del proceso de refinación.

Tabla 1.2 Principales emisiones al aire de las instalaciones petroleras, clasificadas de acuerdo con la etapa del proceso de refinación (Estrada, 1997).

ETAPA	EQUIPO	CO	CO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	SO <sub>x</sub>	COV	CH <sub>4</sub>
<i>Exploración y producción</i>	Máquinas y plantas de fuerza		X	X	X	X	X
	Venteo por baja presión y fugas					X	X
	Quemado de gas		X	X	X	X	X
	Prueba de pozos e incineración	X	X	X	X	X	X
<i>Transportación</i>	Tuberías y terminales (compresores)		X	X	X	X	X
	Cargado de tanques				X	X	
	Motores de tanques y bombas		X	X	X		
<i>Refinación y distribución</i>	Torres de destilación		X	X	X		
	Equipos de combustión	X	X	X	X	X	X
	Tuberías de petróleo					X	
	Distribución para venta					X	

La Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos (*Environmental Protection Agency, EPA*), clasificó los residuos sólidos identificados del proceso de refinación del petróleo, así como de los que se encuentran en una etapa de estudio, según se muestra en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Residuos de un proceso de refinación identificados por la EPA (1996).

<b>LISTADO DE RESIDUOS</b>
Lodo clarificado proveniente de la CCF
Lodo del tanque de almacenamiento de gasolina sin plomo
Lodo del tanque de almacenamiento de crudo
Lodo de proceso proveniente de los servicios de remoción de H <sub>2</sub> S y del complejo de azufre
Lodo proveniente del proceso de alquilación con HF y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Catalizador proveniente de las plantas de hidrot ratamiento (hidrodesulfuración)
Catalizador proveniente de las plantas de reformación catalítica
Catalizador y finos provenientes del proceso de craqueo catalítico (catalizador y finos de CCF)
Catalizador proveniente del proceso de hidror refinación catalítica
Producto fuera de especificación y finos provenientes de procesos térmicos (Coque y finos fuera de especificación)
Sosa gastada proveniente de tratamiento líquido
<b>RESIDUOS EN ESTUDIO</b>
Lodo proveniente del proceso de desalado de crudo
Lodo del tanque de almacenamiento de residuales
Lodos de proceso provenientes de la recuperadora de residuos
Catalizador proveniente del proceso de isomerización
Catalizador proveniente del proceso de polimerización
Catalizador proveniente del proceso de alquilación con HF
Productos fuera de especificación y finos provenientes de la recuperadora de residuos
Solución de tratamiento fuera de especificación proveniente del complejo de azufre y de los servicios de H <sub>2</sub> S (solución de amina gastada y solución <i>Stretford</i> gastada)
Aceite soluble en ácido (ASO) proveniente del proceso de alquilación con HF
Arcilla tratada proveniente del filtrado de arcillas
Arcilla tratada proveniente del procesamiento de lubricantes
Arcilla tratada proveniente del proceso de isomerización
Arcilla tratada proveniente del proceso de alquilación

Otros autores reportan emisiones de todo tipo, provenientes de fuentes variadas, que potencialmente pueden ser emitidas desde diferentes procesos y equipos, como las que se enlistan en la Tabla 1.4, citadas por Estrada (1997) y en las que se encuentran emisiones gaseosas, líquidas y sólidas.

Tabla 1.4 Fuentes potenciales de emisiones en las refinerías de petróleo (Becker et al., 1978, citado en Estrada et al., 1997).

EMISIONES AL AIRE	FUENTES POTENCIALES
Óxidos de azufre	Calderas, calentadores de proceso, regeneradores de las unidades de craqueo catalítico, unidades de tratamiento, quemadores de H <sub>2</sub> S, operaciones de decoquizado.
Hidrocarburos	Servicios de carga, muestreo, tanques de almacenamiento, bombeo de desechos, válvulas, torres de enfriamiento, toberas de vacío, condensadores barométricos, soplado de aire, equipo de alta presión para el manejo de hidrocarburos volátiles, calentadores de proceso, calderas, compresores.
Oxidos de nitrógeno	Calentadores de proceso, calderas, compresores, regeneradores de catalizadores, quemadores.
Hollín	Regeneradores de catalizadores, calderas, calentadores de proceso, operaciones de decoquizado, incineradores.
Aldehídos	Regeneradores de catalizador.
Amoníaco	Regeneradores de catalizador.
Olores	Unidades de tratamiento (soplado con aire, soplado con vapor), drenes, venteos de tanques, drenajes de condensadores barométricos, separadores de agua de desecho.
Monóxido de carbono	Regeneración de catalizador, decoquizado, compresores, incineradores.
Petróleo (Aceite)	Desalado, craqueo, alquilación reformación, extracción de aromáticos, pulido de aceite lubricante, coquizado, hidrotratamiento.
Amoníaco	Desalado, craqueo, polimerización, reformación, hidrotratamiento,.
Fenoles	Desalado, craqueo, hidrotratamiento, coquizado.
Sólidos suspendidos	Desalado, pulido de aceite lubricante.
Sólidos disueltos	Desalado, alquilación, torre de enfriamiento, calderas, lavado cáustico, agotado con vapor.
Azufre	Desalado, extracción con aromáticos, coquizado, pirólisis, lavado cáustico, alquilación.

En relación con los efluentes tóxicos y/o contaminantes, para el sector de refinería, el reto principal desde finales de la década de los 70s, ha sido el adaptar sus procesos de destilación para producir gasolinas sin plomo, con bajo contenido de benceno, diesel con mayor índice de cetano, así como reducir el contenido de azufre de los destilados medios y bajos, con el objetivo primordial de producir menos daños a la salud y al ambiente.

Enseguida, se hace una breve revisión de los efluentes reportados por diversas compañías petroleras que operan en el mundo.

### **1.2 EFLUENTES REPORTADOS POR LAS COMPAÑÍAS PETROLERAS**

Existe un cierto número de sustancias que son reportadas por la gran mayoría de las compañías petroleras a nivel mundial, entre las que se encuentra *Pemex*. Algunas de esas sustancias se encuentran reguladas por el Protocolo de Montreal o el Protocolo de Kioto (Estrada, 1999; INEGI, 1997; De Nevers, 1998; WHO, 2000; Pemex, 2002), por lo que su

emisión y control es tema de preocupación y seguimiento por parte de estas compañías.

### **Agua producida**

Agua presente de manera natural o inyectada en el yacimiento para aumentar la producción. Se genera como subproducto cuando se produce el petróleo.

### **Bióxido de azufre (SO<sub>2</sub>)**

Proviene de la quema de combustibles que contienen azufre, principalmente combustóleo y en menor medida diesel. Es un irritante respiratorio muy soluble, que en altas concentraciones puede resultar perjudicial para los pulmones. Su factor de tolerancia, es de 340 microgramos por metro cúbico en 24 horas.

### **Bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)**

Gas incoloro, sin olor, no venenoso en bajas concentraciones, aproximadamente 50% más pesado que el aire del cual es un componente menor. Se forma por procesos naturales y también es producido por la quema de combustibles fósiles. Aunque no está clasificado como sustancia tóxica, su producción sin control es tema de preocupación a nivel mundial, por ser uno de los gases más importantes causantes del efecto invernadero.

### **Clorofluorocarbonos (CFCs)**

Gases de fabricación humana, formados por átomos de cloro, flúor y carbono, conocidos comúnmente como freones, pertenecen a la familia de los organoclorados. Se caracterizan por ser inertes, no inflamables, no tóxicos, sin sabor, inodoros y con propiedades refrigerantes semejantes al bióxido de azufre y amoníaco, que los convirtió en los sustitutos ideales de estos, considerados tóxicos y empleados antaño en los refrigeradores domésticos. Su uso se extendió a otras aplicaciones, como la de ser empleados como propulsores en todos los productos que requerían atomización y como agentes sopladores en la producción de espumas de plástico. Las emisiones reportadas por las compañías petroleras, provienen usualmente de equipos de refrigeración utilizados en el acondicionamiento de espacios para oficinas.

Los más comúnmente empleados hasta apenas hace unos años que comenzó a legislarse sobre su prohibición, por dañar la capa de ozono son: Triclorofluorometano (CFC-11); Difluorodichlorometano (CFC-12); Trifluorotricloroetano (CFC-113); Tetrafluoro-dicloroetano (CFC-114); Clorotrifluorometano (CFC-13) y Pentafluorocloroetano (CFC-115).

Por carecer de átomos de hidrógeno no son atacados por los radicales OH, por lo que se supone que alcanzan la estratosfera donde la luz ultravioleta los destruye, liberando sus átomos de cloro que reaccionan con el ozono.

### **Compuestos orgánicos volátiles (COV)**

Compuestos que incluyen muchos hidrocarburos, compuestos oxigenados y compuestos que contienen azufre. Participan de manera muy importante en las reacciones que se dan en la atmósfera. Se revisan con más detalle en el Capítulo 4.

### **Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)**

Se define como el oxígeno disuelto y requerido por los organismos para la descomposición aeróbica de la materia orgánica presente en el agua. Indica la proporción en que desaparece el oxígeno de una muestra de agua y es utilizado como un indicador de la calidad de efluentes residuales. Los datos utilizados para los propósitos de esta clasificación deberán ser medidos a 20 grados Celcius y por un periodo de 5 días.

### **Derrames**

Petróleo descargado accidentalmente, intencionalmente o que flota de manera natural en la superficie de los cuerpos de agua como masa discreta llevada por el viento, por las corrientes y las olas.

### **Desechos peligrosos**

Residuos de productos generados por las actividades humanas, que ponen sustancial o potencialmente en peligro la salud humana o el ambiente cuando son manejados inadecuadamente. Poseen al menos una de las siguientes características: corrosivo, reactivo, explosivo, tóxico, inflamable o biológico infeccioso.

### **Dioxinas y furanos**

Sustancias conocidas como dibenzo-p-dioxinas (*DD*) y dibenzofuranos (*DF*), son compuestos tricíclicos aromáticos. Están clasificadas como sustancias altamente tóxicas, que pueden existir en forma polibromada (*DDPB*, *DFPB*), policlorada (*DDPCI*, *DFPCI*) o halogenada mixta (*DDPX*, *DFPX*). Las formas más tóxicas, tienen sustituidos sus átomos en las posiciones 2, 3, 7, 8 y 10.

Las dioxinas y furanos polibromados tienen mayores pesos moleculares que sus análogos clorados, altos puntos de fusión, bajas presiones de vapor y bajas solubilidades en agua. Generalmente se disuelven en grasas, aceites y disolventes orgánicos (WHO, 2000).

En relación con las dibenzo-p-dioxinas policloradas, éstas forman parte de una familia química denominada compuestos organoclorados, que resultan de la unión de átomos de cloro con un compuesto orgánico. Dentro de estos se encuentran: las dioxinas y furanos; refrigerantes, como los *CFCs* y los hidroclorofluorocarbonos (*HCFC*); disolventes, como el tetracloruro de carbono, el tricloroetano y el percloroetileno; y, pesticidas, como el DDT.

Se sintetizan, únicamente, con fines científicos. Sin embargo, se forman a altas temperaturas (150 – 300°C), como productos no deseados en distintos procesos, como la fabricación de plásticos. Además de que se forman, en orden de importancia, por: la incineración de residuos; la utilización de cloro para blanquear papel, desinfectar aguas o quemar algún producto clorado y la fabricación de Cloruro de Polivinilo (*PVC*). Así mismo, se han detectado dioxinas cloradas en los gases de escape de los motores que utilizan gasolina con o sin plomo y en presencia o ausencia de convertidores catalíticos, así como en los motores que utilizan diesel o en equipos de combustión, de refinerías, que emplean combustóleo.

Se caracterizan por ser muy estables y permanecer en la naturaleza cientos de años sin sufrir procesos de degradación. Tienden a bioacumularse en los tejidos de los seres vivos, debido a que son más solubles en las grasas que en el agua. De acuerdo con el reporte de evaluación de riesgo a la salud de la Organización Mundial de la Salud (*WHO* por sus siglas en inglés) de 1998, las dioxinas:

- a) producen cáncer en el ser humano y en dosis menores alteran los sistemas inmunológico, reproductor y endocrino,
- b) son peligrosas para el ser humano dado que no presentan un nivel seguro a su exposición

### **Halones**

Son compuestos de carbono halogenado, que tienen largos tiempos de vida en la atmósfera y contribuyen a la disminución del ozono estratosférico. Son utilizados en equipo de extintores

de fuego. A diferencia de los *CFC* contienen átomos de bromo. En el Protocolo de Montreal, celebrado en 1987, se acordó eliminar la producción de los halones. Ejemplos de ellos son el bromo-clorodifluorometano (Halón-1211) y el bromo-trifluorometano (halón-1301).

### ***Hidroclorofluorocarbonos (HCFC)***

Agentes enfriantes que son una alternativa para los compuestos más destructores de la capa de ozono, los *CFCs*, porque son susceptibles de ser atacados por los radicales *OH*, dado que contienen hidrógeno. Sin embargo son gases de invernadero.

En este tipo compuestos se encuentran: el 1,1,1 tricloroetano (metilcloroformo *MCF*); el diclorotri-fluoroetano (*HCFC-123*); el Diclorofluoroetano (*HCFC-141b*); el Clorodifluoroetano (*HCFC-142b*); Clorotetrafluoroetano (*HCFC-124*); el Dicloropentafluoropropano (*HCFC-225ca*); Dicloropentafluoro-propano (*HCFC-225cb*); y el Clorodifluorometano (*HCFC-22*). De estos, el tricloroetano, es uno de los más ampliamente utilizados y se estima que un 9% del total emitido alcanza la estratosfera, reaccionando con el ozono. Actualmente, todos los *HCFCs* mencionados se encuentran bajo regulación de acuerdo al Protocolo de Montreal. Son utilizados para el acondicionamiento de oficinas en las compañías petroleras.

### ***Lodos de perforación y cortes***

Los lodos son sustancias especialmente formuladas que se emplean durante la perforación para enfriar y lubricar la barrena, controlar la presión y transportar la arena y los cortes de roca, desde el fondo del pozo, hasta la superficie. Por lo general, están basados en agua, en aceite mineral o en productos sintéticos. Aunque se prefiere el uso de lodos de base agua, en ocasiones es necesario emplear base de aceite o sintéticos, debido a las difíciles condiciones de perforación.

### ***Metano (CH<sub>4</sub>)***

Considerado como gas de efecto invernadero. No se le considera dentro de los compuestos orgánicos volátiles.

### ***Óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>)***

Se forman como productos de la combustión y contribuyen a la formación de smog y lluvia ácida. En la parte baja de la atmósfera, llamada troposfera, se efectúan reacciones donde participan estos óxidos y producen ozono, como principal contaminante. Cuando los óxidos de nitrógeno alcanzan la estratosfera, rica en ozono, éste actúa como oxidante y el resultado es la formación de ácido nítrico (*HNO<sub>3</sub>*), que cae luego como lluvia ácida.

### ***Ozono (O<sub>3</sub>)***

Es una forma reactiva de oxígeno, que como ya se mencionó, es producido en la parte baja de atmósfera, por reacciones entre *COV* y *NO<sub>x</sub>* y es un constituyente del smog fotoquímico. Es irritante y puede causar problemas respiratorios. Sin embargo, en la estratosfera, actúa como filtro de la radiación ultravioleta, donde se concentra cerca del 90% del ozono atmosférico, que alcanza su máxima concentración entre los 19 y 23 km de altitud.

La temperatura del aire, luego de una rápida disminución en la troposfera, se incrementa en la estratosfera, a causa de la absorción de radiación por parte del ozono (INEGI, 1999). La Figura 1.2, muestra la zona de la atmósfera donde alcanza su máxima concentración de ozono.

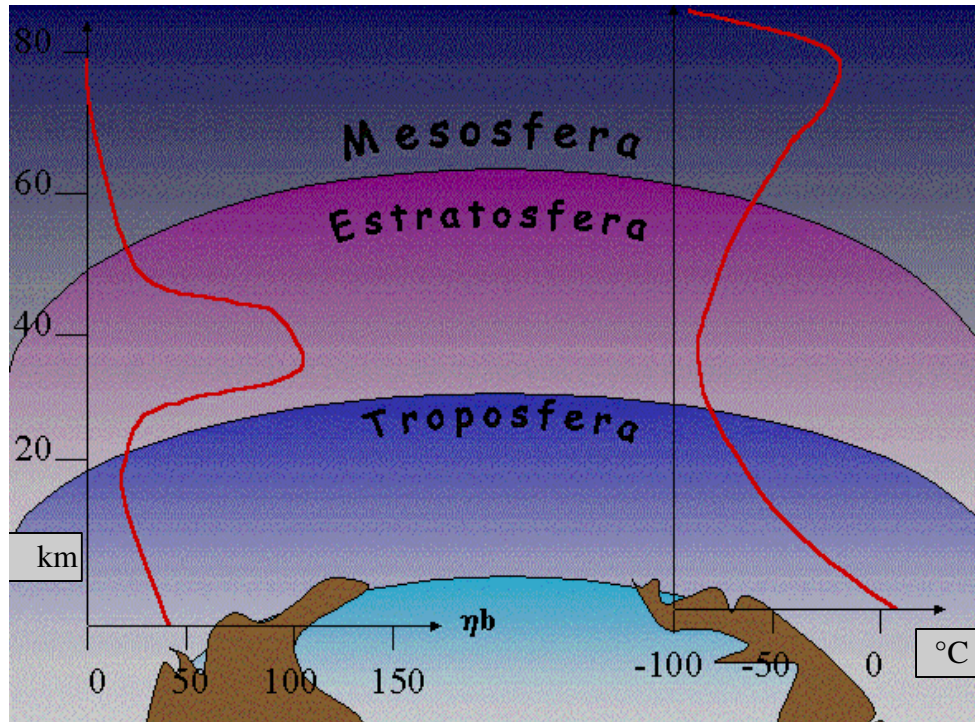
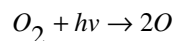


Figura 1.2 Estructura de la atmósfera (INEGI, 1999).

En la parte superior de la atmósfera, a unos 80 km de la superficie de la tierra, existen fotones de alta energía que descomponen las moléculas de oxígeno, de acuerdo con la reacción

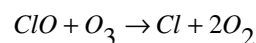
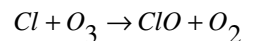


para formar oxígeno monoatómico, que a menor altura reacciona con el oxígeno molecular para formar ozono, según la siguiente reacción

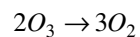


Así entonces, se crea la capa de ozono en la estratosfera, que funciona como escudo contra los rayos ultravioleta, que se caracterizan por poseer alta energía y ser, por lo tanto, químicamente muy activos, los que de otra manera llegarían a la superficie de la tierra, produciendo reacciones químicas en plantas y animales y el ser humano.

Desgraciadamente, esta capa protectora se ha destruido en parte, por la acción de los átomos de cloro. El mecanismo simplificado de la destrucción del ozono en la estratosfera es el siguiente (De Nevers, 1998):



el cual, eliminando términos iguales, puede representarse por la reacción:





en la que se aprecia que el cloro actúa únicamente como catalizador, quedando activo para destruir otras moléculas de ozono, que según estimaciones, pueden sumar una cantidad desde  $10^4$  hasta  $10^6$ .

Son varias las fuentes posibles de átomos de cloro, que alcanzan el nivel de la estratosfera. Entre ellas podemos mencionar el cloruro de metilo ( $CH_3Cl$ ), que se forma de manera natural en los océanos, y que es casi totalmente destruido de la troposfera, por los radicales  $OH$  que son atraídos por la presencia de átomos de hidrógeno en la molécula. Se estima que un 3% de las emisiones de cloruro de metilo alcanzan la estratosfera, donde se disocian por la acción de la luz ultravioleta, para formar átomos activos de cloro. El resto de las fuentes son compuestos sintetizados por el ser humano, como los *CFCs*, el tricloroetano y el tetracloruro de metilo ( $CCl_4$ ).

Debido a la gran diversidad de emisiones, tanto gaseosas como líquidas y sólidas, de un proceso de refinación de petróleo, que conlleva a su vez a una cantidad muy grande de diferentes sustancias, con las consecuentes implicaciones de tiempo para reunir y analizar la información, esta investigación se delimitó al estudio de las emisiones gaseosas, por lo cual todo el desarrollo del modelo del *Factor de Toxicidad y Contaminación*, se refiere exclusivamente a la fase gaseosa, sin que por ello se descarte en ningún momento, la toxicidad y/o contaminación que producen otro tipo de efluentes.

Con base en esta delimitación, enseguida se hace una breve descripción de los efluentes gaseosos emitidos por las plantas que conforman el proceso de refinación de petróleo en México.

### **1.3 EMISIONES AL AIRE, REPORTADAS POR PETRÓLEOS MEXICANOS.**

De acuerdo con el Informe de Seguridad, Salud y Medio Ambiente 2002 (Pemex, 2002), Petróleos Mexicanos, *Pemex*, empresa responsable del desarrollo, explotación y comercialización de los hidrocarburos en México, está constituida por un ente corporativo, cuatro organismos subsidiarios y empresas filiales, entre las que se encuentra Pemex Comercio Internacional. Los organismos subsidiarios son:

- PEP: Pemex Exploración y Producción, que explora y desarrolla las reservas de petróleo crudo y gas natural.
- PR: Pemex Refinación, que transforma el petróleo crudo en gasolina, turbosina, diesel, combustóleo y gas licuado.
- PGPB: Pemex Gas y Petroquímica Básica, que procesa el gas natural y los líquidos del gas natural; transporta distribuye y comercializa gas natural y gas licuado, así como otros productos petroquímicos básicos.
- PPQ: Pemex Petroquímica que, por medio de sus empresas filiales, elabora y comercializa una variedad de productos petroquímicos que incluyen derivados del etileno y del etano.

En el informe citado, se reportan las emisiones al aire, correspondientes al año 2002, por organismo subsidiario. Los valores se muestran en la Tabla 1.5, en la que se sustituyó la emisión denominada *COT* (compuestos orgánicos totales que incluye la emisión de los *COV*), reportada en el informe original, por el término *COR* (compuestos orgánicos), obtenido al restar los *COV* de los *COT*

Tabla 1.5 Emisiones al aire, reportadas por Pemex, correspondientes al año 2002.

EMISION	ORGANISMO SUBSIDIARIO ( toneladas)			
	PEP	PR	PGPB	PPQ
CO <sub>2</sub>	10 500 000	14 200 000	6 200 000	5 900 000
SO <sub>x</sub>	99721	338093	58788	46
NO <sub>x</sub>	40811	32645	9664	7043
PARTICULAS	1906	20606	35760	17933
COV	15342	34913	2396	3099
COR	15543	2274	2359	2235

Las emisiones de bióxido de carbono, para las que se reporta una disminución de 7.8%, respecto al 2001, constituyen la principal emisión al aire reportada por Pemex, cuyo valor está muy por encima del resto de las emisiones gaseosas. En lo concerniente a las emisiones de CO<sub>2</sub>, Pemex señala la operación desde el 2001, de un esquema de comercialización de permisos de reducción de emisiones de carbono entre sus subsidiarias, a la vez que fomenta la reducción de estas y otras emisiones, como las de los óxidos de azufre, para las que reporta una reducción de 28% respecto al valor al año 2001. El informe señala, sin embargo, un incremento del 4% de las emisiones de óxidos de nitrógeno, con relación al mismo año.

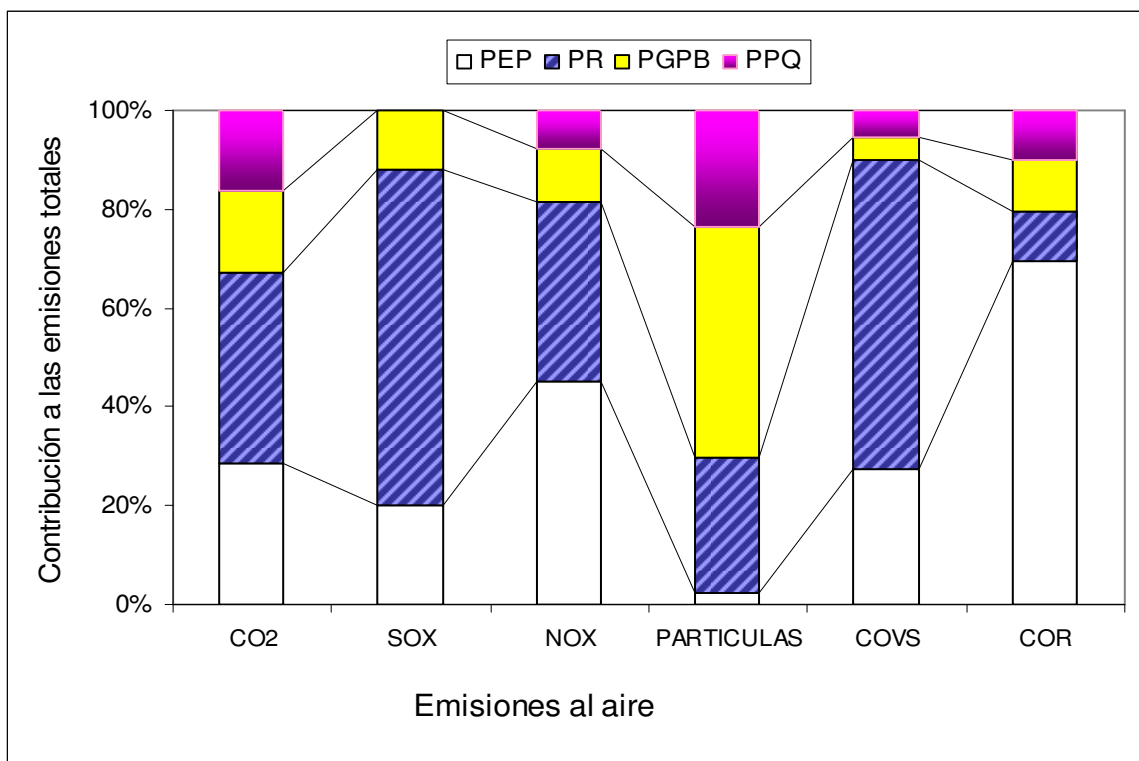


Figura 1.3 Contribución de las diferentes subsidiarias de Pemex, a las emisiones totales al aire.

La Figura 1.3 muestra cómo cada subsidiaria de Pemex contribuye a las emisiones totales al aire. PR emite alrededor del 40% del CO<sub>2</sub>, 70% de los óxidos de azufre y más del 60% de los

*COV*. En tanto que *PEP* se presenta como el mayor emisor de óxidos de nitrógeno, con un 45%, así como de compuestos orgánicos, con un 70% del total. El principal organismo emisor de partículas es *PGPB*, quien participa con un 47% del total.

Si se evalúa el comportamiento de los diversos organismos en cuanto a su contribución por tonelada de producto, el panorama cambia, tal como puede apreciarse en los valores mostrados en la Tabla 1.6, calculados con base en las toneladas de producto correspondientes a cada subsidiaria, reportadas en el Informe de Pemex, previamente citado.

Tabla 1.6 Emisiones al aire por tonelada de producto, de las subsidiarias de Pemex, correspondientes al año 2002.

EMISIÓN	ORGANISMO SUBSIDIARIO (kg de emisión/tonelada de producto)			
	PEP	PR	PGPB	PPQ
CO <sub>2</sub>	48.45	219.99	135.89	1097.99
SOX	0.46	5.24	1.29	0.01
NOX	0.19	0.51	0.21	1.31
PARTICULAS	0.01	0.32	0.78	3.34
COV	0.07	0.54	0.05	0.58
COR	0.07	0.04	0.05	0.42

En la Tabla 1.6, se observa que *PPQ* tiene la mayor emisión de *CO<sub>2</sub>*, *NO<sub>x</sub>*, partículas y *COV*; mientras que *PR* presenta la mayor emisión de óxidos de azufre, seguida de *PGPB*, subsidiaria que reportó la operación de nueve plantas recuperadoras de azufre con la finalidad de reducir las emisiones de óxidos a la atmósfera. Los diferentes comportamientos en relación con las emisiones se muestran en la Figura 1.4.

Las emisiones de Pemex Refinación, que constituyen la mayor proporción del total reportado, incluyen equipos de combustión, plantas catalíticas, plantas coquizadoras, plantas endulzadoras y de recuperación de azufre, así como quemadores de fosa y elevados, de todo el Sistema Nacional de Refinación (Pemex, 2002).

Enseguida se presentan las emisiones gaseosas, de las plantas de un proceso de refinación, que cuentan con calentadores a fuego directo.

#### **1.4 EFLUENTES GASEOSOS DE LAS PLANTAS DSC, HSN, HST, HSK, HPD, RCN, CCF, ALQ, MTBE Y TAME, DEL PROCESO DE REFINACIÓN DE PETRÓLEO EN MÉXICO.**

En la Tabla 1.7, se presenta la lista de compuestos encontrados en los efluentes gaseosos, de las plantas *DSC*, *HSN*, *HST*, *HSK*, *HPD*, *RCN*, *CCF* y *ALQ*, que cuentan con calentadores a fuego directo, así como las plantas *MTBE* y *TAME*, de acuerdo con los resultados de las simulaciones efectuadas, por el Grupo de Exergia del *IMP*, a dichas plantas. Estos resultados sólo consideran efluentes gaseosos, por lo que las corrientes que van a las plantas de tratamiento, así como las que corresponden a retorno de condensados y agua de retorno no aparecen incluidas.

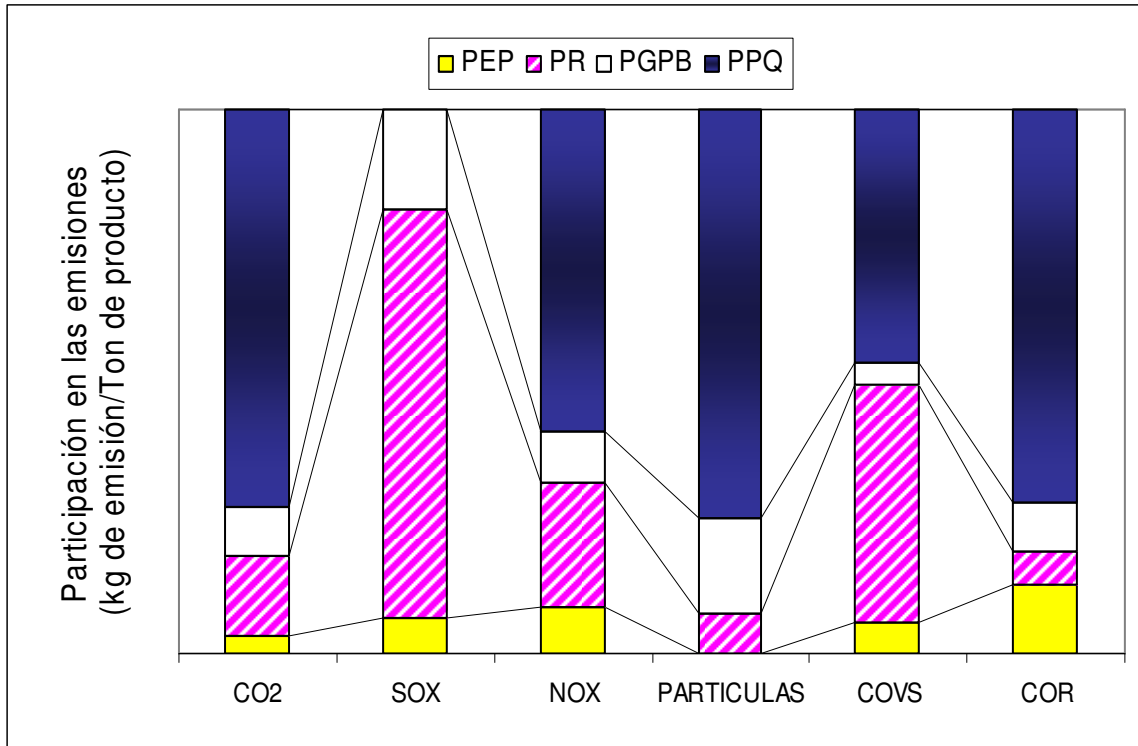


Figura 1.4 Emisiones al aire, por tonelada de producto, de las subsidiarias de Pemex, correspondientes al año 2002.

La mayoría de los efluentes gaseosos citados en la Tabla 1.7, corresponde a emisiones de gases de combustión. Sin embargo se presentan otro tipo de efluentes, como la corriente de incondensables, emitida por la planta *DSC*, en la que se encuentran una gran cantidad de compuestos, o los provenientes de las unidades *HST* y *HSK* que cuentan con sistemas de desfogue de gases amargos. El resto de las emisiones gaseosas reportadas son de aire caliente.

Tabla 1.7 Efluentes gaseosos de las unidades del proceso de refinación.

PLANTA	EFLUENTES GASEOSOS
<i>ALQ</i>	Gases de combustión
<i>CCF</i>	Aire caliente, Gases de combustión
<i>DSC</i>	Aire caliente, Gases de combustión, Mezcla de incondensables
<i>HSK</i>	Gases de combustión, Gas amargo
<i>HSN</i>	Gases de combustión
<i>HST</i>	Gases de combustión, Gas amargo
<i>HPD</i>	Aire caliente, Gases de combustión
<i>ISO</i>	Aire caliente
<i>MTBE</i>	Aire caliente
<i>TAME</i>	Aire caliente
<i>RCN</i>	Aire caliente, Gases de combustión

La unidad *DSC*, es la primera planta en la secuencia del proceso de refinación de petróleo, en la que se efectúa el primer proceso de limpieza del crudo. Además de las corrientes de gases de combustión y de aire caliente, esta planta emite a la atmósfera, una corriente de incondensables, cuya composición, mostrada en la Tabla 1.8, muestra una gran variedad de compuestos, en su mayoría orgánicos.

Tabla 1.8 Componentes de la mezcla de incondensables emitida por la planta *DSC*.

	SUSTANCIA	FÓRMULA		SUSTANCIA	FÓRMULA
1	Ácido sulfhídrico	$H_2S$	27	Trans-1-pentadieno	$C_5H_8$
2	Agua	$H_2O$	28	Trans-2-penteno	$C_5H_{10}$
3	Aire		29	1,1-Dimetil ciclopentano	$C_7H_{14}$
4	Azufre	S	30	1-Hepteno	$C_7H_{14}$
5	Benceno	$C_6H_6$	31	1-Hexeno	$C_6H_{12}$
6	Butano	$C_4H_{10}$	32	2,2,3-Trimetil butano	$C_7H_{16}$
7	Ciclohexano	$C_6H_{12}$	33	2,2-Dimetil butano	$C_6H_{14}$
8	Ciclopentano	$C_5H_8$	34	2,2-Dimetil pentano	$C_7H_{16}$
9	Ciclopenteno	$C_5H_{10}$	35	2,2-Dimetil propano	$C_5H_{12}$
10	Cis-1,3-pentadieno	$C_5H_8$	36	2,3-Dimetil butano	$C_6H_{14}$
11	Cis-2-Buteno	$C_4H_8$	37	2,3-Dimetil pentano	$C_7H_{16}$
12	Cis-2-Penteno	$C_5H_{10}$	38	2,4-Dimetil pentano	$C_7H_{16}$
13	Dimetil ciclopentano	$C_7H_{14}$	39	2-Metil heptano	$C_8H_{18}$
14	Etano	$C_2H_6$	40	2-Metil pentano	$C_6H_{14}$
15	Etil ciclopentano	$C_7H_{14}$	41	2-Metil-1,3-butadieno	$C_5H_8$
16	Hexano	$C_6H_{14}$	42	2-Metil-1-buteno	$C_5H_{10}$
17	Isobutano	$C_4H_{10}$	43	2-Metil-1-hexeno	$C_7H_{14}$
18	Metano	$CH_4$	44	2-Metil-1-penteno	$C_6H_{12}$
19	Metil ciclohexano	$C_7H_{14}$	45	2-Metil-2-buteno	$C_5H_{10}$
20	Metil ciclopentano	$C_6H_{12}$	46	2-Metil-hexano	$C_7H_{16}$
21	N-heptano	$C_7H_{16}$	47	2-Metil-propano	$C_5H_{12}$
22	Pentano	$C_5H_{12}$	48	3,3-Dimetil pentano	$C_7H_{16}$
23	Penteno	$C_5H_{10}$	49	3-Etil pentano	$C_7H_{16}$
24	Propileno	$C_3H_8$	50	3-Metil heptano	$C_8H_{18}$
25	Tolueno	$C_7H_8$	51	3-Metil hexano	$C_7H_{16}$
26	Trans-1,3-Metil ciclopentano	$C_7H_{14}$	52	3-Metil pentano	$C_6H_{14}$

La Tabla 1.9 muestra los componentes que se encuentran en mayor proporción, en los gases producidos por la quema de combustibles fósiles y cuya fracción molar depende de la composición del combustible utilizado.

De las emisiones gaseosas, las provenientes de los desfuegos de las hidrosulfuradoras de turbosina y kerosina, se caracterizan por ser ricas en compuestos, tal como puede apreciarse en la Tabla 1.10.

Tabla 1.9 Componentes de los gases de combustión.

SUSTANCIA	FÓRMULA
Agua	$H_2O$
Aire	
Bióxido de carbono	$CO_2$
Monóxido de carbono	$CO$
Nitrógeno	$N_2$
Oxígeno	$O_2$
Óxidos de Azufre	$SO_x$
Óxidos de Nitrógeno	$NO_x$

Además de las sustancias encontradas en los efluentes de los equipos de combustión, eyectores y sistemas de desfogue, señaladas en las Tablas 1.8, 1.9 y 1.10, se produce otra gran cantidad de sustancias, que se han detectado a nivel de trazas en los gases de combustión, de acuerdo con el reporte publicado por la *Western States Petroleum Association* (Asociación Petrolera de Estados del Oeste, 1998) y el *American Petroleum Institute* (Instituto Americano del Petróleo).

Tabla 1.10 Componentes de las corrientes de gas amargo emitidas por las plantas HSK y HST.

	SUSTANCIA	FÓRMULA		SUSTANCIA	FÓRMULA
1	Ácido sulfhídrico	$H_2S$	18	Trans-1,3-Dimetil ciclopentano	$C_7H_{14}$
2	Agua	$H_2O$	19	1,1-Dimetil ciclopentano	$C_7H_{14}$
3	Butano	$C_4H_{10}$	20	2,2-Dimetil pentano	$C_7H_{16}$
4	Ciclohexano	$C_6H_{12}$	21	2,3-Dimetil butano	$C_6H_{14}$
5	Ciclopentano	$C_5H_{10}$	22	2,3-Dimetil pentano	$C_7H_{16}$
6	Cis-1,3-Dimetil ciclopentano	$C_7H_{14}$	23	2,3-Trimetil butano	$C_7H_{16}$
7	Etano	$C_2H_6$	24	2,4-Dimetil pentano	$C_7H_{16}$
8	Etil ciclopentano	$C_7H_{14}$	25	2-Metil butano	$C_5H_{12}$
9	Heptano	$C_7H_{16}$	26	2-Metil heptano	$C_8H_{18}$
10	Hexano	$C_6H_{14}$	27	2-Metil hexano	$C_7H_{16}$
11	Hidrógeno	$H_2$	28	2-Metil pentano	$C_6H_{14}$
12	Isobutano	$C_4H_{10}$	29	3,3-Dimetil pentano	$C_7H_{16}$
13	Metano	$CH_4$	30	3-Etil pentano	$C_7H_{16}$
14	Metil ciclohexano	$C_7H_{14}$	31	3-Metil heptano	$C_8H_{18}$
15	Metil-ciclopentano	$C_6H_{12}$	32	3-Metil hexano	$C_7H_{16}$
16	Pentano	$C_5H_{12}$	33	3-Metil pentano	$C_6H_{14}$
17	Propileno	$C_3H_8$			

Ambas instituciones financiaron un proyecto para desarrollar factores de emisión de dispositivos de combustión empleados en la industria del petróleo, para lo cual el *California Air Resources Board* (1998) suministró reportes de fuentes de combustión de la industria del petróleo.

El proyecto incluyó, entre otros, los siguientes equipos:

- a) calentadores de proceso,
- b) turbinas de gas y
- c) generadores de vapor

que empleaban como combustibles: combustóleo, gas natural, gas de refinería, una combinación de estos dos gases y otros más.

Las sustancias que se cuantificaron en los efluentes fueron: trazas de metales; polidibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos; hidrocarburos aromáticos policíclicos (*HAP*); compuestos orgánicos volátiles (*COV*) y semivolátiles (*SCOV*).

Los resultados, de los factores de emisión calculados en este proyecto, se muestran en la Tabla 1.11 (Folwarkow, et al., 1998). Esta tabla está adaptada de la original y representa un extracto de la misma, en el que se eligieron los combustibles comúnmente utilizados en un proceso de refinación, como son: combustóleo, gas de refinería y gas natural, así como dos de los equipos más empleados: hornos y generadores de vapor. Asimismo, se efectuaron las conversiones para obtener los factores de emisión en unidades de kg/MJ.

Tabla 1.11 Factores de emisión de equipos de combustión que utilizan derivados del petróleo (Folwarkow, et al., 1998 )

FACTORES DE EMISIÓN (kg/MJ) (1)						
	EQUIPO	GEN. VAPOR	GEN. VAPOR	HORNO	HORNO	HORNO
	COMBUSTIBLE	COMBUSTÓLEO	GAS DE REFINERIA	GAS NATURAL	GAS NAT/REF	GAS DE REFINERÍA
CATEGORIA	SUSTANCIA					
DIOXINAS	2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	1.85x10 <sup>-15</sup>				
	1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	1.07 x10 <sup>-15</sup>				
	1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	1.07 x10 <sup>-15</sup>				
	1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	1.07 x10 <sup>-15</sup>				
	1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	1.07 x10 <sup>-15</sup>				
	1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	9.11 x10 <sup>-15</sup>				
	Octaclorodibenzo-p-dioxina	2.19 x10 <sup>-15</sup>				
	FURANOS	2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	2.38 x10 <sup>-15</sup>			
1,2,3,7,8 Pentaclorodibenzofurano		1.34 x10 <sup>-15</sup>				
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano		1.34 x10 <sup>-15</sup>				
1,2,3,4,7,8 Hexaclorodibenzofurano		1.07 x10 <sup>-15</sup>				
1,2,3,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano		8.00 x10 <sup>-15</sup>				
1,2,3,7,8,9 Hexaclorodibenzofurano		1.07 x10 <sup>-15</sup>				
2,3,4,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano		1.61 x10 <sup>-15</sup>				
1,2,3,4,6,7,8 Heptaclorodibenzofurano		4.21 x10 <sup>-15</sup>				
1,2,3,4,7,8,9 Heptaclorodibenzofurano		1.35 x10 <sup>-15</sup>				
Octaclorodibenzo-p-furano		2.09 x10 <sup>-14</sup>				
METALES	Antimonio					2.22 x10 <sup>-10</sup>
	Arsénico	4.20 x10 <sup>-9</sup>	2.53 x10 <sup>-10</sup>			3.65 x10 <sup>-10</sup>
	Bario					2.48 x10 <sup>-10</sup>
	Berilio	1.84 x10 <sup>-10</sup>	5.63 x10 <sup>-11</sup>			1.10 x10 <sup>-10</sup>
	Cadmio	2.50 x10 <sup>-9</sup>	8.60 x10 <sup>-10</sup>			4.25 x10 <sup>-10</sup>



Tabla 1.11 Factores de emisión de equipos de combustión que utilizan derivados del petróleo (Folwarkow, et al., 1998 )

FACTORES DE EMISIÓN (kg/MJ) (1)						
	EQUIPO	GEN. VAPOR	GEN. VAPOR	HORNO	HORNO	HORNO
	COMBUSTIBLE	COMBUSTÓLEO	GAS DE REFINERIA	GAS NATURAL	GAS NAT/REF	GAS DE REFINERÍA
	Cromo (Total)	1.41 x10 <sup>-8</sup>	4.47 x10 <sup>-9</sup>			4.60 x10 <sup>-10</sup>
	Cobre	1.13 x10 <sup>-8</sup>	2.25 x10 <sup>-9</sup>			1.81 x10 <sup>-9</sup>
	Fósforo	0.00	0.00			2.76 x10 <sup>-9</sup>
	Manganeso	1.70 x10 <sup>-8</sup>	8.68 x10 <sup>-10</sup>			2.93 x10 <sup>-9</sup>
	Mercurio	3.02 x10 <sup>-11</sup>	1.17 x10 <sup>-10</sup>			7.74 x10 <sup>-11</sup>
	Níquel	9.76 x10 <sup>-7</sup>	2.03 x10 <sup>-9</sup>			4.05 x10 <sup>-9</sup>
	Plata					6.92 x10 <sup>-10</sup>
	Plomo	4.56 x10 <sup>-9</sup>	8.81 x10 <sup>-10</sup>			2.10 x10 <sup>-9</sup>
	Selenio	8.43 x10 <sup>-9</sup>	7.44 x10 <sup>-10</sup>			8.43 x10 <sup>-12</sup>
	Talio					2.48 x10 <sup>-9</sup>
	Zinc	4.69 x10 <sup>-8</sup>	1.22 x10 <sup>-6</sup>			8.94 x10 <sup>-9</sup>
HAP	Acenafteno	2.58 x10 <sup>-12</sup>	2.11 x10 <sup>-12</sup>	5.85 x10 <sup>-13</sup>	1.74 x10 <sup>-12</sup>	1.01 x10 <sup>-12</sup>
	Acenaftileno	8.99 x10 <sup>-13</sup>	9.16 x10 <sup>-13</sup>	5.07 x10 <sup>-12</sup>	1.36 x10 <sup>-11</sup>	6.66 x10 <sup>-13</sup>
	Antraceno	8.90 x10 <sup>-13</sup>	8.13 x10 <sup>-12</sup>	6.75 x10 <sup>-13</sup>	2.40 x10 <sup>-12</sup>	1.23 x10 <sup>-12</sup>
	Benzo(a)antraceno	5.67 x10 <sup>-13</sup>	6.58 x10 <sup>-12</sup>	5.93 x10 <sup>-13</sup>	2.23 x10 <sup>-12</sup>	1.38 x10 <sup>-11</sup>
	Benzo(a)pireno	5.85 x10 <sup>-13</sup>	1.23 x10 <sup>-12</sup>	4.77 x10 <sup>-13</sup>	1.39 x10 <sup>-12</sup>	3.85 x10 <sup>-11</sup>
	Benzo(b)fluoranteno	3.49 x10 <sup>-12</sup>	2.43 x10 <sup>-12</sup>	4.77 x10 <sup>-13</sup>	6.19 x10 <sup>-13</sup>	1.74 x10 <sup>-11</sup>
	Benzo(e)pireno	2.49 x10 <sup>-12</sup>				
	Benzo(g,h,i)perileno	2.89 x10 <sup>-12</sup>	1.38 x10 <sup>-12</sup>	5.25 x10 <sup>-13</sup>	9.54 x10 <sup>-14</sup>	5.03 x10 <sup>-13</sup>
	Benzo(k)fluoranteno	5.76 x10 <sup>-13</sup>	9.16 x10 <sup>-13</sup>	4.77 x10 <sup>-13</sup>	3.28 x10 <sup>-13</sup>	1.04 x10 <sup>-11</sup>
	Criseno	1.13 x10 <sup>-11</sup>	1.23 x10 <sup>-12</sup>	5.85 x10 <sup>-13</sup>	1.84 x10 <sup>-13</sup>	7.01 x10 <sup>-13</sup>
	Dibenzo(a,h)antraceno	2.03 x10 <sup>-12</sup>	9.16 x10 <sup>-13</sup>	4.77 x10 <sup>-13</sup>	3.20 x10 <sup>-14</sup>	4.39 x10 <sup>-12</sup>
	Fenantreno	3.18 x10 <sup>-11</sup>	2.02 x10 <sup>-11</sup>	1.41 x10 <sup>-11</sup>	4.77 x10 <sup>-11</sup>	6.28 x10 <sup>-12</sup>

Tabla 1.11 Factores de emisión de equipos de combustión que utilizan derivados del petróleo (Folwarkow, et al., 1998 )

FACTORES DE EMISIÓN (kg/MJ) (1)						
	EQUIPO	GEN. VAPOR	GEN. VAPOR	HORNO	HORNO	HORNO
	COMBUSTIBLE	COMBUSTÓLEO	GAS DE REFINERIA	GAS NATURAL	GAS NAT/REF	GAS DE REFINERÍA
	Fluoranteno	2.26 x10 <sup>-11</sup>	1.53 x10 <sup>-11</sup>	4.99 x10 <sup>-12</sup>	4.18 x10 <sup>-12</sup>	1.32 x10 <sup>-12</sup>
	Fluoreno	1.35 x10 <sup>-11</sup>	3.52 x10 <sup>-12</sup>	1.93 x10 <sup>-12</sup>	1.50 x10 <sup>-10</sup>	4.64 x10 <sup>-12</sup>
	Indeno(1,2,3-cd)pireno	1.31 x10 <sup>-12</sup>	9.16 x10 <sup>-13</sup>	4.77 x10 <sup>-13</sup>	1.05 x10 <sup>-13</sup>	4.43 x10 <sup>-11</sup>
	Naftaleno	1.74 x10 <sup>-10</sup>	7.39 x10 <sup>-11</sup>	9.93 x10 <sup>-11</sup>	5.33 x10 <sup>-10</sup>	1.35 x10 <sup>-10</sup>
	Pireno	1.17 x10 <sup>-11</sup>	2.15 x10 <sup>-11</sup>	2.35 x10 <sup>-12</sup>	2.90 x10 <sup>-12</sup>	1.22 x10 <sup>-12</sup>
SCOVs	2-Cloronaftaleno	6.62 x10 <sup>-14</sup>				
	2-Metilnaftaleno	3.18 x10 <sup>-11</sup>				
	Etilbenceno			9.46 x10 <sup>-10</sup>		1.30 x10 <sup>-8</sup>
	Fenol		7.87 x10 <sup>-10</sup>		3.96 x10 <sup>-10</sup>	2.42 x10 <sup>-9</sup>
	Perileno	3.20 x10 <sup>-13</sup>				
COV	1,3 Butadieno	1.80 x10 <sup>-8</sup>				
	Acetaldehído	3.01 x10 <sup>-9</sup>	1.29 x10 <sup>-9</sup>	1.93 x10 <sup>-9</sup>	3.02 x10 <sup>-9</sup>	6.58 x10 <sup>-9</sup>
	Acroleína	6.36 x10 <sup>-9</sup>		1.89 x10 <sup>-9</sup>	4.64 x10 <sup>-10</sup>	
	Benceno	1.35 x10 <sup>-8</sup>	7.48 x10 <sup>-8</sup>	9.80 x10 <sup>-10</sup>	4.34 x10 <sup>-9</sup>	2.78 x10 <sup>-8</sup>
	Cloroformo	1.45 x10 <sup>-8</sup>				
	Formaldehído	1.94 x10 <sup>-8</sup>	5.67 x10 <sup>-9</sup>	1.99 x10 <sup>-9</sup>	9.42 x10 <sup>-9</sup>	4.77 x10 <sup>-8</sup>
	Propileno	6.41 x10 <sup>-8</sup>		1.95 x10 <sup>-7</sup>	2.47 x10 <sup>-9</sup>	9.33 x10 <sup>-10</sup>
	Tolueno	1.68 x10 <sup>-8</sup>	9.50 x10 <sup>-8</sup>	1.35 x10 <sup>-8</sup>	5.42 x10 <sup>-9</sup>	4.60 x10 <sup>-8</sup>
	Xileno (Total)	3.23 x10 <sup>-8</sup>		7.82 x10 <sup>-9</sup>	6.23 x10 <sup>-9</sup>	1.60 x10 <sup>-8</sup>

Tomando como base estos factores de emisión, se calcularon los flujos de los compuestos presentes en los gases de combustión de los hornos que utilizan gas de refinería, con 0.1% de H<sub>2</sub>S, de las plantas *DSC*, *HSN*, *HST* *HSK*, *HPD*, *RCN*, *CCF* y *ALQ*. En la Tabla 1.12, aparecen los kilogramos de emisión por tonelada de producto, tomando como base para el cálculo, flujo másico del producto que se indica en cada caso.

Tabla 1.12 Emisión total por planta, de los gases producto de la combustión del gas de refinería.

PLANTA	PRODUCTO	EMISIÓN (kg de emisión/tonelada de producto)						
		CO <sub>2</sub>	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	METALES	HAP	COV	SCOV
DSC	Nafta	297.6490	0.2973	3.8210	1.37x10 <sup>-4</sup>	1.41x10 <sup>-6</sup>	1.37x10 <sup>-3</sup>	7.79x10 <sup>-5</sup>
HSN	Nafta	51.9326	0.0519	0.0067	2.38x10 <sup>-5</sup>	2.45x10 <sup>-7</sup>	2.37x10 <sup>-4</sup>	1.35x10 <sup>-5</sup>
HST	Turbosina	26.9763	0.0271	0.0032	4.36x10 <sup>-5</sup>	4.49x10 <sup>-7</sup>	4.34x10 <sup>-4</sup>	2.47x10 <sup>-5</sup>
HSK	Kerosina	11.5545	0.0116	2.1596	2.39x10 <sup>-5</sup>	2.46x10 <sup>-7</sup>	2.38x10 <sup>-4</sup>	2.38x10 <sup>-4</sup>
HPD	Diesel producto	39.0837	0.0393	0.0050	1.62x10 <sup>-5</sup>	1.67x10 <sup>-7</sup>	1.62x10 <sup>-4</sup>	9.21x10 <sup>-6</sup>
RCN	Nafta reformada	93.5192	0.0941	0.0120	1.46x10 <sup>-5</sup>	1.50x10 <sup>-7</sup>	1.45x10 <sup>-4</sup>	8.27x10 <sup>-6</sup>
CCF	Nafta ligera	144.8611	0.1447	1.8596	8.07x10 <sup>-6</sup>	8.31x10 <sup>-8</sup>	8.04x10 <sup>-5</sup>	3.49x10 <sup>-4</sup>
ALQ	Alquilado	295.0916	0.2971	0.0379	1.33x10 <sup>-4</sup>	1.37x10 <sup>-6</sup>	1.32x10 <sup>-3</sup>	7.51x10 <sup>-5</sup>

Los compuestos de la Tabla 1.12 están organizados en varios grupos: el bióxido de carbono, efluente principal; otros cuya emisión se encuentra regulada y deben mantenerse dentro de valores especificados por las normas en México, como los óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y compuestos orgánicos volátiles; y por último aquéllos que contribuyen a la contaminación de la atmósfera y cuya emisión es mucho menor que el resto, pero que resulta dañina como los metales y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

De la revisión efectuada a la composición de los efluentes, se encontró un total de 143 sustancias diferentes, la mayoría de ellas presentes en los gases de combustión. Y, aunque la variedad de sustancias es muy alta, hasta ahora sólo algunas de ellas, como el bióxido de carbono, los óxidos de nitrógeno y los óxidos de azufre han sido tenidas en cuenta como emisiones de riesgo. De esta revisión inicial, se desprende también que los compuestos más tóxicos, emitidos en los efluentes gaseosos, son las dibenzodioxinas y los dibenzofuranos.

Además de los compuestos ya señalados, se consideraron dentro del esquema del desarrollo del *Factor de Toxicidad y Contaminación*, a los ácidos nítrico (HNO<sub>3</sub>) y sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) que se forman a partir de los óxidos respectivos, y cuyo caso se discute en el Capítulo 5.

Con la finalidad de identificar cuáles de las sustancias, presentes en los efluentes gaseosos de una refinería, se encuentran reguladas, a continuación, en el Capítulo 2, se analiza la situación de los acuerdos internacionales sobre política ambiental, la postura de Pemex ante los retos ambientales y la normatividad vigente de la SEMARNAT, en relación con el manejo de desechos procedentes de una refinería.

## **CAPÍTULO 2**

### ***POLÍTICA AMBIENTAL RELACIONADA CON EL PROCESAMIENTO DEL PETRÓLEO***

El manejo de la política ambiental está determinado por las circunstancias de desarrollo de cada país, que marcan las directrices a seguir en este campo. La evolución ha sido paulatina, marcada por el avance de tecnología, por ello, aunque la humanidad en la actualidad, está consciente de los problemas ambientales y vive atenta a los sucesos que afectan a nuestro planeta, en realidad, los problemas de contaminación no son recientes, como lo demuestran los registros que se tienen sobre problemas causados por las emisiones contaminantes en épocas pasadas.

#### ***2.1 ANTECEDENTES***

El primer evento que se encuentra registrado, data del siglo XIII y se ubica en Inglaterra, en el año 1272, y se refiere a la prohibición, establecida por el Rey Eduardo I, para la utilización de carbón en la ciudad de Londres, con la intención de despejar los cielos llenos de humo.

Otros sucesos similares ocurrieron desde entonces y hasta mediados de los años 1950s, cuando a causa del incremento en los volúmenes de *smog* causados por los vehículos y las plantas industriales en las grandes ciudades, se identificó al *smog*, como el principal causante de enfermedades pulmonares. Entre las ciudades afectadas se encontraba la Ciudad de los Ángeles, en Estados Unidos, que fue de las primeras en adoptar controles de emisiones para reducir la contaminación del aire. Posteriormente, el gobierno de Estados Unidos promulgó en 1963 la Ley de Aire Limpio y en 1965, la Ley de Control de la Contaminación del Aire causada por Vehículos Automotores (Estrada, 1997).

Como una consecuencia lógica de la expansión económica, en los Estados Unidos, se incrementó el uso de los automóviles y con ello, la preocupación ambiental, cuya atención se centró en los procesos de combustión. Ello condujo a que, en 1970, se hicieran enmiendas a

la Ley del Aire Limpio, la cual impuso medidas ambiciosas para abatir las emisiones de monóxido de carbono ( $CO$ ), óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) y compuestos orgánicos volátiles ( $COV$ ). En ese mismo año, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos ( $EPA$ ) impuso como obligatorio el uso de convertidores catalíticos para todos los automóviles construidos después de 1975. En 1973 la  $EPA$  decidió incrementar la disponibilidad de gasolina sin plomo así como prohibir, completamente, el uso de gasolina con plomo hacia finales de 1994. Finalmente, en 1995, se eliminó la producción de gasolina con plomo.

Con el incremento en el uso de los combustibles fósiles, surgieron problemas ecológicos como la lluvia ácida, que consiste en un complejo fenómeno químico y atmosférico, con un bajo  $pH$  (frecuentemente menor de 4), que ocurre cuando las emisiones de compuestos de azufre y nitrógeno y de otras sustancias, son transformadas por una serie de reacciones químicas que suceden en la atmósfera, y luego depositadas en la tierra en forma seca o húmeda, en ocasiones lejos de las fuentes originales. La forma húmeda, conocida popularmente como lluvia ácida, cae como lluvia, nieve o niebla. Las formas secas son gases o partículas ácidas ( $INEGI$ , 1997).

A raíz de tal fenómeno, en 1980, la Comisión Nacional sobre Calidad del Aire, concluyó que era necesario hacer enmiendas a la Ley de Aire Limpio, para incluir nuevas regulaciones de la calidad del aire, especialmente, la lluvia ácida.

De alguna manera, la atención se centró en los problemas ecológicos causados por el consumo de combustibles fósiles. Se efectuaron, entonces, estudios cuyos resultados sugirieron que el petróleo y el diesel eran responsables de cerca de la mitad de toda la exposición humana a cancerígenos en el aire, relacionada con contaminantes. A consecuencia del incremento en los niveles de contaminación producidos por el mayor número de automotores en uso, en 1990 se revisó nuevamente la Ley de Aire Limpio, que como era de esperarse, marcó límites más restringidos para alcanzar los estándares de calidad del aire, ahora en áreas geográficas clasificadas. Sin embargo, a pesar de todos los cambios se siguió señalando a la gasolina como un combustible problemático, que no puede ser calificado como combustible alternativo limpio.

Mientras que en Estados Unidos la preocupación gira en torno a la calidad del aire, en Europa, el punto central es la lluvia ácida. La necesidad de reducir las emisiones de azufre asociadas con la producción, procesamiento y consumo de energía, ha sido el tema central del debate ambiental Europeo.

A principios de 1970 los gobiernos en los países Nórdicos comenzaron a legislar buscando reducir las emisiones de dióxido de azufre ( $SO_2$ ). Fueron los primeros en argumentar la existencia de una relación directa entre emisiones de azufre provenientes de países vecinos y la muerte de las plantas en las casas. Evidencias similares de bosques enfermos, causados por la lluvia ácida, en áreas cercanas a regiones altamente industrializadas a través del Continente Europeo, convencieron a los legisladores de la entonces Alemania Occidental, que las regulaciones a nivel nacional no serían suficientes para resolver el problema. Finalmente, en 1988, la Comunidad Europea adoptó la primera serie de directivas especialmente orientadas a regular el contenido de azufre en los productos de petróleo y los niveles de emisión de grandes plantas de combustión (Estrada, 1997).

La lista de emisiones de aire ligadas al consumo y producción de combustibles fósiles para los cuales se necesitan medidas de abatimiento, empezó con el  $CO$  y los  $NO_x$ , continuó con el  $SO_2$  (lluvia ácida) y más recientemente con el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y el Metano ( $CH_4$ ).

## **2.2 ACUERDOS INTERNACIONALES PARA EL CONTROL DE LA EMISIÓN DE CONTAMINANTES**

Convencidos de que era necesario tomar medidas de manera simultánea sobre el control de la emisión de ciertos contaminantes, varios países han logrado, mediante reuniones, establecer metas a corto, mediano y largo plazo, derivadas de acuerdos a nivel internacional sobre regulación ambiental, que tienen un efecto directo sobre las actividades de la industria del petróleo y que integran temas sobre el manejo de sustancias específicas como el bióxido de carbono, azufre, clorofluorocarbonos, óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles. La Tabla 2.1 presenta de manera resumida una serie de acuerdos internacionales relacionados con esta materia (Estrada et al., 1997; Wark et al., 1998).

### **Azufre**

El Protocolo de Helsinki (1985), fijó una reducción de 30% de las emisiones de  $SO_2$  para 1993 con respecto a las de 1980. Este protocolo fue agregado a la Convención sobre Contaminación del Aire a Largas Distancias a Través de Fronteras Nacionales (*Convention on Long Range Transboundary Air Pollution*) de 1979, adoptado por la Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa (UNECE por sus siglas en inglés). Esta convención aplica para Europa del este y oeste, la Comunidad de Estados Independientes (CIS) y Norteamérica.

En 1994, 30 países firmaron el Segundo Protocolo sobre Azufre, también conocido como Protocolo de Oslo. En la secuela de este acuerdo, la Comisión de la Unión Europea decidió promover una Directiva sobre Azufre en Combustibles Líquidos, fijando los límites de  $SO_2$  para un amplio intervalo de productos de petróleo, cuyo objetivo inicial era disminuir los niveles de emisión de  $SO_2$ , de los principales países emisores en un intervalo de 70 a 80% para el año 2000, tomando como base el año de 1980. Sin embargo, muchos gobiernos calcularon que el costo implicado, para alcanzar este objetivo era muy grande, por lo que los países firmantes acordaron reducir las emisiones de  $SO_2$  en sólo 60% como máximo.

### **Bióxido de carbono**

Se han acordado varias medidas a nivel internacional, encaminadas a reducir las emisiones de  $CO_2$ , sin embargo, teniendo en cuenta la cantidad de países que forman parte de la Tierra, son pocos los que han adoptado objetivos para estabilizarlas o reducirlas, y son europeos en su mayoría. Según Estrada (1997), una medida, que se planteó a finales del siglo XX, en la Unión Europea, fue la introducción de un impuesto combinado energía/ $CO_2$ , que encontró una fuerte oposición de la Unión Europea.

A partir de la iniciativa del Protocolo de Kioto, planteada en 1997, derivada de la Convención Marco de las Naciones Unidas, 38 países se integran al Anexo 1, regulado por este Protocolo, y con ello aceptan una disminución calendarizada de sus emisiones de gases de efecto invernadero, entre los que se encuentra el bióxido de carbono. Se deriva también un esquema para compra y venta de los denominados bonos o emisiones de carbono.

A pesar de las medidas y acuerdos internacionales para reducir las emisiones de bióxido de carbono, el tema del calentamiento global provocado por las emisiones de  $CO_2$  continúa en debate. Por ejemplo, se argumenta que el aumento de concentración del  $CO_2$  estimula el crecimiento de las plantas, lo que implica un mayor consumo del bióxido y una estabilización de la concentración de este compuesto.

Tabla 2.1 Acuerdos internacionales sobre reducción de emisiones contaminantes  
(Estrada et al., 1997; Wark et al., 1998).

AÑO	EVENTO
1950s	Surge en el mundo, la primera generación preocupada por el medio ambiente.
1950	Se adopta el primer control de emisiones para reducir la contaminación del aire.
1962	Se firma un Convenio Internacional para la Prevención de la Contaminación de las Aguas del Mar por Hidrocarburos.
1963	El gobierno de Estados Unidos promulga la Ley de Aire Limpio.
1965	Estados Unidos promulga la Ley de Control de Contaminación del Aire causada por Vehículos Automotores.
1970	Estados Unidos efectúa modificaciones a la Ley de Aire Limpio para incluir medidas ambiciosas para abatir las emisiones de CO, NO <sub>x</sub> y COV.
1970	Los países Nórdicos legislan para reducir las emisiones de dióxido de azufre (SO <sub>2</sub> ). Son los primeros en argumentar una relación directa entre emisiones de azufre provenientes de países vecinos y la muerte de las plantas en sus casas.
1970	La Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos impone como obligatorio el uso de convertidores catalíticos para todos los automóviles construidos después de 1975.
1973	La EPA decide incrementar la disponibilidad de gasolina sin plomo y prohibir completamente el uso de gasolina con plomo hacia finales de 1994.
1975	Se firma el Convenio de Londres sobre la Prevención de la Contaminación del Mar por Vertimiento de Desechos y Otras Materias.
1976	Se firma el Convenio Internacional Relativo a la Intervención en Alta Mar en Casos de Accidentes que Causen Contaminación con Hidrocarburos.
1980	La Comisión Nacional sobre Calidad de Aire de Estados Unidos concluye que es necesario incluir regulaciones sobre lluvia ácida en la Ley de Aire Limpio.
1985	El Protocolo de Helsinki fija una reducción de 30% de las emisiones de SO <sub>2</sub> para 1993 con respecto a las de 1980.
1985	Se realiza la Convención de Viena para la Protección de la Capa de Ozono.
1987	La Convención para la Protección de la Capa de Ozono y el Protocolo de Montreal sobre sustancias que destruyen la capa de Ozono sientan las bases para proteger la capa de O <sub>3</sub> mediante medidas precautorias.
1988	El Protocolo de Sofía estipula que las emisiones de NO <sub>x</sub> van a ser estabilizadas a su nivel de 1987 hacia el año de 1994.
1988	La Comunidad Económica Europea adopta una serie de directivas orientadas a regular el contenido de Azufre en los productos de petróleo así como los niveles de emisión en los procesos de combustión.
1990	Se revisa nuevamente la Ley sobre Aire Limpio de Estados Unidos y se marcan límites más restringidos para alcanzar los estándares de calidad de aire, ahora en áreas geográficas clasificadas.
1990 y 1992	Se hacen modificaciones al Protocolo de Montreal conminando a las partes a reducir el uso de clorofluorocarbonos (CFCs) al menos hasta en un 50% en 1995; 85% en 1997; y 100% en el 2000, con respecto al año de 1986.
1991	El Protocolo de Ginebra acuerda la reducción y control de COV.
1993	Se promueve una Directiva sobre Azufre en la Comunidad Europea, planteando como objetivo disminuir las emisiones del SO <sub>2</sub> entre 70 y 80% respecto a 1986 que la industria del petróleo señala como difícilmente alcanzables para todas las gasolinas, por el alto costo implicado. Por ello acuerdan una reducción máxima de 60%.
1994	La Unión Europea propone la utilización de un impuesto combinado energía/CO <sub>2</sub> .
1994	Treinta países firman el Segundo Protocolo sobre Azufre, también conocido como Protocolo de Oslo.
1995	Estados Unidos elimina completamente la producción de gasolina con plomo.

### **Clorofluorocarbonos**

La Convención de Viena para la Protección de la Capa de Ozono (1987) y el Protocolo de Montreal (1987) sobre sustancias que destruyen la capa de ozono han dado pie para lograr acuerdos para proteger la capa de  $O_3$  mediante medidas precautorias. En 1990 y 1992, las enmiendas al Protocolo de Montreal, conminaron a las partes a reducir el uso de los clorofluorocarbonos (CFCs): 50% en 1995; 85% en 1997 y 100% en el 2000, con respecto al año de 1986.

### **Óxidos de Nitrógeno**

El Protocolo de Sofía (1988) estipuló que las emisiones de  $NO_x$  iban a ser estabilizadas en su nivel de 1987 hacia 1994, año en el que la mayoría de los países firmantes habían alcanzado este objetivo.

### **Compuestos Orgánicos Volátiles (COV)**

El Protocolo de Ginebra (1991) acordó la reducción y control de las emisiones de COV. El acuerdo ofreció flexibilidad a las partes como: opciones de base anual, diseño para áreas en particular y congelamiento en lugar de reducción para países con baja emisividad.

Ante este tipo de acuerdos de carácter internacional, las compañías petroleras que operan en varios países deben ajustar su tecnología para satisfacer la normatividad correspondiente. En el caso de México, Pemex se ha visto en la necesidad de adaptar sus procesos y productos para satisfacer el nivel de restricciones marcadas por la normatividad vigente

## **2.3 POLÍTICAS DE PEMEX EN RELACIÓN CON LA PROTECCIÓN AMBIENTAL.**

De acuerdo con datos del Instituto de Ecología (INEGI, 1999), el desarrollo de la gestión ambiental en México se remonta a 1945, cuando se promulgó el Reglamento de Higiene en el Trabajo, cuyas acciones estaban orientadas a proteger a la población de los peligros de la insalubridad y de las molestias provocadas por la industria. Posteriormente, en los años 60's, la Ley Federal para Prevenir y Controlar la Contaminación Ambiental, constituyó un primer programa que buscaba disminuir los efectos de la contaminación del ambiente.

Algunos aspectos quedaron sin considerar en la legislación anterior, por lo que con la emisión de la Ley Federal de Protección del Ambiente, se incluyeron temas sobre la protección y conservación de los ecosistemas, dirigido hacia la protección de la flora, la fauna, el agua y el suelo. A finales de ese mismo año, se efectuaron reformas a la Ley Orgánica de la Administración Pública, para crear un organismo encargado de la planeación y dirección de la política ambiental en México, la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE).

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA, 1999), entró en vigor en marzo de 1988 y en ella se establece que la política ambiental debe estar regida por el principio del desarrollo sustentable. Con esta ley se busca planear el uso del suelo a través del ordenamiento ecológico, así como atacar causas, además de penalizar efectos. Con esta Ley surgen las Normas Técnicas Ecológicas (NTE).

En 1992, se crea la Secretaría de Desarrollo Social, con lo cual se definen las competencias, de modo que, al Instituto de Ecología se le confiere la responsabilidad de conducir la política ecológica del país, formulando para ello normas, políticas y demás instrumentos para llevar a cabo su gestión; y a la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, se le otorgan atribuciones de carácter coercitivo, para lo cual deberá aplicar la legislación correspondiente.



En ese mismo año entra en vigor la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, por lo que algunas Normas Técnicas Ecológicas, se modifican a normas oficiales mexicanas y se establece el procedimiento para su elaboración, que destaca la participación de todos los sectores involucrados, para lo cual se plantean varias transformaciones:

- la creación de Comités Consultivos Nacionales de Normalización, encargados de elaborar, expedir y promover el cumplimiento de las normas oficiales mexicanas;
- el objeto y procedimiento de formulación, expedición y certificación de las normas; y,
- la participación de grandes sectores de la sociedad interesados en esta actividad, desde la iniciativa hasta el consenso, mediante la publicación de los proyectos de norma en el Diario Oficial de la Federación, para recibir comentarios previos a su expedición definitiva.

En 1994, se efectúan reformas a la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal y con ello se crea la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, SEMARNAP, para coordinar la administración y fomentar el aprovechamiento de los recursos naturales y la protección al medio ambiente, para un desarrollo sustentable, en el largo plazo.

En octubre de 1996, se aprueban varias reformas a la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, como la iniciativa del derecho a la información y la tipificación del delito ecológico en el Código Penal.

Actualmente, nuestro país cuenta con instrumentos de gestión ambiental, las denominadas Normas Oficiales Mexicanas (*NOM*), las cuales están orientadas a regular las actividades que impactan al ambiente y a la salud. Con ellas se busca que los agentes económicos asuman los costos por los impactos ocasionados y desarrollen sus actividades en un marco de eficiencia y sustentabilidad. Hasta enero de 1997, en nuestro país se disponía de un total de 45 *NOM*, en las materias: agua, 2; atmósfera, 20; monitoreo atmosférico, 6; residuos peligrosos, 8; residuos municipales, 1; emisión de ruido, 4 y recursos naturales, 4. El 30 de mayo de 2003, fecha en que se publicó la *NOM-137-SEMARNAT-2003*, sumaban 81 las normas vigentes en México, una de ellas de carácter emergente, y se encontraban organizadas en 14 apartados por materia, los que se revisan con más detalle en la sección 2.4.

Además de satisfacer la normatividad vigente en México, algunas empresas ya están utilizando estándares ecológicos internacionales, de manera voluntaria, para obtener certificados de administración ambiental que les permitan competir a nivel internacional. Algunas otras, están en busca de la certificación con la norma ISO 14000 (*International Standard Organization*).

Debido a que la producción energética de nuestro país está basada fundamentalmente en la industria del petróleo y la generación eléctrica, se han venido realizando acciones en estas industrias, para contrarrestar el impacto ambiental, como las que a continuación se describen.

A partir de 1986, Pemex inicia una serie de acciones (Viejo, 1994; Mena, 1994), programadas en tres etapas, encaminadas a mejorar la calidad de los combustibles automotores e industriales utilizados en México, a través de un ambicioso proyecto denominado Paquete Ecológico.

El Paquete Ecológico se inició con el objetivo de abatir la contaminación atmosférica, principalmente en la Zona Metropolitana del Valle de México, mediante la producción de

gasolinas con calidad ecológica internacional, comparable a la que tendrían tales productos en los países desarrollados a mediados de esa década y, disminuir el contenido de azufre en el diesel y en el combustóleo.

De este objetivo se desprenden tres metas (Viejo, 1994):

1. eliminar el plomo y aumentar el octanaje de las gasolinas;
2. producir los aditivos oxigenantes correspondientes; y,
3. disminuir el contenido de azufre en el diesel y el combustóleo.

Las plantas incluidas para su modificación en este paquete fueron 20, de las cuales las 17 que se modificaron con el propósito de mejorar la calidad de las gasolinas y el diesel son:

Cadereyta, N.L.

1. Planta de Isomerización de Pentanos y Hexanos
2. Planta de Metil Terbutil Éter (*MTBE*)
3. Reformadora de Naftas

Cd. Madero, Tamps.

- Reformadora de Naftas

La Gangrejera, Ver.

- Planta de Isomerización de Pentanos y Hexanos

Minatitlán, Ver.

- Planta de Isomerización de Pentanos y Hexanos
- Reformadora de Naftas

Salamanca, Gto.

- Planta de Alquilación, Salamanca, Gto.
- Hidrodesulfuradora de Diesel
- Reformadora de Naftas

Salina Cruz

- (3) Planta de Alquilación
- (4) Planta de Metil Terbutil Éter (*MTBE*)
- (5) Planta de Teramil Metil Éter (*TAME*)
- (6) Reformadora de Naftas

Tula, Hgo.

- Planta de Alquilación
- Hidrodesulfuradora de Diesel
- Hidrodesulfuradora de Residuales
- Planta de Metil Terbutil Éter (*MTBE*)
- Planta de Teramil Metil Éter (*TAME*)
- Reformadora de Naftas

De 1986 a 1989, el propósito fue incrementar la oferta de combustibles, así como reducir el plomo en las gasolinas y el contenido de azufre en el diesel, para lo cual se efectuó la expansión de las refinerías de Tula y Salina Cruz.

De 1990 a 1995 el objetivo fue mejorar las gasolinas y el diesel hacia especificaciones internacionales, e iniciar el proceso de sustitución de gasolinas con plomo, por gasolinas sin plomo. Se efectúan, entonces las acciones siguientes:

- a) inicio de inversiones del Paquete Ecológico (1990)
- b) incorporación de oxigenantes a las gasolinas
- c) reducción del plomo en las gasolinas
- d) reducción del azufre en el combustóleo/gasóleo suministrado en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM)
- e) introducción de los tipos Pemex Magna (antes conocido como Magna Sin), Gasóleo Industrial y Pemex Diesel (antes Diesel Sin).

A partir de 1992, durante las temporadas invernales, se suministran al mercado del Valle de México, gasolinas automotrices reformuladas y gasóleo industrial con bajo contenido de azufre.

De 1996 al año 2000 el objetivo fue modificar la oferta y la calidad de los combustibles para satisfacer las preferencias y necesidades del consumidor. Las acciones principales fueron:

1. introducción de nuevos productos
4. mejora de la calidad de combustible, y
  - realización de proyectos de conversión de residuales en las refinerías de Cadereyta y Tula para aumentar la producción de destilados.

De 1995 a 1997 se concluyeron las plantas hidrosulfuradoras de diesel y de residuales, para procesar diesel y residuos de vacío, respectivamente, con alto contenido de azufre, con la finalidad de producir Diesel Sin y un combustóleo con un contenido de azufre reducido de 4.5 a 0.8%, destinado a las instalaciones industriales del Valle de México.

Esta serie de eventos relacionados con la gestión ambiental en nuestro país se resumen en la Tabla 2.2.

Antes de revisar la evolución histórica de los combustibles, es necesario definir algunos identificadores comúnmente utilizados para caracterizar a los combustibles.

### *2.3.1 Identificadores Utilizados para Caracterizar a los Combustibles*

Acorde con la necesidad de contar con combustibles más limpios, que cumplan con las restricciones impuestas por las respectivas normas para aminorar el impacto ambiental de los mismos, así como para satisfacer los requerimientos de los automotores de acuerdo con su natural evolución, en México ha habido un constante desarrollo hacia el mejoramiento de los mismos.

#### **Número de Octano (RON o MON)**

Es la capacidad de una gasolina para no quemarse espontáneamente, es decir para no sufrir autoignición, en un motor de combustión interna y no producir golpeteo en el motor, mejor conocido como cascabeleo. Puede determinarse mediante dos pruebas: *RON* y *MON* (Soriano, 1998).

#### **RON**

Siglas de *Research Octane Number*, es una prueba que determina el desempeño de la gasolina en el motor bajo condiciones moderadas de operación y sin carga pesada, como el desempeño de un vehículo en la ciudad.

Tabla 2.2 Desarrollo histórico de la regulación ambiental en México  
(INEGI, 1997; Mena, 1994).

AÑO	EVENTO
1945	Se promulga el Reglamento de Higiene en el Trabajo, que promueve acciones orientadas a proteger a la población de los peligros de la insalubridad y de las molestias ocasionadas por la industria.
1960's	Se emite la Ley Federal para Prevenir y Controlar la Contaminación Ambiental, con la que se formula el primer programa para disminuir los efectos de la contaminación del medio. Comienza a funcionar la Subsecretaría de Mejoramiento del Ambiente.
1982	Se emite la Ley Federal de Protección del Ambiente, que incorpora aspectos sobre la protección y conservación de los ecosistemas. Se crea la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE), para planear y dirigir la política ambiental a través de la Subsecretaría de Ecología.
1988	Entra en vigor la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, con la que se busca tanto atacar causas como penalizar efectos; se permite la participación social, como complemento de la del estado; asimismo se planea el uso racional del suelo a través del ordenamiento ecológico y se plantea el principio de desarrollo sustentable como guía de la política ambiental. Surgen las Normas Técnicas Ecológicas (NTE)
1992	Se crea la Secretaría de Desarrollo Social, otorgando atribuciones al Instituto Nacional de Ecología para conducir la política ecológica del país, haciendo énfasis en el carácter normativo de su acción; y por otra parte a la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, para ejercer acciones de carácter coercitivo a efecto de hacer cumplir la Ley. Entra en vigor la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, con lo cual algunas de las Normas Técnicas Ecológicas, se modifican a normas oficiales mexicanas y se establece el procedimiento para su elaboración, el cual destaca la participación de todos los sectores involucrados.
1994	Se crea la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, para coordinar la administración y fomentar el aprovechamiento de los recursos naturales y la protección al medio ambiente, para un desarrollo sustentable, en el largo plazo.
1996	Se aprueban varias reformas a la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, como la iniciativa del derecho a la información y la tipificación del delito ecológico en el Código Penal.
1986	Pemex inicia una serie de acciones, programadas en tres etapas, encaminadas a mejorar la calidad de los combustibles automotores e industriales utilizados en México.
1986-1989	Se efectúa la expansión de las refinerías de Tula y Salina Cruz, con la finalidad de incrementar la oferta de combustibles, reduciendo a la vez el contenido de plomo en las gasolinas y de azufre en el diesel.
1990-1995	El objetivo es mejorar las gasolinas y el diesel hacia especificaciones internacionales, e iniciar el proceso de sustitución de gasolinas con plomo por gasolinas sin plomo. Se efectúan, entonces las acciones siguientes: 1. inicio de inversiones del Paquete Ecológico (1990) 2. incorporación de oxigenantes a las gasolinas 3. reducción del plomo en las gasolinas 4. reducción del azufre en el combustible/gasóleo suministrado en la ZMVM 1. introducción de los tipos Pemex Magna (antes conocido como Magna Sin), Gasóleo Industrial y Pemex Diesel (antes Diesel Sin).
1992	Durante las temporadas invernales, se suministran al mercado del Valle de México, gasolinas automotrices reformuladas y gasóleo industrial con bajo contenido de azufre.
1996-2000	De 1996 al año 2000 el objetivo es modificar la oferta y la calidad de los combustibles para satisfacer las preferencias y necesidades del consumidor. Las acciones principales son: 1. introducción de nuevos productos 1. mejora de la calidad de combustible 1) realización de proyectos de conversión de residuales en las refinerías de Cadereyta y Tula para aumentar la producción de destilados.

### **Índice de Octano**

Conocido también como *Antinock Index*, AKI, es un índice que se utiliza para establecer el desempeño de la gasolina bajo cualquier condición de operación. Se obtiene del promedio aritmético de la suma de *RON* más *MON* y se le conoce a nivel internacional como  $(R+M)/2$  y en Pemex Refinación como *DON*.

### **Índice de Cetano**

El combustible diesel está formado por hidrocarburos parafínicos, que alcanzan rápidamente el punto de inflamabilidad y, por aromáticos, que se retrasan para alcanzar este punto (Chávez, 1975). Esta diferencia en el comportamiento sirve para caracterizar al diesel, mediante el índice de cetano, utilizando dos hidrocarburos con comportamiento opuestos en relación con su rapidez para alcanzar el punto de auto inflamabilidad. Al cetano ( $C_{16}H_{34}$ ), que representa un pequeño retraso en alcanzar la auto inflamabilidad, se le asigna el valor de índice de cetano 100 y al alfa-metil naftaleno, que representa el mayor retraso, se le asigna el valor de cero (0).

Como resultado de las diversas políticas destinadas a la protección del ambiente, mediante la consecución de las tres metas planteadas de mejoramiento de combustibles, estos evolucionaron, a través de los años, según se describe, en el siguiente resumen histórico de la evolución de las gasolinas, en la que los números de octano están referidos al índice *RON*.

## **2.3.2 Evolución Histórica de los Combustibles**

### **Gasolina**

En 1938, en México únicamente se consumía un solo tipo de gasolina de 57 octanos la cual fue mejorada con la introducción, en 1940, de la Mexolina de 70 octanos, ambas utilizaban en su formulación tetraetilo de plomo (*TEP*) en una concentración de 3 mL por galón. Posteriormente, en 1950, se incrementó el octanaje hasta 80 con la Supermexolina, que contenía 4 ml de *TEP* por galón (Mena, 1994).

A partir de 1956 se comenzó a comercializar una gasolina de 90 octanos, Gasolmex 90 y en 1966 apareció Pemex 100, con 100 octanos, las cuales estaban formuladas con 4 mL de *TEP* por galón. Estas dos gasolinas junto con la Mexolina y la Supermexolina, continuaron produciéndose hasta 1973, cuando fueron sustituidas por la Nova de 81 octanos y la Extra de 94, mismas en las que ya se aprecia una disminución en el contenido de *TEP* para quedar con 3.5 mL por galón.

Un año después, se modificó la gasolina Extra, disminuyendo su contenido de *TEP* hasta 0.1 g de plomo por galón, con un octanaje también disminuido hasta 92 octanos. En 1975, sufre otro cambio con la disminución de plomo hasta quedar en 0.05 g de plomo por galón, intentando con esta medida, disminuir los efectos sobre la salud humana e impedir el envenenamiento de los convertidores catalíticos, causado por los metales pesados.

En 1986, se ofrecieron dos gasolinas mejoradas, la Nova Plus, con un contenido de 0.05 a 1.0 mL de *TEP* por galón y la Extra Plus con el mismo contenido que la denominada Extra, de 0.05 g de *Pb* por galón, a las cuales se les agregó el aditivo detergente *IMP-DG-2A*, de tecnología IMP, cuya finalidad era evitar el ensuciamiento de las paredes del carburador así como mejorar la combustión. Asimismo se especificó un intervalo de presión de vapor de 0.483 a 0.655 bar (7 a 9.5 lb/in<sup>2</sup>).

En 1989 el detergente fue sustituido por un producto dispersante-detergente, para disminuir los hidrocarburos y el monóxido de carbono (CO) de las emisiones vehiculares. Posteriormente, se incorporó el compuesto oxigenado éter metil terbutílico (MTBE) a las dos gasolinas Plus, para mejorar la combustión de los automotores en los lugares de mayor altitud, donde el contenido de oxígeno en el aire atmosférico es menor que el promedio.

En septiembre de 1990, se introdujo, en sustitución de la Extra Plus, la gasolina Magna Sin, con las siguientes características: 0.1% en peso de azufre como máximo; 0.01 g de Pb por galón como máximo; presión de vapor Reid 0.483 a 0.655 bar; número mínimo de octano MON, 82; un dispersante-detergente: y, sin plomo, lo cual le permitió ser empleada en los vehículos con convertidor catalítico que se comercializaron a partir de 1993.

En 1992, se especificaron, para ambas gasolinas, valores límite máximos de los compuestos conocidos como precursores del ozono: 30% de aromáticos; 2% de benceno; 15% en volumen de olefinas; y, una presión de vapor en un intervalo de 0.448 a 0.586 bar (6.5 a 8.5 lb/in<sup>2</sup>).

Posteriormente, en noviembre de 1993, se especificó una nueva gasolina Nova Plus, para ofrecerse en el periodo invernal de diciembre de 1993 a marzo de 1994, disminuyendo los niveles de aromáticos de 30 a 25%; las olefinas de 15 a 12% y el benceno de 2 a 1.5%, en apoyo a las acciones de la Comisión Metropolitana para la Prevención de la Contaminación Ambiental del Valle de México.

A partir de octubre de 1996, se comenzó a ofrecer la gasolina reformulada Pemex Magna Sin, bajo dos formulaciones, una para la Zona Metropolitana del Valle de México y otra para el resto del país. Las formulaciones aparecen en la Tabla 2.3 donde se hace una comparación con la gasolina típica de Estados Unidos (Soriano, 1998).

Tabla 2.3 Comparación de las gasolinas reformuladas de México y Estados Unidos, 1996 (Soriano, 1998).

COMPONENTES	PEMEX MAGNA	ESTADOS UNIDOS		PEMEX MAGNA		ESTADOS UNIDOS
	ZMVM	EPA '95 Modelo simple	CARB '96	Especificación	Calidad típica <sup>1</sup>	Convencional
Azufre (ppm máx)	500	399	40	1000	753	1000
Aromáticos (% vol. máx)	25	32	25	reportar	36	n.a.
Olefinas (% vol. máx)	10	9.2 - 119	6	reportar	12	n.a.
Presión de vapor (psi)	7.8	7.2 - 8.1	6.8 - 7	6.5 - 9.5	8.	n.a.
Benceno (% vol. máx)	1	1	1	4.9	1.9	8 - 9.2
Octano (R+M)/2	87	87	87	87	87.3	87
Oxígeno (% peso)	1-2	2.7 - 3.5	1.8 - 2.2	n.a.	n.a.	n.a.
Plomo (gramos/galón)	0.01	0.05	0.05	0.03	0.03	0.05

Fuente: Pemex Explotación y Producción, Medidas y Acciones de Protección Ambiental, 1996.

Notas: (1) Promedio enero - junio 1996.

(2) Especificación del *Colonial Pipeline Company*.

(n.a.) No aplica.

Los resultados de estas medidas, se han visto reflejados de manera directa en las emisiones de plomo por consumo de gasolina en la Zona Metropolitana del Valle de México, las cuales se

redujeron en un 92%, al disminuir de 1421 toneladas producidas en 1986 a 109 toneladas en 1995. En relación con el resto del país, las emisiones se redujeron hasta en un 81%, de un total de 11 567 hasta 2025 toneladas/año.

En diciembre de 1996 se introdujo la gasolina Pemex Premium con la misma formulación que la Pemex Magna, pero con la diferencia de tener 92 octanos, los cuales se aumentaron a 93 en el año 1997.

### ***Diesel***

Pemex comercializó, hasta 1985, tres tipos de combustible diesel: a) Diesel 2-D, b) Diesel no. 1 y c) Diesel Nacional. Los dos primeros con un contenido máximo de 1% de azufre y el tercero con un contenido máximo de 2%. Estos productos fueron sustituidos en 1986 por el Diesel Nacional, con 2% de azufre como máximo; el Diesel Especial y el Diesel Especial ZMVM, ambos con 0.5% de azufre como máximo. En el caso de este último, debería incluir en su formulación material proveniente de procesos de desintegración térmica o catalítica.

En ese mismo año, comienza a sustituirse el Diesel Nacional por el Diesel Especial, conocido como Desulfurado, con la finalidad de reducir las emisiones de bióxido de azufre a nivel nacional, lográndose la sustitución total a principios de 1993.

En el año de 1994, Pemex introduce un nuevo producto, para ser utilizado en la ZMVM, el Diesel Sin que cumplía con la normatividad establecida en 1994 por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA). Este diesel contiene como máximo 0.05% de azufre; 30% como límite máximo de aromáticos y 48 como índice mínimo de cetano. Con este nuevo producto se logró una combustión más limpia, menor emisión de partículas y menor corrosión en los equipos.

Tanto con la introducción del Diesel Especial en 1986 como con la posterior aparición del Diesel Sin en octubre de 1993, con un contenido de azufre de 0.05%, las emisiones de  $SO_2$  se han reducido en 95% respecto del nivel registrado en 1986, en la ZMVM.

En relación con el resto del país, con la introducción del Diesel Especial en marzo de 1993, y posteriormente, del Diesel Sin en enero de 1994, fue posible lograr la reducción de emisiones de  $SO_2$  hasta en un 71% respecto a 1986.

El nivel de discusión sobre la utilización y el manejo de algunos compuestos producidos por el ser humano, o de respuesta ante cierta situación relacionada con el ambiente, ha llevado a la celebración de foros dedicados exclusivamente a ventilar estos temas, cuyas conclusiones en algunos casos se han convertido en puntos de acuerdo a nivel internacional, que han sido firmados por los países participantes, entre los cuales por supuesto se encuentra México.

Enseguida se revisarán aquellas normas que son aplicables para el caso de emisiones procedentes de una refinería.

### ***2.4 LEGISLACIÓN AMBIENTAL EN MÉXICO.***

En abril de 2003, la SEMARNAT publicó en el Diario Oficial de la Federación, el acuerdo de la nueva nomenclatura de las Normas Oficiales Mexicanas, sustituyendo el término *ECOL*, usado anteriormente, por el término *SEMARNAT*. Estas normas están siendo revisadas de manera continua y se encuentran organizadas en cuatro subcomités y un apartado de normas emergentes. Los subcomités son los siguientes:

- Subcomité I del Sector Primario y Recursos Naturales
- Subcomité II de Energía y Actividades Extractivas
- Subcomité III de Industria
- Subcomité IV de Desarrollo Urbano, Transporte y Turismo.

Asimismo, se encuentran clasificadas en 14 materias, de la siguiente manera:

- Calidad del agua residual: 4 normas.
- Atmósfera, medición de concentraciones: 5 normas.
- Atmósfera, emisiones de fuentes fijas: 13 normas.
- Atmósfera, emisiones de fuentes móviles: 10 normas.
- Calidad de combustibles: 2 normas.
- Residuos peligrosos: 8 normas.
- Residuos municipales: 1 norma.
- Contaminación por ruido: 4 normas.
- Impacto ambiental: 7 normas.
- Recursos naturales forestales: 15 normas.
- Control de plagas: 1 norma.
- Suelos: 4 normas.
- Protección de especies: 6 normas.
- Normas emergentes: 1 norma.

Las normas vigentes relacionadas de manera directa con el control de la contaminación atmosférica, causada por los efluentes de un proceso, son las siguientes (*SEMARNAT*, 2003):

- *NOM-039-SEMARNAT-1993*, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de bióxido y trióxido de azufre y neblinas de ácido sulfúrico, en plantas productoras de ácido sulfúrico.
- *NOM-040-SEMARNAT-1993*, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas, así como los requisitos de control de emisiones fugitivas, provenientes de las fuentes fijas dedicadas a la fabricación de cemento.
- *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. Y define un código de clasificación denominado *CRETIB*, de las características que contienen los residuos peligrosos, cuyo significado es: corrosivo (C), reactivo (R), explosivo (E), tóxico (T), inflamable (I) y biológico infeccioso (B).
- *NOM-043-SEMARNAT-1993*, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas.
- *NOM-046-SEMARNAT-1993*, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de bióxido de azufre, neblinas de trióxido de azufre y ácido sulfúrico, provenientes de procesos de producción de ácido dodecibencensulfónico en fuentes fijas.
- *NOM-051-SEMARNAT-1993*, que establece el nivel máximo permisible en peso de azufre, en el combustible líquido gasóleo industrial que se consume por las fuentes fijas en la zona metropolitana de la Ciudad de México.



- *NOM-075-SEMARNAT-1995*, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles provenientes del proceso de los separadores agua-aceite de las refinerías de petróleo.
- *NOM-085-SEMARNAT-1994*, 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.
- *NOM-086-SEMARNAT-1994*, que establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles.
- *NOM-092-SEMARNAT-1995*, que establece los requisitos, especificaciones y parámetros para la instalación de sistemas de recuperación de vapores de gasolina en estaciones de servicio y de autoconsumo ubicadas en el Valle de México.
- *NOM-093-SEMARNAT-1995*, que establece el método de prueba para determinar la eficiencia de laboratorio de los sistemas de recuperación de vapores de gasolina en estaciones de servicio y de autoconsumo.
- *NOM-097-SEMARNAT-1995*, que establece los límites máximos permisibles de emisión a la atmósfera de material particulado y óxidos de nitrógeno en los procesos de fabricación de vidrio en el país.
- *NOM-105-SEMARNAT-1996*, que establece los niveles máximos permisibles de emisiones a la atmósfera de partículas sólidas totales y compuestos de azufre reducido total, provenientes de los procesos de recuperación de químicos de las plantas de fabricación de celulosa.
- *NOM-121-SEMARNAT-1997*, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles (*COV*) provenientes de las operaciones de recubrimiento de carrocerías nuevas en planta de automóviles, unidades de uso múltiple, de pasajeros y utilitarios; carga y camiones ligeros, así como el método para calcular sus emisiones.
- *NOM-137-SEMARNAT-2003*, que establece las especificaciones y los requisitos del control de emisiones de las plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos, así como los métodos de prueba para verificar el cumplimiento de la misma.

Su campo de aplicación indica que es de observancia obligatoria para todos los responsables de plantas desulfuradoras de gas amargo y condensados amargos en todo el territorio nacional, con excepción de aquellas cuya capacidad nominal sea menor de 2 toneladas al día, de las ubicadas en plataformas marítimas, así como de las plantas utilizadas en las refinerías de petróleo.

Debido a que la *NOM-137-SEMARNAT-2003*, exceptúa los procesos de desulfuración de las refinerías de petróleo, las normas vigentes directamente relacionadas con el proceso de refinación, son:

*NOM-043-SEMARNAT-1993*

*NOM-075-SEMARNAT-1995*

*NOM-085-SEMARNAT-1994* y

*NOM-086-SEMARNAT-1994*

De la información revisada en este capítulo, puede resumirse que a nivel internacional, la preocupación gira en torno al control de las emisiones de bióxido de carbono y del contenido de azufre en los combustibles; la eliminación del uso de las sustancias agotadoras de la capa de ozono como los clorofluorocarbonos y la disminución de los óxidos de nitrógeno, de las partículas suspendidas totales y de los compuestos orgánicos volátiles.

De acuerdo con la normatividad en materia ecológica vigente en México, los compuestos cuyas emisiones en los procesos de refinación de petróleo se encuentran reguladas son: los compuestos orgánicos volátiles, las partículas sólidas totales, el bióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno. Para el caso de estas tres últimas especies químicas, existe una emisión límite para equipos de combustión, fijada por la *NOM-085-SEMARNAT-1994*, que incluye equipos con capacidades dentro de las cuales se encuentran, todos los calentadores a fuego directo de la refinería considerados en esta investigación.

La aplicación de la normatividad aquí revisada, permite iniciar una clasificación de algunos de los compuestos de acuerdo con las características indicadas en tales normas.

En el siguiente capítulo, y como parte de la estructuración del modelo del potencial de mejoramiento exergoecológico, se hace una revisión de las alternativas metodológicas para evaluar un proceso de refinación, considerando tanto los resultados del análisis de exergia como los aspectos ecológicos.

## **CAPÍTULO 3**

# **TÉCNICAS PARA LA EVALUACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL**

Son varias las formas que actualmente se utilizan para hacer una evaluación del impacto provocado en el ambiente por los procesos químicos, sin embargo en este caso, se restringirá la revisión a las técnicas que involucran en su desarrollo, la aplicación de la Segunda Ley de la Termodinámica.

La evaluación de un proceso de refinación teniendo en cuenta tanto los aspectos exérgicos como los ecológicos, puede hacerse utilizando diferentes metodologías: 1) el análisis de ciclo de vida, manejando flujos exérgicos; 2) la aplicación del análisis de exergía, combinado con análisis económicos y, 3) el análisis de exergía, combinado con resultados de estudios ecológicos, que constituye el potencial de mejoramiento exergoecológico. Enseguida se explican en qué consisten cada uno de estos procedimientos que tienen como sustento el análisis de exergía

### **3.1 ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA**

Una forma de evaluar el impacto que producen los efluentes del proceso de refinación en el ambiente, es mediante la utilización de la metodología de análisis de ciclo de vida. El análisis de ciclo de vida, ACV, (LCA por sus siglas en inglés), es de acuerdo con la definición de la *Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC)*: "un proceso para evaluar las cargas ambientales asociadas a un producto, proceso o actividad, identificando y cuantificando el uso de materia y energía y los desechos enviados al ambiente; para determinar el impacto que esos desechos, y tales formas de utilizar la materia y la energía, producen en el ambiente; y para identificar y evaluar oportunidades para mejorar el ambiente.

El análisis incluye el ciclo completo del producto, proceso o actividad, teniendo en cuenta la extracción y procesado de materias primas, la producción, el transporte y distribución, el uso, el mantenimiento, el reciclado y la disposición del residuo" (*SETAC*, 1993).

Este tipo de estudios nació a finales de la década de los setentas a raíz de la crisis del petróleo, cuando se presentó la preocupación por determinar la eficiencia de ciertos procesos. Sin embargo, el alcance inicial, puramente energético, de estos estudios trascendió y dio lugar a la consideración de otros elementos como: consumo de recursos, emisiones al aire y al agua y producción de residuos. El primer ACV del que se tiene referencia, es un estudio encargado por la Coca Cola al *Midwest Research Institute* para comparar diferentes tipos de envases y determinar cuál de ellos suponía el menor consumo de recursos y una menor cantidad de emisiones.

Superada la crisis petrolera, los ACV no tuvieron auge hasta que la preocupación por los crecientes problemas ambientales, provocados por la emisión continua de residuos, los hizo emerger como una herramienta indispensable.

Los objetivos principales de un análisis de ciclo de vida son (*SETAC, 1993*):

- 1) suministrar de manera tan completa como sea posible una imagen de las interacciones de una actividad con el ambiente;
- 2) contribuir al entendimiento de la naturaleza global e interdependiente de las consecuencias ambientales de las actividades humanas, y
- 3) suministrar factores de decisión con información que defina los efectos ambientales de estas actividades e identifique oportunidades para mejorar el ambiente.

Tabla 3.1 Principales herramientas de gestión ambiental (Fullana y Puig, 1998).

TÉCNICA	DESCRIPCIÓN
Análisis de ciclo de vida	Analiza los impactos ambientales de un producto durante todo su ciclo de vida o, más exactamente, del sistema que es requerido para que un producto cumpla una determinada función.
Análisis del flujo de sustancia	Analiza los flujos y acumulaciones de una sustancia, como el mercurio. El análisis cubre los flujos en tres ámbitos relacionados entre sí: el económico, el ambiental y el sustrato.
Evaluación de tecnologías	Evalúa <i>a priori</i> , antes de su aplicación, aspectos relevantes de futuras tecnologías como el ambiental, social o económico, con especial atención a la interdependencia de los diferentes aspectos.
Estudio de impacto ambiental	Analiza los impactos ambientales de inversiones y plantas en localizaciones específicas, teniendo en cuenta posibles alternativas. Se aplica a la toma de decisiones de actividades públicas o para conceder permisos para algunas actividades privadas.
Análisis de riesgos ambientales	Analiza posibles accidentes de una instalación, calculando su probabilidad y estimando su magnitud y efectos sobre el ambiente, entre otros aspectos. Estima las pérdidas ocasionadas y propone las acciones de prevención y protección a tomar.
Auditoría ambiental	Analiza al igual que el estudio de impacto ambiental y el análisis de riesgos, actividades económicas individuales, aunque no sobre proyectos ni instalaciones, sino generalmente sobre empresas o unidades de negocio. Se trata de comparar la situación ambiental actual o pasada con un estándar o norma interna o externa, que puede ser obligatoria o voluntaria.
Análisis de línea de producto	Analiza un sistema en todo su ciclo de vida, cubriendo, además de los aspectos ambientales, los costos y beneficios económicos y sociales asociados a ese sistema, producto o servicio.
Análisis de la intensidad de recursos por unidad de servicio	Evalúa la cantidad de materia y/o energía que se usa en un sistema de producción de un determinado producto o servicio a lo largo de todo su ciclo de vida, aunque no diferencia entre distintos tipos de materia o de energía, sino que los suma.
Evaluación del comportamiento ambiental	Es una herramienta interna que provee al sistema de gestión de información ambiental objetiva y verificable sobre el comportamiento de una organización. Debe ser implantada seleccionando una serie de indicadores ambientales adecuados a su interacción con el ambiente.

Como puede apreciarse en la Tabla 3.1, además del *ACV*, existen otras técnicas para evaluar el impacto ambiental que son ampliamente utilizadas, cuya selección se da en función del objetivo a satisfacer y del objeto de estudio, entre las que se pueden citar: el análisis del flujo de sustancia, la evaluación de tecnologías, los estudios de impacto ambiental, el análisis de riesgos ambientales, la auditoría ambiental, el análisis de línea de producto, el análisis de la intensidad de recursos por unidad de servicio y la evaluación del comportamiento ambiental.

Las diferencias entre las herramientas más ampliamente usadas se describen brevemente en la Tabla 3.2, donde se comparan tres de ellas: el análisis de ciclo de vida, la auditoría ambiental (*AA*) y los estudios de impacto ambiental (*EIA*), (Fullana y Puig, 1997).

Tabla 3.2 Herramientas de gestión ambiental más utilizadas (Fullana y Puig, 1998).

MÉTODO	OBJETO	OBJETIVO	PROCEDIMIENTO
<i>ACV</i>	Producto	Evaluación y minimización del impacto ambiental.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inventario</li> <li>• Evaluación del impacto</li> <li>• Acciones</li> </ul>
<i>AA</i>	Empresa o instalación	Adaptación a una norma ambiental.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Análisis de la situación</li> <li>• Puntos débiles</li> <li>• Propuestas</li> </ul>
<i>EIA</i>	Proyecto	Decisión sobre un proyecto.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Evaluación del impacto ambiental y social</li> <li>• Medidas correctoras</li> <li>• Necesidad del proyecto</li> </ul>

Todo reporte generado por un estudio de *ACV* debe incluir la siguiente información (Fullana y Puig, 1998):

- aspectos generales
- definición de objetivos y alcance
- inventario del ciclo de vida: obtención de datos y procesos de cálculo
- evaluación de impactos: metodología utilizada y resultados
- interpretación
- revisión crítica

Una de las etapas más importantes es el análisis de inventario, donde se efectúa un balance de materia y energía del sistema en el cual los flujos materiales y energéticos deben ir o proceder del ambiente.

En relación con la evaluación de los impactos del ciclo de vida se decide qué norma de evaluación de impacto utilizar, si la propuesta por *SETAC* o la propuesta por *ISO*, así como las categorías de impacto tales como acidificación, calentamiento global, formación de fotooxidantes u otros que se decida tener en cuenta. Una vez seleccionadas las categorías de impacto es necesario aplicarles una serie de modelos para obtener indicadores ambientales, mediante la utilización de los llamados factores de caracterización. Posteriormente se efectúa una normalización para evaluar la significación del perfil ambiental obtenido en la caracterización.

La etapa de valoración sirve para comparar los resultados obtenidos por las diferentes categorías de impacto, y conduce a obtener un perfil ambiental ponderado para cada categoría, de modo que la suma de todos permitirá la determinación de un índice ambiental global para el sistema.

### **Software Disponible**

Existen paquetes de computación disponibles en el mercado para efectuar análisis de ciclo de vida. En la Tabla 3.3, se hace una comparación de algunos de ellos, donde se resumen las características de 12 paquetes diferentes (Rice et al., 1997). De los paquetes mencionados, los más empleados por la comunidad europea son: El Modelo de Boustead, Ecobalace UK's TEAM, PEMS 3.0 y SimaPro 3.1, donde los líderes son Boustead y Ecobilan Group.

En esta metodología pueden utilizarse flujos exérgicos en lugar de flujos energéticos, lo que la hace equiparable a la aplicación de un análisis de exergia combinado con parámetros ecológicos para dar resultados combinados.

Como la aplicación de esta metodología implica la cuantificación de los recursos utilizados en cada etapa del proceso analizado, la información asociada a este análisis va adquiriendo los matices del caso específico analizado, desde la etapa de extracción de materias primas hasta el terminado final, características que pueden variar de región a región, más aún de país a país. Esta característica se convierte en una limitante cuando se pretende su utilización de manera general, porque es necesario desarrollar un banco de datos para cada caso específico, aun cuando los paquetes contienen bancos de datos, estos han sido desarrollados con base en: las características económicas del país de procedencia del software, la trayectoria seguida por el proceso y el tipo de materia prima, por mencionar algunos aspectos.

En este sentido esta investigación pretende desarrollar una metodología que pueda ser aplicada a cualquier proceso, por ello se ha optado por desarrollar una escala de toxicidad y contaminación que involucre a cada una de las sustancias presentes en los efluentes gaseosos de los procesos de refinación, los cuales de manera combinada con el análisis de exergia, den lugar a una herramienta de aplicación general.

## **3.2 ANÁLISIS EXERGOECOLÓGICO**

Mediante los resultados obtenidos a través de la aplicación del análisis de exergia y la utilización de resultados de carácter ecológico, se obtiene un parámetro combinado, derivado del potencial de mejoramiento exérgico, denominado *Potencial de Mejoramiento Exergoecológico*. Enseguida se describe en qué consiste la metodología del análisis de exergia.

### **3.2.1 Análisis de Exergia**

Es una técnica utilizada para evaluar el funcionamiento de sistemas, procesos y equipos industriales, basada en la aplicación simultánea de las dos leyes fundamentales de la termodinámica<sup>1</sup>, a partir de las cuales se deriva el concepto de exergia.

---

<sup>1</sup> Termodinámica es la ciencia que estudia las transformaciones de la energía y sus características. Procede de las palabras griegas *thermos*, calor y *dynamis*, fuerza.

Tabla 3.3 Software disponible para efectuar análisis de ciclo de vida (Rice, et al. 1997).

ESPECIFICACIÓN	MODELO BOUSTEAD	ECO-BALANCE UK TEAM	ECO-PRO 1.3	GABI 2.0	KCL ECO	LCAIT 2.0	LMS ECO-INVENTORY TOOL	OEKO-BASE PARA WINDOWS <sup>MR</sup>	PEMS 3.0	PIA	SIMAPRO 3.1	SIMA TOOL
Volumen de datos	muy alto	muy alto	bajo	alto	bajo	medio	bajo	bajo <sup>a</sup>	alto	medio	alto	alto
Datos adecuados para Inglaterra	muy alto	muy alto		alto		medio			alto	medio	alto	alto
Basado en Windows <sup>TM</sup>		si	si	si	si	si	si	si	si		no	
Capacidad de trabajo en red	n.e.	si	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	si	n.e.	n.e.	si	si	n.e.
Evaluación del impacto		si	si	si				si <sup>b</sup>	si	si	si	si
Evaluación gráfica del impacto		si	si	si				si <sup>b</sup>	si	si	si	c
Análisis gráfico de inventario	Suministrado o via marco Excel <sup>MR</sup>	si	si	si		si	si	si <sup>b</sup>	si		si	c
Análisis de sensibilidad		si			si							si
Ayuda en línea	ver abajo <sup>d</sup>	si	si	si	si	si	si	si	si	si	si	si
Capacidad de diagrama de flujo		si	si	si	si	si			si	si	si	si
Restricción de entradas/salidas <sup>e</sup>	n.e.	sin límite	n.e.	n.e.	n..e	16	n.e.	n.e.	24	sin límite	n.e.	sin límite
Versión de demostración		si	si	si	si	si		si	si	si	si	si

a El volumen de datos se incrementó con la revisión de datos de BUWAL en 1996, así como los datos disponibles de proceso.

b BUWAL 133

c Puede obtenerse un desplegado gráfico de los análisis de impacto y de inventario por medio de una exportación a una hoja electrónica.

d El modelo BOUSTEAD no se suministra con ayuda en línea. Sin embargo, el modelo se suministra con un comprensivo manual de usuario.

e Restricción sobre el número de entradas/salidas en un proceso específico, etc.

La primera ley de la termodinámica establece que: "la energía no se crea ni se destruye, sólo se transforma" La segunda ley, plantea que: "existe una propiedad extensiva llamada entropía<sup>2</sup>, que en todo proceso real tiende a un máximo". La entropía es una propiedad definida, por la expresión dada por la Ecuación 3.1, en la que el subíndice *rev* se refiere a ciclos reversibles.

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad \text{Ec. 3.1}$$

El concepto de exergía está fundamentado en los trabajos de Sadi Carnot y Josiah Willard Gibbs. Se le define como la propiedad termodinámica cuyo valor es igual al trabajo máximo que puede obtenerse de un sistema como resultado de sus condiciones de presión, temperatura, composición, velocidad, posición y concentración diferentes de las establecidas mediante un sistema de referencia especificado.

Gaggioli (1995) argumenta que sólo hay un tipo de exergía, sin embargo, por cuestiones de su manejo a nivel operativo, y excluyendo la nuclear, magnética, eléctrica y los efectos de interfase, la exergía de una corriente de materia puede ser dividida, de acuerdo con Szargut (1988), en cuatro componentes: cinético, potencial, físico y químico.

Rivero (1994), hace una clasificación más detallada de ellos, como se muestra en la Figura 3.1 donde se aprecia que la exergía de la materia se divide en inercial y sustancial. La inercial se subdivide en cinética y potencial. La sustancial a su vez en física, constituida por los componentes térmico y mecánico; y en química, integrada por las exergías reaccional y concentracional. La ecuación general de la exergía es:

$$Ex = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde: *Ex* = exergía  
*H* = entalpía<sup>3</sup> del fluido a la temperatura *T*  
*H*<sub>0</sub> = entalpía del fluido a la temperatura *T*<sub>0</sub>  
*S* = entropía del fluido a la temperatura *T*  
*S*<sub>0</sub> = entropía del fluido a la temperatura *T*<sub>0</sub>

El significado de cada uno de estos términos se explicarán a detalle enseguida.

#### *Exergía del calor*

Representa el trabajo máximo que puede ser obtenido de una cierta cantidad de calor *Q*, de una máquina que opera entre las temperaturas *T* y *T*<sub>0</sub>. Se calcula multiplicando el flujo de calor por *θ*, que es el Factor de Carnot.

$$Ex_h = Q\Theta = Q\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad \text{Ec 3.3}$$

donde *T*<sub>0</sub> y *T* son las temperaturas de referencia y del proceso, respectivamente.

<sup>2</sup> Entropía, palabra acuñada por Julius Clausius en 1865, estructurada de las palabras griegas *en*, interna y *tropy*, transformación.

<sup>3</sup> Entalpía es una función termodinámica que cuantifica el contenido energético de un sistema. Proviene de las palabras griegas *en* = interna y *thalpie* = calor. Asimismo, tiene relación con el verbo griego *enthalpein*, acentuado en la segunda sílaba, que significa calentar.



**Exergia del trabajo**

La exergia del trabajo representa las energías ordenadas que pueden ser completamente convertidas en otras formas de energía.

$$Ex_w = W \tag{Ec. 3.4}$$

**Exergia de la materia**

La constituyen los componentes inercial y sustancial, que difieren entre sí por el hecho de que la inercial no depende del tipo de materia y la sustancial sí.

$$Ex_m = Ex_{in} + Ex_s \tag{Ec. 3.5}$$

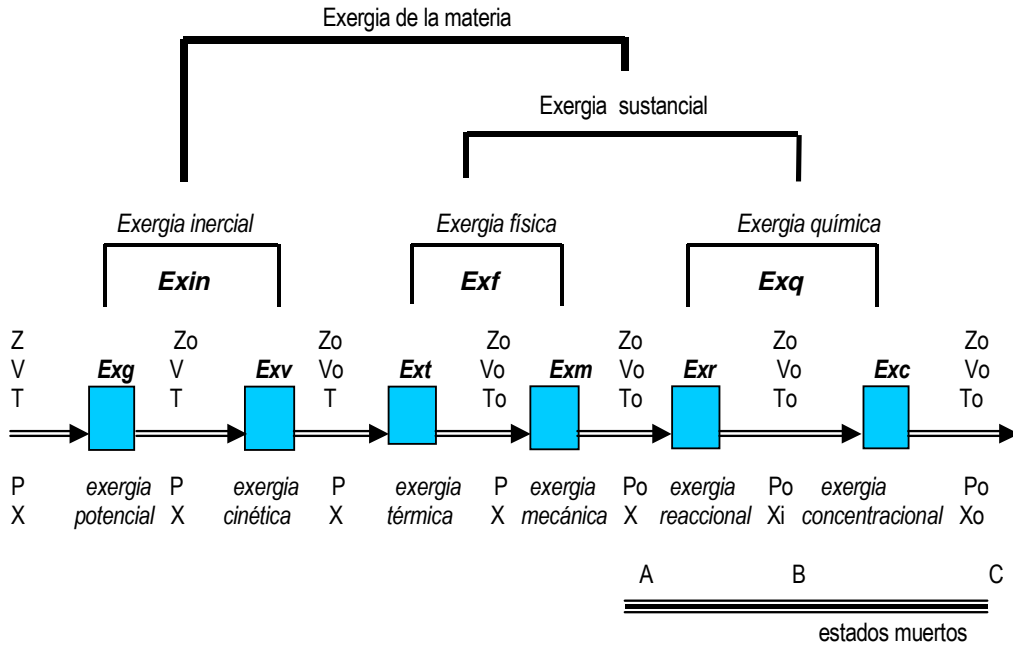


Figura 3.1 Exergia de la materia (Rivero, 1994).

**Exergia inercial**

Tiene dos componentes, la exergia potencial y la exergia cinética.

$$Ex_{in} = Ex_g + Ex_v \tag{Ec. 3.6}$$

La exergia potencial se calcula de acuerdo con la siguiente Ecuación 3.7

$$Ex_g = g(z - z_o) \tag{Ec. 3.7}$$

que cuantifica la exergia de una corriente de materia que se encuentra en una posición diferente de la de referencia.

Y la exergía cinética, está dada por la Ecuación 3.8

$$Ex_v = m \frac{(v^2 - v_0^2)}{2} \quad \text{Ec. 3.8}$$

y representa la exergía debida a la diferencia de velocidad de la materia con respecto a la velocidad del ambiente.

#### *Exergía sustancial*

Por otra parte, la exergía sustancial tiene a su vez dos contribuciones: la exergía física y la exergía química.

$$Ex_s = Ex_f + Ex_q \quad \text{Ec. 3.9}$$

De los componentes de la exergía sustancial, la exergía física depende de: a) la diferencia de temperatura entre la materia y el ambiente, lo que se denomina exergía térmica, dada por la expresión:

$$Ex_t = [(H - H_0) - T_0(S - S_0)]_{a P y x \text{ cte}} \quad \text{Ec. 3.10}$$

y b) la diferencia de presión entre la materia y el ambiente, que se denomina exergía mecánica:

$$Ex_p = [(H - H_0) - T_0(S - S_0)]_{a T y x \text{ cte}} \quad \text{Ec. 3.11}$$

En el caso de la exergía química, ésta se integra por dos contribuciones: a) la exergía reaccional,  $Ex_r$ , que resulta de hacer reaccionar la sustancia de interés, con otras que existen en el estado de referencia, para producir únicamente sustancias que existen en tal estado, y b) la exergía concentracional,  $Ex_c$ , que se debe a la diferencia de la concentración que tienen las sustancias estables producidas y la concentración que tienen tales sustancias en el estado de referencia.

En el caso de que las corrientes sean mezclas, como ocurren en la mayoría de las corrientes del proceso de refinación, es necesario utilizar un modelo para calcular la exergía química de una corriente, como el modelo planteado por Kotas (1995), utilizado en los cálculos de análisis de exergía para determinar la exergía química de una mezcla:

$$Exq_{mez} = \sum_i X_i exq_i^0 + RT_0 \sum_i X_i \ln \gamma_i X_i \quad \text{Ec. 3.12}$$

donde:

$Exq_{mez}$  = Exergía química de la mezcla

$x_i$  = fracción molar del componente  $i$  en la mezcla

$Exq_i^0$  = Exergía química del componente  $i$

$R$  = Constante universal de los gases

$T_0 =$  Temperatura de referencia

$\gamma_i =$  coeficiente de actividad o el coeficiente de fugacidad de la sustancia *i* líquida o gaseosa

Para aplicar un análisis de exergía a un proceso, se utiliza el método de bloques (Rivero, 1994), en el cual un bloque representa un proceso, un equipo, o un conjunto de ambos. El estado de agregación de la representación, depende de cada caso analizado. Al bloque entran corrientes de materia, calor y trabajo, según se muestra en la Figura 3.2.

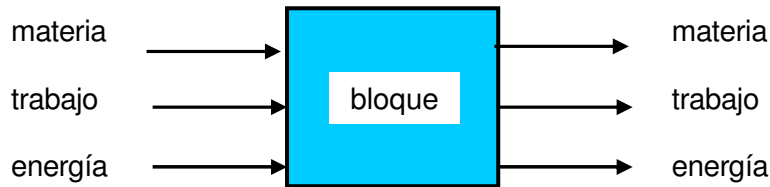


Figura 3.2 Representación de un bloque.

Se utilizan además algunos parámetros, como las pérdidas exérgicas totales, la efectividad exérgica y el potencial de mejoramiento exérgico.

#### *Pérdidas exérgicas totales*

Las pérdidas totales de exergía están integradas por las pérdidas irreversibles y las pérdidas efluentes. Las pérdidas irreversibles ( $Irr$ ) se calculan a partir de la diferencia entre la exergía total a la entrada y la exergía total a la salida.

$$Irr = \sum Ex_{entrada} - \sum Ex_{salida} = Ex_{tte} - Ex_{tts} = T_0 \Delta S \quad Ec. 3.13$$

También pueden calcularse a partir de la diferencia entre la exergía neta suministrada y la exergía neta producida.

$$Irr = \sum Ex_{fuentes} - \sum Ex_{depósitos} = Ex_{nts} - Ex_{ntp} = T_0 \Delta S \quad Ec. 3.14$$

Las pérdidas efluentes de exergía están determinadas por la exergía que se arroja al ambiente a través de los efluentes. Las pérdidas totales son la suma de ambas pérdidas.

#### *Efectividad exérgica*

Se define como la ganancia de exergía obtenida en el proceso, respecto a la exergía suministrada para tal efecto e indica, que tan bien efectúa su función el sistema.

$$\varepsilon = \frac{Ex_{ntp}}{Ex_{nts}} = 1 - \left( \frac{Irr}{Ex_{nts}} \right) \quad Ec. 3.15$$

#### *Potencial de mejoramiento exérgico*

Resulta de la combinación de las pérdidas de exergía y la efectividad, obtenidas para un bloque.

$$Pot = Irr(1 - \varepsilon) + Efl \quad Ec. 3.16$$

Indica aquellos puntos del proceso donde es factible, desde el punto de vista termodinámico, realizar alguna mejora al proceso, decisión que dependerá, por supuesto, de los resultados que se obtengan de un estudio económico, entre otros aspectos a considerar.

### **3.2.2 Potencial de Mejoramiento Exergoecológico**

El constante desarrollo y explotación de los recursos naturales para satisfacer las necesidades del ser humano, ha causado un incremento en los volúmenes de los efluentes generados por los procesos involucrados. De manera simultánea con el desarrollo de la tecnología, se han ido estableciendo regulaciones cada vez más estrictas sobre tales emisiones así como controles más sensibles a la presencia de compuestos contaminantes presentes en los efluentes, entendiendo como contaminante, toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altera o modifica su composición y condición natural (LGEEPA, 1999).

Paulatinamente, a nivel internacional va forjándose una mentalidad cada vez más consciente de la necesidad de cuidar y mejorar el ambiente, bajo los criterios del denominado desarrollo sustentable, definido como: "El proceso evaluable mediante criterios e indicadores de carácter ambiental, económico y social que tiende a mejorar la calidad de la vida y la productividad de las personas, que se funda en medidas apropiadas de preservación del equilibrio ecológico, protección del ambiente y aprovechamiento de recursos naturales, de manera que se comprometa la satisfacción de las necesidades de las generaciones futuras (LGEEPA, 1999).

Hasta la fecha, los estudios ecológicos y la legislación vigente en México, se han enfocado, principalmente, a controlar la cantidad de emisiones de ciertas fuentes clasificadas como contaminantes y, por otra parte, a normar la calidad del aire, es decir a tratar de mantener la composición del aire atmosférico. La normatividad ha delimitado el flujo de emisiones y su concentración para disminuir su efecto sobre el ambiente. Sin embargo, no se consideran en estas normas los efectos que tales efluentes tienen sobre el ambiente en cuanto a su impacto térmico, al estar a diferentes condiciones de las encontradas de manera promedio en la atmósfera, evaluación que se logra mediante el análisis de exergía. Tanto los estudios ecológicos, como el análisis de exergía, cada uno por su lado, permiten evaluar diferentes aspectos de la problemática, lo cual conduce a resultados que se manejan de manera independiente

Como se ha mencionado antes, mediante un análisis de ciclo de vida, que se desarrolle utilizando flujos exérgicos, puede efectuarse una evaluación que considere los aspectos mencionados. Sin embargo, los resultados son específicos para cada caso analizado. Por ello, en busca de una herramienta que permita evaluar cualquier proceso, sin las limitaciones que conlleva un ACV y con la finalidad de desarrollar los indicadores que permitan evaluar, entre otros, un proceso de refinación, se desarrolló la presente investigación.

Las propuestas para evaluar el impacto producido en el ambiente, por los efluentes contaminantes de un proceso, han evolucionado, desde el planteamiento hecho por Reistad en 1970 (Reistad, 1970), basado en la determinación de un índice de contaminación de los efluentes, para utilizarlo en la propuesta de un impuesto a la contaminación de los efluentes; la sugerido por la Comunidad Económica Europea en 1994 (Estrada, 1998), que propuso cobrar un impuesto a las industrias en función del valor de la relación energía/CO<sub>2</sub> de sus efluentes; la hecha por Wall en 1993, (Wall, 1993), que sugiere que se aplique un impuesto a las industrias de acuerdo con la cantidad de exergía contenida en sus efluentes; la propuesta de Rivero en 1993 de cobrar un impuesto calculado a partir del valor del potencial de

mejoramiento exergoecológico del proceso involucrado, determinado a partir de los valores de exergía y de impacto ambiental producido por los efluentes del proceso (Rivero, 1993).

Actualmente, la aplicación de eco-impuestos, que se revisan con más detalle en el Capítulo 7 de esta tesis, es una práctica común en una gran parte de Europa, y está orientada primordialmente al control de emisiones de  $NO_x$ ,  $SO_2$  y  $CO_2$ .

El impuesto energía/ $CO_2$  planteado por la Comunidad Económica Europea, es una propuesta que implica una valoración más completa de los efluentes, porque considera elementos combinados que resultan de una evaluación termodinámica y una ecológica, aunque no toma en cuenta la calidad de la energía de los efluentes ni su toxicidad, sólo la cantidad de energía contenida en ellos y el efecto invernadero inherente al bióxido de carbono.

La propuesta de Wall (1993), de cobrar a las industrias un impuesto de acuerdo con la cantidad de exergía contenida en los efluentes, toma en consideración los efectos térmicos, mecánicos y químicos que producen los efluentes sobre el ambiente. Sin embargo, no considera la contaminación debida a la toxicidad implícita en cada sustancia. En este sentido, el planteamiento de Rivero (1993) considera la evaluación de ambos problemas, combinando los resultados obtenidos a través de un análisis de exergía, con resultados obtenidos de estudios de contaminación, representados por el factor de contaminación propuesto por Reistad y que integra mediante la evaluación de un indicador denominado *Potencial de Mejoramiento Exergoecológico*.

El modelo de Reistad (1970), sugiere la aplicación de un impuesto basado en un índice de contaminación, calculado de acuerdo con la Ecuación 3.17.

$$I_c = \sum m_{effj} FC_j \quad \text{Ec. 3.17}$$

donde:

$I_c$  = índice de contaminación

$m_{effj}$  = flujo másico del contaminante  $j$

$FC_j$  = factor de contaminación, del componente  $j$ , adimensional

Que Reistad plantea como un producto de factores de peso, dado por la Ecuación 3.18

$$FC_j = (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \dots \lambda_n)_j \quad \text{Ec. 3.18}$$

Y a partir de la información que dispone, considera tres factores de peso, para el componente  $j$ , definidos como:

$\lambda_{saj}$  = factor de límite crítico para la salud

$\lambda_{vmj}$  = factor de vida media del contaminante, días

$\lambda_{acj}$  = factor de acumulación

A su vez, el factor del límite crítico para la salud o la economía, lo define de acuerdo con la Ecuación 3.19.

$$\lambda_{saj} = \left( \frac{1}{\chi_{crj} - \chi_{mej}} \right) \quad \text{Ec. 3.19}$$

donde

$\chi_{crj}$  = concentración crítica del contaminante, ppm

$\chi_{mej}$  = concentración media del contaminante, ppm

Dada el comportamiento de la función  $\lambda_{crj}$ , Reistad propone que:

$\lambda_{saj} = \infty$  cuando  $\chi_{mej} \geq \chi_{crj}$  y que

$\lambda_{vmj} = 1$  cuando  $\lambda_{vmj} <$  que 1 día

Esta propuesta considera la cantidad y toxicidad de la materia contaminante arrojada al ambiente, sin embargo, es necesario evaluar además el comportamiento termodinámico del proceso. Desde el punto de vista del análisis de exergía o análisis de segunda ley de la termodinámica, al determinar la exergía total de los efluentes de un proceso, se cuantifican los componentes exérgicos de tipo térmico, mecánico y químico que son arrojados al ambiente. Así entonces, un índice combinado como el *Potencial de Mejoramiento Exergoecológico* considera ambos aspectos, termodinámico y ecológico, y permite desarrollar una evaluación con una visión más amplia.

La propuesta de Rivero (1993) retoma el factor de contaminación  $FC_j$  de Reistad y lo incluye como un factor de las pérdidas efluentes, para obtener la expresión del *Potencial de Mejoramiento Exergoecológico* dado por la Ecuación 3.20.

$$PME = Irr(1 - \varepsilon) + \Sigma Efln + \Sigma Eflm(1 + FC_j) \quad \text{Ec. 3.20}$$

donde:

$PME$  = *Potencial de mejoramiento exergoecológico del sistema*

$Irr$  = *Potencial absoluto*

$(1 - \varepsilon)$  = *Potencial relativo*

$Efln$  = *Pérdidas de efluentes no materiales*

$Eflm$  = *Pérdidas de los efluentes materiales, incluye exergías térmica, mecánica y química.*

$FC_j$  = *Factor de contaminación del componente j.*

Como ya se revisó en la sección 3.3.1, cada una de las variables que integran la Ecuación 3.20, son calculadas a partir de una análisis de exergía del proceso en estudio, a excepción del factor  $FC_j$ , cuyo valor se desconoce.

Fue precisamente la inquietud de plantear un modelo para calcular el factor  $FC_j$ , la que dio origen a este trabajo de investigación, en el que se desarrolló una metodología para calcular el *Factor de Toxicidad y Contaminación*, se determinaron los valores correspondientes a cada uno de los componentes de los efluentes gaseosos y con ello se resolvió y aplicó la expresión del *Potencial de Mejoramiento Exergoecológico*, planteada por Rivero (1993) a diez unidades de refinación de petróleo.

Para la aplicación y desarrollo de la metodología del *Factor de Toxicidad y Contaminación*, se tomó como caso de estudio, un proceso de refinación, por tener las características de ser un alto consumidor de energía, así como un generador de una gran cantidad de efluentes materiales que contienen sustancias contaminantes.

Sin embargo, aunque se aplica el concepto del *Potencial de Mejoramiento Exergoecológico*, planteado por Rivero, no se utilizó el modelo de Reistad para calcular el *Factor de Toxicidad y Contaminación*, sino que se desarrolló otro, basado en parámetros ambientales (SETAC, 1997), y cuya determinación se explica detalladamente en el Capítulo 5 de esta tesis.

Con la determinación del *Potencial de Mejoramiento Exergoecológico* de un proceso, se logra una evaluación que conjunta varias perspectivas, considerando que en todo proceso relacionado con la energía, se da una conexión entre energía, economía y ecología (Rivero, 1996b), según se aprecia en la Figura 3.3.

Es de sobra conocido que la crisis de los energéticos de los años 70's consiguió fijar la atención hacia la búsqueda de procesos más eficientes al menor costo posible, lo que evidenció el vínculo energía-economía. Posteriormente, a medida que se fueron acentuando los problemas con la contaminación provocada por emisión constante de sustancias dañinas al ambiente, y se convirtieron en una preocupación mundial, se completó el tercer vínculo con la ecología.

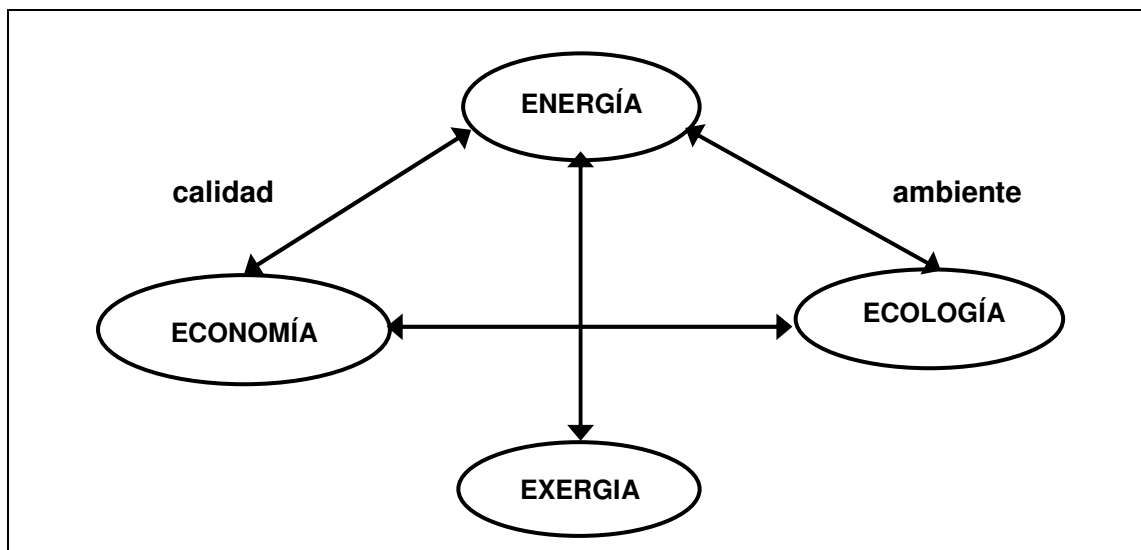


Figura 3.3 Tendencias tecnológicas para la optimización de un proceso.

Enseguida, se muestra el cálculo de la exergía de las sustancias cuyos valores no se encuentran reportados.

### 3.2.3 Cálculo de la Exergía Química de las Sustancias Encontradas en los Efluentes.

Los valores de exergía química de los elementos y de la mayoría de los compuestos que se reportan como efluentes, fueron tomados de los valores reportados por Szargut (1988, 1989). La exergía química de los compuestos restantes se calculó utilizando alguno de los métodos que se describen a continuación.

#### 3.2.3.1 Exergía química de los compuestos calculada a partir de la energía libre de formación de Gibbs y de las exergías químicas de los elementos.

Szargut (1998), utilizó estados de referencia para la atmósfera, la hidrosfera y la litosfera, definidos por diferentes especies de acuerdo con el medio, para calcular las exergías químicas de las sustancias. La Tabla 3.4 muestra las especies gaseosas de referencia. Las condiciones de referencia para la temperatura y la presión, son  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  y  $P_0 = 1 \text{ atm}$ , mismas que se utilizaron para todos los cálculos realizados en esta tesis.

Tabla 3.4 Especies gaseosas de referencia (Szargut, 1998).

FÓRMULA QUÍMICA	FRACCIÓN MOL EN AIRE SECO
Ar	0.00933
CO <sub>2</sub>	0.000345
He	0.000005
Kr	0.000001
N <sub>2</sub>	0.7803
Ne	0.000018
O <sub>2</sub>	0.2099
Xe	0.00000009

Las condiciones de presión y temperatura de las localidades en las cuales se ubican las refinерías en México, no corresponden precisamente a los valores de referencia. Esto plantea la necesidad de calcular las exergías químicas a las nuevas condiciones de referencia. Por lo general, entre un lugar y otro, la magnitud del cambio en el valor de la temperatura es mayor que el cambio respectivo de la presión. Sin embargo, considerando incluso valores extremos en la temperatura, los valores de la exergía química de algunos hidrocarburos permanecen prácticamente constantes cuando se consideran otras temperaturas de referencia, según puede apreciarse en las Figuras 3.4 y 3.5, que muestran el comportamiento de algunos de los compuestos de la serie de las parafinas y de las olefinas lineales, con la doble ligadura en la posición 1 (Rivero et al., 2002).



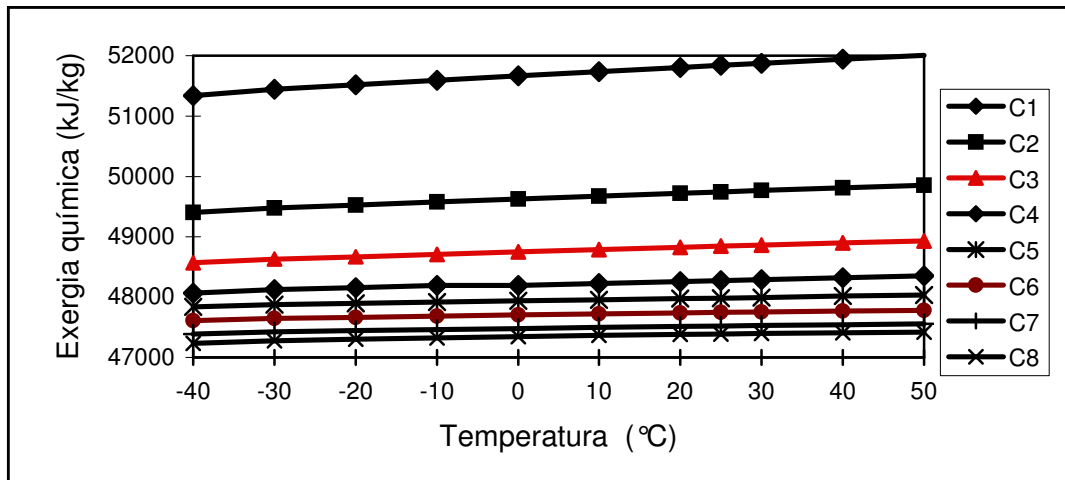


Figura 3.4 Exergia química específica de las parafinas lineales C1 a C8, a diferentes temperaturas de referencia.

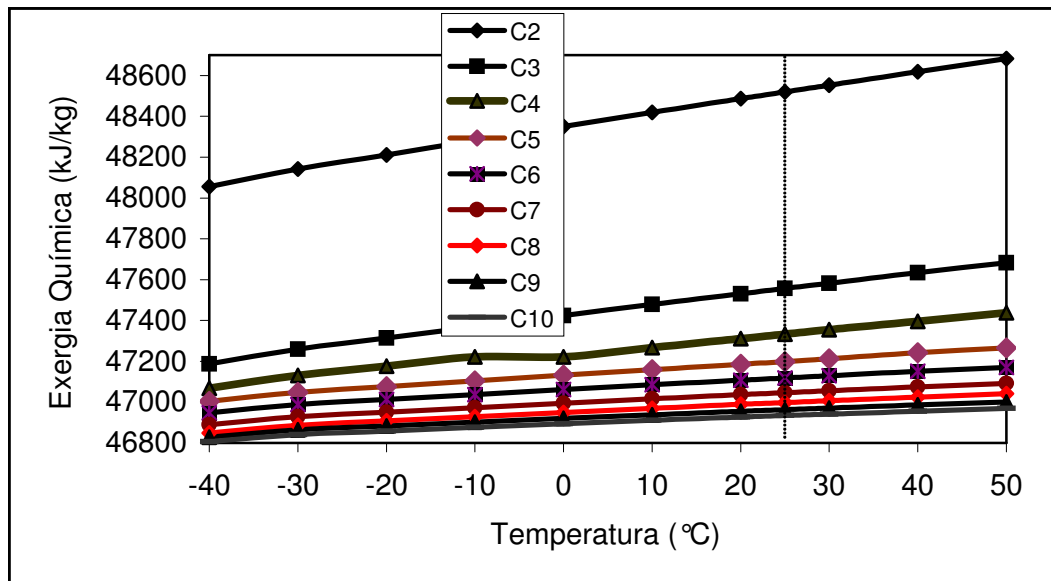


Figura 3.5 Exergia química específica de los alquenos lineales, C2 a C10, a diferentes temperaturas de referencia (Rivero et al., 2002).

Las mayores diferencias con respecto al valor de la exergia química a la temperatura de referencia de 25°C, para la serie de parafinas C1 a C8, la presenta el metano a la temperatura de -40°C, con una diferencia de 0.97% y para la serie de olefinas, el etileno y es de apenas un 0.96%, también a -40°C.

La Ecuación 3.21, propuesta por Szargut (1998), permite calcular las exergias químicas de un compuesto, a partir de la sumatoria de las exergias químicas de los elementos que lo constituyen, multiplicada por el número de moles del elemento correspondiente, más la energía libre de formación de Gibbs del compuesto.

$$Exq_{comp}^0 = \Delta G_f^0 + \sum_j n_{elj} Exq_{elj} \quad Ec. 3.21$$

donde:

$Exq_{comp}^0 =$  Exergía química estándar del compuesto

$\Delta G_f^0 =$  Energía libre estándar de Gibbs de formación del compuesto

$n_{elj} =$  Número de moles del elemento  $j$  en el compuesto

$Exq_{elj}^0 =$  Exergía química estándar del elemento  $j$

Para la aplicación de la Ecuación 3.23, se usaron valores de  $\Delta G_f^0$ , reportados para los compuestos de la Tabla 3.5 o calculados, para los compuestos de la Tabla 3.6.

Tabla 3.5 Valores de la energía libre estándar de formación de Gibbs, a 25 °C (Aspen Plus, V. 10.2).

COMPUESTO	FÓRMULA	CAS	$\Delta G_f^0$ (kJ/kmol)	COMPUESTO	FÓRMULA	CAS	$\Delta G_f^0$ (kJ/kmol)
Acenafteno	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	83-32-9	260000	2 metil 1 buteno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	563-46-2	66680
Acenaftileno	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	208-96-8	328000	2 metil 2 buteno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	513-35-9	60450
Criseno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	218-01-9	403000	2 metil butano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	78-78-4	-14050
Fluoranteno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	206-440	386200	2 metil pentano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	107-83-5	-5338
Fluoreno	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	86-73-7	290100	3 metil pentano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	96-14-0	-3420
Pireno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	129-00-0	327200	Acroleína	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	107-02-8	-56800
2-Metilnaftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub>	91-20-3	192590	Ciclopentano	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	287-92-3	38850
1,1,1 Tricloroetano	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	71-55-6	-76210	Cis 2 penteno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	627-20-3	73660
1,3 Butadieno	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	106-99-0	149720	Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	67-66-3	-70100
2,3 Dimetilbutano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	79-29-8	-3125	Isobutano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	75-28-5	-20760
2,2 Dimetilpropano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	463-82-1	-17140	Penteno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	109-67-1	78450
2 metil 1,3 butadieno	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	78-79-5	145896	Trans 2 penteno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	646-04-8	69810

En otros casos, se calculó la energía libre de formación de Gibbs del compuesto, a partir de valores reportados de la entalpia estándar de formación y de la entropia estándar, que se enlistan en la Tabla 3.5. Los valores de la entalpia y entropia fueron obtenidos de Dorofeeva (2001) para las series de dioxinas y furanos y de Lide (2000) en el caso del perileno.

Tabla 3.6 Valores calculados de la energía libre estándar de formación de Gibbs, a 25 °C.

COMPUESTO	FÓRMULA	CAS	$\Delta H_f^0$ (kJ/kmol)	$S^0$ (kJ/kmol K)	$\Delta G_f^0$ (kJ/kmol K)
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1746-01-6	-291700	312.00	-92178.02
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	40321-76-4	-321700	329.90	-113740.38
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	39227-28-6	-358800	352.90	-143923.30
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	57653-85-7	-356000	352.90	-141123.30
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	19408-74-3	-356000	352.90	-141123.30
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	35822-46-9	-393100	375.90	-171306.22
Octaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	3268-87-9	-428500	397.80	-199461.17

COMPUESTO	FÓRMULA	CAS	$\Delta H_f^0$ (kJ/kmol)	$S^0$ (kJ/kmol)	$\Delta G_f^0$ (kJ/kmol K)
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O	51207-31-9	-170600	282.70	7067.58
1,2,3,7,8 Pentaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O	57117-41-6	-205100	304.30	-20097.93
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O	57117-31-4	-205100	304.30	-20097.93
1,2,3,4,7,8 Hexaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	70648-26-9	-242400	326.00	-50093.25
1,2,3,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	57117-44-9	-239600	326.00	-47293.25
1,2,3,7,8,9 Hexaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	72918-21-9	-239600	326.00	-47293.25
2,3,4,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	60851-34-5	-239600	326.00	-47293.25
1,2,3,4,6,7,8 Heptaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O	67562-39-4	-277000	347.60	-77358.76
1,2,3,4,7,8,9 Heptaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O	55673-89-7	-277000	347.60	-77358.76
Octaclorodibenzo-p-furano	C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> O	39001-02-0	-312600	369.50	-105713.72
Perileno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	198-55-0	182800	264.60	371707.84

La Tabla 3.7 muestra los valores de las exergias químicas de los elementos, Carbono, Hidrógeno, Oxígeno, Azufre y Cloro, que se usaron en la aplicación de la Ecuación 3.23. Los valores fueron tomados de las tablas de Szargut (1998).

Tabla 3.7 Exergias químicas de los elementos usadas en la aplicación de la Ecuación 3.23 (Szargut, 1998).

ELEMENTO	FÓRMULA	Exq <sup>0</sup> (kJ/kmol)
Carbono	C	410260
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	236100
Oxígeno	O <sub>2</sub>	3970
Azufre	S	609600
Cloro	Cl <sub>2</sub>	123600

### 3.2.3.2 Exergia química de hidrocarburos sólidos calculada a partir de la entalpía estándar de formación del compuesto, $\Delta H_f^0$ .

Szargut (1998) propuso una relación denominada  $\beta$ , dada por la Ecuación 3.22, de la exergia química de sustancias combustibles entre el valor de  $\Delta H_f^0$  del compuesto.

$$\beta = \frac{Exq^0}{\Delta H_f^0} \quad \text{Ec. 3.22}$$

Donde  $\beta$  a su vez está definida por la Ecuación 3.23, para el caso de hidrocarburos sólidos, como el benzo(a)antraceno, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>, cuya exergia química se calculó mediante este método.

$$\beta = 1.0435 + 0.0159 \frac{H}{C} \quad \text{Ec. 3.23}$$

donde:

$\beta =$  Relación de la exergía química estándar y del  $\Delta H_f^0$  del compuesto.

(H/C) = Relación atómica de los elementos, hidrogeno y carbono.

### 3.2.4 Exergía química de las sustancias encontradas en los efluentes.

La exergía química de los compuestos y elementos restantes se obtuvo de las tablas de Szargut (1988, 1989).

La Tabla 3.8 muestra el resumen de los valores de la exergía química de cada una de las sustancias y su referencia correspondiente.

Tabla 3.8 Resumen de valores de exergías químicas de las sustancias emitidas.

SUSTANCIA	FÓRMULA	CAS	Exq <sup>0</sup> (kJ/kmol)	REFERENCIA	
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1746-01-6	5554311.98	Ec. 3.23	
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	40321-76-4	5476499.63		
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	39227-28-6	5390066.71		
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	57653-85-7	5392866.71		
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	19408-74-3	5392866.71		
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	35822-46-9	5306433.79		
Octaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	3268-87-9	5222028.83		
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O	51207-31-9	5651572.59		
1,2,3,7,8 Pentaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O	57117-41-6	5568157.08		
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O	57117-31-4	5568157.08		
1,2,3,4,7,8 Hexaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	70648-26-9	5481911.75		
1,2,3,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	57117-44-9	5484711.75		
1,2,3,7,8,9 Hexaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	72918-21-9	5484711.75		
2,3,4,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	60851-34-5	5484711.75		
1,2,3,4,6,7,8 Heptaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O	67562-39-4	5398396.24		
1,2,3,4,7,8,9 Heptaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O	55673-89-7	5398396.24		
Octaclorodibenzo-p-furano	C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> O	39001-02-0	5313791.29		
Antimonio	Sb	7440-36-0	435800.00		Szargut, 1988
Arsénico	As	7440-38-2	11690.00		
Bario	Ba	7440-39-3	747700.00		
Berilio	Be	7440-41-7	604400.00	Szargut, 1989	
Cadmio	Cd	7440-43-9	293200.00	Szargut, 1988	
Cobre	Cu	7440-50-8	134200.00		
Cromo	Cr	7440-47-3	544300.00		
Manganeso	Mn	7439-96-5	482300.00		
Mercurio	Hg	7439-97-6	115900.00		
Níquel	Ni	7440-02-0	232700.00		
Plata	Ag	7440-22-4	70200.00		
Plomo	Pb	7439-92-1	232800.00		
Selenio	Se	7782-49-2	346500.00		
Talio	Tl	7440-28-0	194900.00		
					Szargut, 1989

SUSTANCIA	FÓRMULA	CAS	Exq <sup>0</sup> (kJ/kmol)	REFERENCIA	
Zinc	Zn	7440-66-6	339200.00	Szargut, 1988	
Acenafteno	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	83-32-9	6363620.00	Ec. 3.23	
Acenaftileno	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	208-96-8	6195520.00	Ec. 3.23	
Antraceno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	120-12-7	7218100.00	Szargut, 1988	
Benzo(a)antraceno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	56-55-3	180040.28	Ec. 3.24	
Criseno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	218-01-9	9204280.00	Ec. 3.23	
Fenantreno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	85-01-8	7201800.00	Szargut, 1988	
Fluoranteno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	206-440	8130860.00	Ec. 3.23	
Fluoreno	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	86-73-7	6803980.00	Ec. 3.23	
Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	91-20-3	5255000.00	Szargut, 1988	
Pireno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	129-00-0	8071860.00	Ec. 3.23	
2-Metilnaftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub>	91-20-3	5593739.52		
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	108-95-2	3128500.00	Szargut, 1988	
Perileno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	198-55-0	9993507.84	Szargut, 1988	
1,1,1 Tricloroetano	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	71-55-6	1283860.00	Ec. 3.24	
1,3 Butadieno	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	106-99-0	2499060.00		
2,3 Dimetilbutano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	79-29-8	4111135.00		
2,2 Dimetilpropano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	463-82-1	3450760.00		
2 metil 1,3 butadieno	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	78-79-5	3141596.00		
2 metil 1 buteno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	563-46-2	3298480.00		
2 metil 2 buteno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	513-35-9	3292250.00		
2 metil butano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	78-78-4	3453850.00		
2 metil pentano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	107-83-5	4108922.00		
3 metil pentano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	96-14-0	4110840.00		
Acetaldehído	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	75-07-0	1163300.00		Szargut, 1988
Acroleína	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	107-02-8	1648165.00		Ec. 3.23
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	71-43-2	3298500.00	Szargut, 1988	
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	106-97-8	2805800.00	Szargut, 1988	
Ciclohexano	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	110-82-7	3909200.00	Szargut, 1988	
Ciclopentano	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	287-92-3	3270650.00	Ec. 3.23	
Cis 2 penteno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	627-20-3	3305460.00	Ec. 3.23	
Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	67-66-3	643610.00	Ec. 3.23	
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	74-84-0	1495840.00	Szargut, 1988	
Etilbenceno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	100-41-4	4587900.00	Szargut, 1988	
Formaldehído	CH <sub>2</sub> O	50-00-0	538400.00	Szargut, 1988	
Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	142-82-5	4761700.00	Szargut, 1988	
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	110-54-3	4114500.00	Szargut, 1988	
Hexeno	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	592-41-6	3967900.00	Szargut, 1988	
Isobutano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	75-28-5	2800780.00	Ec. 3.23	
Metano	CH <sub>4</sub>	74-82-8	831650.00	Szargut, 1988	
Metil ciclopentano	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	96-37-7	3910800.00	Szargut, 1988	
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	109-66-0	3461800.00	Szargut, 1988	

SUSTANCIA	FÓRMULA	CAS	Exq <sup>0</sup> (kJ/kmol)	REFERENCIA
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	74-98-6	2154000.00	Szargut, 1988
Propileno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	115-07-1	2003900.00	Szargut, 1988
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	108-88-3	3931000.00	Szargut, 1988
Trans 2 penteno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	646-04-8	3301610.00	Ec. 3.24
Xileno (Total)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	1330-20-7	4573100.00	Szargut, 1988
Ácido clorhídrico	HCl	7647-01-0	84500.00	
Ácido sulfhídrico	H <sub>2</sub> S	7783-06-4	812000.00	
Amoníaco	NH <sub>3</sub>	7664-41-7	337900.00	
Bióxido de azufre	SO <sub>2</sub>	7446-09-5	313400.00	
Bióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	124-38-9	19870.00	
Bióxido de nitrógeno	NO <sub>2</sub>	10102-44-0	55600.00	
Monóxido de carbono	CO	630-08-0	275100.00	
Óxido nítrico	NO	10102-43-9	88900.00	
Óxido nitroso	N <sub>2</sub> O	10024-972	106900.00	
Ozono	O <sub>3</sub>	10028-15-6	169100.00	
Oxígeno	O <sub>2</sub>	7782-44-7	3970.00	
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	7727-379	690.00	
Agua	H <sub>2</sub> O	7732-18-5	900.00	

### 3.3 ANÁLISIS EXERGOECONÓMICO

El análisis exergoeconómico de procesos, se ha utilizado como una alternativa para evaluar el impacto ambiental, que se estructura a partir de la aplicación combinada del análisis de exergia y de estudios económicos y consiste en determinar los costos de cada uno de los productos, sean materiales o no, y de los efluentes de un proceso, con base en su contenido exérgico (Tsatsaronis and Winhold, 1985). Cada uno de los términos del balance de costos de cada bloque empleado en el análisis de exergia, es multiplicado por su correspondiente costo de energía, como puede apreciarse en la Ecuación 3.24 (Rivero, 1995).

$$\sum \Phi EX_{entrada} + F = \sum \Phi EX_{salida} \quad \text{Ec. 3.24}$$

donde  $F$  representa el flujo monetario normalizado anual, asociado con el capital y otros costos como los de mano de obra, mantenimiento e impuestos entre otros.

Por otra parte, como resultado del análisis de exergia, es posible determinar aquellos puntos potenciales de mejora, lo cual conduce a modificaciones en la operación de los equipos que integran el proceso. Tales modificaciones dan lugar a una disminución en los flujos de combustibles utilizados.

Así a partir de esta disminución, es posible determinar el costo equivalente de los flujos de combustibles que dejan de utilizarse y, en consecuencia de los efluentes, entre los que se encuentran compuestos que tienen un efecto dañino sobre el ambiente, que dejan de emitirse a la atmósfera.

Esta metodología ha sido aplicada con éxito en México, en el caso del estudio de optimización de refinerías (Rivero et al., 1988) y de manera sistemática, dentro del Grupo de Exergia del

Instituto Mexicano del Petróleo, como herramienta de evaluación de procesos. Puede ser aplicada de manera general a cualquier proceso, y proporciona información de los costos de cada uno de los productos principales de un proceso, considerando el contenido exérgico de tales productos. No incorpora, sin embargo, los efectos tóxicos y contaminantes de los efluentes, carencia que pretende subsanarse mediante la utilización del potencial de mejoramiento exergoecológico, a través del *Factor de Toxicidad y Contaminación*, que incluye este tipo de efectos.

Enseguida, y con la finalidad de entender y poder predecir el comportamiento de los contaminantes emitidos en los efluentes estudiados, en el capítulo 4 se hace una breve revisión de las propiedades fisicoquímicas, que se encuentran estrechamente relacionadas con el comportamiento ambiental de las sustancias emitidas.

## **CAPÍTULO 4**

### **DESCRIPCIÓN DE PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS RELACIONADAS CON EL COMPORTAMIENTO AMBIENTAL DE LOS EFLUENTES GASEOSOS**

Cuando se estudian los fenómenos de la contaminación ambiental, existen propiedades físico-químicas perfectamente identificadas, relacionadas con el comportamiento en el ambiente de cada uno de los contaminantes en estudio. Las propiedades que se revisarán en esta investigación, de las cuales se obtuvo información suficiente para realizar un análisis lo más completo posible, de cada una de las sustancias químicas estudiadas, son:

- a) Peso molecular,  $P_m$
- b) Punto normal de ebullición,  $T_{eb}$
- c) Punto de fusión,  $T_f$
- d) Presión de vapor,  $P_v$
- e) Constante de Henry,  $K_h$
- f) Solubilidad en agua,  $S_w$
- g) Coeficiente de partición agua-octanol,  $K_{ow}$
- h) Constante de disociación,  $K_a$

#### **4.1 PESO MOLECULAR, PUNTO NORMAL DE EBULLICIÓN Y PUNTO DE FUSIÓN.**

Calculado a partir de las masas de cada uno de los átomos que constituyen una molécula, el peso molecular, junto con la temperatura de ebullición normal y la temperatura de fusión, son propiedades que ayudan en gran medida a entender algunas tendencias que presentan los compuestos químicos en su comportamiento. El anexo A muestra los valores de estas propiedades de cada una de las sustancias.

En el caso de los compuestos orgánicos, a partir del peso molecular es posible inferir el tamaño de la molécula correspondiente y esperar que un compuesto tienda a ser más volátil, cuanto menor sea su peso molecular. Se sabe también que a medida que se incrementa el peso molecular, los compuestos orgánicos tienden a ser menos solubles en agua. Por lo general, al ser menos solubles en agua, tienden a ser lipofílicos, es decir tienden a mostrar afinidad por los



lípidos de los organismos con los que están en contacto.

#### **4.2 PRESIÓN DE VAPOR Y CONSTANTE DE LA LEY DE HENRY**

Cuando los compuestos químicos, identificados en los efluentes gaseosos de los equipos de combustión y de los eyectores, son emitidos al ambiente, se distribuyen en tres medios: aire, agua y suelo. Cuando se habla de contaminantes, como es el caso de esta investigación, el determinar el alcance y transporte de los mismos, que depende en gran medida de su concentración al ser emitidos, es una preocupación justificada y constante. Por lo general, los problemas ambientales aparecen en los tres medios. Es decir se da la presencia de compuestos que se volatilizan completamente, otros que están presentes tanto en un medio acuoso como en el aire y aquéllos que se presentan tanto en un medio acuoso como en una fase sólida.

En el caso que aquí se estudia, los compuestos inician su aparición en forma gaseosa, para:

- a) permanecer en esa forma,
- b) depositarse en una fase acuosa,
- c) depositarse en una fase sólida, o
- d) estar presentes en las tres fases, debido a su naturaleza fisicoquímica, antes de sufrir alguna reacción de descomposición.

Algunos de estas sustancias químicas, como las del grupo de los metales, tenderán a depositarse en el suelo o en los cuerpos de agua que se encuentren en la proximidad de la fuente de emisión, dados su estado físico y su prácticamente nula volatilidad a condiciones ambiente. Otros compuestos en cambio, tienen una vida media tan grande que alcanzan a ser transportados por las corrientes naturales de aire presentes en nuestro planeta y pueden recorrer todo un continente antes de depositarse.

De los tres medios, la parte gaseosa de la atmósfera, es la principal ruta por donde se transportan y depositan compuestos naturales y antropogénicos, tanto orgánicos como inorgánicos. En este sentido, es preocupante la persistencia que presentan algunos compuestos tóxicos, en fase gaseosa, a condiciones ambiente, y que obedece, en gran medida, a su presión de vapor,  $P_v$ . Algunos compuestos orgánicos, son dispersados por todo el mundo a través de la troposfera, dándose fenómenos que han provocado sorpresa, como es el caso de que, insecticidas como el *DDT* y el hexaclorociclohexano (*HCH*), que fueron prohibidos en Estados Unidos y Canadá desde hace varios años, pero que se siguen comercializando en los trópicos donde su uso está permitido, hayan sido detectados en los límites entre estos dos países. Al parecer se presenta un fenómeno de "destilación global" en el cual los pesticidas volatilizan de las regiones tropicales y son acarreados por los vientos sobre los océanos y polos del mundo (Bidleman, 1988).

Estos fenómenos, evidencian una vez más que, la contaminación carece de las fronteras políticas establecidas por el ser humano, y es un problema en cuya solución deben participar todos los países del mundo.

Los valores de la presión de vapor de las sustancias identificadas en los efluentes gaseosos, se muestran en el Anexo B. A partir del análisis de la información contenida en los Anexos A y B, puede observarse que los compuestos orgánicos presentan dos comportamientos en relación con sus presiones de vapor. Los sólidos a condiciones ambiente, con los mayores pesos moleculares, tienen bajas presiones de vapor, en tanto que los líquidos y gases tienen elevados valores de  $P_v$ . Es precisamente, a partir de esta diferencia en los valores de la presión de vapor

de los compuestos orgánicos, que es posible clasificarlos, como Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) y Compuestos Orgánicos Semi-Volátiles (SCOV), cuya definición se da más adelante.

En las tablas siguientes de este documento, sólo se reportan las sustancias para las cuales se encontró el valor de la propiedad o parámetro correspondiente.

Además de la presión de vapor, causante de la volatilidad de las sustancias químicas, en el comportamiento de la mayoría de los compuestos químicos en estudio, influye el hecho de que el contaminante se presente de manera muy diluida, en una fase líquida. En estas condiciones, se tiene el caso de un equilibrio de fases entre un soluto muy diluido y un líquido, que se estudia mediante la Ley de Henry.

El caso específico, en esta investigación, es la disolución de un contaminante muy diluido en agua, que es la fase líquida común en el ambiente. La Ecuación 4.1, expresa la Ley de Henry:

$$P_i = x_i K_{h_{ij}} \quad \text{Ec. 4.1}$$

que puede ser expresada también de acuerdo con la Ecuación 4.2

$$P_{vi} = x_i K_{h_{ij}} P \quad \text{Ec. 4.2}$$

donde:

- $P_i$  = presión parcial del soluto
- $P_{vi}$  = presión de vapor del soluto
- $P$  = presión total de la fase gaseosa
- $x_i$  = fracción molar del soluto en la fase líquida
- $K_{h_{ij}}$  = constante de la Ley de Henry, para el soluto  $i$ , en el solvente  $j$

Esta Ley resulta de gran utilidad práctica ya que relaciona la solubilidad de un componente volátil muy diluido, el soluto, con la presión parcial que ejerce sobre la solución. Muestra que la solubilidad de un soluto volátil, como son los contaminantes estudiados, es proporcional a la presión parcial que ejerce tal soluto, en equilibrio con la fase líquida. En este documento, se omite el subíndice  $ij$ , cuando se hace referencia a la Constante de Henry, dado que el único solvente aquí considerado es el agua.

A partir del valor de la Constante de Henry,  $K_h$ , para cada par contaminante-agua, es posible prever si tal contaminante se evaporará rápidamente de los suelos húmedos y de las superficies acuosas o tenderá a permanecer en ellos.

Comúnmente a la Constante de Henry,  $K_h$  (atm-m<sup>3</sup>/gmol), se le representa como un coeficiente de partición aire-agua, calculado a partir del cociente de la presión de vapor de un compuesto, entre la solubilidad en agua del citado compuesto.

La presión de vapor junto con la constante de Henry, resultan muy útiles al estudiar el comportamiento de los compuestos orgánicos volátiles, que a continuación se hace.

#### **4.2.1 Comportamiento de los Compuestos Orgánicos Volátiles**

Los Compuestos Orgánicos Volátiles, COV, son aquellos líquidos o sólidos orgánicos, cuyas presiones de vapor, a temperatura ambiente, son mayores de  $7 \times 10^{-4}$  atm (0.532 mm Hg) y cuyos puntos normales de ebullición son como máximo de 260°C. Estos valores usados como

límite se usan como valores aproximados. Dentro de esta clasificación se omite al Metano por convención (De Nevers, 1998, Bidleman, 1988).

Los compuestos orgánicos listados en el Anexo B, que cumplen ambas condiciones de presión y temperatura y pueden, por lo tanto, ser clasificados como *Compuestos Orgánicos Volátiles, COV*, se muestran en la Tabla 4.1

Tabla 4.1 Compuestos Orgánicos Volátiles, identificados en los efluentes gaseosos.

COMPUESTO	T ebullición (°C)	Pv @ 25 (°C) mmHg
1,1,1 Tricloroetano	74.00	124
1,3 Butadieno	- 4.50	2110
2,2 Dimetilbutano	49.70	319
2,3 Dimetilbutano	57.90	235
2,2 Dimetilpropano	9.50	1290
2 metil 1,3 butadieno	34.07	550
2 metil 1 buteno	31.20	610
2 metil 2 buteno	38.00	468
2 metil butano	27.80	689
2 metil pentano	60.30	211
3 metil pentano	63.28	190
Acetaldehído	21.00	902
Acroleína	52.70	274
Benceno	80.10	94.8
Butano	- 0.50	760
Ciclohexano	80.70	97
Ciclopentano	49.20	317.8
Cis 2 penteno	36.90	495
Cloroformo	62.00	197
Etano	-88.00	31 408
Etilbenceno	136.10	9.6
Formaldehído	-19.10	3890
Heptano	98.40	45.8
Hexano	68.90	151.5
Hexeno	63.40	183.7
Isobutano	-11.70	2611
Metil ciclopentano	71.80	138
Pentano	36.10	513
Propano	-42.10	7162
Propileno	-47.69	8690
Tolueno	110.60	28.4
Trans 2 penteno	36.30	506
Xileno	137-140	7.99

Los COV contribuyen a la formación del ozono de bajo nivel, mediante la reacción con NOx y la luz del sol. Tal formación se efectúa mediante una compleja serie de reacciones donde

participan el óxido nitroso, los hidrocarburos, el oxígeno y la luz solar. Algunas de las reacciones químicas se presentan a continuación (De Nevers, 1998).



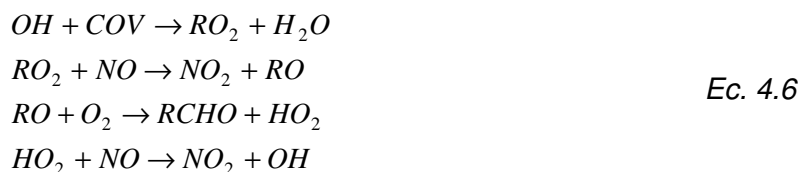
en la cual  $hv$  representa un fotón de luz



en donde  $M$  representa una molécula (generalmente  $N_2$  u  $O_2$ ), que asimila algo de la energía liberada



En ausencia de otros compuestos como los hidrocarburos o compuestos orgánicos volátiles, se alcanza un equilibrio entre el  $NO$ ,  $NO_2$  y el  $O_3$ . Sin embargo, en presencia de  $COV$ , el  $NO$  se convierte en  $NO_2$ , sin la participación del ozono, dando lugar a la acumulación de éste, según las siguientes reacciones.



La serie de reacciones mostrada es uno de los mecanismos propuestos para explicar parte de la compleja serie de reacciones que se producen en la troposfera, sin embargo ello no descarta que se puedan presentar otros mecanismos, que produzcan ozono en la troposfera, donde resulta dañino a los seres humanos.

A continuación se identifican a las sustancias emitidas en los efluentes gaseosos, que son compuestos orgánicos semi-volátiles y se hace una breve revisión de algunas predicciones sobre su comportamiento en la atmósfera.

#### **4.2.2 Comportamiento de los Compuestos Orgánicos Semi Volátiles.**

Los pesticidas, así como los bifenilos policlorados ( $BFP$ ) y los  $HAP$ , están clasificados como compuestos orgánicos semivolátiles ( $SCOV$ ), es decir compuestos orgánicos que tienen presiones de vapor aproximadas entre  $10^{-11}$  atm ( $7.6 \times 10^{-9}$  mm Hg) y  $7 \times 10^{-4}$  atm (0.532 mm Hg) a temperatura ambiente.

De acuerdo con los límites aproximados de presión establecidos para identificar a estos compuestos, los compuestos del Anexo B, que pueden ser clasificados como Compuestos Orgánicos Semi Volátiles, son los que se muestran a continuación en la Tabla 4.2.

Los  $SCOV$  pueden coexistir en fase vapor y como partículas. Las partículas que tienen diámetros menores de  $0.08 \mu m$  ( $D_p < 0.08 \mu m$ ), son conocidas como núcleos Aitken, que surgen de una conversión de gas a partícula y que tienen cortos períodos de vida media, debido a su rápida coagulación.

Tabla 4.2 Compuestos Orgánicos Semi-Volátiles, identificados en los efluentes gaseosos.

COMPUESTO	T ebullición (°C)	Pv @ 25 (°C) mmHg
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	500 (d)	7.4x10 <sup>-9</sup>
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina		3.6x10 <sup>-11</sup>
Octaclorodibenzo-p-dioxina		8.25x10 <sup>-13</sup>
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano		1.50x10 <sup>-6</sup>
Acenafteno	279.00	2.50x10 <sup>-3</sup>
Acenaftileno	270.00	9.12x10 <sup>-4</sup>
Antraceno	342.00	2.67x10 <sup>-3</sup>
Benzo(a)antraceno	437.60	5.50E <sup>-8</sup>
Benzo(a)pireno	360.00	5.49x10 <sup>-9</sup>
Benzo(b)fluoranteno	480.00	5.00x10 <sup>-7</sup>
Benzo(e)pireno	311.00	5.70x10 <sup>-9</sup>
Benzo(g,h,i)perileno	550.00	1.00x10 <sup>-10</sup>
Benzo(k)fluoranteno	480.00	9.70x10 <sup>-10</sup>
Criseno	448.00	6.23x10 <sup>-9</sup>
Dibenzo(a,h)antraceno	524.00	2.78x10 <sup>-12</sup>
Fenantreno	340.00	6.80x10 <sup>-4</sup>
Fluoranteno	382.80	9.22x10 <sup>-6</sup>
Fluoreno	295.00	6.65x10 <sup>-4</sup>
Indeno(1,2,3-cd)pireno	536.00	1.30x10 <sup>-10</sup>
Naftaleno	217.99	0.082
Pireno	404.00	8.92x10 <sup>-5</sup>
2-Cloronaftaleno	256.00	7.98x10 <sup>-3</sup>
2-Metilnaftaleno	241.00	5.43x10 <sup>-2</sup>
Fenol	181.80	0.35
Perileno	350-400 (s)	5.25x10 <sup>-9</sup>

Notas (d) Se descompone a esa temperatura.

(s) Sublima.

A partir de las partículas descritas, se originan las partículas con diámetros medios ( $0.08 \mu\text{m} < D_p < 2 \mu\text{m}$ ), que se producen también de la conversión gas a partícula. Este tamaño de partícula incluye a la mitad de la materia particulada del aire urbano. En este tamaño se encuentran grandes cantidades de compuestos orgánicos; compuestos inorgánicos solubles, como los sulfatos, nitratos y el amoníaco, así como trazas de metal. Su tamaño las hace demasiado pequeñas para que se depositen rápidamente por efecto gravitatorio y son removidas muy lentamente por la lluvia o la nieve. Por ello, sus vidas medias atmosféricas así como su potencial para transportarse grandes distancias es muy grande (Bidleman, 1990).

En la práctica, la evaluación de la contaminación en las grandes ciudades donde se efectúa monitoreo atmosférico, reporta la concentración de las partículas de  $2.5 \mu\text{m}$  de diámetro, ( $PM_{2.5}$ ) y de las que tienen diámetros de  $10 \mu\text{m}$  ( $PM_{10}$ ).

Tabla 4.3 Tamaño aproximado de algunas de las partículas suspendidas en el aire (adaptada de Wark y Warner, 1998).

TÉRMINO	DEFINICIÓN	DIÁMETRO APROXIMADO (mm)
Partículas	Cualquier material, excepto agua no combinada, que existe en estado sólido o líquido en la atmósfera o en una corriente de gas a condiciones normales.	0.0001 – 10 000
Polvo	Partículas sólidas de un tamaño mayor que el coloidal, capaces de estar en suspensión temporal en el aire.	>1
Ceniza fina	Partículas de ceniza finamente divididas, arrastradas por los gases de combustión.	1 – 200
Niebla	Aerosol visible.	0.001 – 10
Smog	Mezcla de hidrocarburos no quemados, óxidos de nitrógeno y azufre y otra gran cantidad de compuestos que causan efectos adversos a la salud humana y a las plantas.	0.001 – 2
Vapores	Partículas formadas por condensación, sublimación o reacción química, predominantemente mayores de 1 micra.	0.001 – 1
Neblina	Dispersión de pequeñas gotas de líquido de suficiente tamaño como para caer desde el aire.	60 – 200
Humo	Pequeñas partículas arrastradas por los gases, que resultan de la combustión.	0.01 – 0.1
Humo del tabaco	Mezcla de aproximadamente 4000 compuestos, producida por la combustión de tabaco.	0.01 – 1

La importancia que se les confiere a las partículas de este tamaño, se debe al impacto que causan en la salud de los seres humanos. Las que tienen diámetros mayores a 10  $\mu\text{m}$ , son retenidas en la nariz y en la garganta, y sólo una pequeña cantidad llega a la tráquea y a los bronquios. Las partículas con diámetros entre 5 y 10  $\mu\text{m}$ , se alojan en la tráquea y los bronquios. Y las de diámetros menores, llegan hasta los pulmones. En la Tabla 4.3 puede observarse que las partículas que se encuentran en este último caso son: niebla, vapores, y smog.

Como ya se había mencionado, los *SCOV* pueden coexistir como partículas y en fase vapor. Este comportamiento puede ser predicho a través del modelo de Junge (1977), expresado por la Ecuación 4.7, que proporciona una forma de determinar la fracción adsorbida de soluto en un proceso de adsorción de aerosoles y que depende de la presión de vapor del compuesto y de variables consideradas como constantes para un ambiente especificado.

$$\phi = \frac{cSt}{P_v + cSt} \quad \text{Ec. 4.7}$$

donde:

$$c = 1.7 \times 10^{-4} \text{ atm-cm}$$

(tomada por Junge como una constante, que no varía entre compuestos).

$P_v$  = Presión de vapor del sorbato.

$St$  = Área total superficial promedio de aerosoles, determinada por Whitby (1978),  $\text{cm}^{-1}$

$\phi$  = fracción del *SCOV* que se encuentra en forma de partícula.

Con la Ecuación 4.7, es posible entonces predecir de manera aproximada la fracción,  $\Phi$ , del compuesto orgánico semi-volátil, que existe en forma de partícula, como una función de su presión de vapor. La Tabla 4.4 muestra algunos valores típicos de la variable  $St$ .

Tabla 4.4 Área total superficial promedio de aerosoles (Whitby, 1978).

$St$ ( $cm^{-1}$ )	RÉGIMEN
$4.20 \times 10^{-7}$	ambiente continental limpio
$1.65 \times 10^{-6}$	ambiente promedio
$3.50 \times 10^{-6}$	ambiente más fuentes locales
$1.10 \times 10^{-5}$	urbano

La Tabla 4.5 muestra los valores calculados de  $\Phi$  para los  $SCOV$  encontrados en los efluentes gaseosos. Para el cálculo se utilizaron las presiones de vapor a  $25^\circ C$  y los valores de  $c = 1.7 \times 10^{-4}$  atm-cm,  $St = 3.5 \times 10^{-6}$   $cm^{-1}$ .

Tabla 4.5 Predicción del Porcentaje del  $SCOV$  que se encuentra en forma de partícula, según el modelo de Junge (1977).

COMPUESTO ORGÁNICO SEMI VOLÁTIL ( $SCOV$ )	$P_v$ MmHg	PORCENTAJE DE PARTÍCULAS $\Phi \times 100 @ 25^\circ C$
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	$7.40 \times 10^{-10}$	99.8366
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	$3.60 \times 10^{-11}$	99.9920
Octaclorodibenzo-p-dioxina	$8.25 \times 10^{-13}$	99.9998
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	$1.50 \times 10^{-6}$	23.1636
Acenafteno	$2.50 \times 10^{-3}$	0.0181
Acenaftileno	$9.12 \times 10^{-4}$	0.0496
Antraceno	$2.67 \times 10^{-3}$	0.0169
Benzo(a)antraceno	$5.50 \times 10^{-8}$	89.1562
Benzo(a)pireno	$5.49 \times 10^{-9}$	98.8005
Benzo(b)fluoranteno	$5.00 \times 10^{-7}$	47.4900
Benzo(e)pireno	$5.70 \times 10^{-9}$	98.7552
Benzo(g,h,i)perileno	$1.00 \times 10^{-10}$	99.9779
Benzo(k)fluoranteno	$9.70 \times 10^{-10}$	99.7860
Criseno	$6.23 \times 10^{-9}$	98.6410
Dibenzo(a,h)antraceno	$2.78 \times 10^{-12}$	99.9994
Fenantreno	$6.80 \times 10^{-4}$	0.0665
Fluoranteno	$9.22 \times 10^{-6}$	4.6753
Fluoreno	$6.65 \times 10^{-4}$	0.0680
Indeno(1,2,3-cd)pireno	$1.30 \times 10^{-10}$	99.9713
Naftaleno	$8.20 \times 10^{-2}$	0.0006
Pireno	$8.92 \times 10^{-5}$	0.5044
2-Cloronaftaleno	$7.98 \times 10^{-3}$	0.0057
2-Metilnaftaleno	$6.81 \times 10^{-2}$	0.0008
Fenol	0.35	0.0001
Perileno	$5.25 \times 10^{-9}$	98.8523

La Figura 4.1 muestra qué porcentaje del *SCOV* se encuentra como partícula en el aire a 25°C y 1 atmósfera, dependiendo del valor de su presión de vapor.

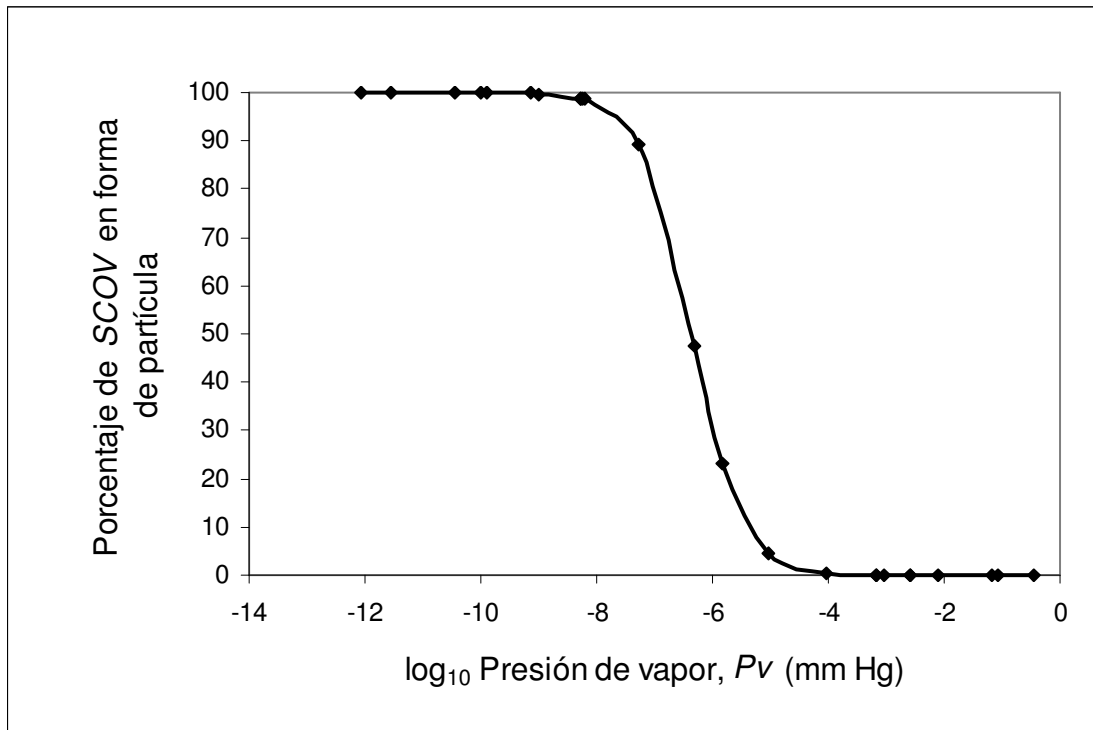


Figura 4.1 Predicción del porcentaje de *SCOV* que se encuentran en forma particulada, según el Modelo de Junge (1977).

#### 4.2.2.1 Depósito Húmedo de *SCOV*.

La lluvia y la nieve pueden remover las partículas, así como disolverlas. Tal disolución está gobernada por la constante de la Ley de Henry,  $K_h$  ( $\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{gmol}$ ). Así entonces, si  $K_h$  es grande, la disolución en el agua de lluvia es despreciable y la remoción más importante se da por el arrastre de partículas. En el caso contrario, cuando  $K_h$  es pequeña, la remoción por disolución de los vapores de los compuestos orgánicos volátiles se ve favorecida.

La eliminación total del *SCOV* a causa de la lluvia está dada por la Ecuación 4.8.

$$W = W_p\Phi + W_v(1-\Phi) \quad \text{Ec. 4.8}$$

donde:

$$W = (\text{masa de } SCOV/\text{volumen de lluvia})/(\text{masa de } SCOV/\text{volumen de aire})$$

$$W_p = \text{cociente con respecto a la partícula}$$

$$W_v = RT/K_h$$

$$W_v = \text{cociente con respecto al vapor}$$

$W_p$  depende de las condiciones meteorológicas y del tamaño de partícula. Sin embargo, se han determinado algunos valores característicos de  $W_p$  que varía entre  $10^5$  y  $10^6$ , para trazas de metales; de  $1.3 \times 10^4$  a  $1.6 \times 10^6$  para los alcanos normales;  $2 \times 10^3$  a  $2.5 \times 10^5$ , para los *HAP*. Tomando valores promedio aritmético para  $W_p$  entonces se tiene:  $5 \times 10^5$ ;  $8 \times 10^5$  y  $1.26 \times 10^5$  respectivamente.



Por medio de la Ecuación 4.8, se calcularon las fracciones de *SCOV* que son arrastradas como partículas o disueltas por la lluvia, mostradas en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Predicción de las fracciones de *SCOV*, que se disuelven o son arrastradas en forma de partícula, por la lluvia.

COMPUESTO ORGÁNICO SEMI VOLÁTIL (SCOV)	Fracción arrastrada	Fracción disuelta
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	1.0000	0.0000
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	1.0000	0.0000
Octaclorodibenzo-p-dioxina	1.0000	0.0000
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	0.9572	0.0428
Acenafteno	0.1262	0.8738
Acenaftileno	0.0280	0.9720
Antraceno	0.0402	0.9598
Benzo(a)antraceno	0.9959	0.0041
Benzo(a)pireno	0.9949	0.0051
Benzo(b)fluoranteno	0.6996	0.3004
Benzo(e)pireno	0.9919	0.0081
Benzo(g,h,i)perileno	0.9998	0.0002
Benzo(k)fluoranteno	0.9993	0.0007
Criseno	0.9973	0.0027
Dibenzo(a,h)antraceno	1.0000	0.0000
Fenantreno	0.2981	0.7019
Fluoranteno	0.7048	0.2952
Fluoreno	0.2594	0.7406
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.9998	0.0002
Naftaleno	1.0000	0.0000
Pireno	0.1916	0.8084
2-Cloronaftaleno	0.0842	0.9158
2-Metilnaftaleno	0.0217	0.9783
Fenol	0.0000	1.0000
Perileno	0.9292	0.0708

La Tabla 4.6, muestra que, en la mayoría de los casos, la remoción por disolución es muy baja, constituyendo el arrastre como partícula, la principal vía de eliminación de estos compuestos del aire atmosférico. En la Figura 4.2, puede apreciarse este comportamiento.

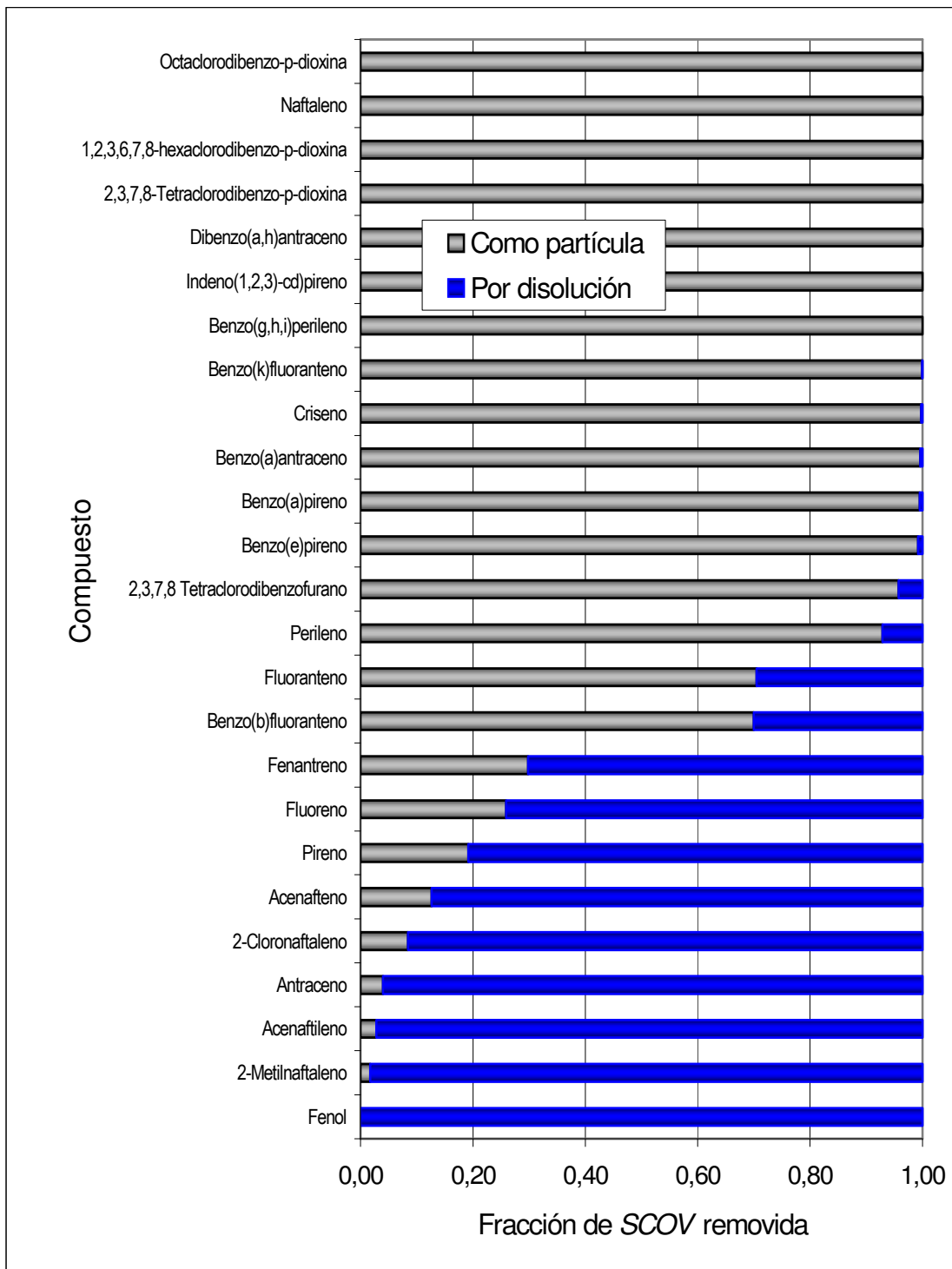


Figura 4.2 Fracciones de SCOV que serían removidos de la atmósfera, por arrastre como partícula o disolución en agua de lluvia.

#### 4.2.2.2 Depósito Seco de SCOV.

Además de la remoción por la lluvia o debido a la nieve, también se da la remoción en seco de las partículas. Las velocidades de asentamiento de las partículas, varían en función de su

diámetro y de su densidad. En la Tabla 4.7 se muestran algunos ejemplos de velocidades de asentamiento, para partículas con una densidad de  $1 \text{ g/cm}^3$ , que se encuentran suspendidas en el aire (Wark y Warner, 1998).

Tabla 4.7 Velocidad de asentamiento de las partículas con una densidad de  $1 \text{ g/cm}^3$  (Wark y Warner, 1998).

Diámetro de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Velocidad de asentamiento (cm/s)
0.1	$4 \times 10^{-5}$
1.0	$4 \times 10^{-3}$
10.0	0.3
100.0	30

Una vez que los compuestos y elementos llegan al suelo o a un medio acuático, en forma de partículas o disueltos por el agua de lluvia, pueden experimentar varios comportamientos, cada uno de los cuales estará definido por las propiedades fisicoquímicas del compuesto y el medio con el que interactúa. Así entonces, entre varias posibilidades, un compuesto puede sufrir alguno de los siguientes procesos:

- a) disolverse
- b) disociarse
- c) combinarse
- d) permanecer en el suelo o en medio acuático
- e) evaporarse de la superficie húmeda o seca
- f) bioconcentrarse en los organismos acuáticos, o
- g) biodegradarse

Por la necesidad de tener control sobre estas sustancias, se ha venido estudiando sistemáticamente la predicción de sus comportamientos y es posible discutir algunas tendencias esperadas a partir de la evaluación de cada una de las propiedades y parámetros estrechamente relacionadas con tales comportamientos, como es el caso, previamente revisado, de la presión de vapor y la volatilidad de los compuestos o de la solubilidad y del coeficiente de partición agua-octanol, de los cuales se hace enseguida una breve revisión.

### **4.3 SOLUBILIDAD EN AGUA Y COEFICIENTE DE PARTICIÓN AGUA-OCTANOL.**

La combinación de estos parámetros ambientales, resulta particularmente útil para predecir la afinidad de los compuestos hacia la fase acuosa o hacia la orgánica, que ayuda a determinar la ruta seguida por una sustancia, una vez que está en contacto con un medio acuoso.

#### **4.3.1 Solubilidad en agua.**

La solubilidad de una sustancia química en agua, es la máxima cantidad de esa sustancia que se disuelve en agua a una temperatura determinada (Lyman, 1990).

Analizado como parámetro ambiental, la solubilidad en agua permite predecir algunas tendencias, como la menor bioconcentración en organismos acuáticos, de las sustancias que son muy solubles en agua, así como la menor adsorción al suelo o a los sedimentos, entre otras características. Resulta muy útil para calcular otros parámetros y constantes relacionadas con el estudio de los fenómenos ambientales, como la Constante de Henry, revisada en la Sección 4.2, o el factor de bioconcentración que se revisa en el Capítulo 5.

En el Anexo C se presentan los valores de la solubilidad a  $25^\circ\text{C}$  de las sustancias estudiadas.

### 4.3.2 Coeficiente de Partición Agua-Octanol

El coeficiente de partición octanol-agua, se define como la relación de la concentración de una sustancia química en la fase de octanol, a su concentración en la fase acuosa, para un sistema de dos fases. Los valores, hasta ahora registrados de  $K_{ow}$ , varían desde  $10^{-3}$  hasta  $10^{-7}$  y generalmente se maneja el valor de  $\log_{10} K_{ow}$ , que equivale a un intervalo de:  $-3$  a  $7$ . Es importante mencionar que, este coeficiente debe diferenciarse de la relación de la solubilidad de la sustancia química en octanol puro a su solubilidad en agua pura. (Warren, 1990).

La expresión del coeficiente de partición agua-octanol es la siguiente:

$$K_{ow} = \frac{\text{Concentración de la sustancia química en la fase de octanol}}{\text{Concentración de la sustancia química en el agua}} \quad \text{Ec. 4.9}$$

Una de las técnicas experimentales utilizadas para determinar este coeficiente consiste en mezclar la sustancia de interés, en un recipiente sellado que contiene volúmenes iguales de octanol y agua. Cuando se ha alcanzado el equilibrio y se separan las fases agua-octanol, se mide la concentración de la sustancia estudiada en cada una de ellas, y se aplica la Ecuación 4.9 (Mihelcic, 2001).

Cuanto mayor sea el cociente de concentraciones, significa que la sustancia química muestra mayor afinidad a la fase orgánica, característica que aumenta la probabilidad de que tales sustancias tiendan a acumularse en los tejidos grasos de los seres vivos. En el caso contrario, se tienen sustancias químicas denominadas hidrofílicas, las cuales por ser más afines a la fase acuosa, tienden a contaminar los cuerpos de agua.

Este coeficiente se utiliza para determinar otras expresiones relacionadas con el estudio de los fenómenos ambientales, como el coeficiente de partición agua-suelo o el coeficiente de bioconcentración, entre otros. El Anexo D resume los valores reportados del coeficiente  $K_{ow}$  para las sustancias emitidas en los efluentes.

### 4.4 CONSTANTE DE DISOCIACIÓN.

Las interacciones ácido-base influyen sobre el comportamiento de un compuesto químico y el medio que lo rodea. Para medir esta interacción se utiliza la constante de disociación, que para un ácido débil,  $HA$ , puede ser definida como la constante de equilibrio de la reacción siguiente:



considerando que la solución está lo suficientemente diluida, (concentración de soluto  $< 0.1M$ ) de tal modo que la actividad del agua sea igual a uno, así como los coeficientes de actividad de las especies  $A$  y  $HA$ , la constante de disociación se expresa como:

$$K_a = \frac{a_{H^+} M_{A^-}}{M_{HA}} \quad \text{Ec. 4.10}$$

donde:

$K_a$  = constante de disociación, (mol/L)

$a$  = actividad

$M$  = concentración molar

Aplicando logaritmos a ambos lados de la Ecuación 4.10, se obtiene:

$$-\log_{10} Ka = -\log_{10} a_{H^+} - \log_{10} \frac{M_{A^-}}{M_{HA}} \quad \text{Ec. 4.11}$$

o expresada de otra manera es:

$$pH - pKa = \log \frac{M_{A^-}}{M_{HA}} \quad \text{Ec. 4.12}$$

y que es particularmente útil para describir la conducta de una solución acuosa, es decir revela la disociación de un ácido en un ambiente determinado (Lyman, 1990).

Un medio acuoso a condiciones ambiente comunes, está usualmente entre los valores de  $pH$  de 5 y 8, así entonces el intervalo de disociación parcial está comprendido entre  $pKa$  de 3 y 10. Valores de  $pH$  y  $pKa$ , cuya combinación produzca una diferencia absoluta mayor de 2, implican que el compuesto está completamente disociado ( $pKa < 3$ ) o sin disociación alguna ( $pKa > 10$ ) en el ambiente.

Un compuesto como el formaldehído que tiene un  $pKa$  de 13.57, a valores de  $pH$  entre 6 y 8, se encontrará con 0% de disociación en el agua ambiente, de acuerdo con la Ecuación 4.12.

Existen algunos compuestos para los cuales se reportan dos constantes de disociación. La Tabla 4.8 muestra los valores de  $pKa$  para algunos de los compuestos, identificados en los efluentes gaseosos.

Tabla 4.8 Logaritmo negativo de la constante de disociación,  $pKa$ .

COMPUESTO	$pKa$	REFERENCIA
Fenol	9.99	Serjeant et al., 1979.
Acetaldehído	13.57	Serjeant et al., 1979
Formaldehído	13.27	Serjeant et al., 1979
Metano	40.00	Lyman et al., 1990
Tolueno	35.00	Lyman et al., 1990
Acido clorhídrico	-3.00	Mihelhic et al., 2001
Ácido nítrico	-1.38	Lange's, 1985
Ácido sulfhídrico	7.04 11.96	Budavari, 1996
Ácido sulfúrico	-3.00	Mihelhic et al., 2001

Algunas de las propiedades revisadas en este Capítulo, serán utilizadas, para definir los indicadores que sirven de base para calcular el *Factor de Toxicidad y Contaminación*, que se describe detalladamente en el Capítulo 5.

## **CAPÍTULO 5**

### **MODELO PARA LA DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE TOXICIDAD Y CONTAMINACIÓN DE LOS EFLUENTES GASEOSOS**

Debido a la emisión continua de compuestos tóxicos al ambiente, la preocupación a nivel mundial, por los problemas cada vez más frecuentes, que se presentan en el ambiente, va también en aumento. Por ello se buscan alternativas para tratar de resolver este tipo de problemas, así como evaluar los riesgos a los que se expone la población humana con este tipo de sustancias. En este sentido, se han desarrollado sistemas para caracterizar la exposición a ciertas sustancias contaminantes que son emitidas constantemente a la atmósfera. Tales sistemas evalúan o estiman la cantidad de una sustancia química a la que puede estar espuesta una persona, calculada a partir del inventario nacional de emisiones de sustancias tóxicas. Los sistemas se denominan de manera genérica *Chemical Ranking and Scoring, CRS* y son desarrollados de manera permanente en países como Alemania, Canadá y Estados Unidos.

Swanson (SETAC, 1997) cita varios ejemplos de sistemas *CRS* en el mundo:

- a) The Wet Milieugevaarlijke Stoffen (WMS) Scoring System, de Alemania, asigna una clasificación por exposición ambiental de acuerdo al volumen usado, porcentaje emitido al ambiente, degradación en aire, suelo y/o agua, ocurrencia relativa en estos medios y bioconcentración.
- b) The George Washington University (GWU) System, evalúa la exposición de acuerdo con la bioconcentración, persistencia y emisión o volumen de producción.
- c) The Effluent Monitoring Priority Pollutants List (EMPPPL), incluye persistencia ambiental, bioacumulación y detección en el ambiente.
- d) The German Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe (BUA) System, incluye bioacumulación, persistencia y volumen de producción.
- e) The United States Environmental Protection Agency (USEPA) Toxics Release Inventory (TRI) Environmental Indicators Methodology, usa datos de trayectoria, transporte y

modelos de exposición para estimar una dosis sustituta o la cantidad de un compuesto químico a la cual podría estar expuesta una persona.

- f) The Chemical Hazard Evaluation for Management Strategies (CHEMS-1) Model, usa las libras liberadas por año, de un compuesto químico, según se reporta en el TRI, como una medida sustituta de la exposición potencial de los humanos y los receptores ambientales.
- g) The Accelerated Reduction/Elimination of Toxics (ARET) Substance Selection Process, de Canadá, evalúa la bioacumulación y persistencia con datos de: vida media ambiental, factor de bioconcentración y coeficiente de partición agua-octanol.
- h) The Existing Chemicals System, usa los volúmenes de producción e importación de los compuestos químicos.
- i) The Pre-biologic Screen, usa el coeficiente de partición agua-octanol, la constante de Henry y la vida media ambiental, para estimar la bioacumulación, persistencia y capacidad de penetración.

Cada uno de estos sistemas tiene por objeto cuantificar la cantidad de contaminante a la que potencialmente puede estar expuesta una persona.

Derivado de estos sistemas, Davies et al. (1994) desarrollaron un método para clasificar e identificar aquellos compuestos químicos de mayor riesgo para la salud humana y que producen el mayor impacto ambiental. Con la obtención de una clasificación por riesgo de los 158 compuestos estudiados, ellos proponen la sustitución de los compuestos de mayor riesgo por otros más seguros. Hicieron su selección basándose en The USEPA Toxics Release Inventory (TRI), que enlista los compuestos tóxicos, considerando como parte del estudio a los compuestos químicos que constituían el 99 por ciento del total del inventario de emisiones en Estados Unidos.

El algoritmo básico, para calcular el Valor de Riesgo Total de un compuesto químico, que desarrollaron Davis et al., (1994) consideró tres aspectos:

- a) los efectos sobre la salud humana
- b) los efectos ambientales
- c) el potencial de exposición

que integraron de acuerdo con la Ecuación 5.1

$$\text{VRT} = (\text{ESSH} + \text{EA}) \times \text{PE} \qquad \text{Ec. 5.1}$$

donde:

VRT = Valor de Riesgo Total  
ESSH = Efectos sobre la Salud Humana  
EA = Efectos Ambientales  
PE = Potencial de Exposición

Y les dieron a cada uno de los aspectos considerados, los valores máximos que se muestran en la Tabla 5.1, aunque los valores de riesgo finales, fueron normalizados en una escala de cero a 100.

Tabla 5.1 Valores máximos de las variables del modelo de Davis et al. (1994).

VARIABLE	VALOR MÁXIMO
ESSH	20
EA	15
PE	7.5
VRT	262.5

Tomando como base algunos de los elementos de la propuesta de Davis y sus colaboradores, se desarrolló el modelo para calcular la toxicidad y contaminación de las sustancias emitidas en los efluentes gaseosos de las unidades de un proceso de refinación de petróleo.

Para la estructuración del modelo del *Factor de Toxicidad y Contaminación*, desarrollado en esta investigación con base en las sustancias químicas identificadas en los efluentes gaseosos del proceso de refinación del petróleo, se han tomado algunos elementos de los modelos citados y se han agregado otros que se consideraron importantes, seleccionando, después de una rigurosa investigación de la información disponible para cada compuesto, sólo las propiedades cuya disponibilidad permitía obtener conclusiones para la mayoría de los compuestos.

### **5.1 SELECCIÓN DE LOS INDICADORES QUE INTEGRAN EL FACTOR DE TOXICIDAD Y CONTAMINACIÓN.**

En el desarrollo del modelo para calcular el factor de toxicidad, se seleccionaron como indicadores, algunos conceptos manejados por los toxicólogos acerca de la exposición, de los seres humanos y de los animales a una sustancia tóxica, así como magnitudes manejadas por los estudiosos del cambio climático. Cada uno de los conceptos involucrados enseguida descritos, de manera breve, se revisan detalladamente en la Sección 5.2.

De manera general, los toxicólogos plantean que la exposición de los seres humanos a las sustancias químicas tóxicas puede provocar:

- a) cáncer
- b) enfermedades no cancerígenas

Las sustancias no cancerígenas presentan un límite de concentración, llamada concentración de riesgo, debajo de la cual no se presentan efectos adversos observables, considerando las respuestas promedio de una población estudiada. En el caso de los seres humanos, estos límites de riesgo se denominan: a) *Concentración de Referencia por Inhalación (Chronic Inhalation Reference Concentration), RfC* y b) *Dosis de Referencia Oral (Chronic Oral Reference Concentration), RfD*. Cuando se trata de animales, se manejan otros valores de riesgo, tales como la *Concentración Letal, LC50* o el denominado *Valor Crónico, ChV*.

Por su parte, las sustancias cancerígenas no presentan un valor umbral, y para su manejo, se clasifican de acuerdo con sus efectos cancerígenos sobre los seres humanos y sobre los animales.

Aunado al hecho de provocar reacciones adversas en los seres humanos o en los animales, algunos compuestos químicos se concentran en los tejidos de los seres vivos, es decir se bioconcentran. A la fecha, los peces son una de las especies más estudiadas en relación con este comportamiento. La preocupación en torno a este fenómeno de bioconcentración en estos bajos niveles tróficos, como el correspondiente a los peces, se debe a que se presenta el fenómeno de biomagnificación, a medida que se asciende hacia el nivel trófico ocupado por los seres humanos. De manera que la especie humana es la receptora, que se encuentra al final de la cadena alimenticia, de todos aquellos tóxicos que, a causa del fenómeno de



bioconcentración que presentan algunas especies, se han ido acumulando paulatinamente al pasar de un nivel trófico a otro.

En realidad, los efectos tóxicos de las sustancias emitidas en los efluentes gaseosos del proceso de refinación, impactan también la flora, principalmente la circundante, donde se depositan algunas de estas sustancias y son ingeridas, en el caso de los pastizales, por el ganado vacuno, donde también se bioconcentran, para posteriormente ser trasladadas al ser humano. Como ejemplo de este fenómeno se tiene el caso de las dioxinas y furanos, de los cuales se estima que el 90% de la exposición en seres humanos ocurre por medio de la dieta, con alimentos de origen animal. Y una de las principales causas de la contaminación se debe al depósito de tales compuestos en los pastizales y cuerpos de agua, seguida de bioacumulación de las cadenas alimenticias terrestres y acuáticas (*WHO*, 1998).

Además del impacto que producen en la flora y la fauna, es decir en el medio biótico, los compuestos tóxicos que se encuentran en los efluentes gaseosos pueden alterar el medio abiótico, participando en reacciones químicas con los componentes naturales de la atmósfera, como la destrucción de la capa de ozono; provocando fenómenos de calentamiento global y lluvia ácida; , o contaminando el suelo donde algunos permanecen por largos periodos.

En realidad, el impacto que producen las sustancias químicas emitidas al ambiente, es mayor que el que se ha comentado hasta ahora en este documento. En este sentido, cabe señalar que algunas áreas de estudio de los problemas ambientales no fueron tenidas en cuenta en esta investigación, debido a que la información disponible no es aún suficiente para emitir conclusiones que fuesen representativas, teniendo en cuenta la gran cantidad y variedad de los compuestos gaseosos que emite un proceso de refinación de petróleo.

A partir de la información seleccionada, se desarrolló un *Factor de Toxicidad y Contaminación* que representa el impacto, que cada uno de los compuestos encontrados en los efluentes gaseosos producen en el ambiente, considerando tanto el impacto sobre los recursos bióticos, es decir los relacionados con las especies vivientes, como sobre los recursos abióticos, que se refiere a los carentes de vida.

Los recursos bióticos están conformados por: la flora, la fauna y los microorganismos, en tanto que los recursos abióticos son: la litosfera, la hidrosfera y la atmósfera.

La investigación acerca del impacto producido por los contaminantes sobre los recursos bióticos, ha sido desarrollada más ampliamente y ha sido enfocada principalmente hacia la fauna. Dentro de las especies más ampliamente estudiadas de la fauna se encuentran los seres humanos y los peces. La información disponible para ambas especies es consistente y está siendo constantemente actualizada y ampliada. Asimismo, se han efectuado estudios y se han publicado los resultados correspondientes, sobre la gran mayoría de los compuestos tóxicos encontrados en los efluentes gaseosos que involucra esta investigación doctoral.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, para evaluar el impacto sobre los recursos bióticos, se consideraron los siguientes aspectos:

- a) riesgo por cáncer en seres humanos
- b) riesgo por enfermedades no cancerígenas en seres humanos
- c) bioconcentración de compuestos químicos en los peces
- d) riesgo por toxicidad aguda en peces
- e) riesgo por toxicidad crónica en peces

Actualmente, el impacto producido por las actividades humanas sobre los recursos abióticos, es estudiado de manera constante y en este sentido se efectúan investigaciones que buscan identificar, para evitarlas, las causas del incremento de la temperatura en la atmósfera, el deshielo de los casquetes polares, los fenómenos meteorológicos anuales que provocan desastres cada vez más frecuentes y las enfermedades asociadas a la contaminación ambiental, entre otros problemas.

En el caso de la atmósfera, se han desarrollado herramientas para efectuar este tipo de estudios, basadas en indicadores que comparan el comportamiento de una sustancia respecto de otra en relación con el efecto que causan en el ambiente. Así entonces, el impacto asociado con la destrucción de la capa de ozono es evaluado mediante el Potencial de Destrucción del Ozono, OPD (Ozone Potential Depletion). Para evaluar el impacto asociado con el calentamiento global que origina una sustancia, se utiliza el Potencial de Calentamiento Global, WGP, (Warming Global Potential). En el caso de la tendencia de un compuesto químico para permanecer en el suelo, se hace uso del Coeficiente de Partición Agua-Suelo, K<sub>co</sub>. Asimismo, el fenómeno de la lluvia ácida puede ser evaluado mediante el logaritmo negativo de la constante de disociación, pK<sub>a</sub>.

Teniendo en cuenta la consistencia encontrada en la información proporcionada por: los valores del coeficiente de partición agua-suelo, K<sub>co</sub>, el logaritmo negativo de la constante de disociación, pK<sub>a</sub> y de los indicadores del Potencial de Calentamiento Global, GWP, y considerando la importancia de cada uno de los mencionados efectos producidos por los compuestos químicos emitidos al ambiente, el modelo para la evaluación de su toxicidad sobre los recursos abióticos, se estructuró de manera que incluyera los aspectos de riesgo por:

- a) fijación al suelo,
- b) calentamiento global, y
- c) lluvia ácida

El desarrollo de cada uno de estos aspectos de riesgo, dio origen a las siguientes funciones de toxicidad, que se anotan de acuerdo con el riesgo correspondiente

- a) Función de Toxicidad por Cáncer en Seres Humanos, FTCH
- b) Función de Toxicidad por Inhalación en Seres Humanos, FTINH
- c) Función de Toxicidad por Ingestión en Seres Humanos, FTING
- d) Función de Toxicidad por Bioconcentración en Peces, FTBP
- e) Función de Toxicidad por Exposición Aguda en Peces, FTEAP
- f) Función de Toxicidad por Exposición Crónica en Peces, FTECP
- g) Función de Toxicidad por Fijación al Suelo, FTFS
- h) Función de Impacto Climático por Calentamiento Global, FICCG
- i) Función de Impacto Climático por Lluvia Ácida, FLA

A partir de las cuales, se calcula el *Factor de Toxicidad y Contaminación*, FTC, para cada uno de los compuestos, considerando la sumatoria, de cada una de las citadas funciones. La expresión general, del *Factor de Toxicidad* se resume de acuerdo con la Ecuación 5.2 de la siguiente manera:

$$FTC_i = a1*FTCH_i + a2*FTINH_i + a3*FTING_i + a4*FTBP_i + a5*FTEAP_i + a6*FTECP_i + a7*FTFS_i + a8*FICCG_i + a9*FLA_i \quad Ec. \quad 5.2$$

El desarrollo detallado de cada una de estas funciones se da a continuación, en la Sección 5.2 y la integración, considerando los coeficientes de peso, a<sub>i</sub>, para cada uno de las funciones, se

desarrolla en la Sección 5.3.

La decisión acerca de los indicadores que integran el modelo aquí desarrollado para calcular el Factor de Toxicidad, de ninguna manera limita el enriquecimiento que se puede hacer a la propuesta, en la medida en que un mayor número de propiedades físico-químicas sean determinadas para las sustancias en estudio.

## **5.2 DESARROLLO DE LAS FUNCIONES QUE INTEGRAN EL FACTOR DE TOXICIDAD Y CONTAMINACIÓN**

En el desarrollo de cada una de las funciones consideradas para integrar el Factor de Toxicidad, se consideraron, los siguientes aspectos para cada uno de los indicadores:

- a) Antecedentes
- b) Fuentes de información
- c) Cálculo de la ecuación de regresión o de la función representativa
- d) Cálculo de los valores de la función para cada sustancia química

Para evaluar el impacto en los seres humanos, se consideraron los riesgos por toxicidad para cada compuesto, por ingestión, así como por inhalación, evaluando cada uno de estos riesgos en función de factores perfectamente establecidos como son: la *Dosis de Referencia Oral, RfD* y *Concentración de Referencia por Inhalación, RfC*, definidos cada uno por la toxicidad que tienen sobre el ser humano. Como sólo algunas de las sustancias químicas han sido suficientemente estudiadas como para tener definido uno o ambos valores de riesgo, en los casos en que se desconocen estos valores de riesgo, se utilizaron:

- a) la Concentración Límite en Agua para Beber, *LAB* ( $\mu\text{g/L}$ ), (establecida por la *EPA* como *Federal Drinking Water Standard*), para evaluar el riesgo de toxicidad por ingestión, en ausencia del valor de la Dosis de Referencia Oral, *RfD* y
- b) la Exposición Límite Permitida, *PEL*, (*Permissible Exposition Limit*), ( $\text{mg/m}^3$ ), establecida por la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (*OSHA*, Occupational Safety and Health Administration) de los Estados Unidos. Se utiliza en esta propuesta del Factor de Toxicidad y Contaminación, para evaluar el riesgo de toxicidad por inhalación, a falta del valor de la *Dosis de Referencia Oral, RfD*. El valor de *PEL* es tipo *TWA*, Valor Límite Promedio (Threshold Wighted Average), en 8 horas.

Enseguida se describe el desarrollo de cada una de las funciones que integran el factor de toxicidad y contaminación.

### **5.2.1 FUNCIÓN DE TOXICIDAD POR RIESGO DE CÁNCER EN SERES HUMANOS (FTCH)**

El cáncer puede ser definido, según la *American Cancer Society, ACS*, como el grupo de enfermedades caracterizada por el crecimiento y propagación sin control de células anormales. Constituye, actualmente, la segunda causa de muerte, que se traduce en 1 de cada 4 fallecimientos en los Estados Unidos.

Según la *ACS*, la probabilidad de que una persona, que reside en los Estados Unidos, desarrolle cáncer en alguna etapa de su vida es poco menor de 1 por cada 2 hombres y un poco mayor de 1 por cada 3 mujeres. La evidencia científica sugiere que aproximadamente una tercera parte de los 555 500 decesos por cáncer, pronosticados para el año 2002, estarían relacionados con la nutrición, inactividad física, obesidad y otros factores de estilos de vida que pueden ser prevenidos, como el hábito de fumar, cuya proyección de mortalidad para el año 2002 fue de 170 000 decesos (*ACS*, 2003).

De acuerdo con la *ACS* (2003), en el año 2000, Hungría, encabezó las listas de muertes por

cáncer, en ambos géneros, con 272.3 fallecimientos de hombres y 147.4 de mujeres, por cada 100 000 habitantes. México, se ubicó en el lugar 42 en el caso de los hombres con 112.5 muertes y en el lugar 20, en el caso de mujeres con 106.3 casos. El estudio comparativo fue realizado entre 45 países, entre los que destaca Mauritania, que ocupa el lugar 45 con 79.6 casos de hombres y el lugar 44 con 66.3 muertes de mujeres.

La investigación en el área del cáncer ha mostrado que un número importante de los casos de cáncer se debe al ambiente en la cual se desenvuelve la persona, es decir todo aquello con lo que interactúa, lo que come, bebe, fuma, su conducta sexual; la radiación que recibe, sea natural como la del sol o medicinal; drogas, así como factores socioeconómicos que influyen en la susceptibilidad de las personas. Asimismo juegan un papel importante la presencia de sustancias que encuentran en el aire, el agua y suelo (OTA, 1981).

La asociación entre factores ambientales y enfermedades en los seres humanos se ha venido observando paulatinamente, por ejemplo se ha comprobado que algunos de los efectos a largo plazo más importantes, de la contaminación del aire en la salud de los seres humanos, son la morbilidad y la mortalidad debida a enfermedades crónicas obstructivas de los pulmones, como el asma, la bronquitis y el enfisema.

Generalmente, las áreas urbanas tienen mayores índices de fallecimientos por habitante, debido a enfermedades crónicas obstructivas y cáncer en los pulmones, que los ambientes rurales. En un estudio recientemente efectuado con residentes de 51 áreas metropolitanas de Estados Unidos, de las cuales se contaba con información sobre contaminación, se encontró que un incremento de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en la concentración promedio de partículas de diámetro menor a  $2.5 \mu\text{m}$  (PM2.5) en el aire ambiente, provocó un aumento de 6% y 8% en el riesgo de mortalidad por cáncer cardiopulmonar y pulmonar, respectivamente (Pope, 2002).

De acuerdo con Tomatis et al. (1997), el cáncer puede prevenirse de dos formas: a) evitando la introducción de agentes cancerígenos en el ambiente y b) eliminando o reduciendo drásticamente la exposición a agentes cancerígenos que ya se encuentran en el ambiente. En la medida de lo posible, la primera de las acciones se lleva a cabo identificando cada una de las sustancias cancerígenas. La segunda tiene relación con las actividades que efectúan varios organismos involucrados con la vigilancia de los niveles de exposición ocupacionales, entre los que destaca la *Occupational Safety and Health Administration (OSHA)*, de Estados Unidos.

Minamoto et al. (1999), considera que la hipótesis de que los factores ambientales influyen sobre la cancerogénesis, está ampliamente sustentada en estudios tanto epidemiológicos como experimentales. Entre los estudios epidemiológicos que cita, está el caso de la incidencia de cáncer gástrico, que es 6 veces mayor en los japoneses que en las poblaciones occidentales y este riesgo decrece marcadamente entre los japoneses que migran hacia los países occidentales.

Ejemplos de factores ambientales que han sido asociados con el incremento en el riesgo de cáncer en los seres humanos, incluyen mutágenos químicos y físicos, como el humo del cigarrillo, aminas heterocíclicas, asbestos y radiación ultravioleta, entre otros; así como infección por ciertos patógenos bacteriales o virales.

En general, los factores de la dieta que están relacionados con el cáncer, pueden ser divididos en tres grandes categorías:

- constituyentes de la dieta que son cancerígenos, como las aflatoxinas, las aminas heterocíclicas, los compuestos nitrosados, los hidrocarburos aromáticos policíclicos y los trihalometanos,
- factores de la dieta que promueven el desarrollo de tumores, que incluyen compuestos químicos tales como los hidrocarburos clorados, el alcohol y el cloruro de sodio o hábitos de la alimentación, como la ingestión de grasas y/o calorías, y
- los componentes de la dieta que mejoran los mecanismos de defensa celular.

A pesar de que resulta difícil identificar al agente que causa determinado tipo de cáncer y, que pueda por lo tanto ser atribuido a un riesgo ocupacional específico, en lo que respecta al riesgo de cáncer en seres humanos, causado por compuestos químicos encontrados en los efluentes gaseosos de un proceso de refinación del petróleo, existen registros de algunos tipos de cáncer plenamente identificados, asociados a determinados compuestos encontrados en estos efluentes, según se resume en la Tabla 5.2, construida a partir de la información publicada por el *NTP* (2002).

Tabla 5.2 Riesgos de Cáncer Ocupacional.

COMPUESTO	CÁNCER, SITIO O TIPO
Arsénico y ciertos compuestos de arsénico	Pulmón, piel, escroto, sistema linfático, hígado
Benceno	Leucemia
Berilio y ciertos compuestos de berilio	Pulmón
Bióxido de azufre	Sistema respiratorio
Cadmio y ciertos compuestos de cadmio	Pulmón, próstata
Cloro	Sistema linfático
Cobalto	Pulmón
Cromo y ciertos compuestos de cromo	Pulmón, conductos nasales
Níquel y ciertos compuestos de níquel	Cavidad nasal, pulmón, laringe
Los HAP: acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, 2-cloro-naftaleno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno e indeno(1,2,3-cd)pireno.	Piel, pulmón, tracto gastrointestinal
Naftaleno	Intestino, laringe.
Perileno	Esófago, hígado, intestino delgado, recto, laringe, pulmón, vejiga.
Tolueno	Esófago, recto, sistema óseo.
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD)	Gástrico, pulmón, próstata, senos.

A nivel Internacional existen varios organismos cuya función está relacionada con la investigación del cáncer. Una de sus actividades es la de identificar a los cancerígenos mediante estudios epidemiológicos y pruebas de laboratorio. Entre los organismos que clasifican a los compuestos químicos, mezclas o exposiciones, por su cancerogenicidad, se encuentran:

- la *International Agency for Research on Cancer (IARC)*, organismo dependiente de la *World Health Organization, WHO*, con sede en Francia,
- la *Environmental Protection Agency, EPA*, de Estados Unidos, y
- el *National Toxicology Program*, de Estados Unidos.

Para efectuar una evaluación se utilizan estudios desarrollados tanto en animales como en humanos, dándole prioridad a la evidencia que proviene de estudios epidemiológicos. Para

efectuar los estudios de exposición-cáncer en humanos, es necesario tener en cuenta el periodo de latencia que puede ir, en algunos casos, de 20 a 30 años o más, antes de que aparezcan los primeros síntomas de cáncer. Sin embargo, actualmente se efectúan bioensayos en animales, a partir de los cuales se proyectan los resultados que las sustancias estudiadas provocarían en los seres humanos. Por supuesto, estos estudios se basan en la hipótesis de que las sustancias químicas que provocan cáncer en los animales experimentales, tendrán efectos similares en los seres humanos (NTP, 2003).

A continuación se revisan brevemente las clasificaciones de cancerígenos desarrolladas por EPA, IARC y NTP.

### 5.2.1.1 Clasificación de Cancerígenos según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos.

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, *Environmental Protection Agency (EPA)*, utiliza su propia clasificación, consistente en 5 categorías principales, caracterizadas de la siguiente manera:

Tabla 5.3 Clasificación utilizada por la EPA para las sustancias, por su cancerogenicidad en humanos

GRUPO	RIESGO
A	Cancerígeno humano
B	Probable cancerígeno humano
B1	Evidencia limitada de cancerogenicidad en humanos
B2	Evidencia suficiente de cancerogenicidad en animales
C	Posible cancerígeno humano
D	No clasificable como cancerígeno humano
E	Evidencia de no cancerogenicidad en humanos

### 5.2.1.2 Clasificación de Cancerígenos, según la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer.

Según la *International Agency for Research on Cancer (IARC)*, las sustancias químicas pueden ser clasificadas en cuatro grupos, de acuerdo con su capacidad para causar cáncer en los seres humanos.

Hasta la fecha, la IARC ha efectuado la clasificación de 885 agentes, mezclas y exposiciones. La revisión de agentes, mezclas y exposiciones es continua y se actualiza en función de las evidencias existentes, dándose el caso de que algunas sustancias sean reclasificadas de acuerdo con las características inherentes a alguno de los grupos utilizados por la IARC, que se describen, de manera simplificada en la Tabla 5.4. y de manera detallada en la Tabla 5.5.

Tabla 5.4 Resumen de la clasificación de la IARC.

GRUPO	DESCRIPCIÓN
1	Cancerígeno en humanos.
2A	Probablemente cancerígeno en humanos.
2B	Posiblemente cancerígeno en humanos.
3	No clasificable como cancerígeno en humanos.
4	Probablemente no cancerígeno en humanos.

Tabla 5.5 Clasificación de cancerígenos según la IARC

GRUPO 1: Cancerígeno en humanos.

Esta categoría es utilizada cuando hay suficiente evidencia de cancerogenicidad en humanos. Excepcionalmente, un agente (mezcla) puede estar colocado en esta categoría cuando la evidencia de producir cáncer a humanos es menor que suficiente pero hay suficiente evidencia de cancerogenicidad en animales experimentales y fuerte evidencia en humanos expuestos tal que el agente (mezcla) actúa a través de un mecanismo relevante de cancerogenicidad.

GRUPO 2

Esta categoría incluye agentes, mezclas y circunstancias para las cuales, en un extremo, el grado de evidencia de cancerogenicidad en humanos es casi suficiente, así como para aquéllos de los cuales, en el otro extremo, no hay datos humanos pero para los cuales hay evidencia de cancerogenicidad en animales experimentales. Los agentes, mezclas y circunstancias de exposición, son asignadas tanto al grupo 2A (probablemente cancerígenos a humanos) o al grupo 2B (posiblemente cancerígenos a humanos) sobre la base de evidencia epidemiológica y experimental de cancerogenicidad y otros datos relevantes.

**GRUPO 2A: Probablemente cancerígeno en humanos.**

Esta categoría es utilizada cuando hay evidencia limitada de cancerogenicidad en humanos y suficiente evidencia de cancerogenicidad en animales experimentales. En algunos casos, un agente (mezcla) puede ser clasificado en esta categoría cuando hay evidencia inadecuada de cancerogenicidad en humanos y suficiente evidencia de cancerogenicidad en animales experimentales y fuerte evidencia de que la cancerogénesis es mediata mediante un mecanismo que también opera en humanos. Excepcionalmente, un agente, mezcla o circunstancia de exposición puede ser clasificado en esta categoría solamente sobre la base de evidencia limitada de cancerogenicidad en humanos.

GRUPO 2B: Posiblemente cancerígeno en humanos

Esta categoría es usada para agentes, mezclas y circunstancias de exposición para lo cual hay evidencia limitada de cancerogenicidad en humanos y evidencia suficiente de cancerogenicidad en animales experimentales. Puede también ser utilizada cuando hay evidencia inadecuada de cancerogenicidad en humanos pero hay evidencia suficiente de cancerogenicidad en animales experimentales. En algunos casos, un agente, mezcla o circunstancia de exposición para el cual hay evidencia inadecuada de cancerogenicidad en humanos, pero evidencia limitada de cancerogenicidad en animales experimentales junto con evidencia de soporte de otros datos relevantes, puede ser colocada en este grupo.

**GRUPO 3: No clasificable como cancerígeno en humanos.**

Esta categoría es usada muy comúnmente por agentes, mezclas y circunstancias de exposición para el cual la evidencia de cancerogenicidad es inadecuada en humanos e inadecuada o limitada en animales experimentales. Excepcionalmente, los agentes (mezclas) para los cuales la evidencia de cancerogenicidad es inadecuada en humanos pero suficiente en animales experimentales, pueden ser ubicados en esta categoría cuando hay fuerte evidencia de que el mecanismo de cancerogenicidad en animales experimentales no opera en humanos. Agentes, mezclas y circunstancias experimentales que no caen en otro grupo también pueden ser colocadas en esta categoría.

**GRUPO 4: Probablemente no cancerígeno en humanos.**

Esta categoría es utilizada para agentes o mezclas para las cuales hay evidencia que sugiere ausencia de cancerogenicidad en humanos y en animales experimentales. En algunos casos, pueden ser clasificadas en este grupo, agentes o mezclas para las cuales hay evidencia inadecuada de cancerogenicidad en animales experimentales, consistente y fuertemente soportados mediante un amplio intervalo de datos relevantes.

### **5.2.1.2 Clasificación de Cancerígenos, según el National Toxicology Program, NTP, de Estados Unidos.**

El *National Toxicology Program*, inició desde 1980 la publicación de reportes sobre cancerígenos, efectuando continuamente revisiones y actualizaciones de las propiedades de los compuestos y modificando las clasificaciones de acuerdo con los resultados obtenidos de tales revisiones. Por ejemplo, en el Décimo Reporte sobre Cancerígenos publicado en 2002, el *NTP* clasificó a 52 sustancias como *Known to be Carcinogens*. Este proceso de clasificación comprende la solicitud de nominaciones que hace el *NTP* para el listado o eliminación de las sustancias, agentes, mezclas y circunstancias de exposición a las agencias que representan el

Comité Ejecutivo de *NTP*. Las agencias que integran este Comité son:

- a) Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR),
- b) Consumer Product Safety Commission (CPSC)
- c) Environmental Protection Agency (EPA)
- d) Food and Drug Administration (FDA)
- e) National Center for Toxicological Research (NCTR)
- f) National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)
- g) Occupational Safety and Health Administration (OSHA)
- h) Department of Health and Human Services (DHHS)
- i) National Institutes of Health (NIH)
- j) National Cancer Institute (NCI)
- k) National Institute of Environmental Health Sciences (NIEHS)

Asimismo se identifican otras nominaciones de otras fuentes como la *IARC* o reportes técnicos de bioensayos, posteriormente, las propuestas son evaluadas y clasificadas de acuerdo con los criterios del *NTP*, que se describen en la Tabla 5.6

Tabla 5.6 Criterios del *NTP* para clasificar a los cancerígenos.

<p><b><i>Known to be Carcinogens (Conocidas como Cancerígenos Humanos) (K)</i></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Existe evidencia suficiente de cancerogenicidad a partir de estudios en humanos, que indican una relación causal entre la exposición del agente, la sustancia o mezcla y el cáncer en humanos.</li> </ul>
<p><b><i>Reasonably Anticipated to be Human Carcinogens (Se Anticipan Razonablemente como Cancerígenos Humanos) (R)</i></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Existe evidencia suficiente de cancerogenicidad a partir de estudios en humanos, que indican que la interpretación causal es creíble, pero que las explicaciones alternativas, tales como oportunidad, sesgo, o factores de confusión, que podrían no ser adecuadamente excluidos, o</li> <li>• Existe suficiente evidencia de cancerogenicidad a partir de estudios en animales experimentales que indican que hay una incidencia incrementada de tumores malignos y/o de una combinación de malignos y benignos 1) en múltiples especies o múltiples tejidos, ó 2) por múltiples rutas de exposición, ó 3) a un grado inusual respecto a incidencia, sitio o tipo de tumor o edad de aparición, o</li> <li>• Existe menos evidencia suficiente de cancerogenicidad en humanos o animales de laboratorio, sin embargo, el agente, sustancia o mezcla pertenece a una clase de sustancias bien definida, estructuralmente relacionada de sustancias cuyos miembros se encuentran listados en el Reporte previo de Cancerígenos, en alguna de las dos categorías, o existe relevante información convincente de que el agente actúa a través de mecanismos que indican que probablemente causaría cáncer en los humanos.</li> </ul> <p>Las conclusiones relacionadas con la cancerogenicidad en humanos o animales experimentales están basadas en juicio científico, con la consideración dada a toda la información relevante. La información relevante incluye, pero no está limitada a: dosis respuesta, ruta de exposición, estructura química, metabolismo, farmacocinética, subpoblaciones sensibles, efectos genéticos u otros datos relacionados con el mecanismo de acción de los factores, que puede ser único, para una sustancia dada. Por ejemplo, puede haber sustancias para las cuales hay evidencia de cancerogenicidad en animales de laboratorio, pero existen datos que indican que el agente actúa a través de mecanismos que no operan en humanos, por lo cual no sería razonablemente anticipado que cause cáncer en humanos.</p>

El Décimo Reporte del *National Toxicology Program, NTP*, se utilizó como otra fuente de información para clasificar a los compuestos encontrados en los efluentes gaseosos. El Reporte del *NTP* se caracteriza porque en él se presentan sólo aquellas sustancias a las que un número considerable de residentes de Estados Unidos, está expuesto. La mayoría de las sustancias a las cuales muy poca gente está expuesta, no se listan. Tampoco aquéllas que han sido eliminadas o restringidas en su uso se consideran en el Reporte del *NTP*.

La Tabla 5.7 muestra de manera resumida las categorías asignadas por los tres organismos



mencionados, *IARC*, *EPA* y *NTP*, para cada uno de los compuestos identificados en los efluentes gaseosos y que serán utilizadas para estructurar, más adelante, una función que permita evaluar la toxicidad por cáncer de tales compuestos.

Tabla 5.7 Clasificación de las sustancias según *IARC*, *EPA* y *NTP*.

SUSTANCIA	CLASIFICACIÓN			SUSTANCIA	CLASIFICACIÓN		
	<i>IARC</i>	<i>EPA</i>	<i>NTP</i>		<i>IARC</i>	<i>EPA</i>	<i>NTP</i>
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	1	B2	K	Antraceno	3	D	
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	3	0		Benzo(a)antraceno	2A	B2	R
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	3	0		Benzo(a)pireno	2A	B2	R
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	3	0		Benzo(b)fluoranteno	2B	B2	R
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	3	B2		Benzo(e)pireno	0	B2	
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	3	0		Benzo(g,h,i)perileno	3	D	
Octaclorodibenzo-p-dioxina	3	0		Benzo(k)fluoranteno	2B	B2	R
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	3	0		Criseno	3	B2	
1,2,3,7,8 Pentaclorodibenzofurano	3	0		Dibenzo(a,h)antraceno	2A	B2	R
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	3	0		Fenantreno	3	D	
1,2,3,4,7,8 Hexaclorodibenzofurano	3	0		Fluoranteno	3	D	
1,2,3,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	3	0		Fluoreno	3	D	
1,2,3,7,8,9 Hexaclorodibenzofurano	3	0		Indeno(1,2,3-cd)pireno	2B	B2	R
2,3,4,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	3	0		Naftaleno	2B	C	
1,2,3,4,6,7,8 Heptaclorodibenzofurano	3	0		Pireno	3	D	
1,2,3,4,7,8,9 Heptaclorodibenzofurano	3	0		Fenol	3	D	
Octaclorodibenzo-p-furano	3	0		Perileno	3	D	
Antimonio	2B	0		1,1,1 Tricloroetano	3	D	
Arsénico	1	A	K	1,3 Butadieno	2A	0	K
Bario	0	D		Acetaldehído	2B	B2	R
Berilio	1	B1	K	Acroleína	3	C	
Cadmio	1	B1	K	Benceno	1	A	K
Cromo	1	A	K	Cloroformo	2B	B2	R
Manganeso	0	D		Etilbenceno	3	0	
Mercurio	3	D		Formaldehído	2A	B1	R
Níquel	1	A	K	Heptano	0	D	
Plata	0	D		Propeno	3	0	
Plomo	2B	B2		Tolueno	3	D	
Selenio	3	D		Xileno	3	0	
Zinc	0	D		Acido clorhídrico	3	0	
Acenaftileno	0	D		Bióxido de azufre	3	0	

En el caso de México, se consultan estas fuentes internacionales, porque en el país la realidad cáncer-riesgo ocupacional no ha sido suficientemente estudiada. Por ello, en esta investigación se utilizaron las clasificaciones de los organismos descritos, ya que constituyen los referentes más adecuados por la obtención de información, considerando la amplitud y riguroso escrutinio de sus datos publicados.

El objetivo de la siguiente parte de la investigación es estructurar, a partir de las clasificaciones

de cancerígenos previamente revisadas, una función que cuantifique el riesgo de cáncer, sobre el ser humano, que representa cada una de las sustancias químicas estudiadas. La propuesta y evaluación de cada uno de las sustancias se describe enseguida.

#### **5.2.1.4 Descripción de la Función de Toxicidad por Riesgo de Cáncer en Seres Humanos (FTCH)**

Como la clasificación del *NTP* corresponde sólo a 17 de las sustancias encontradas en los efluentes gaseosos, y está prácticamente representada por las clasificaciones de *IARC* y *EPA*, se omitió la clasificación del *NTP* y sólo se usaron las clasificaciones de *IARC* y *EPA* para integrar la *Función de Toxicidad por Riesgo de Cáncer en Seres Humanos (FTCH)*.

Con la intención de asignar un valor a la toxicidad de las sustancias químicas, por su carácter cancerígeno, fue necesario convertir, al igual que lo hicieron Davies et al. (1994), de cualitativas a cuantitativas las clasificaciones de riesgo establecidas por *IARC* y *EPA*, para lo que se utilizaron las equivalencias mostradas en la Tabla 5.8. A partir de estas equivalencias es posible establecer una función de tipo discreto denominada *Función de Toxicidad por Riesgo de Cáncer en Humanos (FTCH)*.

Algunos de las sustancias de la Tabla 5.8 se encuentran clasificadas de acuerdo con los criterios de ambas agencias, lo que representa dos calificaciones. Otras sustancias químicas sólo cuentan con una clasificación y se dan algunos casos en los cuales las sustancias no se encuentran clasificadas en ninguna de las agencias, por lo que el criterio para calcular la función de toxicidad se hizo de la siguiente manera: si el compuesto presenta los dos valores de riesgo equivalente, se calcula el promedio aritmético de ambos; si sólo presenta un valor de riesgo, entonces ese representa el valor final y por último, si carece de ambos, el valor final de *Función de Toxicidad por Riesgo de Cáncer en Seres Humanos* es igual a cero.

Tabla 5.8 Riesgo equivalente por cancerogenicidad.

CLASIFICACIÓN		RIESGO EQUIVALENTE
<i>IARC</i>	<i>EPA</i>	
1	A	1
2A	B1	0.5
	B2	0.3
2B	C	0.1
3	D	0
4	E	0

Los valores de la *FTCH* para los compuestos se muestran en la Tabla 5.9. Existen casos de sustancias que, hasta el momento de la presente investigación, no han sido estudiadas suficientemente, como para ser clasificadas por su comportamiento cancerígeno en humanos o animales, lo que no descarta la posibilidad de que presenten esta característica. Por ello, para la presente investigación, la *FTCH* se tomará como igual a cero para esas sustancias químicas que carecen de clasificación.

Para los compuestos aquí estudiados, los valores de la *FTCH* sólo consideran los efectos por riesgo de cáncer de los compuestos químicos de manera individual y no tienen en cuenta los efectos sinérgicos entre ellos, que ya han sido detectados en algunos casos, como el de las complejas mezclas de cancerígenos que se encuentran en el humo del tabaco, o en los gases producto de la combustión de combustibles fósiles, por citar algunos.

Tabla 5.9 Valores calculados de la *FTCH* para las sustancias químicas.

SUSTANCIA	FTCH	SUSTANCIA	FTCH
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	0.6500	2-Metilnaftaleno	0.0000
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Fenol	0.0000
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Perileno	0.0000
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	1,1,1 Tricloroetano	0.0000
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.3000	1,3 Butadieno	0.5000
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,2-Dimetilbutano	0.0000
Octaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,3-Dimetilbutano	0.0000
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	0.0000	2,2-Dimetilpropano	0.0000
1,2,3,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1,3 butadieno	0.1000
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1 buteno	0.0000
1,2,3,4,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 2 buteno	0.0000
1,2,3,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil butano	0.0000
1,2,3,7,8,9 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil pentano	0.0000
2,3,4,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	3 metil pentano	0.0000
1,2,3,4,6,7,8 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acetaldehído	0.2000
1,2,3,4,7,8,9 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acroleína	0.1000
Octaclorodibenzo-p-furano	0.0000	Benceno	1.0000
Antimonio	0.1000	Butano	0.0000
Arsénico	1.0000	Ciclohexano	0.0000
Bario	0.0000	Ciclopentano	0.0000
Berilio	0.7500	Cis 2 penteno	0.0000
Cadmio	0.7500	Cloroformo	0.2000
Cobre	0.0000	Etano	0.0000
Cromo	1.0000	Etilbenceno	0.0000
Manganeso	0.0000	Formaldehído	0.5000
Mercurio	0.0000	Heptano	0.0000
Níquel	1.0000	Hexano	0.0000
Plata	0.0000	Hexeno	0.0000
Plomo	0.2000	Isobutano	0.0000
Selenio	0.0000	Metano	0.0000
Talio	0.0000	Metil ciclopentano	0.0000
Zinc	0.0000	Pentano	0.0000
Acenafteno	0.0000	Propano	0.0000
Acenaftileno	0.0000	Propeno	0.0000
Antraceno	0.0000	Tolueno	0.0000
Benzo(a)antraceno	0.4000	Trans 2 penteno	0.0000
Benzo(a)pireno	0.4000	Xileno (Total)	0.0000
Benzo(b)fluoranteno	0.2000	Acido clorhídrico	0.0000
Benzo(e)pireno	0.3000	Ácido sulfhídrico	0.0000
Benzo(g,h,i)perileno	0.0000	Amoniaco	0.0000
Benzo(k)fluoranteno	0.3000	Bióxido de azufre	0.0000
Criseno	0.3000	Bióxido de carbono	0.0000
Dibenzo(a,h)antraceno	0.0000	Bióxido de nitrógeno	0.0000
Fenantreno	0.0000	Monóxido de carbono	0.0000
Fluoranteno	0.0000	Óxido nítrico	0.0000
Fluoreno	0.0000	Óxido nitroso	0.0000
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.2000	Trióxido de azufre	0.0000
Naftaleno	0.1000	Acido sulfúrico	1.0000
Pireno	0.3000	Ácido nítrico	1.0000
2-Cloronaftaleno	0.0000		

En una atmósfera de trabajo como la que se encuentra en una refinería, o alrededor de ésta, se

dan efectos sinérgicos que confunden la evaluación del impacto de los cancerígenos. A pesar de ello, la *OTA* (1981) estima como confiable una cifra entre 10 y 15 % de casos de cáncer asociados con el lugar de trabajo. Y a pesar de la confusión para asociar un número específico de cierto tipo de cáncer con alguno de los contaminantes, cada vez es más evidente esta relación, aunque el grado en el cual los factores ambientales influyen sobre la formación de un tumor cancerígeno en una persona, varía en función de su susceptibilidad a esos factores y ésta depende de los mecanismos de defensa de los individuos. A pesar de tales incertidumbres se consideró conveniente que la toxicidad por cáncer sea uno de los valores que sustenten el factor de toxicidad de cada una de las sustancias ya mencionadas.

Enseguida se revisa la información relacionada con los efectos no cancerígenos de las sustancias química sobre los seres humanos.

### **5.2.2 FUNCIÓN DE TOXICIDAD POR INHALACIÓN EN SERES HUMANOS (FTINH)**

El estudio de las relaciones dosis-respuesta forman parte de la teoría y práctica cotidiana de la Toxicología y de la Farmacología. Hasta ahora, la información disponible de estudios dosis-respuesta varía desde datos de estudios bien controlados y conducidos de exposiciones de seres humanos, estudios epidemiológicos con gran número de sujetos y exposiciones bien caracterizadas y estudios de apoyo en varias especies animales, hasta la ausencia de datos de toxicidad animal y humana, en cuyos casos sólo se cuenta con predicciones basadas en relaciones del tipo estructura-actividad para efectuar la evaluación (Dourson, 1994).

Los científicos postulan que, en algunos casos, una sustancia química no tiene una región distinguible de efectos adversos y efectos no adversos en la curva dosis-respuesta. En tales casos, el efecto adverso podría o no ocurrir a cualquier dosis (Dourson, 2001).

En el caso de las sustancias no cancerígenas se han hecho estudios dirigidos a evaluar los riesgos de efectos no cancerígenos y no mutagénicos, a causa de la exposición química crónica, sobre la salud. En 1986, *EPA* estableció las guías para la evaluación de riesgo de sustancias químicas cuyos efectos tóxicos son distintos del cáncer y de los efectos mutagénicos, sustancias referidas como tóxicos sistémicos a causa de sus efectos sobre la función de varios sistemas orgánicos (Barnes, 1988).

Para las sustancias no cancerígenas es posible identificar un valor límite abajo del cual no hay efectos adversos observables. Esta característica de un valor umbral, las diferencia de las sustancias cancerígenas, para las cuales, usualmente, no se identifica un valor límite.

Con el objeto de determinar un nivel de exposición diaria a sustancias no cancerígenas, en el cual es probable que no se presenten riesgos de efectos dañinos durante toda la vida, la Organización Mundial de la Salud (*WHO*, por sus siglas en inglés), ha manejado el concepto de ingesta diaria permitida (*ADI*, *Acceptable Daily Intake*), definido como la cantidad de un compuesto químico a la cual puede estar expuesta una persona durante un extenso período (usualmente su vida) sin sufrir un efecto dañino. La dosis aceptable de ingesta diaria está definida por la Ecuación 5.3.

$$ADI = \frac{NOAEL}{SF} \quad \text{Ec. 5.3}$$

donde:

**NOAEL** = dosis determinada experimentalmente, a la cual no hay indicación estadística o biológicamente significativa del efecto tóxico de interés. Nivel de efectos adversos no observados.

**SF** = consiste de factores múltiples de 10 que representan un área específica de incertidumbre inherente a los datos experimentales disponibles, de cada compuesto químico o mezcla estudiados.

A causa de que los valores de *SF* empleados se asignaban de manera arbitraria y no reflejaban por completo las incertidumbres de la información existente, *EPA* promovió el desarrollo de otros indicadores, con el fin de homogeneizar los criterios al respecto. Así a partir de este concepto, la Agencia de Protección Ambiental (*EPA*) de Estados Unidos derivó los conceptos denominados *RfD* (*Chronic Oral Exposure*) o Dosis de Referencia Oral y *RfC* (*Chronic Inhalation Exposure*) o Concentración de Referencia por Inhalación, ambos considerados como valores de riesgo.

*EPA* utiliza el término *RfD* para referirse a la concentración estimada por ingestión a la cual se expone durante su vida la población humana (incluyendo subgrupos sensibles), tal que es probable que esté sin riesgo apreciable o efectos dañinos. El concepto *RfC* se emplea para indicar la concentración de una sustancia, a la cual puede estar expuesta, por inhalación, la población humana durante su vida, tal que es probable que esté sin riesgo. Para determinar el valor de *RfD* se utiliza la expresión mostrada por la Ecuación 5.4.

$$RfD = \frac{NOAEL \text{ o } LOAEL}{UF \times MF} \quad \text{Ec. 5.4}$$

donde:

*RfD* = Dosis de referencia oral (*Reference Dosis*)

*NOAEL* = Nivel de efectos adversos no observados (*No Observed Adverse Effect Level*)

*LOAEL* = Nivel más bajo de efectos adversos observados (*Lowest Observed Adverse Effect Level*)

*UF* = Factor de incertidumbre (*Uncertainty factor*)

*MF* = Factor modificador (*Modifying factor*)

El uso del nivel *NOAEL* se basa en la suposición de que si el efecto crítico es prevenido, entonces todos los efectos tóxicos límite desarrollados por el compuesto químico a dosis mayores, serán prevenidos (Dourson, 1994).

Usualmente los datos disponibles sobre toxicidad en seres humanos son escasos por lo cual es necesario efectuar extrapolaciones entre especies. Para ello se seleccionan los estudios que están basados en especies que muestran un efecto adverso a la dosis más baja registrada, además de que se vigila que la experimentación haya sido cuidadosamente controlada. Asimismo, se analiza la existencia de casos en los cuales, los datos de toxicidad en una especie son claramente atípicos comparados con otras especies en experimentación para, en su caso, discontinuarlos. Obviamente, la extrapolación entre especies trae consigo incertidumbre en la determinación de los valores de *RfD*, por ello para efectuar ajustes por este tipo de carencias de información se emplean los factores *UF* y *MF*.

El factor de incertidumbre, *UF*, reúne reducciones en la dosis para considerar las incertidumbres científicas de varias áreas inherentes a la mayoría de la información

toxicológica.

La magnitud final del factor de incertidumbre compuesto, depende de la evaluación final como un total. Si las incertidumbres de las 5 áreas (*FH*, *FA*, *FS*, *FL* y *FD*) están resueltas, *EPA* usa un factor de 1 para *UF*. Cuando se presenta incertidumbre en 1, 2 ó 3 áreas, *EPA* utiliza los valores de 10, 100 ó 1000 respectivamente. Cuando la incertidumbre se da en 4 áreas, se emplea un factor de 3000. Si se da el caso de incertidumbre en las 5 áreas, *EPA* utiliza el valor de 10000. Sin embargo, este último caso es considerado con extremo cuidado por *EPA* para decidir si define o no un *RfD*. En casos intermedios, *EPA* emplea un valor de 3 por área.

En la Tabla 5.10, se muestran algunos factores típicos, con valores nominales empleados frecuentemente por *EPA* para derivar las Dosis de Referencia.

Tabla 5.10 Descripción de los factores de incertidumbre y de modificación, típicos, usados al derivar Dosis de Referencia (adaptado de Dourson, 1994).

FACTOR DE INCERTIDUMBRE	GUÍAS GENERALES	INTENCIÓN DEL FACTOR
<i>FH</i> (inter-humanos)	Generalmente se emplea un factor de 10 cuando se extrapola de resultados experimentales válidos de estudios que usan exposición prologada a humanos de salud promedio.	Tener en cuenta la variación de la sensibilidad entre miembros de la población humana.
<i>FA</i> (animal experimental a humano)	Generalmente se usa un factor de 10 cuando se extrapolan resultados válidos efectuados en animales sometidos a largos períodos de exposición, debido a que no están disponibles o son inadecuados los estudios de exposición humana. Este factor se reduce a 3 cuando se usa la relación <i>NOAEL/HEC*</i> ( <i>HEC</i> = concentración humana equivalente) para estimar <i>RfD</i> .	Tener en cuenta la incertidumbre de extrapolar datos de animales experimentales a seres humanos.
<i>FS</i> (subcrónico a crónico)	Generalmente se emplea un factor de 10 cuando los resultados experimentales, que no son crónicos, se extrapolan a crónicos, tanto en animales como en humanos.	Tener en cuenta la incertidumbre de extrapolar datos que no son crónicos a crónicos.
<i>FL</i> ( <i>LOAEL</i> a <i>NOAEL</i> )	Generalmente se usa un factor de 10 cuando se deriva un <i>RfD</i> usando un <i>LOAEL</i> en lugar de un <i>NOAEL</i> .	Tener en cuenta la incertidumbre al extrapolar de <i>LOAEL</i> a <i>NOAEL</i> .
<i>FD</i> (base de datos incompleta a completa)	Generalmente se emplea un factor de 10 al extrapolar resultados válidos en animales experimentales cuando los datos están incompletos.	Tener en cuenta la incapacidad de un estudio individual para manejar adecuadamente todas las posibles respuestas adversas.
<i>MF</i> (factor modificador)	Usa el juicio profesional para determinar un factor de incertidumbre adicional, denominado "factor modificador", mayor que cero y menor o igual a 10. El valor por omisión es 1.	Efectuar la evaluación profesional de las incertidumbres del estudio y de la base de datos.

Nota: (\*) El valor de *HEC* se calcula considerando el efecto de dilución debido al volumen respirado (20 m<sup>3</sup>) y la superficie extratorácica (177 m<sup>2</sup>) que resultan mayores en el ser humano, respecto a los animales en experimentación.

La selección del valor del factor modificador, *MF*, se toma como un ajuste ocasional necesario, que puede ser considerado subjetivo. El valor de *MF* es mayor que cero y menor o igual a 10. Los valores que se usan son: 0.3, 1, 3 y 10. Su existencia obedece al hecho de que los factores de las áreas mencionadas no representan todas las incertidumbres que se tienen en la

estimación de un *RfD*.

Las suposiciones básicas en el desarrollo de un *RfD* son que:

- a) existe un valor límite en el cual o sobre el cual existirá un efecto adverso en un organismo.
- b) el *RfD* representa una estimación de una dosis límite de una población, tal que protege a los humanos sensibles, si uno de los *UFs* tiene en cuenta la variabilidad de los límites individuales.
- c) el desarrollo de un *RfD* se relaciona con el uso de efectos críticos. Se asume que si los efectos críticos son prevenidos, otros efectos adversos que ocurren a dosis altas, serán prevenidos.
- d) no existen diferencias de valor en *NOAEL* y *LOAEL* debido a las diferentes edades de los animales usados en la experimentación, es decir se ignoran las posibles diferencias en toxicidad entre edades.

La determinación de *RfC* está también basada en la suposición de que existe un valor límite para el cual existen ciertos efectos tóxicos. La *Concentración de Referencia por Inhalación*, *RfC*, considera tanto los efectos tóxicos al sistema respiratorio, que es el puerto de entrada, como los efectos periféricos al sistema respiratorio (*EPA*, 2001). Las unidades en que se expresan los dos valores de riesgo son:

*RfD*: mg/kg/día

*RfC*: mg/m<sup>3</sup>

Haciendo referencia, en el caso de *RfD*, a la cantidad en mg de una sustancia química, que se supone que es posible que ingiera un humano adulto con un peso promedio de 70 kg, en un día, durante un largo período, usualmente su vida, sin sufrir daño alguno. Para la determinación de este valor se considera que la persona ingiere un volumen diario de agua de 2L.

En cuanto a las unidades de *RfC*, se refieren a la cantidad en mg de la sustancia química de interés, por cada m<sup>3</sup> de aire contaminado que inhala una persona que pesa 70 kg. El volumen promedio respirado por una persona adulta, considerado por *EPA* para efectuar las determinaciones de *RfC* es de 20 m<sup>3</sup> /día.

Los valores *RfC* y *RfD* se revisan continuamente y se usan de manera frecuente en estudios de riesgo, cuando se presentan situaciones en las cuales existe la sospecha o la certeza de que alguna sustancia química, con características tóxicas, se encuentre presente en el ambiente. Asimismo, son valores cuya determinación experimental está regida por estrictas normas y han sido cuidadosamente revisados antes de ser aceptados y publicados para su uso. En general, constituyen valores que pueden ser considerados como representativos de la toxicidad, de una sustancia química, hacia los seres humanos.

A partir de estas características, se propuso la estructuración de dos funciones de tipo continuo, que permiten evaluar la toxicidad por inhalación y por ingestión, de cada una de las sustancias químicas encontradas en los efluentes gaseosos del proceso de refinación, usando los valores de riesgo *RfC* y *RfD*, como variables independientes de cada función.

### 5.2.2.1 Función de Toxicidad por Inhalación en Seres Humanos, Basada en la Concentración de Referencia por Inhalación (FTINHR)

Para estructurar cada una de las funciones, se utilizaron los valores de riesgo *RfC* y *RfD* mostrados en la Tabla 5.11, tomados de la base de datos denominada *IRIS (Integrated Risk Information System)*, de *EPA*, que maneja información de casi 2000 compuestos químicos.

Tabla 5.11 Valor de riesgo *RfC*.

SUSTANCIA	<i>RfC</i> (mg/m <sup>3</sup> )
Berilio	0.02
Cromo	0.000008
Manganeso	0.00005
Mercurio	0.0003
Plomo	0.0015
Naftaleno	0.003
Acetaldehído	0.009
Acroleína	0.00002
Benceno	0.03
Hexano	0.2
Tolueno	0.4
Xileno	0.6
Acido clorhídrico	0.02
Ácido sulfhídrico	0.001
Bióxido de azufre	0.08
Bióxido de nitrógeno	0.1
Monóxido de carbono	10.00
Trióxido de azufre	0.157

A partir de los valores de *RfC* se propone la función de toxicidad denominada *Función de Toxicidad por Inhalación en Humanos (FTINHR)*. Y para desarrollarla se emplearon los valores de *Concentración de Referencia por Inhalación, RfC*, (mg/m<sup>3</sup>) y las consideraciones que se muestran en la Tabla 5.12, asignándole al monóxido de carbono, que muestra la mayor tolerancia por inhalación de los compuestos evaluados, el menor valor de la función. Y estableciendo al cromo, como el valor máximo de la función por ser sumamente tóxico.

Tabla 5.12 Valores de *RfC* utilizados para efectuar el ajuste de la *FTINHR*.

SUSTANCIA	<i>RfC</i> (mg/m <sup>3</sup> )	<i>FTINHR</i> HUMANOS
	X	Y
Monóxido de carbono	10	0.1000
Cromo	8x10 <sup>-6</sup>	1.0000

La función obtenida está expresada por la Ecuación 5.5, a partir de la cual se calcularon los valores correspondientes a la función evaluada para cada una de las sustancias, que se muestran en la Tabla 5.13.



$$FTINHR = 0.2476 - 0.1476 \cdot \log_{10}(RfC)$$

Ec. 5.5

Tabla 5.13 Valores de la *FTINHR*, calculados con base en el parámetro *RfC*.

SUSTANCIA	<i>FTINHR</i>	SUSTANCIA	<i>FTINHR</i>
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2-Metilnaftaleno	0.0000
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Fenol	0.0000
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Perileno	0.0000
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	1,1,1 Tricloroetano	0.0000
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	1,3 Butadieno	0.0000
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,2-Dimetilbutano	0.0000
Octaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,3-Dimetilbutano	0.0000
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	0.0000	2,2-Dimetilpropano	0.0000
1,2,3,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1,3 butadieno	0.0000
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1 buteno	0.0000
1,2,3,4,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 2 buteno	0.0000
1,2,3,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil butano	0.0000
1,2,3,7,8,9 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil pentano	0.0000
2,3,4,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	3 metil pentano	0.0000
1,2,3,4,6,7,8 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acetaldehído	0.5496
1,2,3,4,7,8,9 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acroleína	0.9413
Octaclorodibenzo-p-furano	0.0000	Benceno	0.4724
Antimonio	0.0000	Butano	0.0000
Arsénico	0.0000	Ciclohexano	0.0000
Bario	0.0000	Ciclopentano	0.0000
Berilio	0.4984	Cis 2 penteno	0.0000
Cadmio	0.0000	Cloroformo	0.0000
Cobre	0.0000	Etano	0.0000
Cromo	1.0000	Etilbenceno	0.0000
Manganeso	0.8825	Formaldehído	0.0000
Mercurio	0.7676	Heptano	0.0000
Níquel	0.0000	Hexano	0.3508
Plata	0.0000	Hexeno	0.0000
Plomo	0.6645	Isobutano	0.0000
Selenio	0.0000	Metano	0.0000
Talio	0.0000	Metil ciclopentano	0.0000
Zinc	0.0000	Pentano	0.0000
Acenafteno	0.0000	Propano	0.0000
Acenaftileno	0.0000	Propeno	0.0000
Antraceno	0.0000	Tolueno	0.3064
Benzo(a)antraceno	0.0000	Trans 2 penteno	0.0000
Benzo(a)pireno	0.0000	Xileno (Total)	0.2804
Benzo(b)fluoranteno	0.0000	Acido clorhídrico	0.4984
Benzo(e)pireno	0.0000	Ácido sulfhídrico	0.6905
Benzo(g,h,i)perileno	0.0000	Amoniaco	0.0000
Benzo(k)fluoranteno	0.0000	Bióxido de azufre	0.4095
Criseno	0.0000	Bióxido de carbono	0.0000
Dibenzo(a,h)antraceno	0.0000	Bióxido de nitrógeno	0.3952
Fenantreno	0.0000	Monóxido de carbono	0.1000
Fluoranteno	0.0000	Óxido nítrico	0.0000
Fluoreno	0.0000	Óxido nitroso	0.0000
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.0000	Trióxido de azufre	0.3663
Naftaleno	0.6200	Acido sulfúrico	0.0000
Pireno	0.0000	Ácido nítrico	0.0000
2-Cloronaftaleno	0.0000		

Con la finalidad de que la mayor cantidad de las sustancias químicas, estudiadas en esta investigación fuera caracterizada por su toxicidad, se analizó y se utilizó otro valor de riesgo por toxicidad en seres humanos, cuyos límites están fijados con base en la cantidad inhalada al igual que el parámetro *RfC*, a partir del cual se planteó una función complementaria de toxicidad por inhalación en seres humanos.

#### **5.2.2.2 Función de Toxicidad por Inhalación en Seres Humanos, basada en los valores del Límite de Exposición Permitida (FTINHP)**

De acuerdo con datos publicados por *OSHA* (2002), la desaparecida Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas (*URSS*), fue el primer país en hacer obligatorios los límites de exposición ocupacional. En 1933 publicó una lista de concentraciones permitidas en el aire, de 14 sustancias tóxicas.

En Estados Unidos, el Estado de Massachussets, fue el primero en publicar una lista similar en 1937. Posteriormente, otras organizaciones de tipo profesional, se encargaron de desarrollar estándares de salud ocupacional, como la *American Standards Association, ASA* (ahora *The American Standards Institute*), quien en 1941 publicó una lista de concentraciones máximas aceptables (*maximum acceptable concentrations, MACs*) que conjuntaba la opinión de la *ASA* y de la *American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH)*.

Se hicieron contribuciones posteriores en este sentido hasta que, con la promulgación de la Ley de Salud y Seguridad Ocupacional de 1970, se marcó el inicio de una política para proteger la salud de los trabajadores y dio cabida al nacimiento de la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (*OSHA, Occupational Safety and Health Administration*), en ese país (*OSHA, 2002*).

Actualmente la *OSHA* maneja los valores denominados *PEL*,  $\text{mg/m}^3$  (*Permissible Exposition Limit*) o *Límite de Exposición Permitida*, que son valores de la calidad del aire que deben aplicarse en los lugares de trabajo y son obtenidos mediante estudios de la correlación entre la cantidad de una sustancia tóxica absorbida por el cuerpo y sus efectos sobre la salud (*OSHA, 2002*).

Los valores *PEL* se revisan continuamente y en caso de ser necesario, se modifican de acuerdo con los resultados de los estudios relacionados con la salud ocupacional, realizados en los lugares de trabajo.

Considerando entonces que, se trata de información confiable para su manejo como límite de riesgo a la salud por inhalación, se propone la utilización de los valores de la *Límite de Exposición Permitida, PEL*, para evaluar el riesgo por inhalación, como una opción alterna al valor de Concentración de Riesgo por Inhalación, *RfC*.

Así entonces, utilizando como base los valores de *PEL* de las sustancias, se propone la expresión para calcular la *Función de Toxicidad por Inhalación en Seres Humanos, FTINHP*, como una función complementaria, para evaluar la toxicidad de las sustancias químicas estudiadas, en los casos en los cuales se carece de la información sobre los valores de riesgo *RfC*.

En la Tabla 5.14 se muestran los valores *PEL*, del tipo *TWA* (*Time Weighted Average*), Promedio Ponderado en 8 horas, para las sustancias químicas estudiadas.

Tabla 5.14 Valores de *PEL* de las sustancias encontradas en los efluentes gaseosos.

SUSTANCIA	PEL (TWA) OSHA ppm (mg/m <sup>3</sup> )	SUSTANCIA	PEL (TWA) OSHA ppm (mg/m <sup>3</sup> )
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	(0.0000002)	1,1,1 Tricloroetano	250 (1911)
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	(0.001)	1,3 Butadieno	1 (2.2)
Antimonio	(0.5)	Acetaldehído	100 (180)
Arsénico	(0.01)	Acroleína	0.1 (0.25)
Bario	(0.5)	Benceno	10 (32)
Berilio	(0.002)	Butano	800 (1900)
Cadmio	(0.005)	Ciclohexano	300 (1032)
Cobre	(1)	Cloroformo	50 (240)
Cromo	(1)	Etilbenceno	100 (434)
Manganeso	(5)	Formaldehído	0.75 (0.92)
Mercurio	(0.1)	Heptano	500 (2050)
Níquel	(1)	Hexano	500 (1800)
Plata	(0.01)	Pentano	600 (1772)
Plomo	(0.05)	Propano	1000 (1800)
Selenio	(0.2)	Tolueno	200 (250)
Talio	(0.1)	Xileno (Total)	100 (435)
Antraceno	(0.2)	Acido clorhídrico	5 (7)
Benzo(a)pireno	(0.2)	Ácido sulfhídrico	20 (28)
Benzo(b)fluoranteno	(0.2)	Amoníaco	50 (35)
Criseno	(0.2)	Bióxido de azufre	5 (13)
Dibenzo(a,h)antraceno	(0.2)	Bióxido de carbono	5000 (9000)
Fenantreno	(0.2)	Bióxido de nitrógeno	5 (9.4)
Fluoranteno	(0.2)	Monóxido de carbono	50 (58)
Indeno(1,2,3-cd)pireno	(0.2)	Óxido nítrico	25 (34)
Naftaleno	10 (50)	Óxido nitroso	25 (45)
Pireno	(0.2)	Trióxido de azufre	0.1 (0.2)
Fenol	5 (19)	Acido sulfúrico	(0.1)
Perileno	(0.2)	Acido nítrico	2 (5)

Para desarrollar el *FTINHP*, se emplearon los valores del *Límite de Exposición Permitida, PEL*, (*Permissible Exposition Limit*), (mg/m<sup>3</sup>), mostrados en la Tabla 5.15, seleccionados entre las sustancias químicas emitidas en los efluentes gaseosos, por presentar los valores máximo y mínimo del parámetro *PEL*.

Tabla 5.15 Valores límite de *PEL*, utilizados para calcular la *FTINHP*.

SUSTANCIA	PEL (TWA, OSHA) (mg/m <sup>3</sup> )	FTINHP
	X	Y
Bióxido de carbono	9000	0.1000
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	2x10 <sup>-7</sup>	1.0000

La Ecuación 5.6 corresponde a la función obtenida mediante el ajuste de los valores de *PEL* y en la Tabla 5.16, se muestran los valores calculados para cada sustancia.

$$FTINHP = 0.4341 - 0.0845 * \log_{10}(PEL) \quad \text{Ec. 5.6}$$

Tabla 5.16 Valores de la FTINHP, calculados con base en el parámetro PEL.

SUSTANCIA	FTINHP	SUSTANCIA	FTINHP
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	1.0000	2-Metilnaftaleno	0.0000
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Fenol	0.3260
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Perileno	0.4931
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	1,1,1 Tricloroetano	0.1569
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	1,3 Butadieno	0.4051
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,2-Dimetilbutano	0.0000
Octaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,3-Dimetilbutano	0.0000
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	0.6875	2,2-Dimetilpropano	0.0000
1,2,3,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1,3 butadieno	0.0000
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1 buteno	0.0000
1,2,3,4,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 2 buteno	0.0000
1,2,3,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil butano	0.0000
1,2,3,7,8,9 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil pentano	0.0000
2,3,4,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	3 metil pentano	0.0000
1,2,3,4,6,7,8 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acetaldehído	0.2435
1,2,3,4,7,8,9 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acroleína	0.4849
Octaclorodibenzo-p-furano	0.0000	Benceno	0.3069
Antimonio	0.4595	Butano	0.1571
Arsénico	0.6030	Ciclohexano	0.1795
Bario	0.4595	Ciclopentano	0.0000
Berilio	0.6621	Cis 2 penteno	0.0000
Cadmio	0.6285	Cloroformo	0.2330
Cobre	0.0000	Etano	0.0000
Cromo	0.0000	Etilbenceno	0.2112
Manganeso	0.3750	Formaldehído	0.4371
Mercurio	0.5185	Heptano	0.1543
Níquel	0.0000	Hexano	0.1591
Plata	0.6030	Hexeno	0.0000
Plomo	0.5440	Isobutano	0.0000
Selenio	0.4931	Metano	0.0000
Talio	0.5185	Metil ciclopentano	0.0000
Zinc	0.0000	Pentano	0.1596
Acenafteno	0.0000	Propano	0.1591
Acenaftileno	0.0000	Propeno	0.0000
Antraceno	0.4931	Tolueno	0.2315
Benzo(a)antraceno	0.0000	Trans 2 penteno	0.0000
Benzo(a)pireno	0.4931	Xileno (Total)	0.2112
Benzo(b)fluoranteno	0.4931	Ácido clorhídrico	0.3627
Benzo(e)pireno	0.0000	Ácido sulfhídrico	0.3118
Benzo(g,h,i)perileno	0.0000	Amoniaco	0.3036
Benzo(k)fluoranteno	0.0000	Bióxido de azufre	0.3400
Criseno	0.4931	Bióxido de carbono	0.1000
Dibenzo(a,h)antraceno	0.4931	Bióxido de nitrógeno	0.3832
Fenantreno	0.4931	Monóxido de carbono	0.2851
Fluoranteno	0.4931	Óxido nítrico	0.3047
Fluoreno	0.0000	Óxido nitroso	0.2944
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.4931	Trióxido de azufre	0.4931
Naftaleno	0.2905	Acido sulfúrico	0.5185
Pireno	0.4931	Ácido nítrico	0.3750
2-Cloronaftaleno	0.0000		

### 5.2.2.3 Cálculo de la Función de Toxicidad por Inhalación en Seres Humanos

Del análisis de resultados de las dos funciones de toxicidad por inhalación propuestas, se desprende que para ciertas sustancias, se conoce el valor de ambas funciones de toxicidad; para otras sólo alguna de las dos funciones y en el peor de los casos, ninguna de ellas.

Con base en tal análisis, para calcular la *Función de Toxicidad por Inhalación en Seres Humanos*, *FTINH*, se dio prioridad al valor de la función calculada a partir del valor de riesgo *RfC*; en ausencia de este valor, se tomó el valor de la función, calculado a partir de *PEL* y por último, en el caso de que tanto el valor de *RfC* como el correspondiente a *PEL* se desconocieran, se asignó a la *Función de Toxicidad por Inhalación en Seres Humanos*, el valor de cero. Las decisiones respecto al valor de la *FTINH*, se resumen en el diagrama mostrado en la Figura 5.1, que muestra las propuestas de las funciones utilizadas en cada caso.

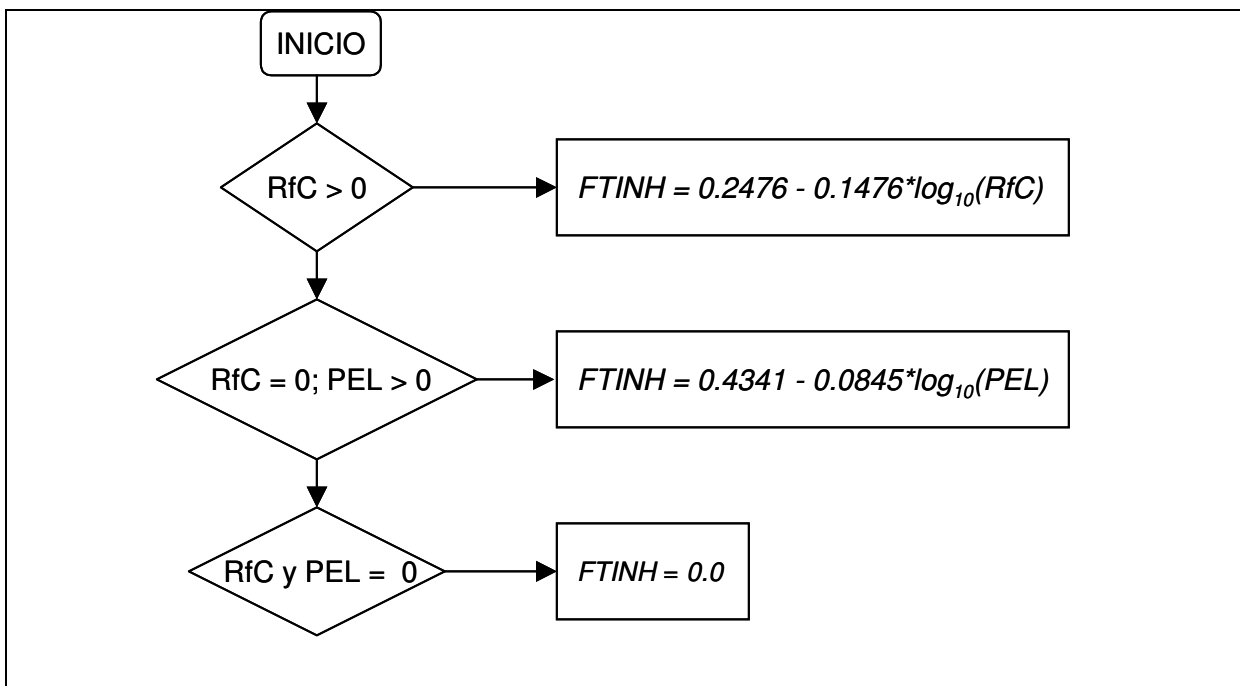


Figura 5.1 Ecuaciones utilizadas para calcular la Función de Toxicidad por Inhalación en Seres Humanos

En la Tabla 5.17, se muestran los valores finales de la *FTINH*, para cada una de las sustancias evaluadas, de acuerdo con la prioridad señalada en la Figura 5.1.

Continuando con la evaluación de los efectos producidos por las emisiones gaseosas sobre los recursos bióticos, en particular sobre los seres humanos, a continuación se describe de manera detallada cómo se obtuvieron las funciones para evaluar la toxicidad por ingestión en seres humanos.

### 5.2.3 FUNCIÓN DE TOXICIDAD POR INGESTIÓN EN SERES HUMANOS (FTING)

Bajo un esquema similar al utilizado para desarrollar la *FTINH*, enseguida se propone la *Función de Toxicidad por Ingestión en Seres Humanos*, *FTING*, calculada a partir de los valores de la *Dosis de Referencia Oral*, *RfD*, descritos en la sección 5.2.2. Asimismo, se propone de manera complementaria la utilización de los valores de riesgo basados en la

Concentración Límite en Agua para Beber, LAB, que se describen en la sección 5.2.3.2, para estructurar la función mencionada.

Tabla 5.17 Valores calculados de la función de toxicidad por inhalación en seres humanos, FTINH.

SUSTANCIA	FTINH	SUSTANCIA	FTINH
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	1.0000	2-Metilnaftaleno	0.0000
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Fenol	0.3260
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Perileno	0.4931
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	1,1,1 Tricloroetano	0.1569
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	1,3 Butadieno	0.4051
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,2-Dimetilbutano	0.0000
Octaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,3-Dimetilbutano	0.0000
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	0.6875	2,2-Dimetilpropano	0.0000
1,2,3,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1,3 butadieno	0.0000
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1 buteno	0.0000
1,2,3,4,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 2 buteno	0.0000
1,2,3,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil butano	0.0000
1,2,3,7,8,9 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil pentano	0.0000
2,3,4,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	3 metil pentano	0.0000
1,2,3,4,6,7,8 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acetaldehído	0.5496
1,2,3,4,7,8,9 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acroleína	0.9413
Octaclorodibenzo-p-furano	0.0000	Benceno	0.4724
Antimonio	0.4595	Butano	0.1571
Arsénico	0.6030	Ciclohexano	0.1795
Bario	0.4595	Ciclopentano	0.0000
Berilio	0.4984	Cis 2 penteno	0.0000
Cadmio	0.6285	Cloroforno	0.2330
Cobre	0.0000	Etano	0.0000
Cromo	1.0000	Etilbenceno	0.2112
Manganeso	0.8825	Formaldehído	0.4371
Mercurio	0.7676	Heptano	0.1543
Níquel	0.0000	Hexano	0.3508
Plata	0.6030	Hexeno	0.0000
Plomo	0.6645	Isobutano	0.0000
Selenio	0.4931	Metano	0.0000
Talio	0.5185	Metil ciclopentano	0.0000
Zinc	0.0000	Pentano	0.1596
Acenafteno	0.0000	Propano	0.1591
Acenaftileno	0.0000	Propeno	0.0000
Antraceno	0.4931	Tolueno	0.3064
Benzo(a)antraceno	0.0000	Trans 2 penteno	0.0000
Benzo(a)pireno	0.4931	Xileno (Total)	0.2804
Benzo(b)fluoranteno	0.4931	Acido clorhídrico	0.4984
Benzo(e)pireno	0.0000	Ácido sulfhídrico	0.6905
Benzo(g,h,i)perileno	0.0000	Amoniaco	0.3036
Benzo(k)fluoranteno	0.0000	Bióxido de azufre	0.4095
Criseno	0.4931	Bióxido de carbono	0.1000
Dibenzo(a,h)antraceno	0.4931	Bióxido de nitrógeno	0.3952
Fenantreno	0.4931	Monóxido de carbono	0.1000
Fluoranteno	0.4931	Óxido nítrico	0.3047
Fluoreno	0.0000	Óxido nitroso	0.2944
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.4931	Trióxido de azufre	0.3663
Naftaleno	0.6200	Acido sulfúrico	0.5185
Pireno	0.4931	Acido nítrico	0.3750
2-Cloronaftaleno	0.0000		

### 5.2.3.1 Función de Toxicidad por Ingestión en Seres Humanos, Basada en los Valores de la Dosis de Referencia Oral (FTINGR)

Para estructurar la FTINGR, se utilizaron los valores de riesgo *RfD* mostrados en la Tabla 5.18, tomados de la base de datos *IRIS (Integrated Risk Information System)*, de *EPA*.

Tabla 5.18 Valores de *RfD* reportados para las sustancias.

SUSTANCIA	<i>RfD</i> (mg/kg)/día	SUSTANCIA	<i>RfD</i> (mg/kg)/día
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	4x10 <sup>-9</sup>	Fluoranteno	0.0400
Antimonio	0.0004	Fluoreno	0.0400
Arsénico	0.0003	Naftaleno	0.0200
Bario	0.0700	Pireno	0.0300
Berilio	0.0020	2-Cloronaftaleno	0.0800
Cadmio	0.0005	Fenol	0.3000
Cromo	0.0030	Cloroformo	0.0100
Manganeso	0.1400	Formaldehído	0.2000
Níquel	0.0200	Tolueno	0.2000
Plata	0.005	Xileno (Total)	2.0000
Selenio	0.0050	Ácido clorhídrico	0.0000
Zinc	0.3000	Ácido sulfhídrico	0.0030
Acenafteno	0.0600	Amoniaco	0.1000
Antraceno	0.3000		

Para desarrollar la FTINGR se utilizaron los valores de *Dosis de Referencia Oral, RfD*, (mg/kg/día) correspondientes a los compuestos que presentan la mayor y la menor dosis tolerada, con los cuales se establecieron los valores límite de la función mostrados en la Tabla 5.19.

Tabla 5.19 Compuestos seleccionados para establecer la ecuación representativa de FTINGR.

COMPUESTO	<i>RfD</i> (mg/kg/día)	FTING HUMANOS
	X	Y
Xileno (Total)	2	0.1000
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	4x10 <sup>-9</sup>	1.0000

La función obtenida a partir del ajuste semi-log los valores de *RfD*, es:

$$FTINGR = 0.1311 - 0.1035 \cdot \log_{10}(RfD) \quad \text{Ec. 5.7}$$

La Tabla 5.20 resume los resultados obtenidos al evaluar la función de toxicidad por ingestión, obtenidas con el parámetro *RfD*, para cada una de las sustancias estudiadas. Algunas sustancias de la Tabla 5.20, carecen de valores de la FTINGR, a pesar de ser tóxicas, por ello se utilizó un factor alterno de riesgo para evaluar la toxicidad por ingestión.

### 5.2.3.2 Función de Toxicidad por Ingestión en Seres Humanos, Basada en los Valores de Concentración Límite en Agua para Beber (FTINGL)

Bajo la misma perspectiva de contar con una función alterna para evaluar el límite de riesgo por ingestión en seres humanos, se propone la utilización de los valores reportados por la *Federal Drinking Water Standard*, que es una concentración establecida por la *EPA*, que se

denominará *Concentración Límite en Agua para Beber, LAB* ( $\mu\text{g/L}$ ), cuyos valores se muestran en la Tabla 5.21.

Tabla 5.20 Valores de la función *FTINGR*, calculados con base en el parámetro *RfD*.

SUSTANCIA	FTINGR	SUSTANCIA	FTINGR
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	1.0000	2-Metilnaftaleno	0.0000
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Fenol	0.1852
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Perileno	0.0000
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	1,1,1 Tricloroetano	0.0000
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	1,3 Butadieno	0.0000
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,2-Dimetilbutano	0.0000
Octaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,3-Dimetilbutano	0.0000
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	0.0000	2,2-Dimetilpropano	0.0000
1,2,3,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1,3 butadieno	0.0000
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1 buteno	0.0000
1,2,3,4,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 2 buteno	0.0000
1,2,3,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil butano	0.0000
1,2,3,7,8,9 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil pentano	0.0000
2,3,4,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	3 metil pentano	0.0000
1,2,3,4,6,7,8 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acetaldehído	0.0000
1,2,3,4,7,8,9 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acroleína	0.0000
Octaclorodibenzo-p-furano	0.0000	Benceno	0.3750
Antimonio	0.4827	Butano	0.0000
Arsénico	0.4956	Ciclohexano	0.0000
Bario	0.2506	Ciclopentano	0.0000
Berilio	0.4104	Cis 2 penteno	0.0000
Cadmio	0.4727	Cloroformo	0.0000
Cobre	0.0000	Etano	0.0000
Cromo	0.3922	Etilbenceno	0.0000
Manganeso	0.2195	Formaldehído	0.2035
Mercurio	0.0000	Heptano	0.0000
Níquel	0.3069	Hexano	0.0000
Plata	0.3692	Hexeno	0.0000
Plomo	0.0000	Isobutano	0.0000
Selenio	0.3692	Metano	0.0000
Talio	0.0000	Metil ciclopentano	0.0000
Zinc	0.1852	Pentano	0.0000
Acenafteno	0.2576	Propano	0.0000
Acenaftileno	0.0000	Propeno	0.0000
Antraceno	0.1852	Tolueno	0.2035
Benzo(a)antraceno	0.0000	Trans 2 penteno	0.0000
Benzo(a)pireno	0.0000	Xileno (Total)	0.1000
Benzo(b)fluoranteno	0.0000	Acido clorhídrico	0.0000
Benzo(e)pireno	0.0000	Ácido sulfhídrico	0.3922
Benzo(g,h,i)perileno	0.0000	Amoniaco	0.2346
Benzo(k)fluoranteno	0.0000	Bióxido de azufre	0.0000
Criseno	0.0000	Bióxido de carbono	0.0000
Dibenzo(a,h)antraceno	0.0000	Bióxido de nitrógeno	0.0000
Fenantreno	0.0000	Monóxido de carbono	0.0000
Fluoranteno	0.2758	Óxido nítrico	0.0000
Fluoreno	0.2758	Óxido nitroso	0.0000
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.0000	Trióxido de azufre	0.0000
Naftaleno	0.3069	Acido sulfúrico	0.0000
Pireno	0.2887	Ácido nítrico	0.0000
2-Cloronaftaleno	0.2446		



En algunos casos, no estaban disponibles los valores de *LAB* a nivel federal, sino sólo estatal, por ello se tomaron los valores mínimos reportados disponibles. En la Tabla 5.21 se indica, entre paréntesis, el estado al cual corresponde el valor, abreviando *FL*, por Florida; *MN* por Minnesota y *WI* por Wisconsin.

Tabla 5.21 Valores de la *Concentración Límite en Agua para Beber, LAB*, de las sustancias.

SUSTANCIA	LAB (EPA) (µg/L)	SUSTANCIA	LAB (EPA) (µg/L)
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	0.00003	Benzo(g,h,i)perileno	10 (FL)
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.00025 (FL)	Benzo(k)fluoranteno	4 (FL)
Antimonio	6	Criseno	0.003 (MI)
Arsénico	10	Dibenzo(a,h)antraceno	7.5 (FL)
Bario	2000	Fenantreno	10 (FL)
Berilio	4	Fluoranteno	280 (FL)
Cadmio	5	Fluoreno	280 (FL)
Cobre	1000	Indeno(1,2,3-cd)pireno	7.5 (FL)
Cromo	100	Naftaleno	(20)
Manganeso	50	Pireno	200 (MN)
Mercurio	2	Fenol	4000
Níquel	100	1,1,1 Tricloroetano	2000
Plata	100	1,3 Butadieno	0.019
Plomo	(15)	Acroleína	100 (FL)
Selenio	50	Benceno	5
Talio	0.5	Etilbenceno	700
Zinc	5000	Formaldehído	1000
Acenafteno	20 (FL)	Hexano	10 (FL)
Acenaftileno	10 (FL)	Tolueno	1000
Antraceno	2100 (FL)	Xileno (Total)	10000
Benzo(a)antraceno	0.003 (MI)	Bióxido de nitrógeno	7000
Benzo(a)pireno	0.2	Óxido nítrico	10000 (FL)
Benzo(b)fluoranteno	0.2 (WI)		

Para desarrollar la *FTINGL* se utilizaron los valores de la *Concentración Límite en Agua para Beber, LAB* (µg/L), que se muestran en la Tabla 5.22.

Tabla 5.22 Valores límite de *LAB*, utilizados para calcular la *FTINGL*.

COMPUESTO	LAB ( EPA)	<i>FTINGL</i>
	(µg/L)	
	X	Y
Óxido nítrico	10000	0.1000
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	$3 \times 10^{-5}$	1.0000

Se obtuvo la Ecuación 5.8, del tipo semi logarítmica, para la *FTING*. Los valores calculados mediante esta ecuación se muestran en Tabla 5.23, y vienen a dar una mayor cobertura para evaluar la toxicidad de las sustancias estudiadas en esta investigación.

$$FTINGL = 0.5224 - 0.1056 \cdot \log_{10}(LAB)$$

Ec. 5.8

Tabla 5.23 Valores de la *FTINGL*, calculados con base en el parámetro *LAB*.

SUSTANCIA	<i>FTINGL</i>	SUSTANCIA	<i>FTINGL</i>
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	1.0000	2-Metilnaftaleno	0.0000
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Fenol	0.1420
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Perileno	0.0000
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	1,1,1 Tricloroetano	0.1738
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.9020	1,3 Butadieno	0.7042
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,2-Dimetilbutano	0.0000
Octaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,3-Dimetilbutano	0.0000
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	0.0000	2,2-Dimetilpropano	0.0000
1,2,3,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1,3 butadieno	0.0000
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1 buteno	0.0000
1,2,3,4,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 2 buteno	0.0000
1,2,3,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil butano	0.0000
1,2,3,7,8,9 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil pentano	0.0000
2,3,4,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	3 metil pentano	0.0000
1,2,3,4,6,7,8 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acetaldehído	0.0000
1,2,3,4,7,8,9 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acroleína	0.3112
Octaclorodibenzo-p-furano	0.0000	Benceno	0.4486
Antimonio	0.4402	Butano	0.0000
Arsénico	0.4168	Ciclohexano	0.0000
Bario	0.1738	Ciclopentano	0.0000
Berilio	0.4588	Cis 2 penteno	0.0000
Cadmio	0.4486	Cloroformo	0.0000
Cobre	0.2056	Etano	0.0000
Cromo	0.3112	Etilbenceno	0.2220
Manganeso	0.3430	Formaldehído	0.2056
Mercurio	0.4906	Heptano	0.0000
Níquel	0.3112	Hexano	0.4168
Plata	0.3112	Hexeno	0.0000
Plomo	0.3982	Isobutano	0.0000
Selenio	0.3430	Metano	0.0000
Talio	0.5542	Metil ciclopentano	0.0000
Zinc	0.1318	Pentano	0.0000
Acenafteno	0.3850	Propano	0.0000
Acenaftileno	0.4168	Propeno	0.0000
Antraceno	0.1716	Tolueno	0.2056
Benzo(a)antraceno	0.7888	Trans 2 penteno	0.0000
Benzo(a)pireno	0.5962	Xileno (Total)	0.1000
Benzo(b)fluoranteno	0.5962	Acido clorhídrico	0.0000
Benzo(e)pireno	0.0000	Ácido sulfhídrico	0.0000
Benzo(g,h,i)perileno	0.4168	Amoniaco	0.0000
Benzo(k)fluoranteno	0.4588	Bióxido de azufre	0.0000
Criseno	0.7888	Bióxido de carbono	0.0000
Dibenzo(a,h)antraceno	0.4300	Bióxido de nitrógeno	0.1164
Fenantreno	0.4168	Monóxido de carbono	0.0000
Fluoranteno	0.2640	Óxido nítrico	0.1000
Fluoreno	0.2640	Óxido nitroso	0.0000
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.4300	Trióxido de azufre	0.0000
Naftaleno	0.3850	Acido sulfúrico	0.0000
Pireno	0.2794	Ácido nítrico	0.0000
2-Cloronaftaleno	0.0000		

### 5.2.3.3 Cálculo de la Función de Toxicidad por Ingestión en Seres Humanos

En el caso de la *Función de Toxicidad por Ingestión en Seres Humanos*, *FTING*, se dio prioridad a la función calculada a partir del valor de riesgo *RfD*, y a falta de ésta, se utilizó el valor calculado con base en *LAB*. Se asignó el valor de cero para las sustancias que carecían de ambos valores.

El diagrama mostrado en la Figura 5.2 resume las propuestas de las funciones mencionadas, cuyos valores finales se muestran en la Tabla 5.24.

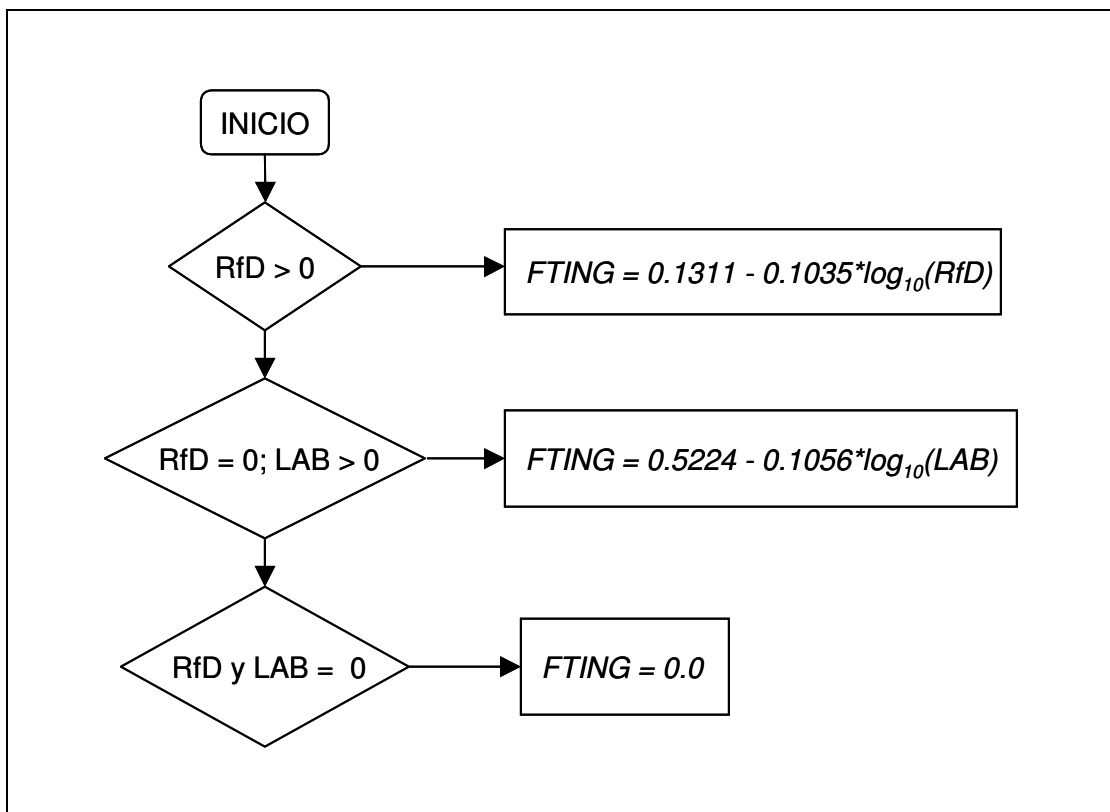


Figura 5.2 Ecuaciones utilizadas para calcular la *Función de Toxicidad por Ingestión en Seres Humanos*, *FTING*.

Tabla 5.24 Valores calculados de la función de toxicidad por ingestión en seres humanos, *FTING*.

SUSTANCIA	<i>FTING</i>	SUSTANCIA	<i>FTING</i>
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	1.0000	2-Metilnaftaleno	0.0000
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Fenol	0.1852
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Perileno	0.0000
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	1,1,1 Tricloroetano	0.1738
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.9020	1,3 Butadieno	0.7042
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,2-Dimetilbutano	0.0000
Octaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,3-Dimetilbutano	0.0000
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	0.0000	2,2-Dimetilpropano	0.0000
1,2,3,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1,3 butadieno	0.0000
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1 buteno	0.0000
1,2,3,4,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 2 buteno	0.0000
1,2,3,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil butano	0.0000
1,2,3,7,8,9 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil pentano	0.0000
2,3,4,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	3 metil pentano	0.0000
1,2,3,4,6,7,8 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acetaldehído	0.0000
1,2,3,4,7,8,9 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acroleína	0.3112
Octaclorodibenzo-p-furano	0.0000	Benceno	0.3750
Antimonio	0.4827	Butano	0.0000
Arsénico	0.4956	Ciclohexano	0.0000
Bario	0.2506	Ciclopentano	0.0000
Berilio	0.4104	Cis 2 penteno	0.000
Cadmio	0.4727	Cloroformo	0.3381
Cobre	0.2056	Etano	0.0000
Cromo	0.3922	Etilbenceno	0.2220
Manganeso	0.2195	Formaldehído	0.2035
Mercurio	0.4906	Heptano	0.0000
Níquel	0.3069	Hexano	0.4168
Plata	0.3692	Hexeno	0.0000
Plomo	0.3982	Isobutano	0.0000
Selenio	0.3692	Metano	0.0000
Talio	0.5542	Metil ciclopentano	0.0000
Zinc	0.1852	Pentano	0.0000
Acenafteno	0.2576	Propano	0.0000
Acenaftileno	0.4168	Propeno	0.0000
Antraceno	0.1852	Tolueno	0.2035
Benzo(a)antraceno	0.7888	Trans 2 penteno	0.0000
Benzo(a)pireno	0.5962	Xileno (Total)	0.1000
Benzo(b)fluoranteno	0.5962	Acido clorhídrico	0.0000
Benzo(e)pireno	0.0000	Ácido sulfhídrico	0.3922
Benzo(g,h,i)perileno	0.4168	Amoníaco	0.2346
Benzo(k)fluoranteno	0.4588	Bióxido de azufre	0.0000
Criseno	0.7888	Bióxido de carbono	0.0000
Dibenzo(a,h)antraceno	0.4300	Bióxido de nitrógeno	0.1164
Fenantreno	0.4168	Monóxido de carbono	0.0000
Fluoranteno	0.2758	Óxido nítrico	0.0000
Fluoreno	0.2758	Óxido nitroso	0.0000
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.4300	Trióxido de azufre	0.0000
Naftaleno	0.3069	Acido sulfúrico	0.0000
Pireno	0.2887	Acido nítrico	0.0000
2-Cloronaftaleno	0.2446		

Una vez determinadas las funciones de toxicidad por cáncer, ingestión e inhalación en seres humanos, las cuales evalúan parte del efecto de las sustancias emitidas en los efluentes, sobre

los recursos bióticos, enseguida se evaluará, cuál es el comportamiento que presentan tales sustancias cuando llegan a un medio acuoso.

#### **5.2.4 FUNCIÓN DE TOXICIDAD POR BIOCONCENTRACIÓN EN PECES (FTBP)**

En el caso de los compuestos denominados tóxicos, existen valores límite de concentración que se reportan como seguros para los organismos. Por lo que, rebasados tales valores, los compuestos pueden causar daño a los organismos. Debido al incremento constante de emisiones de tóxicos al ambiente, es frecuente que ciertos organismos acuáticos, como los peces, vayan acumulando contaminantes, los cuales son a su vez trasladados al siguiente nivel trófico, cuando se da la ingestión de estos peces por parte de aves o seres humanos.

La preocupación en este sentido, ha llevado al desarrollo de parámetros usados ampliamente en la investigación ambiental, como el utilizado para expresar la relación de un contaminante entre el organismo y el medio acuoso en el que se encuentra inmerso, que se denomina *Factor de Bioconcentración, FBC*.

El *Factor de Bioconcentración*, se define como la relación de la concentración, en equilibrio, de un compuesto químico en el organismo a la concentración del compuesto en el agua (Meylan et al. , 1990).

$$FBC = \frac{\text{Concentración del compuesto químico en el organismo}}{\text{Concentración promedio en el agua}} \quad \text{Ec. 5.9}$$

Los valores de *FBC* pueden variar desde uno hasta un millón (1 hasta 1 000 000) y usualmente, las concentraciones se manejan en  $\mu\text{g/g}$ .

Los valores de *FBC* se obtienen de manera experimental, y cuando esto no es posible se utilizan correlaciones que están en función de alguna propiedad física o química. En este sentido, Meylan et al. (1990), recomiendan la siguiente prioridad para el cálculo de *FBC* a partir de una correlación:

- a) coeficiente de partición octanol-agua
- b) solubilidad en agua
- c) coeficiente de adsorción agua-suelo

Como ya se había mencionado, el coeficiente de partición octanol-agua, está directamente relacionado con el carácter lipofílico de las sustancias químicas, característica que está estrechamente relacionada con la afinidad de éstas para acumularse en los organismos y está asociada con los compuestos orgánicos que, por lo general, presentan valores más elevados de este coeficiente que los inorgánicos.

En algunos casos, como sucede con las sustancias químicas que se muestran en la Tabla 5.25, los valores reportados de *BCF* corresponden a información experimental, que se obtuvo utilizando el organismo acuático que se indica en cada caso.

Todos los valores de *FBC* utilizados en esta investigación están referidos a peces, a excepción de los compuestos: antraceno, benzo(a)antraceno, pireno y perileno, cuyos valores están reportados para la especie, *Daphnia Pulex* que es un tipo de crustáceo.

Tabla 5.25 Organismos acuáticos para los que se reportan los valores del *FBC*.

SUSTANCIA	ESPECIE	REFERENCIA	
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	Trucha Arco iris ( <i>Salmo gairdnerii</i> )	EPA-440/5-84-007, 1984.	
Cromo (1)		EPA-440/5-84-029, 1984.	
Arsénico	Bluegill Sunfish ( <i>Lepomis macrochirus</i> )	EPA-440/5-84-033, 1984.	
Berilio (2)		EPA-440/5-80-024, 1980.	
Cadmio (3)		EPA-822-R-01-001, 2001.	
Cobre		EPA-440/5-84-031, 1985.	
Plata (4)		EPA-440/5-87-011, 1987.	
Plomo		EPA-440/5-84-027, 1984.	
Acroleína		EPA-440/5-86-001, 1986.	
Antraceno		<i>Daphnia Pulex</i>	Southworth et al., 1978
Benzo(a)-antraceno			Verschueren, 1996.
Mercurio	Fathead Minnow ( <i>Pimephales promelas</i> )	EPA-440/5-84-026, 1985.	
Selenio		EPA-440/5-87-008, 1987.	
Cloroformo	Bluegill Sunfish ( <i>Lepomis macrochirus</i> )	EPA-440/5-80-033, 1980.	
Acenafteno	Bluegill Sunfish ( <i>Lepomis macrochirus</i> )	EPA-440/5-86-001, 1986.	
Fenantreno	Fathead M innow ( <i>Pimephales promelas</i> )	Lyman et al., 1990.	
Fluoreno			
Naftaleno			
1,1,1-Tricloroetano			
Tolueno			

Notas: (1) Reportado para cromato de potasio.

(2) Reportado para cloruro de berilio @ dureza = 180 mg/L de CaCO<sub>3</sub>.

(2) Reportado para cloruro de cadmio @ dureza = 134 g/L de CaCO<sub>3</sub>.

(3) Reportado para nitrato de plata.

Se han desarrollado varias regresiones para calcular el valor del *Factor de Bioconcentración* en los peces, de las cuales, las Ecuaciones 5.10 y 5.11 son algunas de las más reconocidas y citadas por sus resultados acertados, por lo que se utilizaron en esta investigación, para determinar los valores faltantes del *FBC*. En la Tabla 5.26 se indican las especies de peces utilizadas en los experimentos, que sirvieron de base para obtener estas correlaciones.

$$\log(FBC) = 0.76 \cdot \log_{10}(Kow) - 0.23 \quad \text{Ec. 5.10}$$

$$\log(FBC) = 2.791 - 0.564 \cdot \log_{10}(S) \quad \text{Ec. 5.11}$$

Tabla 5.26 Regresiones usadas para determinar los valores del *FBC*.

ECUACIÓN	ESPECIE	REFERENCIA
$\log(FBC) = 0.76 \cdot \log_{10}(Kow) - 0.23$	Bluegill Sunfish, Fathead Minnow, Trucha Arco iris, Pez Mosquito	Veith et al., 1980
$\log(FBC) = 2.791 - 0.564 \cdot \log_{10}(S)$	Bluegill Sunfish, Fathead Minnow, Trucha Arco iris, Trucha de arroyo	Lyman et al., 1990

La fuente de información *QSAR (Quantitative Structure Property Relationships)*, es un concepto basado en observaciones, que usualmente toma la forma de una gráfica o regresión de la propiedad de interés, como una función de un descriptor molecular apropiado, que puede ser obtenido del conocimiento de la estructura molecular de las sustancias estudiadas (*SETAC*, 1997).

A continuación, en la Tabla 5.27 se reportan los valores del *FBC*, para los compuestos, de acuerdo con la fuente de información.

Tabla 5.27 Valores reportados y calculados del *FBC*.

SUSTANCIA	FUENTE del <i>FBC</i>			
	Experimental	Ec. 5.10	Ec. 5.11	QSAR
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	9270	54051	281803	
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	-	-	-	1.2 -16982
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	-	418794	455114	5370 -100000
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	-	707946	377	4.8 - 316228
Octaclorodibenzo-p-dioxina	-		6497605	-
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	-	54051	37488	-
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	-	106955	68008	-
Arsénico	4	1	-	-
Berilio	19	-	-	-
Cadmio	113	-	-	-
Cobre	1	-	-	-
Cromo	3	-	-	-
Mercurio	4994	-	-	-
Plata	15	-	-	-
Plomo	45	-	-	-
Selenio	52	-	-	-
Acenafteno	387	581	4995	-
Acenaftileno	-	581	129	-
Antraceno	917	1705	3626	-
Benzo(a)antraceno	10000	9590	8593	-
Benzo(a)pireno	-	30875	23328	180000
Benzo(b)fluoranteno	-	46174	-	2800 -14500
Benzo(e)pireno	-	46174	10769	150000
Benzo(g,h,i)perileno	-	139059	65006	64000
Benzo(k)fluoranteno	-	46174	35499	$2.7 \times 10^4$ - $3.1 \times 10^5$
Criseno	-	14676	21236	8.2 -100000
Dibenzo(a,h)antraceno	-	159956	44955	652 -773
Fenantreno	2630	1676	535	-
Fluoranteno	-	4789	1532	2460-6110
Fluoreno	1300	-	458	-
Indeno(1,2,3-cd)pireno	-	131947	2966	10000
Naftaleno	80 - 430	207	91	-
Pireno	-	30875	1912	-
2-Cloronaftaleno	-	623	154	4266

SUSTANCIA	FUENTE del FBC			
	Experimental	Ec. 5.10	Ec. 5.11	QSAR
2-Metilnaftaleno	40 - 23500			190.6
Fenol	-	8	1	1.9 - 200
Perileno	-	48663	50985	-
1,1,1 Tricloroetano	9	46	-	-
1,3 Butadieno	-	19	15	7
2,3 Dimetilbutano	-	234	107	-
2,2 Dimetilpropano	-	136	86	-
2 metil 1,3 butadieno	-	41	16	-
2 metil 1 buteno	-	69	40	25
2 metil butano	-	33	70	-
2 metil pentano	-	410	140	-
3 metil pentano	-	321	147	-
Acetaldehído	-	1	0.3	3
Acroleína	344	-	-	-
Benceno	-	24	-	1-20
Ciclohexano	-	242	-	89
Ciclopentano	-	112	36	41
Cis 2 penteno	-	-	31	19
Cloroformo	6	19	-	-
Etilbenceno	-	95	34	-
Formaldehído	-	1	0.43	3
Heptano	-	2049	337	-
Hexano	-	542	174	-
Hexeno	-	222	68	81
Isobutano	-	74	69	-
Metano	-	-	6366	-
Metil ciclopentano	-	193	75	210
Pentano	-	247	-	-
Propano	-	-	2119	-
Propeno	-	13	31	-
Tolueno	91.2	70	18	91.2
Trans 2 penteno	-	57	31	19
Xileno (Total)	-	148	-	-
Ácido sulfhídrico	-	-	6	-
Amoniaco	-	-	0.4	-
Bióxido de azufre	-	-	48	-
Bióxido de carbono	-	-	10	-
Bióxido de nitrógeno	-	-	-	-
Monóxido de carbono	-	-	1.6	-
Óxido nitroso	-	-	12.4	-

A partir de los valores de la Tabla 5.27, se seleccionó un valor representativo para cada sustancia, considerando el siguiente orden de prioridad en los valores, 1º en función de su



origen experimental; 2º QSAR; 3º calculado a partir de *Kow*; 4º calculado a partir de solubilidad. Preocupados porque la bioacumulación de sustancias químicas en los organismos vivos es el antecedente a la aparición de efectos adversos en los ecosistemas, Franke et al., (1994), propusieron que la bioacumulación fuera considerada como característica de riesgo en la evaluación general de una sustancia química y estructuraron la clasificación, que se muestra en la Tabla 5.28, que califica a los compuestos químicos de acuerdo con su capacidad para bioconcentrarse.

Tabla 5.28 Clasificación de la capacidad de bioconcentración (Franke et al., 1994).

<i>FBC</i>	CAPACIDAD DE BIOCONCENTRACIÓN
0 - 30	Baja
30 - 100	Moderada
100 -1000	Alta
>1000	Muy Alta

Tomando como referencia esta clasificación, se construyó una función continua denominada *Función de Toxicidad por Bioconcentración en Peces (FTBP)*, para la cual se utilizaron los valores del *FBC* y las asignaciones que se muestran en la Tabla 5.29.

Tabla 5.29 Resumen de los valores tomados como base para efectuar el ajuste con el *FBC*.

SUSTANCIA	<i>FBC</i>	<i>FTBP</i>
	X	Y
Cobre	1	0.0001
Antraceno	917	1.0000

Se utilizó un ajuste de tipo semi-log para encontrar la función de toxicidad correspondiente, cuya expresión está dada por la Ecuación 5.12.

$$FTBP = 0.0001 + 0.3211 * \log_{10}(FBC) \quad \text{Ec. 5.12}$$

Con la cual se calcularon los valores de la *FTBP* que se muestran en la Tabla 5.30, que señalan a los *HAP* y algunas dioxinas, como compuestos con alta tendencia a bioconcentrarse.

Dado que las sustancias con valores del *FBC* mayores de 1000 presentan como característica muy alta capacidad para bioconcentrarse, todos los casos en los cuales la Ecuación 5.12 produce valores mayores de la unidad, se tomaron como iguales a uno.

Tabla 5.30 Valores calculados de la función de toxicidad por bioconcentración en peces, *FTBC*.

SUSTANCIA	FTBC	SUSTANCIA	FTBC
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	1.0000	2-Metilnaftaleno	1.0000
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	0.7242	Fenol	0.4355
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	1.0000	Perileno	1.0000
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	1,1,1 Tricloroetano	0.3206
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	1,3 Butadieno	0.2853
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	0.9922	2,2-Dimetilbutano	0.9024
Octaclorodibenzo-p-dioxina	1.0000	2,3-Dimetilbutano	0.7998
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	1.0000	2,2-Dimetilpropano	0.7202
1,2,3,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1,3 butadieno	0.4799
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	1.0000	2 metil 1 buteno	0.4720
1,2,3,4,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 2 buteno	0.6074
1,2,3,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil butano	0.5678
1,2,3,7,8,9 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil pentano	0.8032
2,3,4,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	3 metil pentano	0.8460
1,2,3,4,6,7,8 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acetaldehído	0.1611
1,2,3,4,7,8,9 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acroleína	0.8563
Octaclorodibenzo-p-furano	0.0000	Benceno	0.2197
Antimonio	0.0000	Butano	0.0921
Arsénico	0.2033	Ciclohexano	0.6581
Bario	0.0000	Ciclopentano	0.5445
Berilio	0.4317	Cis 2 penteno	0.4317
Cadmio	0.6931	Cloroformo	0.2628
Cobre	0.0001	Etano	0.4961
Cromo	0.1510	Etilbenceno	0.6425
Manganeso	0.0000	Formaldehído	0.1611
Mercurio	1.0000	Heptano	0.9856
Níquel	0.0000	Hexano	0.8396
Plata	0.3971	Hexeno	0.6443
Plomo	0.5480	Isobutano	0.6259
Selenio	0.5793	Metano	0.2021
Talio	0.0000	Metil ciclopentano	0.7839
Zinc	0.0000	Pentano	0.4263
Acenafteno	0.8735	Propano	0.5279
Acenaftileno	0.8228	Propeno	0.4398
Antraceno	1.0000	Tolueno	0.6617
Benzo(a)antraceno	1.0000	Trans 2 penteno	0.4317
Benzo(a)pireno	1.0000	Xileno (Total)	0.7331
Benzo(b)fluoranteno	1.0000	Acido clorhídrico	0.9583
Benzo(e)pireno	1.0000	Ácido sulfhídrico	0.2569
Benzo(g,h,i)perileno	1.0000	Amoniaco	0.0001
Benzo(k)fluoranteno	1.0000	Bióxido de azufre	0.5675
Criseno	0.9982	Bióxido de carbono	0.3403
Dibenzo(a,h)antraceno	0.9625	Bióxido de nitrógeno	0.0000
Fenantreno	1.0000	Monóxido de carbono	0.6418
Fluoranteno	1.0000	Óxido nítrico	0.6072
Fluoreno	1.0000	Óxido nitroso	0.0148
Indeno(1,2,3-cd)pireno	1.0000	Trióxido de azufre	0.0000
Naftaleno	0.7652	Acido sulfúrico	0.0000
Pireno	1.0000	Ácido nítrico	0.0000
2-Cloronaftaleno	1.0000		

Continuando con el medio acuoso, enseguida se describe la propuesta y cálculo de otra función de toxicidad en los peces, considerando el riesgo por exposición aguda.

### 5.2.5 FUNCIÓN DE TOXICIDAD POR EXPOSICIÓN AGUDA EN PECES (FTEAP)

Debido a la posibilidad de que por circunstancias diversas, una o más especies de animales estén expuestas a una elevada concentración de una sustancia, es deseable conocer los límites a los cuales una concentración específica producirá un efecto previsto en la especie estudiada, para ello, se experimenta con diferentes concentraciones y especies, en condiciones controladas.

En los estudios realizados acerca del ambiente acuático, las seis pruebas más frecuentemente realizadas, consisten en la medición de una serie de concentraciones específicas (Nabholz, et al., 1993):

- a) Concentración letal para peces, *Fish acute value*, (usualmente un valor *LC50* de 96-horas para una especie de peces).
- b) Concentración letal para invertebrados acuáticos, *Aquatic invertebrate acute value*, (usualmente un valor *LC50* de 48-horas para una especie de crustáceos).
- c) Valor de toxicidad para algas verdes, *Green algal toxicity value*, (usualmente un valor *EC50* de 96-horas para algas).
- d) Concentración crónica para peces, *Fish chronic value*, (usualmente un valor *ChV* de 28 días, para una especie de peces).
- e) Concentración crónica para invertebrados acuáticos, *Aquatic invertebrate chronic value*, (usualmente un valor *ChV* de 21 días para una especie de crustáceos).
- f) Valor de toxicidad para algas verdes, *Green algal chronic value*, (usualmente un valor *GMATC*, valor para biomasa de 96-horas).

En la estructuración de la *Función de Toxicidad por Exposición Aguda en Peces*, se usaron los valores *LC50 96-h* reportados para las sustancias. Es la cuarta función desarrollada para evaluar el impacto de las emisiones sobre los recursos bióticos. Y se seleccionó este indicador por la estrecha relación que existe entre el nivel trófico constituido por los peces y los seres humanos, quienes son los receptores en el nivel más alto de la cadena. En esta decisión, también influyó el hecho de la disponibilidad de información para las sustancias, debido a que es un parámetro ambiental frecuentemente estudiado y reportado.

La concentración letal *LC50*, de una sustancia, está definida como la concentración que, cuando es administrada por vía respiratoria, causa la muerte al 50% de la población de animales sujetos a la prueba, durante una duración especificada. La concentración está, usualmente, expresada en miligramos por litro.

Cuando la sustancia química es administrada por una vía diferente de la vía respiratoria, se habla de una prueba *LD50*, que fue desarrollada por J.W. Trevan en 1927, con la finalidad de encontrar una forma para estimar la potencia de envenenamiento relativa de drogas y medicinas usadas en ese tiempo. Su desarrollo permitió las comparaciones entre sustancias químicas que envenenan el cuerpo de diferentes formas. De entonces a la fecha, se han desarrollado diversas técnicas para obtener el *LD50* de una manera más rápida y directa (CCOHS, 1999).

En el caso de los compuestos fenólicos para los cuales no se reportan los valores *LC50* determinados experimentalmente, se calcularon los respectivos valores *LC50* mediante la Ecuación 5.13, basada en estructuras, *Structure Activity Relationships, SAR*, de acuerdo con EPA (1996). La concentración *LC50 96-h*, para los fenoles se calcula como:

$$\text{Log}_{10}\text{LC50} = 0.399 - 0.616 * \text{log}_{10}\text{kow} \quad \text{Ec. 5.13}$$

En la Tabla 5.31 se resumen los valores *LC50 96-h* para algunas de las sustancias químicas identificadas en los efluentes gaseosos.

Tabla 5.31 Valores reportados de la *LC50 96-h* para las sustancias.

SUSTANCIA	<i>LC50 96-h</i> peces (µg/L)	ESPECIE	REFERENCIA
TCDD	0.10	Trucha arco iris, <i>Salmo gairdnerii</i>	EPA-440/5-84-007, 1984.
Antimonio	6200.00	Sheephead minnow	EPA-440/5-80-020, 1980.
Arsénico	13340.00	Trucha arco iris, <i>Salmo gairdnerii</i>	EPA-440/5-84-033, 1984.
Berilio (1)	150.00	Fathead minnow, <i>Pimephales promelas</i>	EPA-440/5-80-024, 1980.
Cadmio (2)	0.71	Trucha arco iris, <i>Salmo gairdnerii</i>	EPA-440/5-84-032, 1984.
Cobre	114.00	Fathead minnow, <i>Pimephales promelas</i>	EPA-440/5-84-031, 1985.
Cromo	17600.00	Fathead minnow, <i>Pimephales promelas</i>	EPA-440/5-84-029, 1984.
Mercurio	150.00	Fathead minnow, <i>Pimephales promelas</i>	EPA-440/5-84-026, 1985.
Níquel	790.00	Fathead minnow, <i>Pimephales promelas</i>	EPA-440/5-86-004, 1986.
Plata	8.50	Trucha arco iris, <i>Salmo gairdnerii</i>	EPA-440/5-80-071, 1980.
Plomo	1170.00	Trucha arco iris, <i>Salmo gairdnerii</i>	EPA-440/5-84-027, 1984.
Selenio	2300.00	Fathead minnow, <i>Pimephales promelas</i>	EPA-440/5-87-008, 1987.
Zinc	120.00	Bluegill sunfish, <i>Lepomis macrochirus</i>	EPA-440/5-87-003, 1987.
Acenafteno	1700.00	Bluegill sunfish, <i>Lepomis macrochirus</i>	EPA-440/5-86-001, 1986.
Antraceno	11.90	Bluegill sunfish, <i>Lepomis macrochirus</i>	Oris, 1984.
Benzo(a)antraceno	10.00	<i>Daphnia pulex</i> , crustáceo	Verschueren, 1996.
Benzo(a)pireno	300.00	<i>Poeciliopsis lucida</i>	Verschueren, 1996.
Fenantreno	234.00	Bluegill sunfish, <i>Lepomis macrochirus</i>	EPA, 1980.
Fluoranteno	3980.00	Bluegill sunfish, <i>Lepomis macrochirus</i>	EPA-440/5-80-049, 1980.
Fluoreno	820.00	Trucha arco iris, <i>Salmo gairdnerii</i>	Irwin et al., 1997.
Naftaleno	4900.00	Fathead minnow, <i>Pimephales promelas</i>	EPA-440/5-80-059, 1980.
2-Metilnaftaleno	1300.00	Larva de cangrejo, <i>Cancer magister</i>	Caldwell et al., 1977.
Fenol	28904.00	Trucha arco iris, <i>Salmo gairdnerii</i>	EPA-SAR, 1996.
1,1,1 Tricloroetano	70150.00	Sheepshead minnow.	EPA-SAR, 1996.
Acetaldehído	37200.00	Fathead minnow, <i>Pimephales promelas</i>	EPA-SAR, 1996.
Acroleína	90.00	Bluegill sunfish, <i>Lepomis macrochirus</i>	EPA-440/5-86-001, 1986.
Benceno	5300.00	Trucha arco iris, <i>Salmo gairdnerii</i>	EPA-440/5-80-018, 1980.
Ciclohexano	93000.00	Fathead minnow, <i>Pimephales promelas</i>	Verschueren, 1983.
Cloroformo	43800.00	Trucha arco iris, <i>Salmo gairdnerii</i>	EPA-440/5-80-033, 1980.
Etilbenceno	32000.00	Bluegill sunfish, <i>Lepomis macrochirus</i>	EPA-440/5-80-048, 1980.
Formaldehído	24100.00	Fathead minnow, <i>Pimephales promelas</i>	Geiger et al., 1990.
Tolueno	34000.00	Fathead minnow, <i>Pimephales promelas</i>	EPA-440/5-80-075, 1980.
Xileno (Total)	13500.00	Trucha arco iris, <i>Salmo gairdnerii</i>	Verschueren, 1983.
Acido clorhídrico	24000.00	Bluegill sunfish, <i>Lepomis macrochirus</i>	NLM, 2002.
Amoniaco	11230.00	Trucha arco iris, <i>Salmo gairdnerii</i>	EPA-440/5-99-014, 1999.
Bióxido de carbono	35000.00	Trucha arco iris, <i>Salmo gairdnerii</i>	Environment Canada, 1984.
Acido sulfúrico	45000.00	Camarón	Environment Canada, 1984.
Acido nítrico	90000.00	Cangrejo de mar	EPA, 1973.

Notas: (1) Reportado para sulfato de berilio @ dureza = 20 mg/L de CaCO<sub>3</sub>.

(2) Reportado para cloruro de cadmio @ dureza = 30.2 mg/L de CaCO<sub>3</sub>, pH=7.5 y 8°C.

En la Tabla 5.32, se muestran los valores del *Concentración Letal 50, (LC50)*, ( $\mu\text{g/L}$ ), que fueron establecidos como los valores límite superior e inferior, para desarrollar la *FTEAP*.

Tabla 5.32 Valores límite de *96-h LC50*, utilizados para calcular la *FTEAP*.

COMPUESTO	96 h LC50 ( $\mu\text{g/L}$ )	FTINHP
	X	Y
Ciclohexano	93000	0.0100
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	0.10	1.0000

La Ecuación 5.14 corresponde a la función *FTEAP*, obtenida mediante el ajuste de los valores de *LC50-96h*.

$$FTEAP = 0.8325 - 0.1675 \cdot \log_{10}(LC50) \quad \text{Ec. 5.14}$$

Los valores obtenidos para la *FTEAP*, se reportan en la Tabla 5.33.

Tabla 5.33 Valores calculados de la función de toxicidad por exposición aguda en peces, *FTEAP*.

SUSTANCIA	FTEAP	SUSTANCIA	FTEAP
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	1.0000	2-Metilnaftaleno	0.3108
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Fenol	0.0851
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Perileno	0.0000
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	1,1,1 Tricloroetano	0.0206
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	1,3 Butadieno	0.0000
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,2-Dimetilbutano	0.0000
Octaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,3-Dimetilbutano	0.0000
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	0.0000	2,2-Dimetilpropano	0.0000
1,2,3,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1,3 butadieno	0.0000
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1 buteno	0.0000
1,2,3,4,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 2 buteno	0.0000
1,2,3,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil butano	0.0000
1,2,3,7,8,9 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil pentano	0.0000
2,3,4,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	3 metil pentano	0.0000
1,2,3,4,6,7,8 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acetaldehído	0.0668
1,2,3,4,7,8,9 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acroleína	0.5051
Octaclorodibenzo-p-furano	0.0000	Benceno	0.2085
Antimonio	0.1971	Butano	0.0000
Arsénico	0.1414	Ciclohexano	0.0001
Bario	0.0000	Ciclopentano	0.0000
Berilio	0.4679	Cis 2 penteno	0.0000
Cadmio	0.8574	Cloroformo	0.0549
Cobre	0.4879	Etano	0.0000
Cromo	0.1212	Etilbenceno	0.0777
Manganeso	0.0000	Formaldehído	0.0984
Mercurio	0.4679	Heptano	0.0000
Níquel	0.3470	Hexano	0.0000
Plata	0.6768	Hexeno	0.0000
Plomo	0.3185	Isobutano	0.0000
Selenio	0.2693	Metano	0.0000
Talio	0.0000	Metil ciclopentano	0.0000
Zinc	0.4841	Pentano	0.0000
Acenafteno	0.2913	Propano	0.0000
Acenaftileno	0.0000	Propeno	0.0000
Antraceno	0.6523	Tolueno	0.0733
Benzo(a)antraceno	0.6649	Trans 2 penteno	0.0000
Benzo(a)pireno	0.4175	Xileno (Total)	0.1405
Benzo(b)fluoranteno	0.0000	Acido clorhídrico	0.0987
Benzo(e)pireno	0.0000	Ácido sulfhídrico	0.0000
Benzo(g,h,i)perileno	0.0000	Amoniaco	0.1539
Benzo(k)fluoranteno	0.0000	Bióxido de azufre	0.0000
Criseno	0.0000	Bióxido de carbono	0.0712
Dibenzo(a,h)antraceno	0.0000	Bióxido de nitrógeno	0.0000
Fenantreno	0.4356	Monóxido de carbono	0.0000
Fluoranteno	0.2294	Óxido nítrico	0.0000
Fluoreno	0.3443	Óxido nitroso	0.0000
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.0000	Trióxido de azufre	0.0000
Naftaleno	0.2143	Acido sulfúrico	0.0529
Pireno	0.0000	Ácido nítrico	0.0025
2-Cloronaftaleno	0.0000		

Enseguida se describe la función, derivada de los valores de exposición crónica (*ChV*) de los peces a las sustancias químicas.

### 5.2.6 FUNCIÓN DE TOXICIDAD POR EXPOSICIÓN CRÓNICA EN PECES (FTECP)

El valor de exposición crónica, *ChV*, en peces, constituye otro de los valores comúnmente determinados para evaluar el comportamiento ambiental de las sustancias. Este parámetro ambiental, se seleccionó por las razones consideradas en el caso del indicador *LC50*, teniendo además en cuenta que una gran cantidad de los compuestos tienen la característica de permanecer durante mucho tiempo en el ambiente, antes de sufrir algún cambio, lo que los hace candidatos a ser considerados bajo una condición de exposición crónica, por lo que se propone la *Función de Toxicidad por Exposición Crónica en Peces, FTECP*, para evaluar esta condición ambiental de las sustancias.

En la Tabla 5.34 se resumen los valores reportados de *ChV*, así como las especies usadas en la determinación experimental, que se indican en el mismo reporte.

Tabla 5.34 Valores reportados del *ChV* para las sustancias.

SUSTANCIA	$\theta_{ChV}$ -Peces	ESPECIE	REFERENCIA
TCDD	0.01	Salmón	EPA-440/5-84-007, 1984.
Antimonio	1600.00	Sheephead minnow	EPA-440/5-80-020, 1980.
Arsénico	891.60	Trucha arco iris, <i>Salmo gairdnerii</i>	EPA-440/5-80-021, 1980.
Berilio	19.00	Fathead minnow, <i>Pimephales promelas</i>	EPA-440/5-80-024, 1980.
Cadmio (1)	2.05	Trucha de arroyo, <i>Salvelinus fontinalis</i>	EPA-882-R-01-001, 2001.
Cobre (2)	3.87	Trucha de arroyo, <i>Salvelinus fontinalis</i>	EPA-440/5-84-031, 1985.
Cromo	265.00	Fathead minnow, <i>Pimephales promelas</i>	EPA-440/5-84-029, 1984
Mercurio	0.26	Fathead minnow, <i>Pimephales promelas</i>	EPA-440/5-84-026, 1985.
Níquel	160.00	Vida acuática (2)	EPA-SAR, 1996.
Plata	0.49	Trucha de arroyo, <i>Salvelinus fontinalis</i>	EPA-440/5-80-071, 1980.
Plomo	83.00	Trucha de arroyo, <i>Salvelinus fontinalis</i>	EPA-440/5-84-027, 1984.
Selenio	565.50	Fathead minnow, <i>Pimephales promelas</i>	EPA-440/5-87-008, 1987.
Zinc	110.00	Vida acuática (3)	EPA-SAR, 1996.
Acenafteno	710.00	Bluegill sunfish, <i>Lepomis macrochirus</i>	EPA-440/5-86-001, 1986.
Fenantreno	103.95	Pez (3)	Ec. 5.16.
Fluoranteno	35.46	Pez (3)	Ec. 5.16.
Fluoreno	213.84	Pez (3)	Ec. 5.16.
Naftaleno	620.00	Fathead minnow, <i>Pimephales promelas</i>	EPA-440/5-80-059, 1980.
2-Metilnaftaleno	327.11	Pez (3)	Ec. 5.16.
Fenol	2560.00	Trucha arco iris, <i>Salmo gairdnerii</i>	EPA-440/5-80-065, 1980.
1,1,1 Tricloroetano	4774.42	Pez (3)	EPA-SAR, 1996.
Acetaldehído	202.12	Pez (3)	Ec. 5.15
Acroleína	21.00	Fathead minnow, <i>Pimephales promelas</i>	EPA-440/5-80-016, 1980.
Cloroformo	1240.00	Trucha arco iris, <i>Salmo gairdnerii</i>	EPA-440/5-80-033, 1980.
Etilbenceno	440.00	Bluegill sunfish, <i>Lepomis macrochirus</i>	EPA-440/5-80-048, 1980.
Formaldehído	89.54	Pez (3)	Ec. 5.15.
Tolueno	2038.68	Pez (3)	Ec. 5.16.
Amoniaco	11.78	Trucha arco iris, <i>Salmo gairdnerii</i>	EPA-440/5-99-014, 1999.

Nota: (1) Reportado para cloruro de cadmio @ dureza = 44 mg/L de CaCO<sub>3</sub>.

(2) Reportado para sulfato de cobre @ dureza = 37.5 mg/L de CaCO<sub>3</sub>.

(3) Especie no especificada

Para algunas de las sustancias reportadas en la Tabla 5.33, los valores de *ChV* se calcularon mediante las relaciones basadas en estructuras, *Structure Activity Relationships, SAR*, de acuerdo con las Ecuaciones 5.15 para los aldehídos y 5.16, para los compuestos orgánicos neutrales (EPA, 1996).

Predicción de los valores *ChV* (mg/L), para los aldehídos.

$$\log_{10}ChV = - 0.81 - 0.68*\log_{10}kow \quad \text{Ec. 5.15}$$

Predicción de los valores *ChV* (mM/L), para los compuestos orgánicos neutrales.

$$\log_{10}ChV = 0.72 - 0.87*\log_{10}kow \quad \text{Ec. 5.16}$$

Para desarrollar la *FTECP*, se emplearon los valores del *Límite de Exposición Crónica, ChV*, (*Chronic Value*), (mg/m<sup>3</sup>), correspondientes a los compuestos mostrados en la Tabla 5.35.

Tabla 5.35 Valores límite de *ChV*, utilizados para calcular la *FTECP*.

COMPUESTO	<i>ChV</i>	<i>FTECP</i>
	(µg/L)	
	X	Y
1,1,1 Tricloroetano	4774.42	0.0001
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	0.01	1.0000

La Ecuación 5.17, muestra la función obtenida mediante el ajuste de los valores de *ChV*.

$$FTECP = 0.6479 - 0.1761*\log_{10}(ChV) \quad \text{Ec. 5.17}$$

En la Tabla 5.36, se enlistan los valores calculados, para las sustancias, a partir de la *FTECP* obtenida.



Tabla 5.36 Valores calculados de la función de toxicidad por exposición crónica en peces, *FTECP*.

SUSTANCIA	FTECP	SUSTANCIA	FTECP
TCDD	1.0000	2-Metilnaftaleno	0.2051
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Fenol	0.0478
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	Perileno	0.0000
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	1,1,1 Tricloroetano	0.0001
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	1,3 Butadieno	0.0000
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,2-Dimetilbutano	0.0000
Octaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	2,3-Dimetilbutano	0.0000
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	0.0000	2,2-Dimetilpropano	0.0000
1,2,3,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1,3 butadieno	0.0000
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 1 buteno	0.0000
1,2,3,4,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil 2 buteno	0.0000
1,2,3,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil butano	0.0000
1,2,3,7,8,9 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	2 metil pentano	0.0000
2,3,4,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	3 metil pentano	0.0000
1,2,3,4,6,7,8 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acetaldehído	0.2419
1,2,3,4,7,8,9 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	Acroleína	0.4150
Octaclorodibenzo-p-furano	0.0000	Benceno	0.0000
Antimonio	0.0837	Butano	0.0000
Arsénico	0.1284	Ciclohexano	0.0000
Bario	0.0000	Ciclopentano	0.0000
Berilio	0.4227	Cis 2 penteno	0.0000
Cadmio	0.5932	Cloroformo	0.1032
Cobre	0.5443	Etano	0.0000
Cromo	0.2212	Etilbenceno	0.1824
Manganeso	0.0000	Formaldehído	0.3042
Mercurio	0.7509	Heptano	0.0000
Níquel	0.2598	Hexano	0.0000
Plata	0.7023	Hexeno	0.0000
Plomo	0.3100	Isobutano	0.0000
Selenio	0.1632	Metano	0.0000
Talio	0.0000	Metil ciclopentano	0.0000
Zinc	0.2884	Pentano	0.0000
Acenafteno	0.1458	Propano	0.0000
Acenaftileno	0.0000	Propeno	0.0000
Antraceno	0.0000	Tolueno	0.0652
Benzo(a)antraceno	0.0000	Trans 2 penteno	0.0000
Benzo(a)pireno	0.0000	Xileno (Total)	0.0000
Benzo(b)fluoranteno	0.0000	Acido clorhídrico	0.0000
Benzo(e)pireno	0.0000	Ácido sulfhídrico	0.0000
Benzo(g,h,i)perileno	0.0000	Amoniaco	0.4593
Benzo(k)fluoranteno	0.0000	Bióxido de azufre	0.0000
Criseno	0.0000	Bióxido de carbono	0.0000
Dibenzo(a,h)antraceno	0.0000	Bióxido de nitrógeno	0.0000
Fenantreno	0.2928	Monóxido de carbono	0.0000
Fluoranteno	0.3750	Óxido nítrico	0.0000
Fluoreno	0.2376	Óxido nitroso	0.0000
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.0000	Trióxido de azufre	0.0000
Naftaleno	0.1562	Acido sulfúrico	0.0000
Pireno	0.0000	Ácido nítrico	0.0000
2-Cloronaftaleno	0.0000		

Ésta constituye la última de las funciones propuestas para evaluar el impacto de las sustancias estudiadas sobre los recursos bióticos. Enseguida se desarrollan las funciones relacionadas

con el impacto sobre los recursos abióticos, identificadas como funciones de: *Toxicidad por Fijación al Suelo, Impacto Climático por Calentamiento Global e Impacto Ambiental por Lluvia Ácida.*

### **5.2.7 FUNCIÓN DE TOXICIDAD POR FIJACIÓN AL SUELO (FTFS)**

Uno de los procesos que se efectúa constantemente en la naturaleza, es el arrastre de compuestos químicos por lluvia o nieve, para ser depositados en el suelo o en el sedimento, donde puede ocurrir el fenómeno de la adsorción, que se caracteriza por la fijación del compuesto de interés sobre la superficie, en este caso del suelo.

Sobre este proceso, Piwoni (1990) señala que algunas de las características más importantes que afectan la adsorción de sustancias químicas en el suelo son:

- Mineralogía
- Permeabilidad/porosidad
- Textura
- Homogeneidad
- Contenido de carbón orgánico
- Carga superficial
- Área superficial

Al hablar de adsorción se pueden diferenciar dos tipos: física y química. La adsorción física se debe a las fuerzas intermoleculares de atracción entre el sólido y el compuesto que se adsorbe. En cuanto a la adsorción química, se da por la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida, dando lugar a un enlace químico. En el caso que aquí se revisa se hace referencia siempre al fenómeno de adsorción física.

En el proceso de adsorción, la relación más simple entre una fase sólida y la concentración de una fase fluida es la isoterma lineal. En el caso de adsorción de un compuesto en el suelo, puede considerarse que se trata de adsorción sobre una superficie heterogénea, para lo cual es recomendable utilizar el modelo de la isoterma de Freundlich.

Cuando se alcanza el equilibrio en el proceso de adsorción, la relación de las concentraciones en las fases acuosa y sólida (suelo) del compuesto de interés, puede ser establecida mediante la Ecuación 5.18, que expresa la isoterma de Freundlich:

$$q = KC^{1/n} \quad \text{Ec. 5.18}$$

donde:

$q$  = concentración de equilibrio de la fase sólida (mg de adsorbato/g de suelo)

$C$  = concentración de equilibrio de la fase líquida (mg de adsorbato/L de agua)

$K$  = constante de adsorción de Freundlich (mg de adsorbato/g de suelo)/(mg de adsorbato/L de agua)<sup>1/n</sup>

$1/n$  = parámetro de intensidad de Freundlich, positivo adimensional

Por lo general, la concentración de los compuestos contaminantes en los suelos y sedimentos es baja, de tal modo que pueden considerarse sistemas diluidos, para los cuales  $n$  tiende al valor de 1, simplificando entonces la expresión de la isoterma de Freundlich.

El suelo, en su estado natural, está compuesto principalmente de arena, cieno, arcilla, agua y una cantidad variable de carbón orgánico. Dado que la composición de los suelos es muy variable, la determinación de cada constante de adsorción estaría referida a una composición específica. Con la finalidad de evitar esta limitación, las constantes reportadas están normalizadas con respecto a la concentración de materia orgánica, que incluye: carbono, nitrógeno, azufre, fósforo entre otros compuestos orgánicos contenidos en el suelo, o normalizadas a la concentración de carbono orgánico. En esta investigación se utilizaron datos de adsorción referidos a la concentración de carbono orgánico.

Algunos contenidos típicos de carbono orgánico son (Mihelcic, 2001):

suelo o sedimento:  $X_{co} = 1 - 5 \%$  ( $X_{co} = 0.01 - 0.05$ )

acuífero arena-grava:  $X_{co} \leq 0.1\%$  ( $X_{co} \leq 0.001$ )

La normalización respecto al carbono se hace para suelos con una concentración de carbono orgánico mayor de 1% en peso y concentraciones de equilibrio de sorbato bajas, es decir menores de  $10^{-5}$  Molar o 0.5 veces la solubilidad del sorbato en agua (Mihelcic, 2001).

Con esta consideración se obtiene el coeficiente de partición suelo-agua, normalizado con respecto al carbono orgánico,  $K_{co}$ , expresado por la Ecuación 5.19, que ha resultado ser uno de los coeficientes de partición estudiado con gran interés por parte de los investigadores del área ambiental, del cual se siguen efectuando investigaciones para diferentes sustancias químicas, de las que se sospecha alguna característica de toxicidad.

$$K_{co} = \frac{K}{X_{co}} \quad \text{Ec. 5.19}$$

donde:

$K_{co}$  = coeficiente de repartición agua – suelo,  $cm^3/g$  C orgánico

$K$  = constante de adsorción

$X_{co}$  = fracción peso de C en el suelo

Hamaker (1975) y McCall et al. (1980) demostraron que existía una relación entre el tiempo que tardaba una sustancia química, en moverse a través de una columna, rellena de suelo, y el valor de la constante  $K_{co}$  de la sustancia. A partir de sus observaciones, McCall et al. (1980) obtuvieron los datos, de la relación entre los tiempos de retención de varias sustancias y su  $K_{co}$ , que se muestran en la Tabla 5.37.

Tabla 5.37 Tiempos de retención en suelos y  $K_{co}$  para diferentes compuestos (adaptada de McCall et al., 1980).

COMPUESTO	TIEMPOS DE RETENCIÓN (min)	$K_{co}$
2,4-D	1.85	60
Carbofurano	3.07	100
Carbaril	3.90	390
Diurón	4.95	310
Nitrapirin	5.05	460
Trifluralin	10.61	4 300
Clorpirifos	10.86	6 100
DDT	16.55	150 000
2,2',4,5,5'-PCB	25.31	500 000

A partir de la información de McCall y colaboradores, Swann et al. (1983), propusieron una clasificación general para caracterizar el comportamiento de los compuestos químicos, por su movilidad en el suelo, relacionando intervalos de su tiempo de retención y su  $K_{co}$ , con una característica específica de movilidad típica esperada. La Tabla 5.38 muestra esta clasificación.

Tabla 5.38 Esquema de clasificación de movilidad propuesto por Swann et al. (1983).

TIEMPO DE RETENCIÓN RELATIVO*	$K_{co}$ APROXIMADO	CLASIFICACIÓN DE MOVILIDAD
0.0 – 1.0	0 – 50	Muy alta
1.0 – 1.8	50 – 150	Alta
1.8 – 2.1	150 – 500	Media
2.1 – 4.5	500 - 2000	Baja
4.5 – 7.0	2000 – 5000	Leve
> 7.0	> 5000	Inmóvil

Nota: \* Relativo al 2,4-D (tiempo de retención del compuesto/tiempo de retención del 2,4-D)

Los compuestos químicos con mayor tiempo de permanencia en el suelo, incrementan la dificultad para que sean removidos de manera natural o artificial, inutilizando el suelo para cualquier actividad productiva. Asimismo tienen en general un mayor potencial para producir daños al ambiente, ya sea que se mantengan como compuestos aislados o que lleguen a reaccionar con otros compuestos que se encuentran en el suelo.

Algunos de los valores de  $K_{co}$  son resultados experimentales reportados en las fuentes correspondientes; otros fueron calculados a partir de ecuaciones de regresión recomendadas para el tipo de compuesto, como es el caso de los compuestos de la Tabla 5.39, donde se empleó la Ecuación 5.20 para calcular el coeficiente de partición correspondiente.

Tabla 5.39 Compuestos para los que  $K_{co}$  se calculó con la Ecuación 5.20

COMPUESTO
2,3 Dimetilbutano
2,2 Dimetilpropano
2 metil 1,3 butadieno
2 metil butano
2 metil pentano
Heptano
Hexano
Hexeno
Metil ciclopentano

$$\log_{10} K_{co} = 0.544 * \log_{10} K_{ow} + 1.377 \quad \text{Ec. 5.20}$$

donde  $K_{ow}$  = coeficiente de partición agua-octanol, definido en la sección 4.3.

La Tabla 5.40 muestra los valores de los coeficientes de partición suelo-agua, para las sustancias encontradas en los efluentes gaseosos. En los casos donde se reportan intervalos, se obtuvo el promedio aritmético de los logaritmos de ambos valores.

Tabla 5.40 Valores del coeficiente de partición, *K<sub>co</sub>*, para las sustancias encontradas en los efluentes gaseosos.

SUSTANCIA	<i>K<sub>co</sub></i>	REFERENCIA
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	2630268	EPA, 1998
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	37153523	EPA, 1998
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	72443596	EPA, 1998
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	6309573.4	EPA, 1998
Antimonio	2.4	Ambrose, 1999
Arsénico	3.4	Ambrose, 1999
Bario	0.7 - 3.4	Ambrose, 1999
Berilio	3.1	Ambrose, 1999
Cadmio	2.9	Ambrose, 1999
Cobre	2.7	Ambrose, 1999
Cromo	1 - 4.8	Ambrose, 1999
Mercurio	3.8	Ambrose, 1999
Níquel	3.1	Ambrose, 1999
Plata	2.6	Ambrose, 1999
Plomo	4.2	Ambrose, 1999
Selenio	2.1	Ambrose, 1999
Talio	3.2	Ambrose, 1999
Zinc	3.1	Ambrose, 1999
Acenafteno	6310 - 251189	Mackay et al., 1992
Acenaftileno	3981 - 6310	Mackay et al., 1992
Antraceno	15849 - 7943282	Mackay et al., 1992
Benzo(a)antraceno	31623 - 5011872	Mackay et al., 1992
Benzo(a)pireno	1995262 - 3.16 x10 <sup>8</sup>	Mackay et al., 1992
Benzo(b)fluoranteno	1290000 - 5000000	Luers, 1996 - Maruya et al., 1996
Benzo(e)pireno	15848 932 - 199526232	Mackay et al., 1992
Benzo(g,h,i)perileno	1584893 - 1584893192	Mackay et al., 1992
Benzo(k)fluoranteno	790000	Meylan et al., 1992
Criseno	398000	EPA, 1998
Dibenzo(a,h)antraceno	630957 - 3.16x10 <sup>8</sup>	Mackay et al., 1992
Fenantreno	1289 - 5011872	Mackay et al., 1992
Fluoranteno	39811 - 5011872	Mackay et al., 1992
Fluoreno	12590-316228	Mackay et al., 1992
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3981072 - 1.585x10 <sup>9</sup>	Mackay et al., 1992
Naftaleno	398.11 - 100000	Mackay et al., 1992
Pireno	67609-83177	Karickhoff, 1981
2-Cloronaftaleno	1130	Lyman et al., 1982
2-Metilnaftaleno	8500	Sablic y Potric, 1982
Fenol	1 - 3	Jones, 1960
Perileno	35000	Hansch et al., 1995
1,3 Butadieno	288	Hansch et al., 1995
2,3 Dimetilbutano	1700	Lyman et al., 1990

SUSTANCIA	<i>Kco</i>	REFERENCIA
2,2 Dimetilpropano	1200	Lyman et al., 1990
2 metil 1,3 butadieno	490	Lyman et al., 1990
2 metil 1 buteno	68	Meylan et al., 1992
2 metil 2 buteno	68	Meylan et al., 1992
2 metil butano	424 - 519	Lyman et al., 1990
2 metil pentano	1022	Lyman et al., 1990
3 metil pentano	130	Meylan et al., 1992
Acetaldehído	1	Meylan et al., 1992
Acroleína	3	Meylan et al., 1992
Benceno	85	Hodson y Williams, 1988
Butano	450 - 900	Lyman et al., 1982
Ciclohexano	160	Meylan et al., 1992
Ciclopentano	90	Meylan et al., 1992
Cis 2 penteno	81	Meylan et al., 1992
Cloroformo	153 - 196	Dural y Peng, 1995 - Lyman et al., 1990
Etano	230 - 460	Lyman et al., 1982
Etilbenceno	520	Meylan et al., 1992
Formaldehído	37	Hansch et al., 1995
Heptano	2400 - 8200	Lyman et al., 1990
Hexano	1250 - 4100	Lyman et al., 1990
Hexeno	1664	Lyman et al., 1990
Isobutano	35	Meylan et al., 1992
Metano	753	Lyman et al., 1982
Metil ciclopentano	1600	Lyman et al., 1990
Pentano	580 - 1600	Lyman et al., 1982.
Propileno	219 - 237	Lyman et al., 1990
Tolueno	166	Kan et al., 1998
Trans 2 penteno	81	Meylan et al., 1992

### 5.2.7.1 Propuesta de la Función de Toxicidad por Fijación al Suelo (FTFS)

A partir de los valores del coeficiente de partición *Kco*, y utilizando la escala propuesta por Swann et al., (1980) de valores discretos, se propone, como función continua, una escala de toxicidad, relacionada directamente con la permanencia de los compuestos en el suelo, la función de toxicidad denominada *Función de Toxicidad por Fijación al Suelo (FTFS)*.

Los valores límite superior e inferior, se establecieron con base en la información mostrada en la Tabla 5.41, donde el acetaldehído, con *Kco* = 1, se tomó como el límite inferior, correspondiente a la característica de una alta movilidad, es decir la mínima fijación al suelo. En el extremo opuesto, se seleccionó el acenaftileno con un *Kco* = 5011.90, lo más cercano al valor propuesto por Swann et al., para compuestos con una fijación extrema al suelo.

En los casos de las sustancias con un *Kco* mayor que el límite superior propuesto, el valor máximo de la *FTFS* se fijó en 1.0, considerando que todas presentan como característica común una alta fijación al suelo.

Tabla 5.41 Valores de referencia para calcular la *FTFS*.

COMPUESTO DE REFERENCIA	<i>Kco</i>	<i>FTFS</i>
Acetaldehído	1.00	0.0001
Acenaftileno	5011.90	1.0000

Con base en los valores de referencia, se obtuvo la Ecuación 5.21 que representa el ajuste de los datos de *Kco* con la *FTFS*.

$$FTFS = 0.001 + 0.27 * \log_{10}(Kco) \quad \text{Ec. 5.21}$$

Enseguida, la Tabla 5.42 resume los resultados obtenidos para cada compuesto al evaluarlos con la *FTFS*, así como la característica de movilidad asignada de acuerdo con la clasificación propuesta por Swann et al., (1980).

La Figura 5.3, construida con base en los resultados de la Tabla 5.42, muestra que de acuerdo con la *FTFS*, la mayoría de las sustancias que fueron evaluadas, se agrupan en los extremos de la escala de movilidad en el suelo.

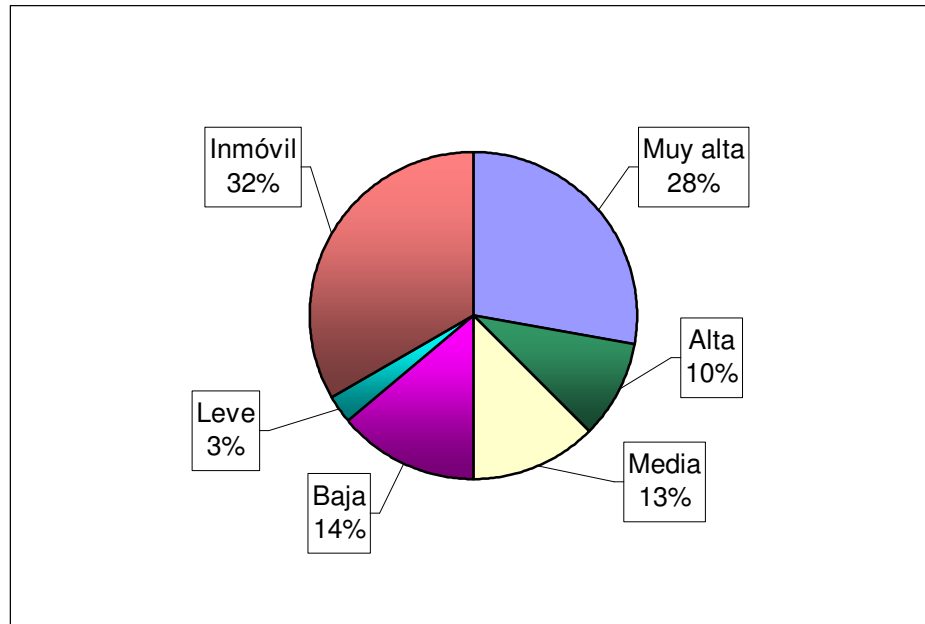


Figura 5.3 Porcentajes de compuestos emitidos en los efluentes gaseosos, agrupados de acuerdo con la predicción de su movilidad en el suelo.

Además de la función de toxicidad por fijación al suelo, a continuación se describe la segunda de las funciones propuestas para considerar el efecto de las sustancias químicas identificadas en los efluentes gaseosos del proceso de refinación, sobre los recursos abióticos.

La función que se propone está basada en los valores del *Potencial de Calentamiento Global*, (*GWP*, por sus siglas en inglés), y constituye la octava función que se integra al *Factor de Toxicidad y Contaminación*, denominada *Función de Impacto Climático por Calentamiento Global*.

Tabla 5.42 Valores calculados de la función de toxicidad por fijación al suelo, *FTFS*.

SUSTANCIA	FTFS	MOVILIDAD	SUSTANCIA	FTFS	MOVILIDAD
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	1.0000	Inmóvil	2-Metilnaftaleno	1.0000	Inmóvil
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	-	Fenol	0.0646	Inmóvil
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	1.0000	Inmóvil	Perileno	1.0000	Inmóvil
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	-	1,1,1 Tricloroetano	0.0000	-
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	-	1,3 Butadieno	0.6647	Media
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	1.0000	Inmóvil	2,2-Dimetilbutano	0.0000	-
Octaclorodibenzo-p-dioxina	0.0000	-	2,3-Dimetilbutano	0.8731	Baja
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	0.0000	-	2,2-Dimetilpropano	0.8322	Baja
1,2,3,7,8 Pentaclorodibenzofurano	0.0000	-	2 metil 1,3 butadieno	0.7271	Media
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	1.0000	Inmóvil	2 metil 1 buteno	0.4953	Alta
1,2,3,4,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	-	2 metil 2 buteno	0.4953	Alta
1,2,3,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	-	2 metil butano	0.7220	Media
1,2,3,7,8,9 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	-	2 metil pentano	0.8134	Baja
2,3,4,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	0.0000	-	3 metil pentano	0.5714	Alta
1,2,3,4,6,7,8 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	-	Acetaldehído	0.0001	Muy alta
1,2,3,4,7,8,9 Heptaclorodibenzofurano	0.0000	-	Acroleína	0.1290	Muy alta
Octaclorodibenzo-p-furano	0.0000	-	Benceno	0.5215	Alta
Antimonio	0.1028	Muy alta	Butano	0.7578	Baja
Arsénico	0.1437	Muy alta	Ciclohexano	0.5957	Media
Bario	0.0510	Muy alta	Ciclopentano	0.5282	Alta
Berilio	0.1329	Muy alta	Cis 2 penteno	0.5159	Alta
Cadmio	0.1251	Muy alta	Cloroformo	0.6050	Media
Cobre	0.1167	Muy alta	Etano	0.6790	Media
Cromo	0.0922	Muy alta	Etilbenceno	0.7341	Baja
Manganeso	0.0000	-	Formaldehído	0.4239	Muy alta
Mercurio	0.1568	Muy alta	Heptano	0.9857	Leve
Níquel	0.1329	Muy alta	Hexano	0.9067	Leve
Plata	0.1122	Muy alta	Hexeno	0.8706	Baja
Plomo	0.1685	Muy alta	Isobutano	0.4174	Muy alta
Selenio	0.0872	Muy alta	Metano	0.7775	Baja
Talio	0.1366	Muy alta	Metil ciclopentano	0.8660	Baja
Zinc	0.1329	Muy alta	Pentano	0.8064	Baja
Acenafteno	1.0000	Inmóvil	Propano	0.0000	-
Acenaftileno	1.0000	Inmóvil	Propeno	0.6372	Media
Antraceno	1.0000	Inmóvil	Tolueno	0.6001	Media
Benzo(a)antraceno	1.0000	Inmóvil	Trans 2 penteno	0.5159	Alta
Benzo(a)pireno	1.0000	Inmóvil	Xileno (Total)	0.0000	-
Benzo(b)fluoranteno	1.0000	Inmóvil	Acido clorhídrico	0.0000	-
Benzo(e)pireno	1.0000	Inmóvil	Ácido sulfhídrico	0.0000	-
Benzo(g,h,i)perileno	1.0000	Inmóvil	Amoníaco	0.0000	-
Benzo(k)fluoranteno	1.0000	Inmóvil	Bióxido de azufre	0.0000	-
Criseno	1.0000	Inmóvil	Bióxido de carbono	0.0000	-
Dibenzo(a,h)antraceno	1.0000	Inmóvil	Bióxido de nitrógeno	0.0000	-
Fenantreno	1.0000	Inmóvil	Monóxido de carbono	0.0000	-
Fluoranteno	1.0000	Inmóvil	Óxido nítrico	0.0000	-
Fluoreno	1.0000	Inmóvil	Óxido nitroso	0.0000	-
Indeno(1,2,3-cd)pireno	1.0000	Inmóvil	Trióxido de azufre	0.0000	-
Naftaleno	1.0000	Inmóvil	Acido sulfúrico	0.0000	-
Pireno	1.0000	Inmóvil	Ácido nítrico	0.0000	-
2-Cloronaftaleno	0.8252	Baja			



### **5.2.8 FUNCIÓN DE IMPACTO CLIMÁTICO POR CALENTAMIENTO GLOBAL (FICCG)**

El clima de la Tierra cambia, de forma natural, debido a cuatro causas principales:

- a) El movimiento de las placas tectónicas
- b) Las erupciones volcánicas
- c) Las variaciones solares
- d) Las variaciones orbitales

Un balance entre las energías de entrada y de salida en el sistema constituido por la superficie de la Tierra y la atmósfera, determina sus temperaturas. Se ha estimado que de la energía radiante del sol, que recibe la atmósfera de la Tierra, alrededor del 30% es reflejada por las nubes, las moléculas de aire y la superficie de la Tierra, en tanto que 51% es absorbida, por la superficie de la Tierra y el 19% restante es absorbida por la atmósfera. A la energía radiante que es reflejada hacia el espacio se le denomina Albedo (De Nevers, 1998).

La radiación que proviene del Sol es de onda corta y el espectro combinado de absorción de la atmósfera la hace transparente principalmente entre las longitudes de 0.3 a 0.7  $\mu\text{m}$ . A medida que la radiación solar llega a la superficie de la Tierra, ésta comienza a calentarse, debido a que la atmósfera actúa reteniendo parte de la radiación, provocando que la Tierra alcance una temperatura aproximada de 300 K, que la convierten en un emisor, pero a una longitud de onda que, de acuerdo con tal temperatura, corresponde al infrarrojo. Los gases de la atmósfera, que interceptan la radiación, la emiten a su vez a la superficie de la Tierra, provocando mayor calentamiento. Los gases que tienen la característica de absorber y emitir radiación infrarroja se denominan gases de efecto invernadero, *GEI*, por el efecto que causan. A tal efecto se debe el desequilibrio entre las energías de entrada y salida, que calienta la Tierra y da lugar a una temperatura adecuada para el desarrollo de la vida. Este efecto se ha presentado por billones de años, debido a la presencia de *GEI* de origen natural, como: el vapor de agua, el bióxido de carbono, el ozono, el metano y el óxido nitroso.

Actualmente, el incremento en la concentración de los *GEI* de origen natural, así como la aparición de otros, sintetizados por el ser humano, están teniendo efecto sobre el clima del mundo.

Uno de los gases más estudiados, en su relación con la temperatura promedio global, es el bióxido de carbono. Su concentración ha ido en aumento, según lo muestra la Figura 5.4, donde se aprecia que a partir de la época de la revolución industrial, cuando se inicia el consumo de combustibles fósiles de manera intensiva, su concentración comienza a aumentar, pasando de 283 ppm, en 1796 a 363 ppm en 1997. Sin embargo, puede notarse un aumento pronunciado a partir de los años cincuenta del siglo veinte. Las mediciones realizadas por Keeling, a partir de 1959, en el observatorio Mauna Loa de Hawai, indican que en 1959 se tenía una concentración aproximada de 315 ppm. A partir de entonces y hasta 1997, la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera, ha aumentado 48 ppm, lo cual indica un incremento de 2.28 ppm/año, en promedio (Etheridge, et al., 1998; Keeling, et al., 1998).

En la naturaleza existen fuentes naturales de emisión de  $\text{CO}_2$ , como las plantas, el suelo y los océanos, cuyas velocidades de emisión y consumo, se encuentran prácticamente en equilibrio. Es por ello que el incremento del bióxido de carbono, se atribuye principalmente, a las emisiones industriales, por la utilización de combustibles fósiles como el carbón y los derivados del petróleo. Entre otras causas se mencionan la deforestación continua de los bosques.

La Figura 5.4 muestra la variación de la concentración de  $\text{CO}_2$ , desde el año 1006 (279.4 ppm),

hasta el año 1998 (365 ppm).

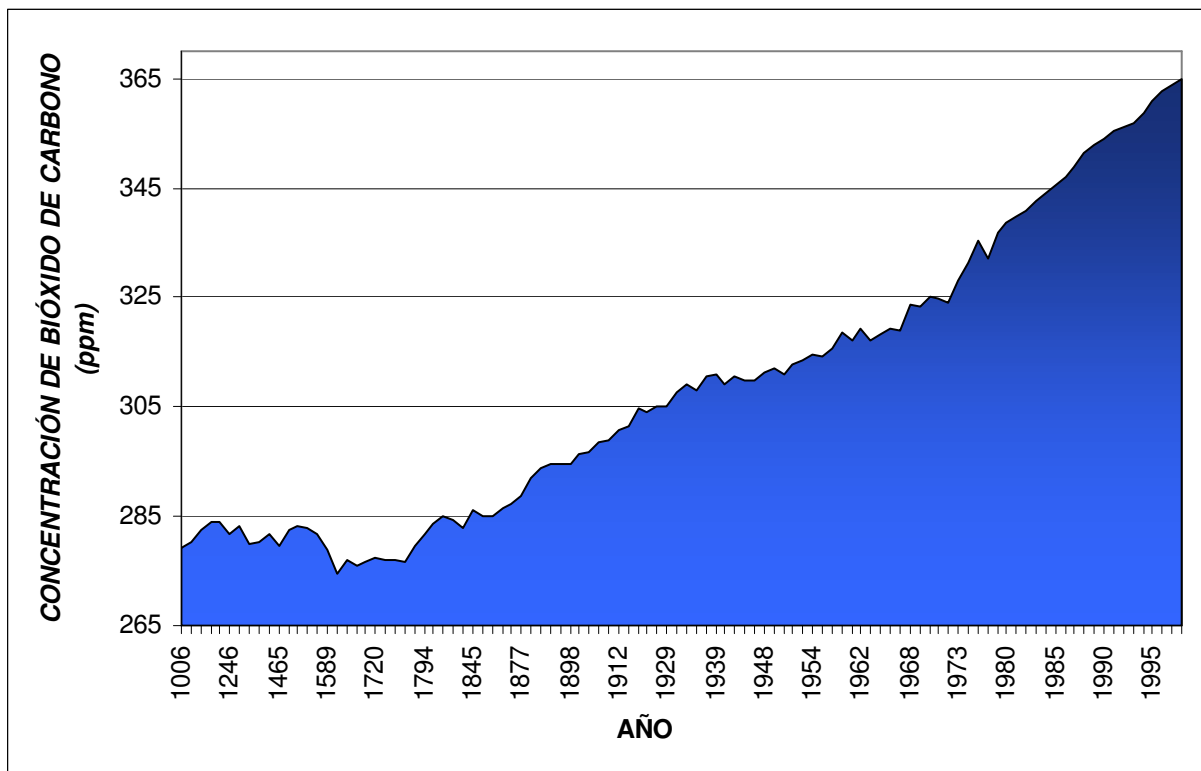


Figura 5.4 Variación de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera terrestre (Etheridge, et al., 1998; Keeling, et al., 1998; IPCC, 2001).

De acuerdo con los registros de temperatura promedio de la Tierra y la concentración de dióxido de carbono en el aire, existe una relación directa entre el incremento de  $\text{CO}_2$  y el aumento de la temperatura.

La energía radiante que se refleja en las nubes, lo hace debido a la presencia de pequeñas partículas que se encuentran en ellas, formando mezclas que se denominan aerosoles, las cuales pueden ocurrir de manera natural debido a la actividad volcánica que coloca grandes cantidades de azufre en la estratosfera.

Además de los aerosoles naturales, generados por la actividad volcánica, existen en la atmósfera, los aerosoles antropogénicos, que provienen de la combustión de combustibles fósiles y biomasa. Los aerosoles pueden tanto reflejar la radiación solar, como absorberla. El reflejo de la radiación induce a un enfriamiento, mientras que la absorción causa el efecto contrario en el clima. Debido a que sus vidas medias son menores que las reportadas para los gases de invernadero, un cambio en sus emisiones se asocia más rápidamente con un cambio en su concentración en la atmósfera. Por lo general, los aerosoles se asocian más con una disminución de la temperatura, al evitar la entrada de la radiación solar en la atmósfera.

El equilibrio que se alcanza entre las energías de entrada y salida, se encuentra en buena parte soportado por la gran capacidad calorífica del océano y por el ajuste constante de la capa de hielo de los casquetes polares. Sin embargo, el rápido incremento en las concentraciones de los gases de invernadero y de los aerosoles, debido a las actividades humanas, está originando cambios a una velocidad mayor que aquella con la que la naturaleza los amortigua, alterando

en consecuencia las temperaturas en las diferentes partes del mundo, así como la precipitación pluvial y en general, la circulación atmosférica y del océano.

A raíz del reconocimiento de la cada vez más evidente relación entre la concentración de los gases de invernadero y la aparición de fenómenos climáticos que alteran bruscamente los patrones del clima en la Tierra, la comunidad internacional, preocupada por estos y otros cambios, reconoció la necesidad de contar con un organismo que reuniera las opiniones y experiencias de los expertos de todo el mundo, para manejar el problema del cambio climático, que es una manifestación a escala global. Con base en ello, en 1988 se estableció el *Panel Intergubernamental de Cambio Climático, IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change* por una iniciativa del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, *PNUMA*, y de la Organización Mundial de Meteorología, *OMM*, con el objetivo principal de evaluar todos los aspectos del cambio climático, incluyendo la forma en que las actividades humanas pueden causar tales cambios (*IPCC*, 2001).

El *IPCC*, está organizado en 3 grupos de trabajo, cada uno con actividades y responsabilidades perfectamente definidas. Las responsabilidades de cada uno de los grupos son efectuar las evaluaciones de:

- a) Grupo I: los aspectos científicos del sistema y del cambio climático.
- b) Grupo II: los impactos del cambio climático y las adaptaciones a tal cambio.
- c) Grupo III: las opciones para la mitigación del cambio climático.

El *IPCC* publicó su Primer Reporte en 1990 y el Segundo en 1996, en los cuales se hizo una evaluación acerca del incremento de los gases de efecto invernadero, a causa de las actividades humanas, y el efecto que tienen sobre el cambio climático. Asimismo, se asentó en el Segundo Reporte, que para revertir el efecto de calentamiento, aunque sea lentamente, es necesario lograr la estabilización de la concentración de los gases de efecto invernadero, evitando hasta donde sea posible su emisión.

El Tercer Reporte del *IPCC*, enfatiza acerca de identificar cuáles son las actividades de investigación que deben ser desarrolladas para mejorar el entendimiento del sistema climático y reducir las incertidumbres con respecto al futuro cambio climático. Concluye que:

- a) la variación de la temperatura ha excedido la variación natural, registrada en los siglos anteriores, dado que se incrementó  $0.6 \pm 0.2^\circ\text{C}$  en la superficie de la Tierra, en el siglo XX, siendo muy probablemente, 1990 la década y 1998 el año con la mayor temperatura, registrado por instrumentos desde 1861,
- b) el contenido global de energía del océano se ha incrementado significativamente desde 1950, dándose tal incremento principalmente, en los 300 m superficiales, con un gradiente térmico promedio de  $0.04^\circ\text{C}/\text{década}$ , aproximadamente,
- c) se incrementó el nivel promedio del mar entre 1 y 2 mm/año, durante el siglo XX,
- d) es probable que el contenido de vapor de agua en la estratosfera baja, se ha incrementado en aproximadamente 10% por década desde 1980, año en que se iniciaron los registros
- e) continúa la disminución de la capa de nieve y de hielo

Según el *IPCC* (2001), entre los agentes que causan cambios en el clima, destacan los incrementos en las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero y de aerosoles, así como las variaciones en la actividad solar.

A partir de la Revolución Industrial, la concentración atmosférica de los gases de efecto

invernadero se ha incrementado de manera importante, según se aprecia tanto en la Figura 5.4, como en la Tabla 5.43, donde se reportan tres de los compuestos encontrados en los efluentes gaseosos del proceso de refinación.

Tabla 5.43 Ejemplos de gases de efecto invernadero que están afectados por las actividades humanas (adaptado de IPCC, 2001).

Concentración	BIÓXIDO DE CARBONO (CO <sub>2</sub> )	METANO (CH <sub>4</sub> )	OXIDO NITROSO (N <sub>2</sub> O)
En 1750, era pre-industrial (ppm)	280 (aproximadamente)	0.7 (aproximadamente)	0.27 (aproximadamente)
En 1998, (ppm)	365	1.745	0.314

Los datos de las concentraciones en el año 1750 fueron obtenidos a partir de estudios realizados en burbujas de aire atrapadas en capas de hielo. Los tres gases se originan tanto de manera natural como por las actividades humanas.

Con la finalidad de estandarizar los criterios para evaluar los efectos sobre el calentamiento global, de cada uno de los gases de efecto invernadero y proponer medidas para controlar sus emisiones, el *Panel Intergubernamental de Cambio Climático, IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change*, propuso el índice denominado *Potencial de Calentamiento Global, GWP*, por sus siglas en inglés,

El *GWP* es la relación de calentamiento global producida por una masa de gas de efecto invernadero, entre el calentamiento producido por una masa de bióxido de carbono. Es un índice que estima la contribución al calentamiento global debida a la emisión de 1 kg de un gas de efecto invernadero, relativa a la emisión de 1 kg de CO<sub>2</sub>. La elección del CO<sub>2</sub> como gas de referencia para medir el *GWP*, se debe a que es la especie más abundante, con una concentración cercana al 98% de la masa total de gases de efecto invernadero en la atmósfera.

Los *GWP* se estiman para diferentes periodos, siendo los más frecuentemente reportados 20, 100 y 500 años, teniendo por cuenta, por supuesto, su tiempo de vida en la atmósfera. La Tabla 5.44 muestra los valores del *GWP* para algunos gases de efecto invernadero identificados en las emisiones gaseosas de los procesos de refinación, para un horizonte de tiempo de vida de 100 años.

Tabla 5.44 Valores de *GWP* para los gases de efecto invernadero, para un horizonte de tiempo de 100 años.

COMPUESTO	POTENCIAL DE CALENTAMIENTO GLOBAL (GWP)	REFERENCIA
1,1,1 Tricloroetano	110	SRC, 2002.
2,3 Dimetilbutano	0	
2 metil 1,3 butadieno	0	
Benceno	0	
Ciclohexano	0	
Etano	3	
Heptano	0	
Hexano	0	IPCC, 2001.
Metano	23	
Pentano	0	
Propano	3	IPCC, 2001.
Amoníaco	APROX 0	
Bióxido de carbono	1	
Óxido nitroso	296	IPCC, 2001.

Con base en este parámetro, enseguida se propone una función para evaluar el efecto de las sustancias emitidas en los gases de los procesos de refinación, sobre el calentamiento global.

### 5.2.8.1 Propuesta de la Función de Impacto Climático por Calentamiento Global (FICCG)

A partir de los valores del *Potencial de Calentamiento Global*, reportados en la Tabla 5.44, se propone la *Función de Impacto Climático por Calentamiento Global*, FICCG. Los valores de los límites superior e inferior, se establecieron con base en la información mostrada en la Tabla 5.45, donde el bióxido de carbono, con un  $GWP = 1$ , se estableció como el límite inferior, correspondiente a la característica de una sustancia química que participa en menor medida en el calentamiento global. Para fijar el límite superior, se seleccionó el óxido nitroso con un  $GWP = 296$ , que constituye el valor más elevado del  $GWP$  para los compuestos involucrados en esta investigación.

Tabla 5.45 Valores seleccionados para obtener la ecuación de la FICCG.

COMPUESTO	GWP	FICC
Oxido nitroso	296	1.0000
Bióxido de carbono	1	0.0034

La función linealizada que se obtuvo, es la expresada por la Ecuación 5.22, presentada a continuación.

$$FICCG = 0.0034*(GWP) \quad \text{Ec. 5.22}$$

En la Tabla 5.46 se encuentran los valores de la FICCG, calculados, para cada uno de los compuestos listados en la Tabla 5.44. En todos los casos, que no aparecen listados, para los cuales no se conoce el valor de  $GWP$ , se asignó el valor de cero para la FICCG.

Tabla 5.46 Valores calculados de la función de impacto climático por calentamiento global, FICCG.

COMPUESTO	CAS	POTENCIAL DE CALENTAMIENTO GLOBAL (GWP)	FICCG
1,1,1 Tricloroetano	71-55-6	110	0.3716
2,3 Dimetilbutano	79-29-8	0	0.0000
2 metil 1,3 butadieno	78-79-5	0	0.0000
Benceno	71-43-2	0	0.0000
Ciclohexano	110-82-7	0	0.0000
Etano	74-84-0	3	0.0101
Heptano	142-82-5	0	0.0000
Hexano	110-54-3	0	0.0000
Metano	74-82-8	23	0.0777
Pentano	109-66-0	0	0.0000
Propano	74-98-6	3	0.0101
Amoniaco	7664-41-7	APROX 0	0.0000
Bióxido de carbono	124-38-9	1	0.0034
Óxido nitroso	10024-972	296	1.0000

Considerando que la lluvia ácida es un fenómeno ambiental, que ha cobrado gran importancia

en los últimos años, por los desastres ambientales que ha causado su aparición en varias partes del mundo, enseguida se plantea una función que incluye a algunas de las sustancias emitidas en los gases emitidos de un proceso de refinación.

### **5.2.9 FUNCIÓN DE IMPACTO AMBIENTAL POR LLUVIA ÁCIDA (FLA)**

Las emisiones de bióxido de carbono, que se disuelven en la humedad del aire, producen ácido carbónico que baja el *pH* del agua de lluvia a valores cercanos a 5.6. Sin embargo, a partir de 1970, se registraron promedios anuales de *pH* de la lluvia entre 4 y 5, en algunas partes de Estados Unidos, así como en varios países europeos. Este fenómeno, se atribuyó al incremento en las emisiones de óxidos de azufre y de nitrógeno. Información publicada en 1979, registrada en Estados Unidos, señalaba al ácido sulfúrico como el responsable del 60 al 70 por ciento de la acidez, en tanto que al ácido nítrico se le atribuía entre el 30 y el 40 por ciento (Wark y Warner, 1998).

La preocupación en torno al fenómeno de la lluvia ácida, se debe a que produce varios efectos dañinos. Entre los problemas causados Wark y Warner, (1998), así como Mihelcic, (2001), mencionan que la lluvia ácida:

- afecta la vida de los peces y de los organismos acuáticos en general, al acidificar las fuentes naturales de agua, ya que algunas especies son sumamente sensibles a valores de *pH* bajos, dándose casos en los cuales se detiene su reproducción o se produce la muerte de algunas especies. Dentro de los organismos afectados se encuentran el plancton y la fauna, que son fuente de alimento de los peces,
- provoca fenómenos de lixiviación de los nutrientes del suelo, dando lugar a pérdidas de la productividad y a cambios en la vegetación y
- daña edificios y monumentos históricos.

El problema de la lluvia ácida se debe a que los óxidos de azufre y de nitrógeno reaccionan con el agua de la atmósfera y forman ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y ácido nítrico ( $HNO_3$ ), los cuales son regresados a la superficie de la Tierra como precipitación ácida. Asimismo, estos ácidos también pueden reaccionar con algún catión y formar sulfatos o nitratos, dando lugar a la formación de partículas que provocan problemas de visibilidad (De Nevers, 1998).

Las emisiones de óxidos de azufre, producidas en los gases de combustión, están constituidas principalmente por bióxido de azufre, y una fracción menor de trióxido de azufre. El trióxido de azufre reacciona rápidamente con el vapor de agua, que se encuentra tanto en los gases de combustión como en la atmósfera, para producir ácido sulfúrico (EPA, 2002).

Los óxidos de nitrógeno que se forman en los procesos combustión, lo hacen, fundamentalmente, mediante tres mecanismos (EPA, 2002):

- *NOx* térmico, que se debe a la reacción entre el oxígeno y el nitrógeno del aire, principalmente en la zona de alta temperatura, cercana a los quemadores.
- *NOx* instantáneo (*NOx prompt*), se debe a las reacciones entre el nitrógeno del aire y radicales del combustible. La cantidad producida por este mecanismo es prácticamente despreciable frente al *NOx* térmico.
- *NOx* del combustible, en el que participan los compuestos de nitrógeno del combustible. También este mecanismo produce muy poca cantidad de óxidos.

Los óxidos formados por estos tres mecanismos, están constituidos principalmente por óxido nítrico (*NO*), en cantidades que pueden alcanzar el 95% y por *NO* y  $N_2O$ , siendo el óxido nitroso ( $N_2O$ ) el que se presenta en menor proporción. Aunque el óxido nitroso no se incluye

dentro del término genérico de  $NO_x$ , es motivo de atención, debido a que es un potente gas de efecto invernadero.

Tanto el  $NO$  como el  $NO_2$  reaccionan con el agua para formar ácido nítrico, aunque la conversión del primero es más lenta, ya que pasa por dos etapas para formar el ácido, como puede apreciarse en las siguientes reacciones (De Nevers, 1998):



A pesar de ello, la conversión de  $NO$  en ácido nítrico, puede considerarse lo suficientemente rápida en la atmósfera como para provocar lluvia ácida. Por otra parte, en la mayoría de las reglamentaciones, los valores de  $NO_x$  están referidos a la concentración de  $NO_2$ , basándose en la suposición de que todo el  $NO$  se convirtió en bióxido.

Además de estos ácidos, derivados de los óxidos, en los gases de combustión están presentes los ácidos clorhídrico y sulfhídrico, que aunque en menor proporción por las bajas cantidades emitidas, se suman al problema de la lluvia ácida.

Con base en estos antecedentes de comportamiento de los óxidos de azufre y de nitrógeno, así como en la importancia que tiene el considerar el impacto producido por la lluvia ácida, dentro del modelo del *Factor de Toxicidad y Contaminación* de las sustancias químicas, se propone la *Función de Impacto Ambiental por Lluvia Ácida, FLA*, a partir de los valores del logaritmo negativo de la constante de disociación,  $pK_a$ , revisados en la sección 4.4.

A pesar de que la aplicación de esta función descarta a la mayoría de los componentes gaseosos considerados en esta investigación, la evaluación resulta representativa ya que incluye a los compuestos responsables de la lluvia ácida, fenómeno que sigue causando serios problemas a nivel mundial.

Las suposiciones hechas al evaluar esta función son las siguientes:

- a) todo el trióxido de azufre,  $SO_3$ , de los gases de combustión reacciona, de manera instantánea, con el agua para formar ácido sulfúrico, por lo que la evaluación del *FTC* del trióxido de azufre se sustituye por el *FTC* correspondiente al ácido sulfúrico,
- b) un 25% del  $SO_2$ , emitido en los efluentes evaluados, participa como ácido sulfúrico en el fenómeno de la lluvia ácida, por lo que se agrega el porcentaje correspondiente por efecto de lluvia ácida al *FTC* del  $SO_2$ , y
- c) tanto el bióxido de nitrógeno como el óxido nítrico se convierten en ácido nítrico, pero de manera más lenta, por lo que además de los efectos evaluados con las funciones precedentes, se agrega el efecto por lluvia ácida, a los *FTC* de ambos óxidos.

Para estructurar la *FLA*, se tomaron los valores, del  $pK_a$  de los ácidos clorhídrico y sulfhídrico, citados con anterioridad en la Tabla 4.12, que se transcriben a continuación en la Tabla 5.47.

Tabla 5.47 Valores de referencia para establecer la *FLA*.

COMPUESTO	$pK_a$	<i>FLA</i>
Ácido clorhídrico	-3.00	1.0000
Ácido sulfhídrico	7.04	0.1000

De donde se derivó la función expresada por la Ecuación 5.24 y se calcularon los valores mostrados en la Tabla 5.48.

$$FLA = 0.7311 - 0.0896 * pKa \quad Ec. 5.24$$

Tabla 5.48. Valores calculados de la función de impacto ambiental por lluvia ácida, *FLA*.

COMPUESTO	<i>FLA</i>
Ácido clorhídrico	1.0000
Ácido nítrico	0.8548
Ácido sulfhídrico	0.1000
Ácido sulfúrico	1.0000

Debido a la complejidad de las reacciones químicas que se suscitan en la atmósfera, los planteamientos del porcentaje de las conversiones de óxidos en sus respectivos ácidos, son un asunto puramente hipotético. Cabe señalar que tales supuestos no producen cambios drásticos en los valores de toxicidad que arroja el modelo.

Con esta última función, se completan las funciones propuestas para evaluar el *Factor de Toxicidad y Contaminación*, de las sustancias químicas identificadas en los efluentes gaseosos de un proceso de refinación.

Antes de efectuar la integración del *Factor de Toxicidad y Contaminación*, para cada una de las sustancias, se revisa brevemente el caso de la toxicidad de las dibenzodioxinas y los dibenzofuranos.

El estudio de los compuestos denominados dioxinas y furanos, ha sido desarrollado de manera extensa por varios expertos toxicólogos de todo el mundo, y se ha encontrado que se presentan por lo general como mezclas complejas y variadas de sus diferentes integrantes, por lo que se ha desarrollado un factor de toxicidad representativo de la mezcla, denominado *Factor de Toxicidad Equivalente (TEF)*, por sus siglas en inglés), que se explica a continuación.

#### **5.2.10 TOXICIDAD EQUIVALENTE DE LAS DIBENZODIOXINAS POLICLORADAS Y DE LOS DIBENZOFURANOS POLICLORADOS**

Las Dibenzodioxinas Policloradas (PCDD) y los Dibenzofuranos Policlorados (PCDF), conocidos también como dioxinas y furanos, son compuestos orgánicos halogenados, formados con varios anillos o ciclos que, junto con los bifenilos policlorados (PCB, por sus siglas en inglés) constituyen los denominados compuestos orgánicos persistentes (COP).

Hasta ahora, las dioxinas y furanos no se producen comercialmente, sólo se sintetizan para fines de estudio a escala de laboratorio. Se producen por: la incineración de residuos municipales y hospitalarios; los incendios de los transformadores eléctricos que aún contienen PCB o clorobenceno; los procesos de blanqueado de pulpa y papel; la combustión de gasolina sin plomo en los vehículos y en general en los equipos de combustión.

Asimismo, la tetraclorodibenzodioxina (*TCDD*) ha sido encontrada como contaminante en algunos pesticidas, desde donde pasa al ser humano, como fue el caso de los veteranos de Vietnam que fueron expuestos al exfoliante denominado "agente naranja", por lo que presentaron niveles entre 20 y 173 *ppb* en tejidos adiposos (Gross, et al., 1984).



También, se le ha encontrado en empaques plásticos, en conservadores de madera como el pentaclorofenol y en filtros para: polvo de hornos, aire de autos y café; en el caso de los filtros para café, alrededor del 20-35% de *TCDD* y *TCDF* pasan del papel filtro al extracto de café (Beck et al., 1989).

La exposición humana a estos compuestos se da a través del ambiente y en mayor proporción, el 90%, mediante los alimentos, predominantemente de origen animal, debido a que se bioacumulan a través de la cadena alimenticia a causa de su carácter lipofílico y lento metabolismo en seres vivos (De Jongh et al., 1995).

La contaminación por los *PCDD* y *PCDF* se origina, principalmente por el depósito, sobre los terrenos cultivables y cuerpos de agua, de emisiones provenientes de varias de las fuentes antes mencionadas, seguido por la biocumulación en cadenas acuáticas y terrestres superiores. Otra fuente posible es el alimento contaminado para ganado, pollo y peces de granja (WHO, 1998).

Varios estudios efectuados en países industrializados indican que la ingesta promedio diaria de *PCDD* y *PCDF* es del orden de 50-200 *pg/persona/día*, que equivale a 1-3 *pg/kg de peso/día* para un adulto de 60 kg (WHO, 1998).

Un estudio efectuado por la EPA en 1982, en Estados Unidos, estimó que las concentraciones de dibenzodioxinas y dibenzofuranos policlorados en el aire eran de 1100 *ppb*. Posteriormente, en 1994 se estimó que aproximadamente medio millón de toneladas de suelos y sedimentos de Estados Unidos estaban contaminados con *TCDD* (ATSDR, 1998).

Estudios muy recientes efectuados en la India mostraron concentraciones de la *TCDD* y el *TCDF*, de 170 a 1300 *pg/g* de grasa, en tejidos humanos. Las concentraciones de dioxinas fueron generalmente mayores que las de los furanos, en los tejidos de: humanos, animales de granja, peces y delfines (Kumar et al., 2001).

De acuerdo con los análisis efectuados, las concentraciones de *PCDD* y *PCDF* se dieron en el siguiente orden:

pollo de granja < grasa de cabra/cordero < peces < delfines de río < aves predatoras

Como se había mencionado, estos compuestos se presentan usualmente en mezclas, lo que complica la evaluación del riesgo en los seres humanos y otras especies afectadas, por ello se desarrolló el concepto de los *Factores de Toxicidad Equivalente (TEF)*, (WHO, 1998), que son específicos para cada uno de los congéneres tanto de las *Dioxinas* y *Furanos* como de los *Bifenilos Policlorados (PCB)*. El producto de estos factores por su concentración, permite calcular una *Concentración Total Tóxica Equivalente (TEQ)*, de acuerdo con la Ecuación 5.25.

$$TEQ = \sum (PCDD_i \times TEF_i) + \sum (PCDF_i \times TEF_i) + \sum (PCB_i \times TEF_i) \quad \text{Ec. 5.25}$$

onde:

- TEQ* = Concentración total tóxica equivalente
- PCDD* = Concentración de dibenzodioxinas policloradas
- PCDF* = Concentración de dibenzofuranos policlorados
- PCB* = Concentración de bifenilos policlorados
- TEF* = Factor de toxicidad equivalente

Esta ecuación de la *TEQ*, no considera los efectos por interacciones que se puedan presentar entre los compuestos que integran estas mezclas complejas, por lo que se tiene en cuenta la toxicidad en el sentido aditivo.

En los efluentes gaseosos de los combustibles considerados en el Capítulo 1 de esta investigación, no se tienen *PCB*, por lo que la estimación de *TEQ* se considerará únicamente la presencia de *PCDD* y *PCDF*.

Enseguida, en la Tabla 5.49, se dan los valores de *TEF* para los diferentes congéneres de las dioxinas y los furanos.

Tabla 5.49 Valores de *TEF* para las dioxinas y los furanos más comunes (Van den Berg et al., 1998).

CONGÉNERE	VALOR DE <i>TEF</i>
<i>Dibenzo-p-dioxinas policloradas</i>	
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	1.0
1,2,3,7,8-Pentaclorodibenzo-p-dioxina	1.0
1,2,3,4,7,8-Hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.1
1,2,3,6,7,8-Hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.1
1,2,3,7,8,9-Hexaclorodibenzo-p-dioxina	0.1
1,2,3,4,6,7,8-Heptaclorodibenzo-p-dioxina	0.01
Octaclorodibenzo-p-dioxina	0.0001
<i>Dibenzofuranos policlorados</i>	
2,3,7,8-Tetraclorodibenzofurano	0.1
1,2,3,7,8-Pentaclorodibenzofurano	0.05
2,3,4,7,8-Pentaclorodibenzofurano	0.5
1,2,3,4,7,8-Hexaclorodibenzofurano	0.1
1,2,3,6,7,8-Hexaclorodibenzofurano	0.1
1,2,3,7,8,9-Hexaclorodibenzofurano	0.1
2,3,4,6,7,8-Hexaclorodibenzofurano	0.1
1,2,3,4,6,7,8-Heptaclorodibenzofurano	0.01
1,2,3,4,7,8,9-Hexaclorodibenzofurano	0.01
Octaclorodibenzofurano	0.0001

Bajo esta consideración, a partir de este punto se aplica este concepto de *TEQ* y los factores de toxicidad de las dioxinas y furanos estarán referidos a la *TCDD*, para integrar las diferentes funciones que integran el *Factor de Toxicidad y Contaminación*, que se revisa a continuación.

### **5.3 INTEGRACIÓN DEL FACTOR DE TOXICIDAD Y CONTAMINACIÓN DE LOS EFLUENTES GASEOSOS**

Enseguida, se resumen los valores de las diferentes funciones que integran el Factor de Toxicidad y Contaminación, que de acuerdo con la Ecuación 5.26, está expresado de la siguiente manera:

$$FTC_i = a_1*FTCH_i + a_2*FTINH_i + a_3*FTING_i + a_4*FTBP_i + a_5*FTEAP_i + a_6*FTECP_i + a_7*FTFS_i + a_8*FICCG_i + a_9*FLA_i$$

Ec. 5.26

Donde los coeficientes  $a_i$  representan los factores de peso, correspondientes a cada una de las funciones previamente desarrolladas. La Figura 5.5 muestra un análisis de sensibilidad del factor de toxicidad y contaminación en función de la variación en el factor de peso para cada una de las funciones. La función de toxicidad por bioconcentración en peces tiene el mayor efecto sobre el valor del FTC, en tanto que el FTC permanece prácticamente constante ante variaciones en los factores de peso de las funciones FICCG y FLA.

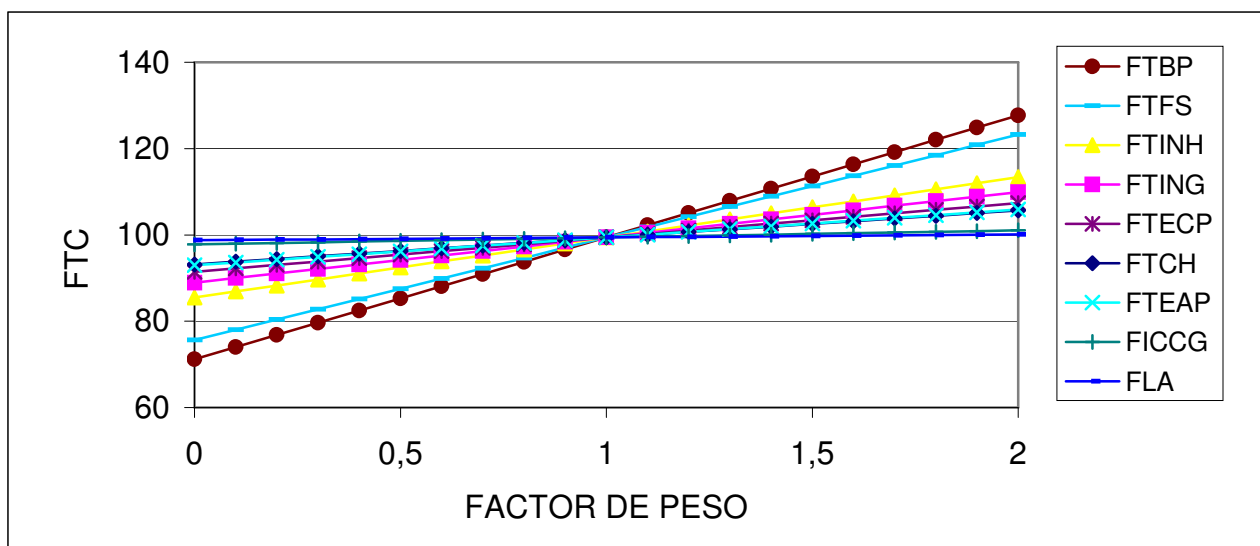


Figura 5.5 Sensibilidad del factor de toxicidad y contaminación a la variación de las funciones que lo determinan.

Puesto que se carece de varios datos de los parámetros con los cuales se definieron las funciones y en tanto se cuenta con información más completa respecto al comportamiento de las sustancias químicas, el modelado de la toxicidad y contaminación de tales sustancias, para la evaluación desarrollada en esta investigación, se desarrolló con los factores de peso que se indican en la Tabla 5.50.

Tabla 5.50 Factores de peso usados para evaluar el *FTC*.

FACTOR DE PESO	VALOR	FUNCIÓN	RIESGO EVALUADO
A1	1	FTCH	Cáncer en seres humanos
A2	1	FTINH	Toxicidad por inhalación en seres humanos
A3	1	FTING	Toxicidad por ingestión en seres humanos
A4	1	FTBP	Toxicidad por bioconcentración en peces
A5	1	FTEAP	Toxicidad por exposición aguda en peces
A6	1	FTECP	Toxicidad por exposición crónica en peces
A7	1	FTFS	Toxicidad por fijación al suelo
A8	1	FICCG	Impacto climático por calentamiento global
A9	1	FLA	Impacto climático por lluvia ácida

Del total de los valores que integran el *Factor de Toxicidad y Contaminación*, un 42% corresponde a la evaluación de riesgos en los seres humanos; un 25% considera la evaluación de los riesgos a los peces y el 33% restante, evalúa el impacto sobre los recursos abióticos.

Con base en esta asignación, se calcularon los *FTC* correspondientes a cada una de las sustancias. Los valores obtenidos, normalizados en una escala de cero a cien (0 a 100), se presentan en la Tabla 5.51, en la cual el grupo de dioxinas y furanos aparece representado por la *TCDD*.

A través de este capítulo, se han sentado las bases de una propuesta para desarrollar el modelo del *Factor de Toxicidad y Contaminación*, en la que se han considerado la mayor cantidad de parámetros ambientales posibles, sólo limitados por la disponibilidad de la información para cada sustancia. La intención fue siempre integrar los aspectos, relativos a la toxicidad y contaminación, que definen el comportamiento ambiental de las sustancias, una vez que son emitidas en los efluentes gaseosos, sin desconocer que existe otra gran cantidad de parámetros no incluidos en este modelo, que pueden ser considerados posteriormente, cuando se reúna la información suficiente para estructurar la función de toxicidad respectiva. Asimismo, el modelo que se desarrolló sólo consideró el comportamiento de cada una de las sustancias de manera independiente, sin por ello descartar la posibilidad de que se presenten efectos sinérgicos entre las complejas mezclas de sustancias enviadas al ambiente, que pueden modificar la toxicidad total, resultando en un valor que no sea estrictamente el resultado de sumar las toxicidades de manera unitaria.

A partir de estos valores del *FTC* de cada sustancia, y con las composiciones de las corrientes gaseosas, se calcularon los *Factores de Toxicidad y Contaminación* globales para cada una de las unidades que integran el proceso de refinación considerado en esta investigación, y que es tema del Capítulo 6.

Tabla 5.51 Valores finales del *FTC* por sustancia.

SUSTANCIA	FTC	SUSTANCIA	FTC
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	100.00	2 metil 1,3 butadieno	19.6549
Antimonio	25.3965	2 metil 1 buteno	14.5455
Arsénico	44.5962	2 metil 2 buteno	16.5822
Bario	11.4452	2 metil butano	19.3949
Berilio	49.3190	2 metil pentano	24.3102
Cadmio	63.7080	3 metil pentano	21.3134
Cobre	22.3262	Acetaldehído	21.6106
Cromo	48.1397	Acroleína	51.5156
Manganeso	16.5715	Benceno	42.0616
Mercurio	55.7190	Butano	15.1415
Níquel	33.9710	Ciclohexano	21.5548
Plata	44.3021	Ciclopentano	16.1307
Plomo	42.1905	Cis 2 penteno	14.2493
Selenio	33.1051	Cloroformo	30.8918
Talio	18.1855	Etano	21.7883
Zinc	19.4727	Etilbenceno	34.6547
Acenafteno	42.3062	Formaldehído	35.0053
Acenaftileno	33.6781	Heptano	31.9627
Antraceno	50.0848	Hexano	37.8038
Benzo(a)antraceno	57.9510	Hexeno	22.7800
Benzo(a)pireno	58.7487	Isobutano	15.6883
Benzo(b)fluoranteno	49.4634	Metano	23.6922
Benzo(e)pireno	34.5865	Metil ciclopentano	24.8108
Benzo(g,h,i)perileno	36.3428	Pentano	20.9383
Benzo(k)fluoranteno	39.9822	Propano	14.4463
Criseno	53.8356	Propeno	16.1957
Dibenzo(a,h)antraceno	49.4072	Tolueno	32.7571
Fenantreno	57.7625	Trans 2 penteno	14.2493
Fluoranteno	53.4233	Xileno (Total)	18.8567
Fluoreno	46.2632	Acido clorhídrico	33.0676
Indeno(1,2,3-cd)pireno	46.9639	Ácido sulfhídrico	21.1104
Naftaleno	51.1999	Amoniaco	19.6495
Pireno	41.8318	Bióxido de azufre	14.7787
2-Cloronaftaleno	31.1249	Bióxido de carbono	9.1960
2-Metilnaftaleno	41.2637	Bióxido de nitrógeno	7.6931
Fenol	21.3161	Monóxido de carbono	11.1545
Perileno	37.4904	Óxido nítrico	23.4894
1,1,1 Tricloroetano	27.1032	Óxido nitroso	27.9610
1,3 Butadieno	38.4867	Trióxido de azufre	5.5085
2,2-Dimetilbutano	13.5699	Acido sulfúrico	38.6686
2,3-Dimetilbutano	0.2516	Ácido nítrico	28.9879
2,2-Dimetilpropano	23.3454		

## CAPÍTULO 6

### **DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE MEJORAMIENTO EXERGOECOLÓGICO DE UNIDADES DE REFINACIÓN DE PETRÓLEO**

En este capítulo se aplica el *Factor de Toxicidad y Contaminación, FTC*, calculado a partir del modelo propuesto en el capítulo 5, para determinar el *Potencial de Mejoramiento Exergoecológico, PME*, de las plantas del proceso de refinación, cuyos efluentes son tóxicos y/o contaminantes. La ecuación para calcular el Potencial mencionado, identificada en el capítulo 3, como Ecuación 3.23 se transcribe enseguida, con una modificación de la variable  $FC_j$ , que ha sido sustituida por el término  $FTC_j$ .

$$PME = Irr (1 - \varepsilon) + \Sigma Efln + \Sigma Eflm_j (1 + FTC_j) \quad Ec. 6.1$$

Donde:

$PME$  = *Potencial de Mejoramiento Exergoecológico, MW*

$Irr$  = *Irreversibilidades totales, MW*

$\varepsilon$  = *Efectividad, adimensional*

$\Sigma Efln$  = *Efluentes totales no materiales, MW*

$\Sigma Eflm_j$  = *Efluentes totales materiales, MW*

$FTC_j$  = *Factor de toxicidad y contaminación, adimensional*

A continuación se presenta, a manera de ejemplo, el aplicación del Factor de Toxicidad y Contaminación para las emisiones del horno BA-201, de la planta de alquilación, tomando como base los flujos exérgicos de los efluentes, así como la toxicidad y contaminación correspondiente a cada una de las sustancias presentes en la corriente evaluada, de acuerdo con los valores de  $FTC_i$  calculados en el capítulo 5 de esta tesis.

Tabla 6.1 Efluentes gaseosos del horno BA-201 de la planta de alquilación.

SUSTANCIA EMITIDA	FLUJO EXÉRGICO (J/s)	FTCi	SUSTANCIA EMITIDA	FLUJO EXÉRGICO (J/s)	FTCi
TCDD	0.00E+00	100.0000	2 metil 1 buteno	0.00E+00	14.5455
Antimonio	1.89E-03	25.3965	2 metil 2 buteno	0.00E+00	16.5822
Arsénico	3.11E-03	44.5962	2 metil butano	0.00E+00	19.3949
Bario	2.12E-02	11.4452	2 metil pentano	0.00E+00	24.3102
Berilio	9.41E-04	49.3190	3 metil pentano	0.00E+00	21.3134
Cadmio	3.62E-03	63.7080	Acetaldehído	5.60E-02	21.6106
Cobre	1.54E-02	22.3362	Acroleína	0.00E+00	51.5156
Cromo	3.92E-03	48.1397	Benceno	2.37E-01	42.0616
Manganeso	2.49E-02	16.5715	Ciclohexano	0.00E+00	21.5548
Mercurio	6.59E-04	55.7190	Ciclopentano	0.00E+00	16.1307
Níquel	3.45E-02	33.9710	Cis 2 penteno	0.00E+00	14.2493
Plata	5.89E-03	44.3021	Cloroformo	0.00E+00	30.8918
Plomo	1.79E-02	42.1905	Etano	0.00E+00	21.7883
Selenio	7.17E-05	33.1051	Formaldehído	4.06E-01	35.0053
Talio	2.12E-02	18.1855	Heptano	0.00E+00	31.9627
Zinc	7.61E-02	19.4727	Hexano	0.00E+00	37.8038
Acenafteno	8.64E-06	42.3062	Hexeno	0.00E+00	22.7800
Acenaftileno	5.67E-06	33.6781	Isobutano	0.00E+00	15.6883
Antraceno	1.05E-05	50.0848	Metano	0.00E+00	23.6922
Benzo(a)antraceno	1.17E-04	57.9510	Metil ciclopentano	0.00E+00	24.8108
Benzo(a)pireno	3.28E-04	58.7487	Pentano	0.00E+00	20.9383
Benzo(b)fluoranteno	1.48E-04	49.4634	Penteno	0.00E+00	0.0000
Benzo(e)pireno	0.00E+00	34.5865	Propano	0.00E+00	14.4463
Benzo(g,h,i)perileno	4.28E-06	36.3428	Propileno	7.94E-03	16.1957
Benzo(k)fluoranteno	8.82E-05	39.9822	Tolueno	3.92E-01	32.7571
Criseno	5.97E-06	53.8356	Trans 2 penteno	0.00E+00	14.2493
Dibenzo(a,h)antraceno	3.73E-05	49.4072	Xileno (Total)	1.37E-01	18.8567
Fenantreno	5.34E-05	57.7625	Acido clorhídrico	0.00E+00	33.0676
Fluoranteno	1.12E-05	53.4233	Ácido sulfhídrico	1.07E+00	21.1104
Fluoreno	3.95E-05	46.2632	Amoniaco	0.00E+00	19.6495
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3.77E-04	46.9639	Bióxido de azufre	5.62E+02	14.7787
Naftaleno	1.15E-03	51.1999	Bióxido de carbono	5.58E+05	9.1960
Pireno	1.04E-05	41.8318	Bióxido de nitrógeno	2.41E+00	7.6931
2-Cloronaftaleno	0.00E+00	31.1249	Monóxido de carbono	1.64E+00	11.1545
2-Metilnaftaleno	0.00E+00	41.2637	Óxido nítrico	7.03E+02	23.4894
Etilbenceno	1.11E-01	34.6547	Óxido nitroso	1.36E+01	27.9610
Fenol	2.06E-02	21.3161	Trióxido de azufre	1.24E+01	38.6686
Perileno	0.00E+00	37.4904	Oxígeno	7.03E+04	0.0000
1,1,1 Tricloroetano	0.00E+00	27.1032	Nitrógeno	2.54E+06	0.0000
1,3 Butadieno	0.00E+00	38.4867	Agua	4.15E+05	0.0000
2,2 Dimetilbutano	0.00E+00	13.5699	Acido sulfúrico	0.00E+00	38.6686
2,3 Dimetilbutano	0.00E+00	25.1563	Butano	0.00E+00	15.1415
2,2 Dimetilpropano	0.00E+00	23.3454	Acido nítrico	0.00E+00	28.9879
2 metil 1,3 butadieno	0.00E+00	19.6549			

Aplicando parte de la ecuación 6.1, se calculó el flujo de emisiones incluyendo a los factores de toxicidad y contaminación de cada especie química presente y se consideró que todo el trióxido de azufre se convierte inmediatamente después de su emisión en ácido sulfúrico. El resultado obtenido es el siguiente:

$$\Sigma Eflm_j(1 + FTC_j) = 8737195 \text{ (J/s)}$$

El combustible utilizado para cada uno de los casos calculados y en todos los equipos de combustión de las plantas combustible utilizado para desarrollar la evaluación, fue el gas de refinera, con la composición y el poder calorífico que se indican en la Tabla 6.2

Tabla 6.2 Composición del gas de refinera.

SUSTANCIA	FÓRMULA	FRACCIÓN MOL
Ácido sulfhídrico	H <sub>2</sub> S	0.001
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	0.230
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	0.018
Oxígeno	O <sub>2</sub>	0.018
Monóxido de carbono	CO	0.018
Metano	CH <sub>4</sub>	0.301
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.099
Etileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.047
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.103
Propileno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.134
N-butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.031
Poder Calorífico Inferior: 45.59 MJ/kg		

Enseguida se presentan los casos de aquellas unidades con efluentes gaseosos cuya composición incluye sustancias que son tóxicas y/o contaminantes y tienen, en consecuencia, un *FTC* diferente de cero, es decir las unidades:

- a) *DSC*, Destilación combinada
- b) *HSN*, Hidrodesulfuradora de naftas
- c) *HSK*, Hidrodesulfuradora de kerosina
- d) *HST*, Hidrodesulfuradora de turbosina
- e) *HPD*, Hidrodesulfuradora profunda de diesel
- f) *RCN*, Reformación catalítica de naftas
- g) *CCF*, Cracqueo catalítico fluidizado
- h) *ALQ*, Alquilación

Se presentan, asimismo, algunos casos en los cuales la evaluación de las emisiones gaseosas, según el modelo de *FTC*, dan como resultado un valor del *PME* igual al *Potencial de Mejoramiento, PM*, lo que significa que el valor de *FTC* es igual a cero y por lo tanto la ecuación del Potencial de Mejoramiento Exergoecológico, se convierte en la misma utilizada para evaluar el Potencial de Mejoramiento. Ejemplos de plantas cuyo *FTC* evaluado para la fase gaseosa es igual a cero son:

- a) *MTBE*, Éter metil terbutílico
- b) *TAME*, Éter teramil metílico



Todos los casos que se revisan a continuación, incluyen: a) una breve descripción del proceso, b) la presentación de un esquema simplificado, y c) una tabla de los resultados del cálculo del o de los *FTC*, según el caso, así como del *PME* obtenidos. En todos los casos, la escala utilizada para el *Factor de Toxicidad y Contaminación*, fue de cero a cien (0 a 100).

En los diagramas de las plantas, que se muestran a continuación, la flecha colocada en la parte superior indica las corrientes de efluentes gaseosos enviados a la atmósfera y son las que se evalúan mediante el modelo del *Factor de Toxicidad y Contaminación*. En todos los casos cuando se mencionan los efluentes totales, se hace referencia a los efluentes totales materiales.

Los valores de los parámetros exérgicos fueron tomados de los reportes de proyecto indicados en las referencias Rivero et al. (1998a, b, c, d, e, f, g, h, i, j).

### 6.1 Planta de Destilación Combinada (DSC)

En esta planta, cuyo esquema se presenta en la Figura 6.1, de manera previa a las etapas de separación, el crudo se somete a una etapa de desalado para removerle sales inorgánicas, sólidos suspendidos y arsénico.

Consta de dos etapas de separación: una de destilación atmosférica y otra de destilación al vacío. En la primera se obtienen: gas de despunte, gas amargo, nafta, turbosina, kerosina, diesel, gasóleo atmosférico ligero y residuo atmosférico. Mientras que en la torre de vacío los productos obtenidos a partir del residuo atmosférico y del crudo despuntado son gasóleo pesado de vacío y residuo de vacío. Como efluentes gaseosos se desechan: aire caliente, gases de combustión e incondensables provenientes del banco de eyectores.

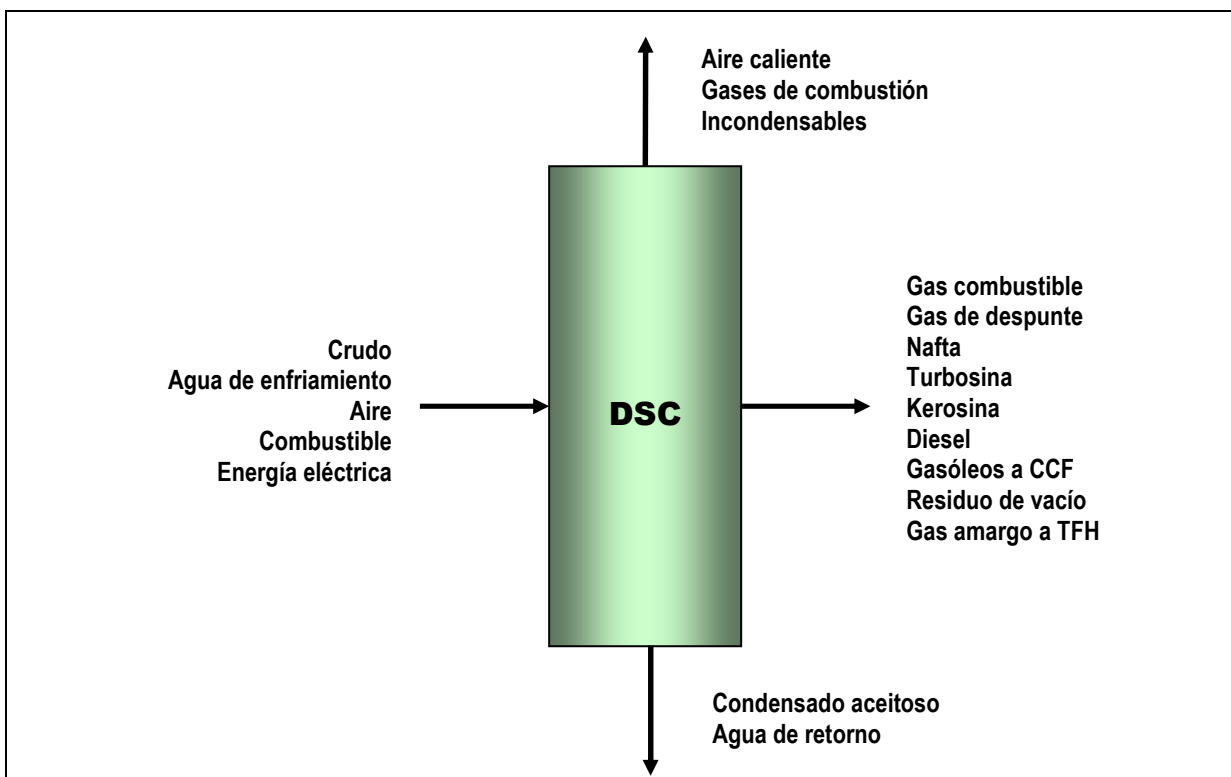


Figura 6.1 Esquema simplificado de la unidad de destilación combinada.

Los valores del análisis de exergía, utilizados para calcular el *PME*, corresponden a la simulación de una planta con capacidad para procesar 270 000 barriles por día de una mezcla de petróleo crudo, de 50/50, en proporción volumétrica, de crudos tipos Istmo/Maya, realizada por el Grupo de Exergía del IMP.

Para esta unidad se calcularon tres valores del *Factor de Toxicidad y Contaminación*, para evaluar el *PME* correspondiente a esta unidad, cuyos resultados se muestran en la Tabla 6.3. El primero de ellos, el *FTC* de la corriente de aire caliente que, al igual que su exergía química, es igual a cero, por lo que su impacto al ambiente se debe exclusivamente a su contenido de exergía física; el segundo *FTC*, fue calculado considerando las características de toxicidad y contaminación de los gases emitidos en las corrientes efluentes de los hornos, es decir de los gases de combustión y, el tercer *FTC*, se obtuvo teniendo en cuenta las características de los incondensables emitidos en los eyectores.

Tabla 6.3 Carga térmica, *FTC* y parámetros exérgicos de la planta *DSC*.

DESCRIPCIÓN	VALOR	UNIDAD
Carga térmica de los equipos de combustión	365.42	MW
Aire caliente, $X_i*FTC_i$	0.0	
Gases de combustión, $X_i*FTC_i$	1.44	
Incondensables, $X_i*FTC_i$	9.05	
Exergía de los efluentes totales	46.60	MW
Exergía de la corriente de gases de combustión	34.29	MW
Exergía de la corriente de incondensables	0.01	MW
Irreversibilidades	317.25	MW
Efectividad	7.09	%
Potencial de mejoramiento exérgico	341.36	MW
Potencial de mejoramiento exergoecológico	390.82	MW

## 6.2 Planta de Hidrodesulfuración de Naftas (HSN)

Este proceso, cuyo diagrama se muestra en la Figura 6.2, tiene como objetivos principales: a) eliminar los compuestos de azufre de la nafta, lo cual mejora el olor y la estabilidad del producto para su almacenamiento, evita problemas de corrosión causados por la presencia del azufre y disminuye la contaminación ambiental cuando se utiliza esa nafta en motores de combustión interna; y, b) preparar la carga para la unidad de reformación, eliminando, mediante hidrotratamiento, los compuestos sulfurados, nitrogenados, olefínicos y oxigenados, que actúan como veneno sobre el catalizador de reformación.

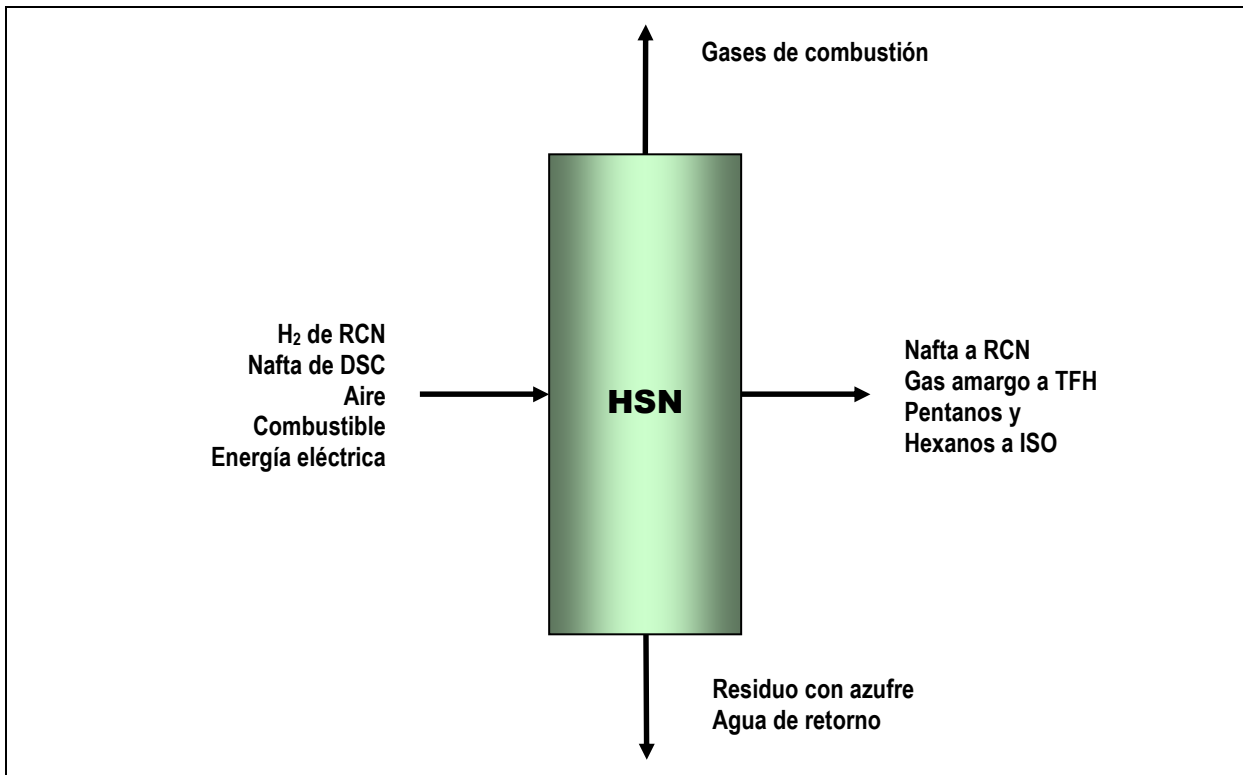


Figura 6.2 Esquema simplificado de la unidad de hidrodesulfuración de naftas.

Recibe, como alimentación: nafta ligera, que proviene de la unidad de destilación combinada (DSC); productos con trazas de azufre, que se obtienen de las unidades de destilados intermedios (hidrodesulfuración de kerosina, de turbosina y de diesel); así como hidrógeno de la planta reformadora, necesario para efectuar la hidrogenación catalítica de los componentes sulfurados, nitrogenados y olefínicos.

Como productos se obtienen: una corriente de nafta hidrodesulfurada, que se envía a la planta reformadora; otra de C5's y C6's, enviada a la planta de isomerización; y, una de gas amargo que se envía a la planta de tratamiento con dietanolamina. Como efluentes gaseosos se desechan gases de combustión.

En la Tabla 6.4 se muestran los resultados de la evaluación del *PME* y del *FTC*, que en este caso corresponde a la corriente de los gases de combustión.

Tabla 6.4 Carga térmica, *FTC* y parámetros exérgicos de la planta *HSN*.

DESCRIPCIÓN	VALOR	UNIDAD
Carga térmica de los equipos de combustión	50.75	MW
Gases de combustión, $X_i^*FTC_i$	1.44	
Exergía de los efluentes totales	6.03	MW
Exergía de la corriente de gases de combustión	4.29	MW
Irreversibilidades totales	48.15	MW
Efectividad	5.44	%
Potencial de mejoramiento exérgico	51.56	MW
Potencial de mejoramiento exergoecológico	57.74	MW

### 6.3 Planta de Hidrodesulfuración de Turbosina (HST)

Los objetivos de este proceso, mostrado en la Figura 6.3 son: a) eliminar los compuestos de azufre, oxígeno, cloro, nitrógeno y algunos compuestos metálicos; y, b) saturar las olefinas presentes en los cortes obtenidos de la destilación del petróleo crudo, tales como gasolinas, combustibles, turbosinas, lubricantes y gas licuado de petróleo (LPG).

Las olefinas se hacen reaccionar con  $H_2$ , en presencia de un catalizador, obteniéndose compuestos de mayor calidad a los cuales se les ha eliminado el azufre, evitando así que se formen  $SO_x$  cuando son sometidos al proceso de combustión. Como productos secundarios se obtienen: gas amargo, que se envía a la planta tratadora y fraccionadora de hidrocarburos (TFH); agua amarga, enviada a la planta de aguas amargas; nafta con impurezas de azufre, que se envía a la HSN e hidrógeno que se envía a la red de recuperación de gas combustible. Como efluentes gaseosos se desechan gases de combustión y gas amargo.

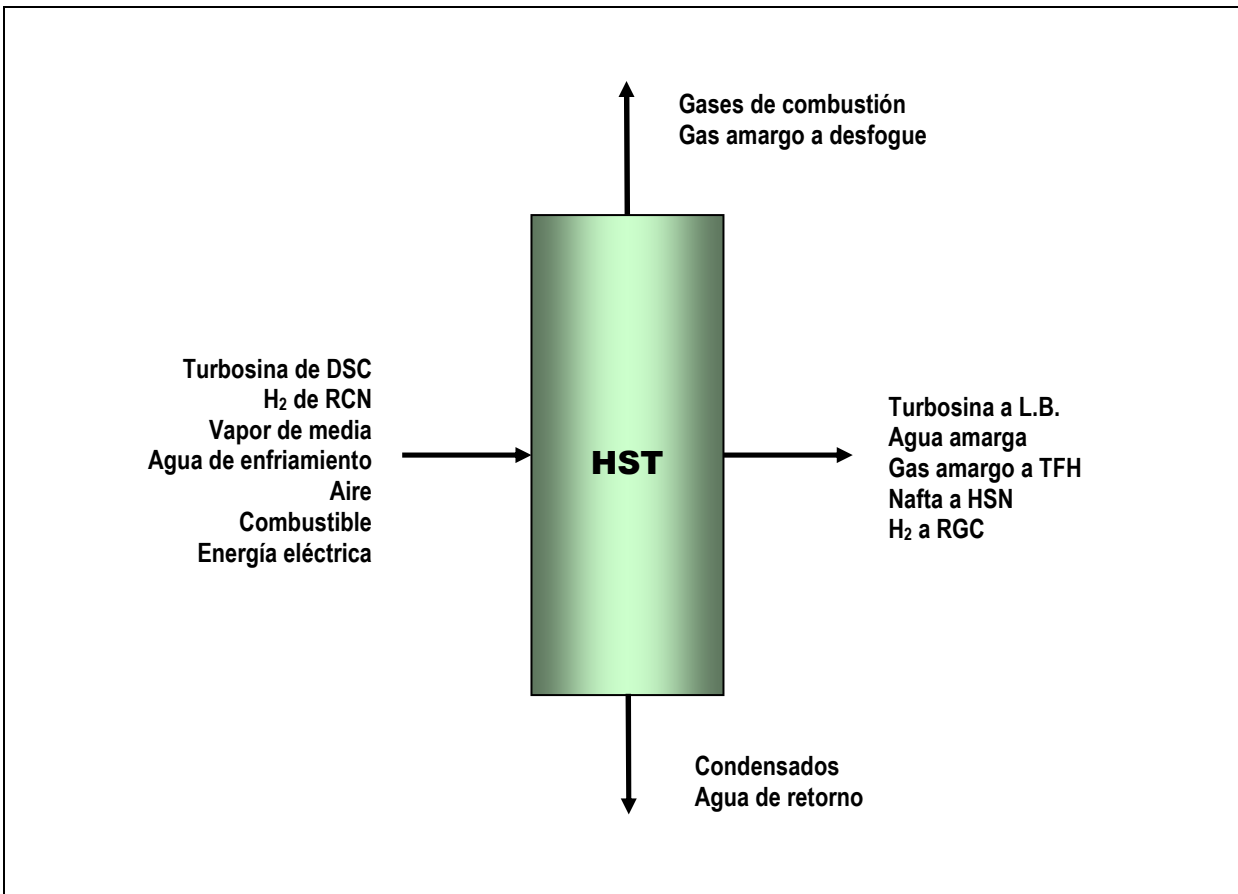


Figura 6.3 Esquema simplificado de una unidad de hidrodesulfuración de turbosina.

En la Tabla 6.5, que muestra el valor del *PME* calculado para esta unidad, puede apreciarse que el *FTC* correspondiente a la corriente de gas amargo es mucho mayor que el obtenido para la corriente de gases de combustión, debido al contenido de sustancias altamente tóxicas que componen la emisión de gas amargo.

Tabla 6.5 *FTC* y parámetros exérgicos de la planta *HST*.

DESCRIPCIÓN	VALOR	UNIDAD
Carga térmica de los equipos de combustión	32.14	MW
Gases de combustión, $X_i^*FTC_i$	1.44	
Gas amargo, $X_i^*FTC_i$	21.09	
Exergia de los efluentes totales	4.56	MW
Exergia de la corriente de gases de combustión	0.86	MW
Exergia de la corriente de gas amargo	0.66	MW
Irreversibilidades	13.958	MW
Efectividad	3.72	
Potencial de mejoramiento exérgico	17.99	MW
Potencial de mejoramiento exergoecológico	33.21	MW

#### 6.4 Planta de Hidrodesulfuración de Kerosina (HSK)

Este proceso, cuyo diagrama simplificado se muestra en la Figura 6.4, se utiliza para: a) eliminar los compuestos de azufre, oxígeno, cloro, nitrógeno y algunos compuestos metálicos; y b) saturar las olefinas presentes en la kerosina obtenida de la destilación del petróleo crudo.

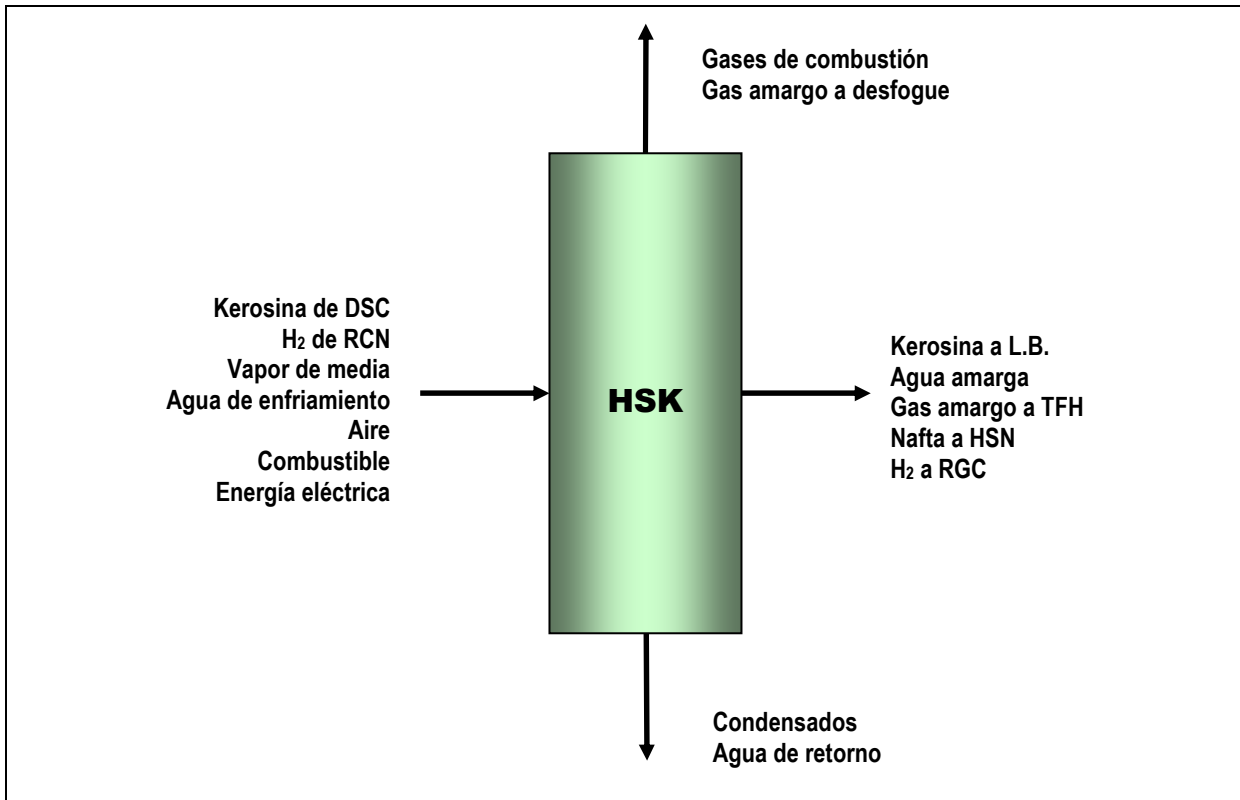


Figura 6.4 Esquema simplificado de la unidad de hidrodesulfuración de kerosina.

La kerosina, con impurezas, obtenida de la unidad de destilación combinada, se hace reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador. Además de servir como etapa de limpieza de kerosina, en esta unidad se obtienen también: una corriente de gas amargo, que se envía a la planta tratadora y fraccionadora de hidrocarburos; una corriente de agua amarga, que es enviada a la planta tratadora de aguas amargas; una corriente de nafta con trazas de azufre, que alimenta a la unidad de hidrodesulfuración de naftas; y, una corriente de hidrógeno que se envía a la red de gas combustible. Como efluentes gaseosos se desechan gases de combustión y gas amargo.

Tal como sucede en el caso de la unidad *HST*, el resultado de la evaluación de la toxicidad y contaminación de la corriente de gas amargo, de la planta *HSK*, indica que es mucho más tóxica que la corriente emitida por los equipos de combustión, según puede apreciarse en la Tabla 6.6, donde se muestra un *FTC* de la corriente de gas amargo, casi dieciocho veces mayor que el *FTC* correspondiente a la corriente de gases de combustión.



Tabla 6.6 *FTC* y parámetros exérgicos de la planta *HSK*.

DESCRIPCIÓN	VALOR	UNIDAD
Carga térmica de los equipos de combustión	49.08	MW
Gases de combustión, $X_i^*FTC_i$	1.44	
Gas amargo, $X_i^*FTC_i$	20.42	
Exergía de los efluentes totales	6.96	MW
Exergía de la corriente de gases de combustión	1.30	MW
Exergía de la corriente de gas amargo	0.11	MW
Irreversibilidades	29.48	MW
Efectividad	2.20	%
Potencial de mejoramiento exérgico	35.79	MW
Potencial de mejoramiento exergoecológico	40.01	MW

### 6.5 Hidrodesulfuración Profunda de Diesel (HPD)

En este proceso, cuyo diagrama simplificado se muestra en la Figura 6.5, se efectúa la hidrogenación en un reactor de lecho fijo, de una mezcla formada por diesel proveniente de la planta de destilación combinada (DSC) y de aceite cíclico ligero obtenido de la planta de craqueo catalítico fluidizado (CCF), para eliminar compuestos de azufre y nitrógeno. Además de diesel sin azufre, se obtiene: amina rica en ácido sulfhídrico, que se envía a la planta recuperadora de amina y gas amargo, alimentado a la unidad TFH. Como efluentes gaseosos se desechan aire caliente y gases de combustión.

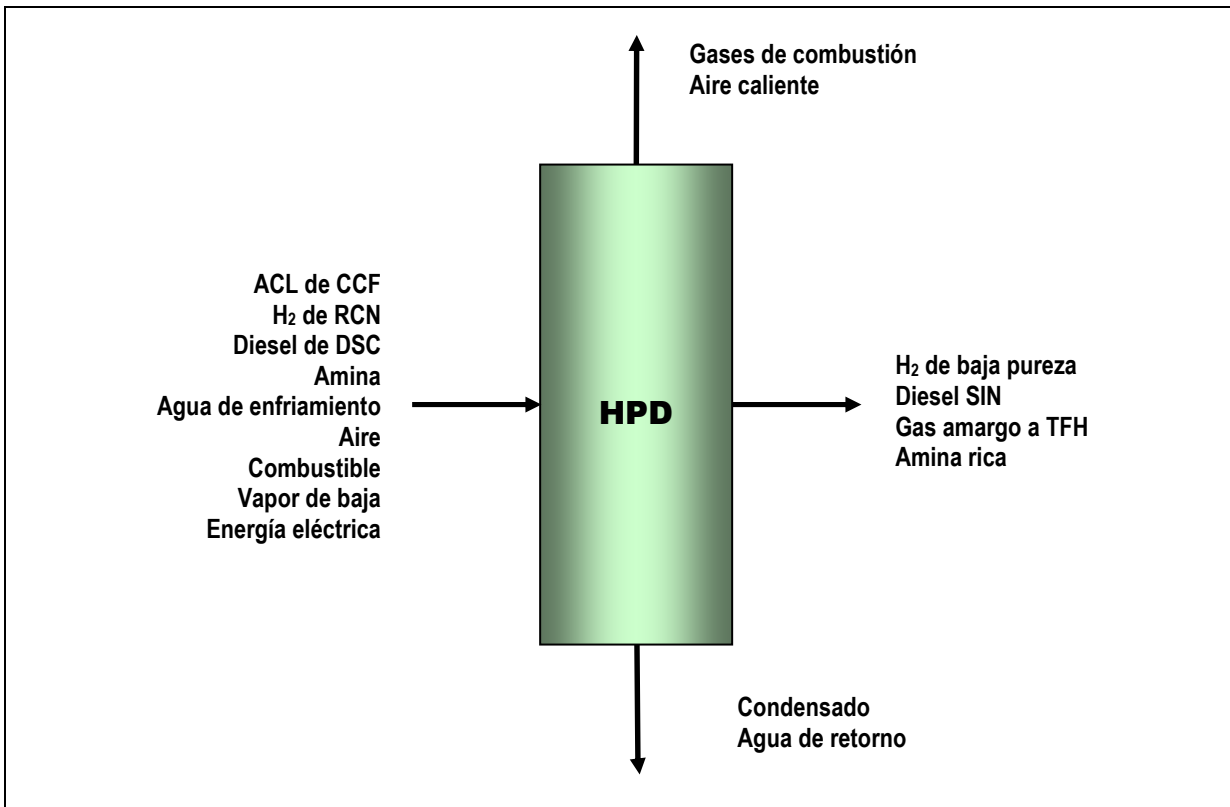


Figura 6.5 Esquema simplificado de la unidad de hidrodesulfuración profunda de diesel.

Tabla 6.7 *FTC* y parámetros exérgicos de la planta HPD.

DESCRIPCIÓN	VALOR	UNIDAD
Carga térmica de los equipos de combustión	17.39	MW
Aire caliente, $X_i^*FTC_i$	0.0	
Gases de combustión, $X_i^*FTC_i$	1.44	
Exergía de los efluentes totales	1.26	MW
Exergía de la corriente de gases de combustión	1.80	MW
Irreversibilidades totales	22.94	MW
Efectividad	12.98	%
Potencial de mejoramiento exérgico	22.98	MW
Potencial de mejoramiento exergoecológico	25.57	MW

### 6.6 Planta de Reformación Catalítica de Naftas (RCN)

Mostrada en la Figura 6.6, esta unidad se utiliza para la obtención de gasolina con alto número de octano así como para la producción de aromáticos, principalmente benceno, tolueno y xilenos. Constituye, asimismo, la fuente principal de hidrógeno para las plantas hidrodesulfuradoras e isomerizadora en las refinerías. Representa el efecto de varias reacciones simultáneas tales como isomerización, desintegración y aromatización. Nafta proveniente de la unidad *HSN*, es mezclada con hidrógeno, producido en la unidad *RCN*. Se obtiene además hidrógeno de baja pureza, enviado al sistema de recuperación de gas combustible; hidrocarburos licuables, enviados a la planta *TFH*; e hidrógeno a las plantas *HSN*, *HSK*, *HST* e *ISO*. Como efluentes gaseosos se desechan gases de combustión y aire caliente. En la Tabla 6.8 se muestran los valores del *PME* y de los *FTC*, calculados para esta unidad.

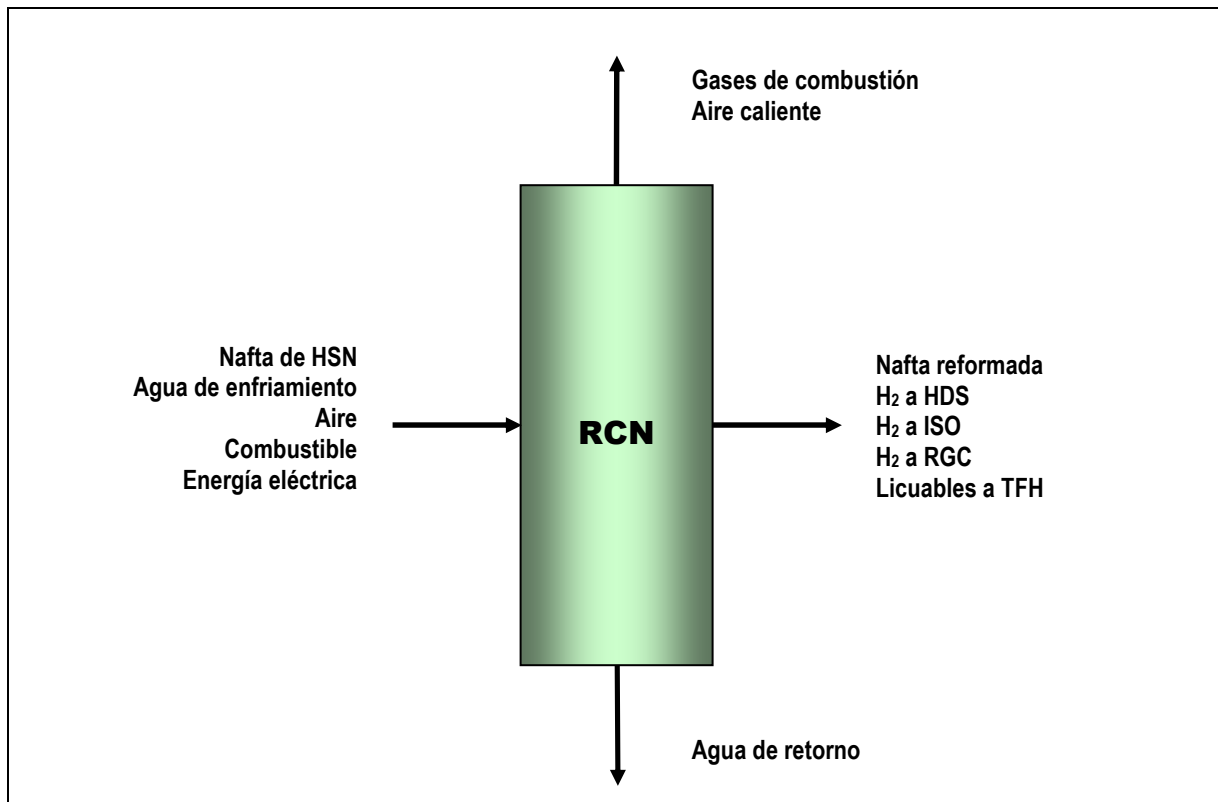


Figura 6.6 Esquema simplificado de una unidad de reformación catalítica de naftas.

Tabla 6.8 *FTC* y parámetros exérgicos de la planta *RCN*.

DESCRIPCIÓN	VALOR	UNIDAD
Carga térmica de los equipos de combustión	27.06	MW
Aire caliente, $X_i^*FTC_i$	0.0	
Gases de combustión, $X_i^*FTC_i$	1.44	
Exergía de los efluentes totales	12.51	MW
Exergía de la corriente de gases de combustión	5.48	MW
Irreversibilidades totales	56.89	MW
Efectividad	26.78	%
Potencial de mejoramiento exérgico	54.16	MW
Potencial de mejoramiento exergoeológico	62.05	MW

### 6.7 Planta de Cracqueo Catalítico Fluidizado

La Figura 6.7 corresponde al diagrama simplificado de esta planta, que procesa gasóleo de vacío proveniente de la planta *DSC* con la finalidad de obtener gasolina de alto octanaje. Se efectúan reacciones de desintegración del gasóleo para su conversión en gasolina y olefinas de 3 y 4 carbonos, utilizando catalizadores. Los productos secundarios de esta planta son: aceite cíclico ligero, nafta, gas húmedo que se envía a la planta de recuperación de vapores y agua amarga que se envía a la planta de tratamiento de aguas amargas.

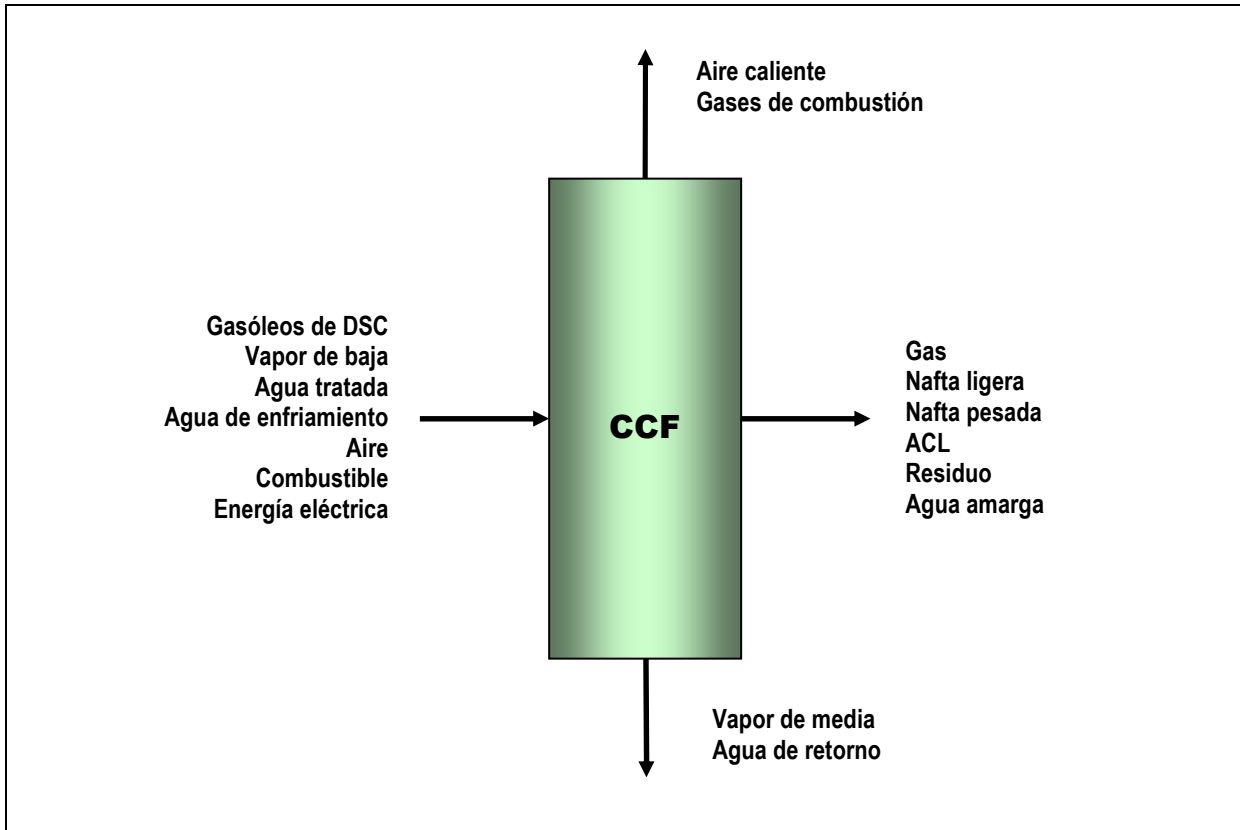


Figura 6.7 Esquema simplificado de una unidad de cracqueo catalítico fluidizado.

Tabla 6.9 *FTC* y parámetros exérgicos de la planta *CCF*.

DESCRIPCIÓN	VALOR	UNIDAD
Carga térmica de los equipos de combustión	2.68	MW
Aire caliente, $X_i^*FTCi$	0.0	
Gases de combustión, $X_i^*FTCi$	1.44	
Exergia de los efluentes totales	12.24	MW
Exergia de la corriente de gases de combustión	0.28	MW
Irreversibilidades totales	230.45	MW
Efectividad	21.09	%
Potencial de mejoramiento exérgico	194.10	MW
Potencial de mejoramiento exergoecológico	194.49	MW

La Tabla 6.9 muestra los valores del *PME* y de los *FTC*, correspondientes a las corrientes de gases de combustión y de aire caliente de la unidad *CCF*.

### 6.8 Planta de Alquilación

En este proceso, cuyo diagrama simplificado se muestra en la Figura 6.8, se combina una isoparafina (isobutano) y una mezcla de olefinas (propeno, butenos y amilenos), en presencia de ácido fluorhídrico (*HF*), el cual actúa como catalizador, para producir alquilado (isooctano) que es el producto de la reacción principal. Se obtienen también productos secundarios como el propano, butano y el aceite ácido soluble (*ASO*). Las olefinas de la alimentación, son una mezcla de dos corrientes: una de C4's refinados provenientes de la unidad de *MTBE*, que se somete a tratamiento en la unidad denominada *HYDRISOM*, para reducir el contenido de olefinas y para isomerizar el 1-buteno a 2-buteno; y, una corriente de C4's, que no requiere tratamiento, proveniente de la unidad de craqueo catalítico fluidizado (*CCF*). Como efluentes gaseosos se desechan gases de combustión. El *FTC* y su correspondiente *PME*, calculados para esta planta, se muestran en la Tabla 6.10.

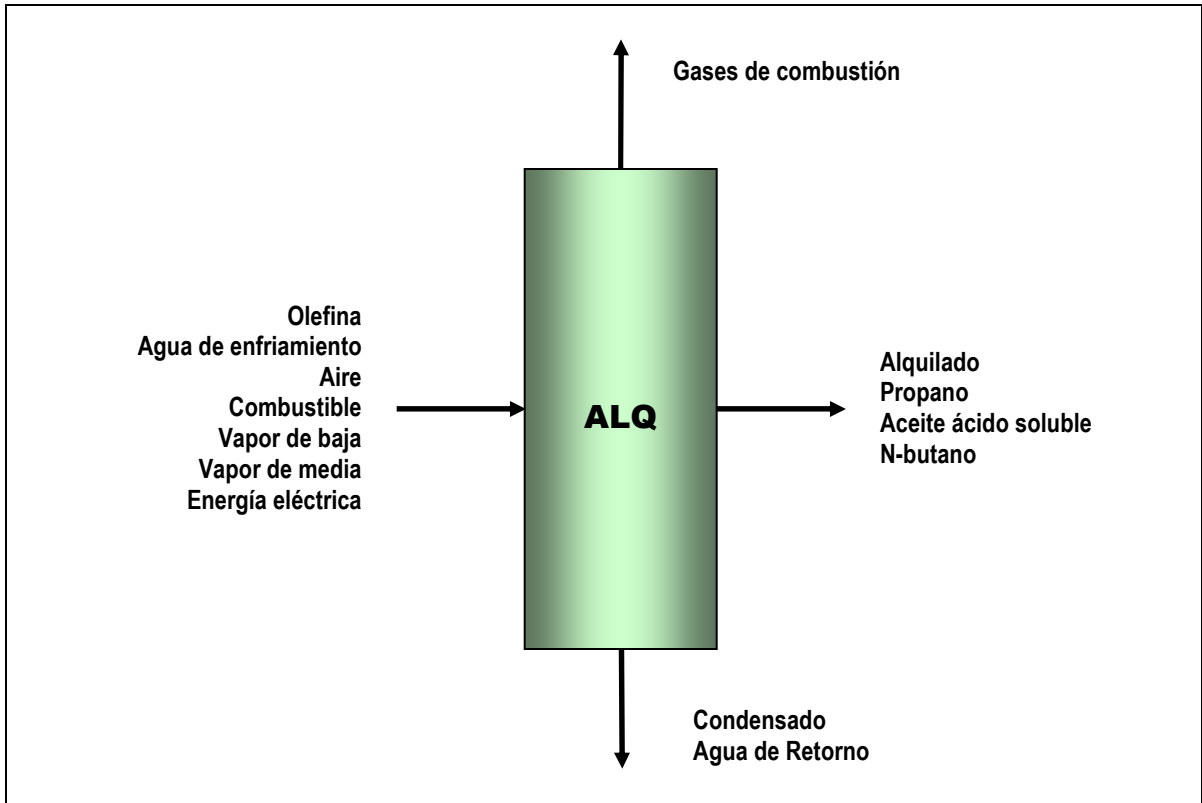


Figura 6.8 Esquema simplificado de la unidad de alquilación.

Tabla 6.10 *FTC* y parámetros exérgicos de la planta *ALQ*.

DESCRIPCIÓN	VALOR	UNIDAD
Carga térmica de los equipos de combustión	38.55	MW
Gases de combustión, $X_i^*FTC_i$	1.44	
Exergia de los efluentes totales	5.55	MW
Exergia de la corriente de gases de combustión	3.58	MW
Irreversibilidades totales	40.42	MW
Efectividad	6.85	%
Potencial de mejoramiento exérgico	43.20	MW
Potencial de mejoramiento exergoeológico	47.72	MW

### 6.9 Planta de Éter Metil Terbutílico (MTBE)

El proceso de la unidad *MTBE*, se muestra de manera simplificada en la Figura 6.9. Esta unidad tiene como finalidad producir *MTBE* y refinado que se envían a la mezcla (*pool*) de gasolinas y a la unidad *ALQ*, respectivamente. Comprende las secciones de: 1) lavado de isobutilenos o reactivos, C4's, para eliminar las impurezas, 2) reacción principal, donde se efectúa la mayor conversión de isobutilenos a *MTBE*, 3) destilación reactiva, donde se completa la conversión a *MTBE* y 4) lavado de refinado, donde se recuperan el isobutileno que no ha reaccionado así como la corriente de metanol-agua que se envía a la unidad *TAME*. Como efluente gaseoso se desecha aire caliente.

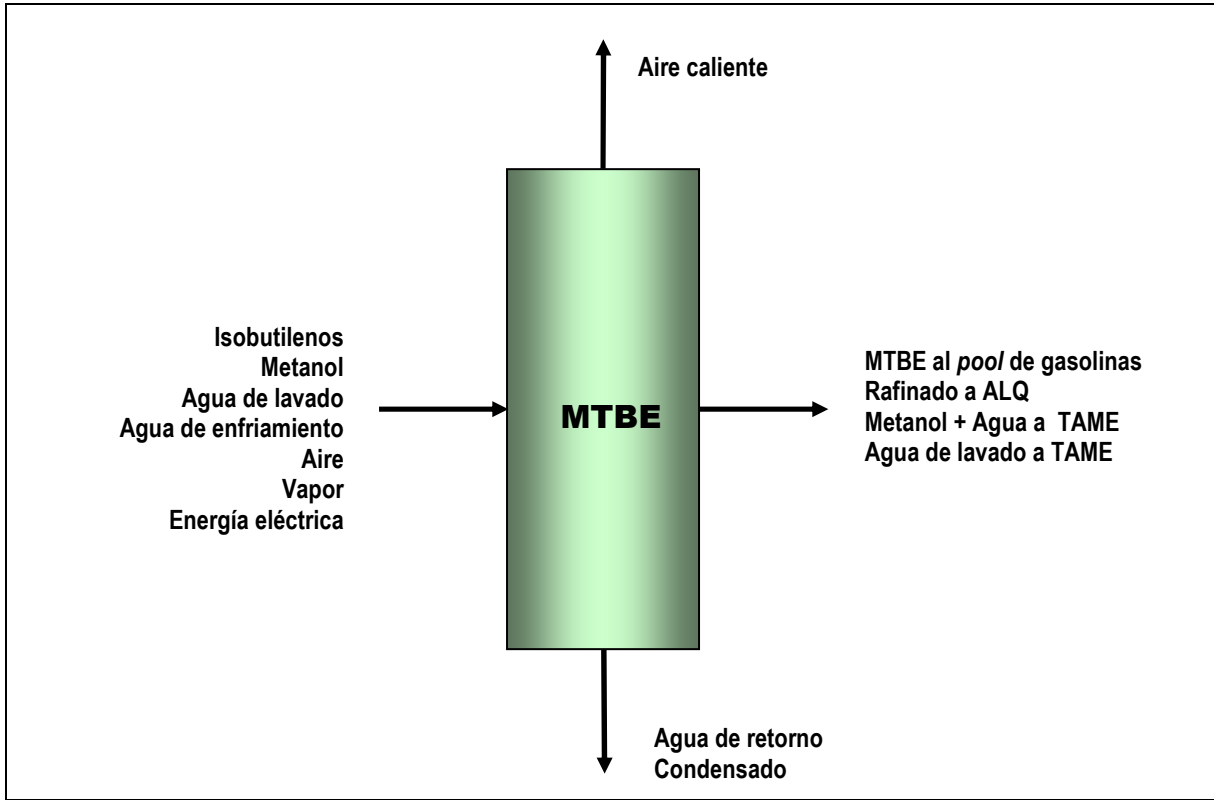


Figura 6.9 Esquema simplificado de la unidad de éter metil terbutílico.

Tabla 6.11 *FTC* y parámetros exérgicos de la planta *MTBE*.

DESCRIPCIÓN	VALOR	UNIDAD
Carga térmica de los equipos de combustión	0.0	MW
Aire caliente, $X_i^*FTC_i$	0.0	
Exergía de los efluentes totales	0.14	MW
Irreversibilidades totales	1.03	MW
Efectividad	12.04	%
Potencial de mejoramiento exérgico	1.05	MW
Potencial de mejoramiento exergoeológico	1.05	MW

La Tabla 6.11 muestra los valores del *PME* y del *FTC* de la corriente de aire caliente, que como ya se había mencionado, es igual a cero y su impacto al ambiente se debe básicamente a su diferencia de temperatura respecto al valor de referencia.

### 6.10 Planta de Éter Teramil-Metílico (TAME)

La Figura 6.10 muestra el diagrama simplificado de la unidad de éter teramil metílico (TAME). En esta planta es donde se convierte la mayor parte de los isoamilenos que se encuentran en la corriente de pentanos, proveniente de la unidad CCF, con la finalidad de producir éter que se usa, principalmente, para incrementar el contenido de oxígeno en las mezclas de gasolinas reformuladas. También se obtienen gasolina y pentanos.

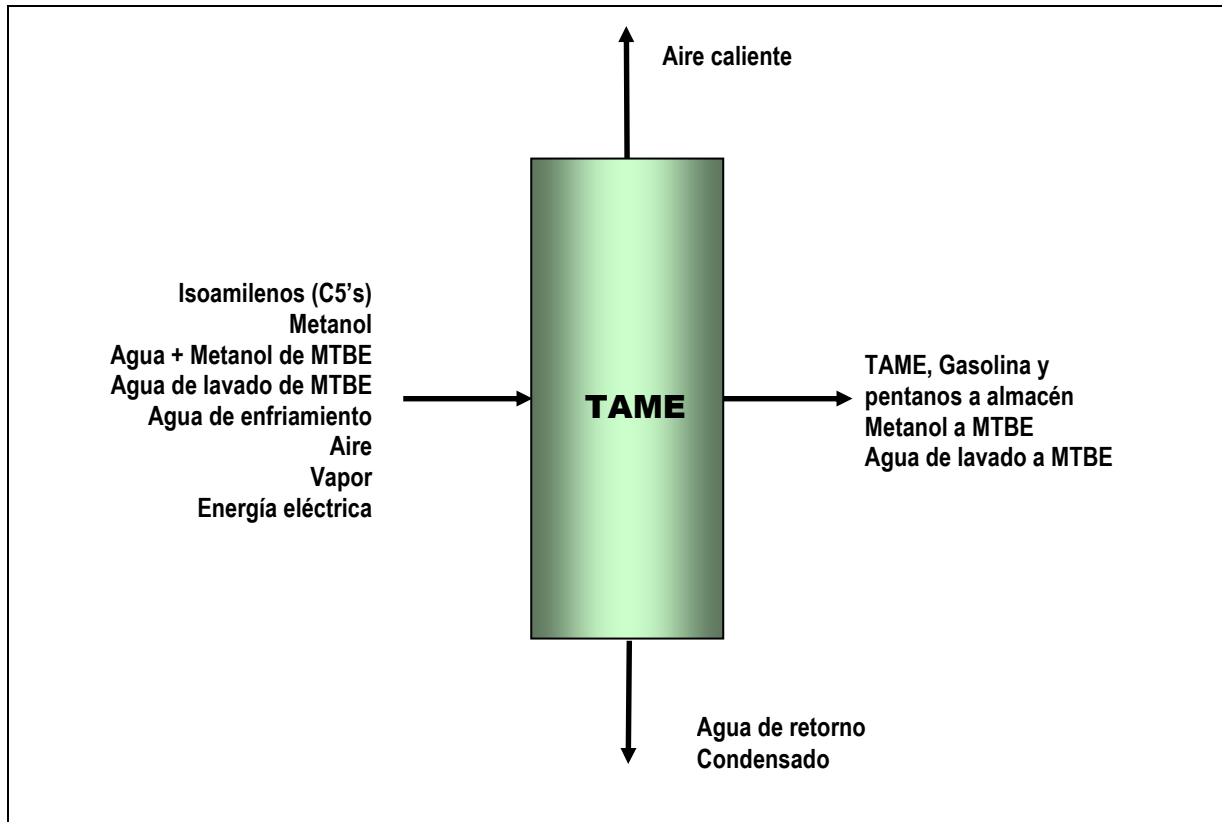


Figura 6.10 Esquema simplificado de la unidad de éter teramil-metílico.

El proceso consta de las secciones de: 1) despentanización, donde se recuperan los C5's; 2) lavado de isoamilenos donde se eliminan los contaminantes que son dañinos para el catalizador; 3) reacción con dos reactores catalíticos, 4) rectificación, donde se obtiene un refinado en los domos de la columna y TAME en los fondos, 5) reacción, para obtener TAME con un tercer reactor, 6) lavado de refinado, donde se recupera el refinado y 7) recuperación de metanol y el agua de lavado.

Como se muestra en la Tabla 6.12, la unidad de éter teramil metílico, carece de equipos de combustión, y como efluentes gaseosos sólo emite aire caliente, cuyo *FTC* es igual a cero, por lo que el *Potencial de Mejoramiento Exérgico* y el *Potencial de Mejoramiento Exergoecológico* son iguales.

Tabla 6.12 *FTC* y parámetros exérgicos de la planta *TAME*.

DESCRIPCIÓN	VALOR	UNIDAD
Carga térmica de los equipos de combustión	0.0	MW
Aire caliente, $Xi^*FTCi$	0.0	
Exergía de los efluentes totales	1.05	MW
Irreversibilidades totales	10.62	MW
Efectividad	12.04	%
Potencial de mejoramiento exérgico	11.47	MW
Potencial de mejoramiento exergoecológico	11.47	MW

### 6.11 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la Tabla 6.13 se presenta la compilación de algunos de los valores característicos y de los parámetros exérgicos de las 10 plantas evaluadas, dos de las cuales, *MTBE* y *TAME*, carecen de equipo de combustión, dando como resultado un *FTC* igual a cero, para ambas unidades. Como se había mencionado al inicio de este capítulo, el término efluentes totales hace referencia a los efluentes materiales totales y todos los cálculos del *PME*, que se han presentado hasta están basados en un *Factor de Toxicidad y Contaminación, FTC*, que tiene valores entre cero y cien (0-100).

Tabla 6.13 Resumen de parámetros exérgicos y valores característicos de las plantas.

Planta	Producto	Q Total Equipos de Combustión (MW)	Exergía de Efluentes Totales (MW)	Exergía de Gases Tóxicos (MW)	PM (MW)	PME (MW)
<i>DSC</i>	Varios productos	365.42	46.60	34.29	341.36	390.82
<i>HSN</i>	Nafta	50.75	6.03	4.29	51.56	57.74
<i>HSK</i>	Kerosina	49.08	6.96	1.41	35.79	40.01
<i>HST</i>	Turbosina	32.14	4.56	1.52	17.97	33.21
<i>HPD</i>	Diesel	17.39	3.03	1.80	22.99	25.57
<i>RCN</i>	Gasolina reformada	27.06	12.51	5.48	54.16	62.05
<i>CCF</i>	Gasolina de alto octanaje	2.68	12.24	0.28	194.10	194.49
<i>ALQ</i>	Alquilado	38.55	5.55	3.58	43.20	48.36
<i>MTBE</i>	Éter Metil Terbutílico	0.00	0.14	0.00	1.05	1.05
<i>TAME</i>	Éter Teramil Metílico	0.00	1.05	0.00	11.47	11.47

De acuerdo con los valores de la Tabla 6.13, los *Potenciales de Mejoramiento Exergoecológico, PME*, graficados en orden descendente en la Figura 6.11, muestran que los *PME* de las plantas que tienen efluentes gaseosos con un *FTC* mayor de cero (0), varían desde 391 MW para la unidad *DSC* hasta 25 MW para la planta *HPD*.

Los valores del *Potencial de Mejoramiento Exergoecológico* mostrados en la Tabla 6.13 y la Figura 6.11, indican que la planta *DSC* es, con relación a las 9 unidades restantes, incluyendo *MTBE* y *TAME* que no tienen emisiones gaseosas tóxicas, la que tiene el mayor potencial para ser modificada tecnológicamente, de manera que tales modificaciones se traduzcan en disminuciones de: a) las irreversibilidades del proceso, b) las pérdidas de exergía debidas a los efluentes y c) la contaminación provocada por la emisión de sustancias que son en su mayoría tóxicas y que producen daños al ambiente. Desde luego que los valores del *PME* calculados están en razón directa con el tamaño de la unidad involucrada.



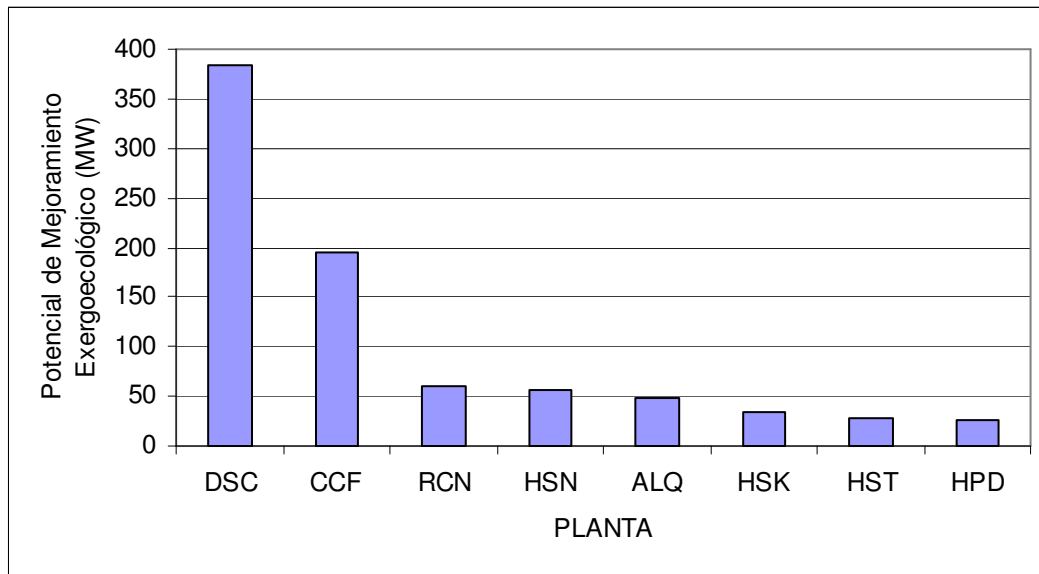


Figura 6.11 Potenciales de mejoramiento exergoeológico de las unidades de refinación, que cuentan con equipo de combustión.

La unidad *DSC*, con el mayor *PME*, es la que tiene los mayores requerimientos de carga térmica de las ocho unidades que cuentan con equipos de combustión, según se aprecia en la Figura 6.12, y se anticipa como la etapa que presenta la mayor degradación térmica de la energía suministrada por calentadores a fuego directo, en todo el proceso de refinación.

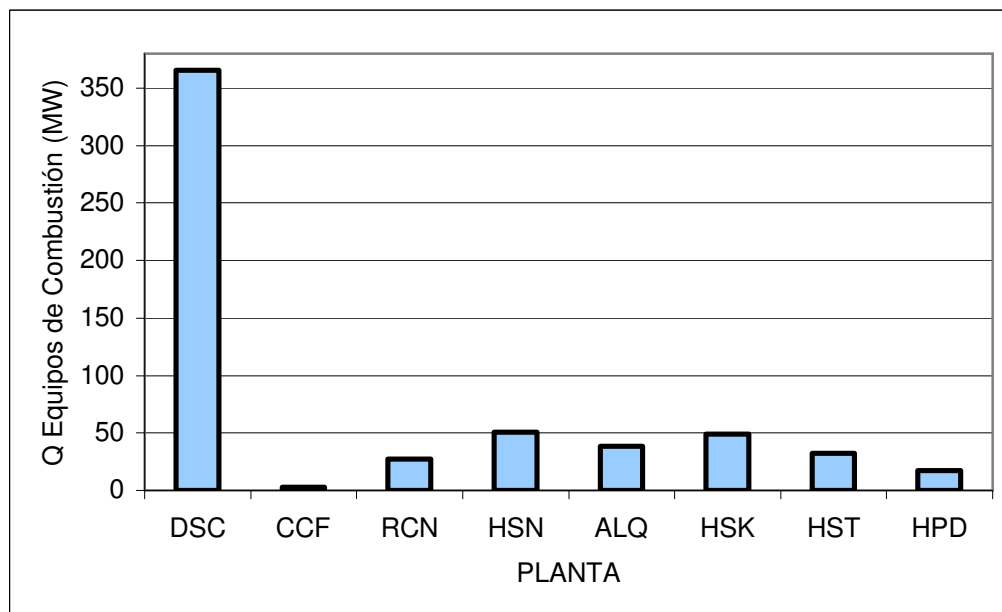


Figura 6.12 Carga térmica, suministrada por equipos de combustión, a cada una de las unidades.

Graficando de manera combinada el *PME* y la carga térmica de los equipos de combustión, puede apreciarse que las tendencias mostradas, presentan algunos puntos en común sin llegar

a ser completamente consistentes, tal como se manifiesta en el caso de la unidad CCF, según se aprecia en la Figura 6.13, lo que indica que el flujo exérgico de los gases de combustión no contribuyen de manera importante al valor del potencial de mejoramiento exergoecológico.

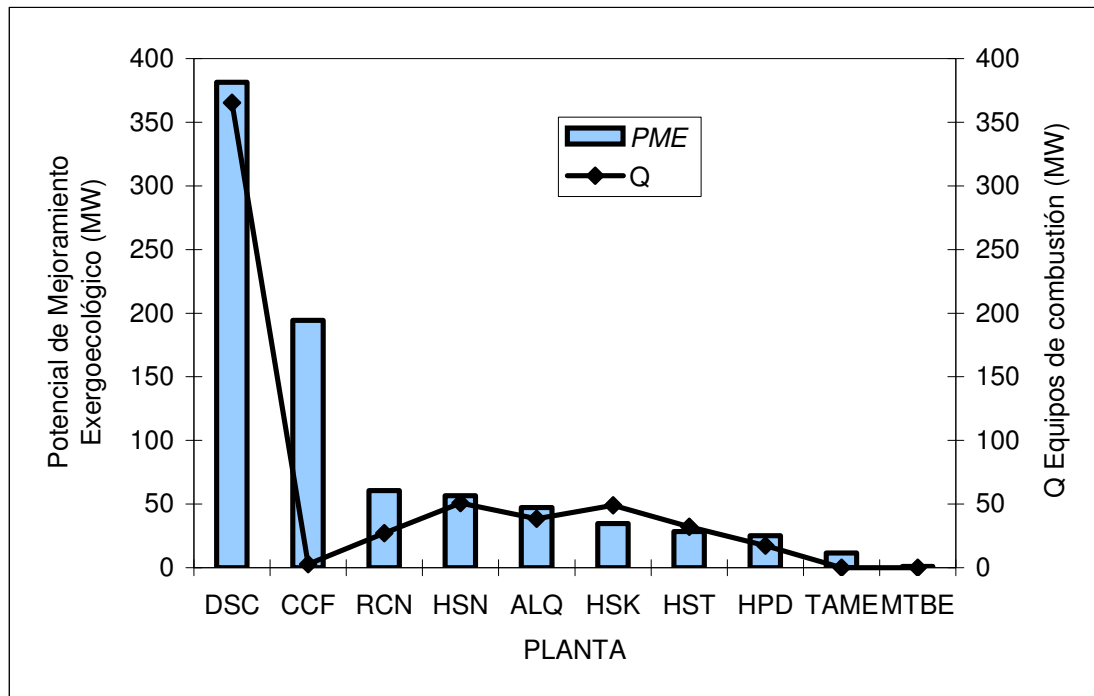


Figura 6.13 Comportamiento de las unidades según su *PME* y su carga térmica.

De los términos que integran la expresión del *Potencial de Mejoramiento Exergoecológico*, definido según la Ecuación 6.1, el que corresponde al producto de las *Irreversibilidades*, *Irr*, multiplicadas por  $(1-\varepsilon)$ , representa la magnitud mayor del *PME*, mientras que la exergía de los *Efluentes Materiales Totales* constituyen una fracción menor de este potencial, tomando valores que varían desde un 6% para la unidad *CCF* hasta un 20% para la unidad *RCN*.

En este mismo sentido, si se consideran sólo los efluentes gaseosos tóxicos, la participación, en el *PME*, del término de Efluentes multiplicado por el *Factor de Toxicidad y Contaminación*, disminuye aún más, llegando como máximo a constituir un 9% de tal Potencial, como es el caso de las unidades *DSC* y *RCN* y un mínimo de 0% para unidades que carecen de efluentes gaseosos, como las unidades *MTBE* y *TAME*, según se muestra en la Figura 6.14.

Todo lo anterior permite prever que, en todos los casos, el impacto de la toxicidad y contaminación de los efluentes, sobre el valor del *PME* estará determinado por la escala de valores utilizada para el *FTC* y limitado por la magnitud de los Efluentes Tóxicos. Así entonces, la principal contribución a las magnitudes de los *PME* de las plantas se debe a las Irreversibilidades, que son cantidades mucho mayores que las correspondientes a los Efluentes.

En la Figura 6.14 se muestra la relación de los efluentes sobre el Potencial de Mejoramiento Exergoecológico, en las cuales la abscisa muestra las plantas ordenadas de acuerdo con su valor de Potencial de Mejoramiento Exergoecológico obtenido.

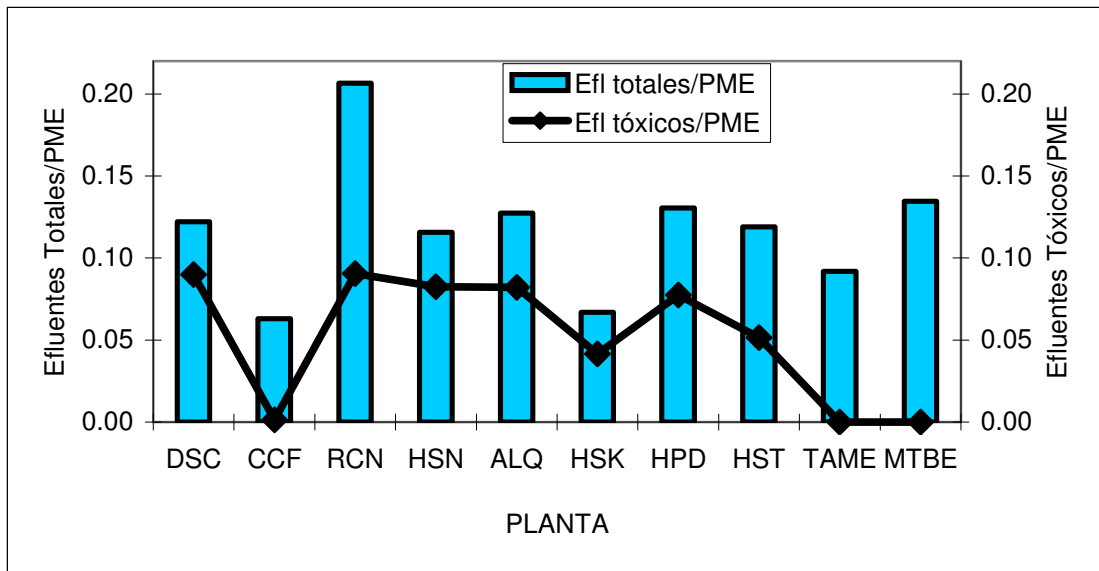


Figura 6.14 Fracción con la que contribuyen los efluentes al potencial de mejoramiento exergoecológico.

Estos valores relativos, calculados como cociente de los *Efluentes Totales* entre el *PME*, cobran importancia al analizar la aplicación del *FTC*, ya que si se utilizan escalas de cero a uno (0 a 1), o de cero a diez (0 a 10) para este factor, la variación de los *PME*, en relación con los *PM* respectivos, se vuelve prácticamente imperceptible, apareciendo una diferencia apreciable a partir del escalamiento a 100. Este comportamiento se aprecia rápidamente mediante el cálculo del cociente de los potenciales de mejoramiento, cuyos valores se han graficado en la Figura 6.15.

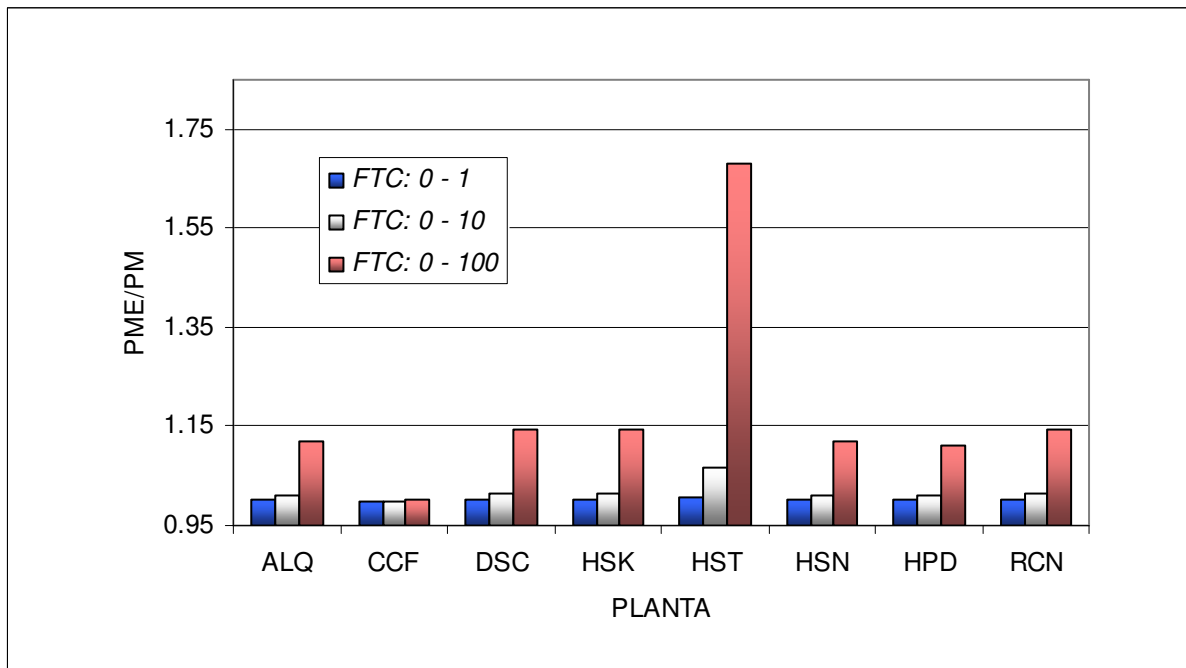


Figura 6.15 Relación del potencial de mejoramiento exérgico entre el potencial de mejoramiento exergoeológico.

Se puede observar que, con las dos primeras escalas, el cociente de los potenciales se aleja poco del valor unitario para la mayoría de las plantas, y sólo se comienza a acentuar la diferencia entre las plantas para el caso en que se usó la escala mayor para evaluar el *FTC*, siendo el caso más alejado el de la unidad *HST*, y por supuesto permanece constante en el valor de uno, para las plantas *MTBE* y *TAME* que no tienen efluentes gaseosos tóxicos.

Las modificaciones a la escala del *FTC* pueden ser resumidas mediante el uso del coeficiente de escala, *m* que se incluye en la Ecuación 6.1, de donde se obtiene la expresión mostrada en la Ecuación 6.2

$$PME = Irr (1 - \epsilon) + \sum Efl_n + \sum Efl_{mj} (1 + m * FTC_j) \quad Ec. 6.2$$

donde:

*m* = factor de escala, adimensional

el resto de las variables ya fueron definidas con la Ecuación 6.1.

Esta tendencia entre las plantas se acentúa cuando se comparan los comportamientos para cuatro diferentes escalas del *FTC*. En la Figura 6.16 se aprecia que el impacto del *FTC* sobre el *PME* de la planta *HST* continúa aumentando más rápidamente que en cualesquiera de los casos restantes.

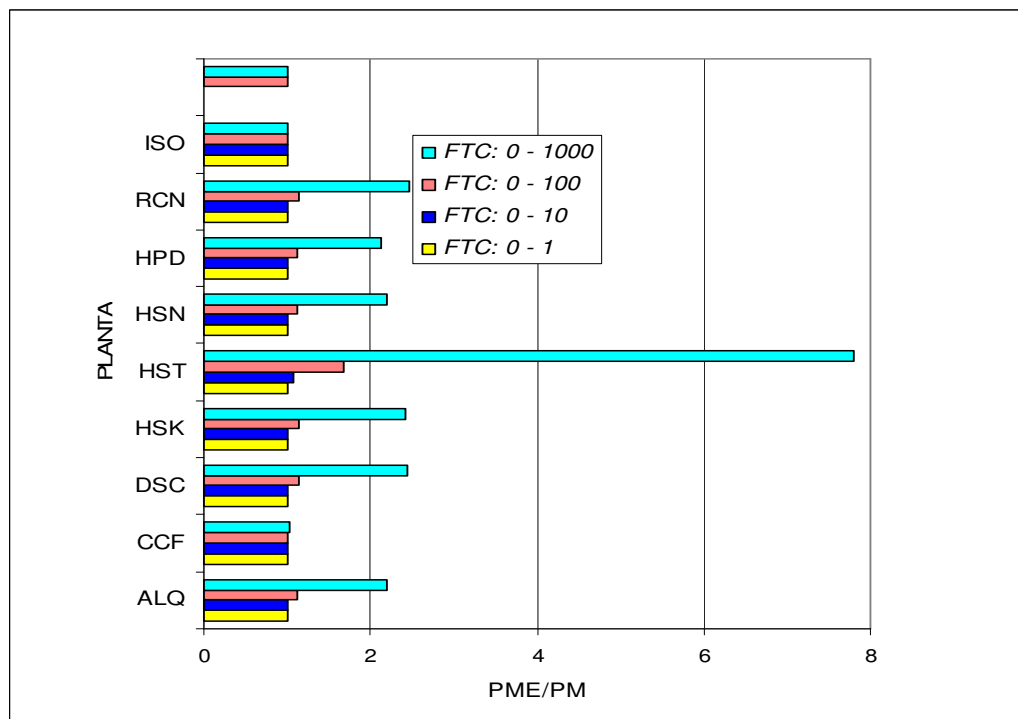


Figura 6.16 Variación de la relación *PME/PM* para diferentes escalas del *FTC*.

El comportamiento de la unidad *HST* es congruente con el modelo del *FTC* propuesto, ya que a medida que se incrementa la importancia del *FTC* dentro del *PME*, la toxicidad y contaminación de la corriente de gas amargo se hace más evidente. En esta Figura es posible notar que la variación relativa del potencial de mejoramiento al escalar el factor de toxicidad y contaminación es baja, dando como máximo un valor cercano a 8 cuando se utiliza un factor de

mil como multiplicador del FTC.

Hasta ahora, todos los valores analizados indican que las diferencias de toxicidad entre las plantas se comienzan a apreciar, más claramente, cuando se manejan valores relativos, como es el caso del cociente PME/PM. En este mismo sentido, resulta interesante ver que cada una de las unidades refleja el comportamiento termodinámico y ecológico de sus efluentes tóxicos, dentro del proceso de refinación, respecto a las otras plantas, cuando se efectúa el cálculo de un índice que relaciona la exergía de los efluentes tóxicos y/o contaminantes, a los cuales se les ha agregado el efecto del *FTC*, dividido por la exergía de los efluentes totales, de acuerdo con la Ecuación 6.3.

$$\text{Índice Exergoecológico de los Efluentes} = I_{ec} = \frac{\sum E_{ftóx_i} * (1 + m * FTC_i)}{\sum E_{fl_j}} \quad \text{Ec. 6.3}$$

donde:

- $\sum E_{ftóx_i}$  = Flujo exérgico de los efluentes gaseosos, que presentan alguna característica de toxicidad y contaminación
- $FTC_i$  = Factor de toxicidad y contaminación del componente *i* en la mezcla gaseosa
- $\sum E_{fl_j}$  = Flujo exérgico de los efluentes gaseosos totales
- $m$  = Factor de escala

Este cociente, aquí propuesto con el nombre de *Índice Exergoecológico de los Efluentes Tóxicos*, se propone como un indicador de la toxicidad y contaminación producida por los efluentes materiales de las plantas, así como del contenido exérgico de las corrientes involucradas.

Tabla 6.14 Valores del índice exergoecológico de los efluentes gaseosos para diferentes escalas del *FTC*.

PLANTA	Q (MW)	ÍNDICE EXERGOECOLÓGICO			
		m = 1	m = 10	m = 100	m = 1000
DSC	365.42	0.7465	0.8421	1.7973	11.3492
HSN	50.75	0.7226	0.8150	1.7386	10.9751
ALQ	38.55	0.6541	0.7377	1.5737	9.9338
HPD	17.39	0.6027	0.6798	1.4502	9.1541
RCN	27.06	0.4441	0.5009	1.0685	6.7449
HSK	49.08	0.2093	0.2637	0.8083	6.2539
HST	32.14	0.2558	0.2158	0.4604	2.9060
CCF	2.68	0.0230	0.0260	0.0554	0.3496
MTBE	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
TAME	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Los resultados obtenidos de la aplicación de este parámetro, con diferentes valores del factor de escala, *m*, a las plantas con efluentes gaseosos tóxicos, se muestran en la Tabla 6.14 que muestra los valores ordenado para la escala *m*=100, y el comportamiento correspondiente se puede apreciar en la Figura 6.17.

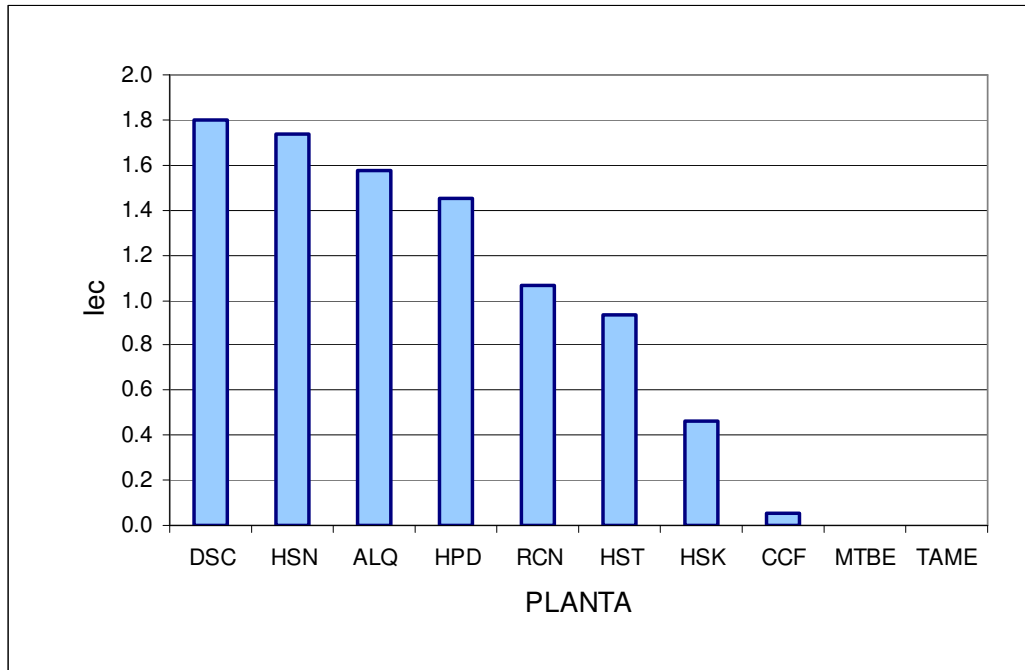


Figura 6.17 Comportamiento del índice exergoeológico de efluentes gaseosos.

Si se integran las Figuras 6.12 y 6.17 en una misma gráfica, y se ordenan los valores de acuerdo con su *lec*, se obtiene la Figura 6.18 que muestra el comportamiento del *Índice Exergoeológico de los Efluentes*, calculado para cada una de las plantas y la carga térmica suministrada a cada una de ellas.

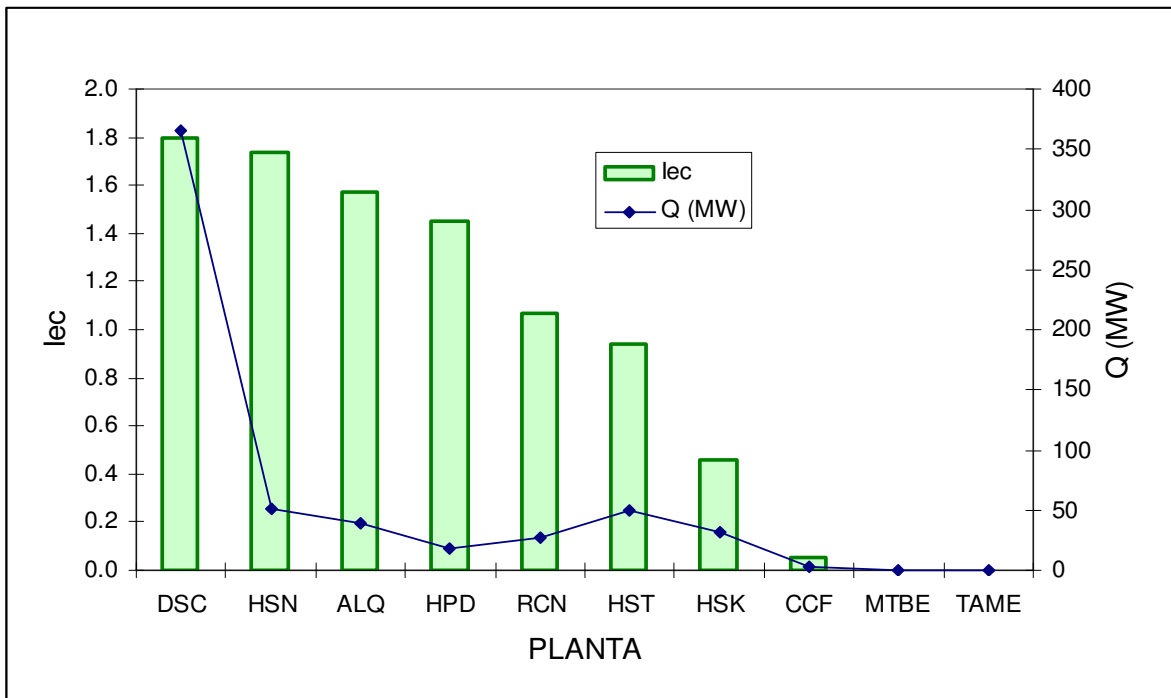


Figura 6.18 Comportamiento de las plantas según el índice exergoeológico y la carga térmica de los equipos de combustión.

La Figura 6.18 muestra un comportamiento del *Índice Exergoecológico de Efluentes Gaseosos* que es consistente con el procesamiento del crudo dentro del proceso de refinación, es decir, la planta *DSC* que recibe el crudo o la mezcla de ellos y donde se efectúa el primer proceso de limpieza es la que tiene el mayor *Índice Exergoecológico*. Por otra parte, aunque la carga térmica de los equipos de combustión es un valor global de la planta correspondiente, dependiente del tamaño de la misma y el Índice es un valor relativo, ambos muestran tendencias congruentes.

Al comparar los valores de los *lec* y de los *PME* para las unidades analizadas, en la Figura 6.19, muestran tendencias completamente diferentes. Sin embargo, ambos parámetros son complementarios y constituyen una base para identificar las unidades de refinación con los mayores potenciales de ser modificadas para mejorar el uso que hacen de la energía, así como para cuantificar el impacto que sus efluentes gaseosos causan en el ambiente.

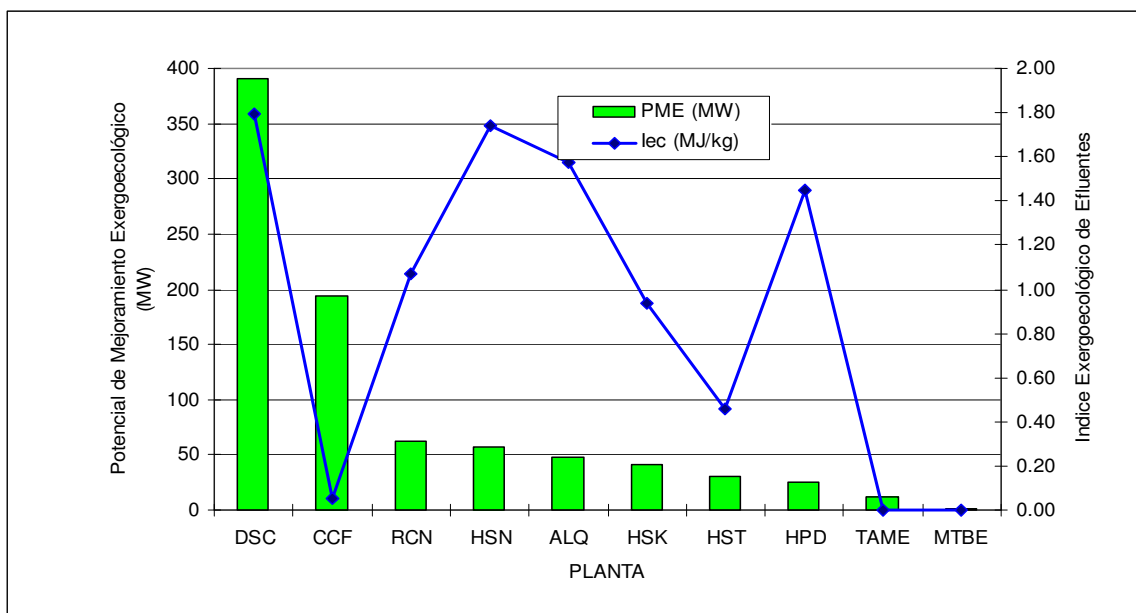


Figura 6.19 Valores del lec y del PME de las plantas con efluentes gaseosos tóxicos.

Las diferencias entre los dos parámetros son de esperarse, ya que mientras el Potencial de Mejoramiento Exergoecológico es un indicador global del comportamiento de la planta analizada, el Índice Exergoecológico de Efluentes, evalúa sólo una parte de todo el sistema, en este caso, los efluentes exclusivamente. Tal diferencia sirve entonces para distinguir cuáles plantas tienen un gran potencial de mejora térmicamente hablando y cuáles otras presentan una preocupante emisión de sustancias tóxicas y contaminantes. Ciertamente es que el PME engloba ambos aspectos, pero como se ha discutido previamente, la evaluación del aspecto tóxico y contaminante se dispersa numéricamente en el total, de ahí proviene precisamente la utilización de este índice focalizado en los efluentes.

Dado que es necesario vincular las evaluaciones obtenidas desde los puntos de vista de la energía-exergía, la ecología y la economía, para tener una apreciación más completa de un proceso, en el Capítulo 7 se hace una breve revisión de los modelos de eco-impuestos y de bonos de carbono, los cuales se aplican para calcular los eco-impuestos que corresponderían a los efluentes gaseosos, hasta ahora estudiados.

## CAPÍTULO 7

### **EVALUACIÓN ECONÓMICA DE LOS EFLUENTES GASEOSOS CONSIDERANDO SU TOXICIDAD E IMPACTO AL AMBIENTE**

En este capítulo se desarrolla el cálculo del costo de los efluentes gaseosos de las plantas del proceso de refinación, con base en los modelos de emisiones denominados:

- Modelo de Eco-Impuestos, mejor conocido como *Ecotaxes Model* y
- Modelo de Bonos de Carbón

que integrados con la *Escala de Toxicidad y Contaminación, FTC*, desarrollada en esta investigación, permiten estimar los eco-impuestos de cada una de las sustancias en estudio, que componen los efluentes gaseosos y a partir de ello, determinar el eco-impuesto por tonelada de gases emitidos.

#### 7.1 Modelo de Eco-Impuestos.

Los eco-impuestos, *ecotaxes o green taxes*, son usados desde la década de 1980, aunque el concepto fue propuesto por Pigou desde 1923 (Pigou, 2002) para resolver el problema de las externalidades de un proceso. Las externalidades se definen como fallas de mercado debido al bajo o nulo costo de algunos bienes y servicios como el aire atmosférico. Una externalidad ambiental es un daño ambiental que resulta del consumo y o producción de un bien o servicio, de modo tal que ese daño no está incluido en el precio del bien o servicio.

Por eco-impuesto se entiende la carga impositiva aplicada por los gobiernos a los combustibles, a los contaminantes y a las actividades, con la finalidad de internalizar el costo por contaminación producido por alguna actividad económica.

Los eco-impuestos han sido aplicados en varios países, la mayoría europeos, a las emisiones de óxidos de azufre,  $SO_x$ , óxidos de nitrógeno,  $NO_x$ , y bióxido de carbono, por lo general. Este tipo de impuestos ha sido aplicado también en algunos estados de Estados Unidos como



Minnesota. Sin embargo, los países europeos marcan la vanguardia en este tipo de prácticas, razón por la cual, los modelos de eco-impuestos elegidos para determinar los eco-impuestos de los efluentes, están basados en casos de países europeos.

Speck y Ekins (2000), reportan el estado de la aplicación de impuestos o cargos para algunos países europeos, durante el período 1999-2000. La Tabla 7.1 muestra los valores encontrados para ese período, que como puede observarse presentan una gran variación entre los diferentes países. En la Tabla se usan algunos términos bajo los siguientes conceptos: el término impuesto es usado para expresar los pagos designados para la recaudación central; el término "cargo", es usado cuando los pagos son asignados para gastos ambientales, generalmente ubicados como fondos ambientales.

Tabla 7.1 Impuestos/Cargos aplicados en algunos países europeos (Speck and Ekins, 2000).

PAÍS	EUR por ton de SO <sub>2</sub>	EUR por ton de NO <sub>x</sub>
REPÚBLICA CHECA	28 (EC) 42 (NC)	22 (EC) 33 (NC)
ESTONIA	3.52 (EC) 35.2 (NC)	8.05 (EC) 80.5 (NC)
POLONIA	85 (EC) 800 (NC)	85 (EC) 850 (NC)
ESLOVAKIA	46.7 (EC)	35 (ET)
ESLOVENIA		
DINAMARCA	2700 EUR/ton S (PT)	
FINLANDIA		
FRANCIA	27.4 (ET)	22.9 (ET)
ITALIA	53.2 (ET)	105 (ET)
SUECIA	3470 EUR/ton S	4630

Notas: (EC) Cargo a la emisión; (ET) Impuesto a la emisión; (NC) Pago por tener emisiones superiores a las que marcan los estándares; (PT) Impuesto al producto.

Para la aplicación de los impuestos ambientales se maneja, entre otros, el principio denominado: "El que contamina paga", derivado del hecho de que el daño ambiental provoca un costo que debe ser cubierto por la sociedad. Ejemplos típicos de esta situación son los problemas de salud o el deterioro de edificios que tienen que ser pagados con fondos público o privados. Si estos costos no son cubiertos por el contaminador, entonces se externalizan, es decir la cuenta tiene que ser pagada por alguien distinto al que originó la contaminación. Aquí cabe citar el caso de una planta de potencia, que quema carbón, y cuya contaminación contribuye a la lluvia ácida que daña la vegetación, el agua y los edificios que pertenecen a gente y a países que no se benefician directamente de tal planta. Y debido a que los precios pagados por los servicios de energía no incluyen estos costos "externos", envían señales incorrectas de mercado, impulsando la producción de energía más allá del nivel de eficiencia económica óptima de la economía como un todo (European Environment Agency, 2000).

El que contamina paga, es un lema que fue adoptado por la Unión Europea en 1974 y reconfirmado en la Declaración de Río en 1992, y dice: "Las autoridades nacionales deben intentar promover la internalización de los costos ambientales y el uso de los instrumentos económicos, teniendo en cuenta que el contaminador, debería en principio, cargar con los gastos de la contaminación, con el debido respeto al interés público y sin distorsionar la

inversión y el mercado internacional" (UNEP, 1992).

Asimismo se maneja el principio precautorio que dice: "... la política de la Comunidad Europea, debe estar basada en el principio precautorio y en los principios de que debe tomarse una acción preventiva, de modo tal que el daño ambiental debe ser rectificado donde se origina y el contaminador debe pagar" (European Environment Agency, 2000).

Los impuestos desempeñan el papel de crear un incentivo para disminuir las emisiones contaminantes, en algunos casos, ya que no siempre se cuenta con alternativas para mejorar el uso de la energía o sustituir la sustancia que está siendo tasada. La presión ejercida por el pago de impuestos ambientales, motiva al desarrollo de controles de la contaminación más baratos.

### **Áreas de Aplicación de Eco-impuestos**

En los países europeos, los impuestos ambientales se encuentran a nivel de discusión o ya han sido aplicados en diferentes áreas específicas como las que a continuación se enlistan, así es posible encontrar propuestas o aplicación de impuestos:

- a) a la aviación
- b) sobre productos químicos peligrosos
- c) sobre los productos químicos usados en agricultura
- d) sobre desechos
- e) a la sustracción de agua
- f) al uso del suelo
- g) al turismo

### **Aviación**

En el caso de la aviación, no existía hasta el año 2003 un impuesto al uso de la kerosina, a pesar de que según la *IPCC* (1999) las emisiones en la estratosfera, provocan de dos a cuatro veces más calentamiento global que la que provocarían las mismas emisiones en la troposfera. A la fecha se sigue intentando gravar con impuestos, aunque existen acuerdos de exención de los mismos que constituyen el principal obstáculo para su uso.

### **Sustancias Peligrosas**

Algunas de las sustancias consideradas peligrosas, como las que destruyen la capa de ozono han sido gravadas, desde 1992 en Estados Unidos, con un impuesto a raíz de los acuerdos alcanzados en la reunión del Protocolo de Montreal sobre Destrucción de la Capa de Ozono. Otros países como Dinamarca, Hungría, Polonia y Suiza aplican este tipo de impuesto también.

Dentro de la categoría de sustancias peligrosas se encuentran los solventes clorados. En Dinamarca han sido gravados con un impuesto de 2 coronas danesas por cada kilogramo (2 DKK/kg: 0.30 USD/kg) de peso neto o 25% aproximado del precio actual, los solventes clorados más comunes (tetracloroetileno, tricloroetileno, diclorometano). Su aplicación está basada en el daño que estas sustancias producen a la capa de ozono. El objetivo de este impuesto es desalentar el uso de estos compuestos.

### **Compuestos Orgánicos Volátiles**

Los compuestos orgánicos volátiles (*COV*), que contribuyen de manera importante a la formación de ozono troposférico, son causa de constante preocupación para controlar sus emisiones. Suiza es uno de los países que aplica un cargo a las emisiones y promueve el uso de ciclos cerrados en los procesos en los que se aplican solventes.

Un impuesto sobre otros químicos considerados peligrosos, como el *PVC* y los Ftalatos, fue introducido en Dinamarca en julio de 2000,

### **Sustancias Usadas en la Agricultura**

En relación con los pesticidas, se han aplicado impuestos en cinco países europeos: Bélgica, Dinamarca, Finlandia, Noruega y Suecia. Como pesticidas se agrupan: desinfectantes, fungicidas, herbicidas, insecticidas y reguladores de crecimiento. Para la aplicación del impuesto, se consideran algunos de los tres aspectos siguientes:

- a) la cantidad del ingrediente activo (Suiza)
- b) la dosis estandarizada por área (Noruega)
- c) el precio de venta (Dinamarca)

Los fertilizantes, usados principalmente en la agricultura, causan emisiones de nitrógeno así como contaminación del suelo por metales pesados como el cadmio. Ambas sustancias son gravadas con un impuesto sobre fertilizantes en Suecia.

### **Desechos**

En Inglaterra, se busca que la aplicación de impuestos por tonelada de desecho, que paga el propietario de un relleno sanitario o de una planta incineradora, estimule el reuso, reciclado y diversificación al uso final de los desechos.

### **Sustracción de Agua**

Varios países de la Unión Europea pagan impuestos por la sustracción de agua fresca, que a menudo son mayores para el caso de agua subterránea que del agua superficial. En el caso de México la extracción se encuentra regulada tanto por las Normas Oficiales Mexicanas, emitidas por la *SEMARNAT*, como por la Ley de Aguas Nacionales, aplicado por la Comisión Nacional de Agua, ante quien se tramitan los permisos por derecho de uso correspondientes.

### **Turismo**

En algunas regiones atractivas para el turismo, imponen al turista gravámenes para financiar los costos adicionales de los servicios turísticos, aunque no están especificados como impuestos ambientales. En la Islas Baleares, de España, se analiza el caso de aplicar un eco-impuesto a los turistas cuyos recursos serían destinados a un fondo para la regeneración del ambiente. Se planea un valor entre 0.25 y 2 euros que afectarían a los visitantes de hoteles, apartamentos y sitios de camping.

De acuerdo con la Agencia Ambiental Europea (*EAA*, 2000), existe evidencia de los efectos de la aplicación de los eco-impuestos, en algunos países, cuyos casos se describen brevemente a continuación en la Tabla 7.2.

La baja tasa de ingresos por concepto de la aplicación de impuestos ambientales, es un indicador de que, hasta ahora, el papel que juegan los impuestos ambientales es limitado. Aunque existe incertidumbre que rodea la medición de la efectividad ambiental de los impuestos, ya que trabajan de manera indirecta. Esto hace complicado el proceso de evaluar la efectividad.

Aunque el principio de internalizar los efectos externos está completamente justificado, desde el punto de vista ambiental, a los ojos de los sujetos a gravamen, parece ser un asunto académico, a menos que se muestre una clara conexión entre el impuesto, su papel en el paquete de políticas ambientales y los objetivos relacionados de tales políticas. En este sentido

existen, además, barreras para la aplicación de los impuestos ambientales, que reflejan condiciones económicas, sociales, fiscales y políticas relativas a cada país (EAA, 2000).

Tabla 7.2 Efectividad de algunos impuestos ambientales en Europa  
(adaptada de EAA, 2000).

IMPUESTO SOBRE	APLICADO EN	EVIDENCIA DE EFECTIVIDAD
Combustible de motores	Todos los países europeos	Algún impacto reportado en el consumo de combustible del vehículo.  El principal impacto a corto plazo es la sustitución en respuesta a la diferenciación impositiva (por ejemplo tasas más bajas para gasolina sin plomo y combustibles bajos en azufre).
Otro uso de la energía (incluyendo impuestos al carbón y al azufre)	Muchos países europeos	Se han observado claras mejoras a la eficiencia energética y la sustitución de combustible en países con altas tasas impositivas (v.gr- Dinamarca, Finlandia, Suecia).  Los impuestos sobre CO <sub>2</sub> han sido tomados positivamente en Escandinavia y Finlandia. La tasa diferencial (v.gr. contenido de S) conduce a los procesos de sustitución.
Propiedad o uso de un vehículo de motor	La mayoría de los países europeos	Diferenciado principalmente de acuerdo al peso o número de cilindros; recientemente diferenciado en Alemania, de acuerdo con sus emisiones; no hay evidencia de efectos.
Emisiones hacia el agua y al aire (medidas)	Varios países europeos	Claro efecto incentivo en un limitado número de casos (v.gr. pago sobre NOX en Suecia; impuesto danés sobre la contaminación del agua).
Insumos de agricultura	Bélgica, Dinamarca, Noruega, Suecia, Austria, Finlandia	Impacto directo limitado sobre el uso; "señales suaves"
Empaques de una vía y otros desechables	Bélgica, Dinamarca, Estonia, Finlandia, Hungría, Latvia, Noruega, Polonia	Impacto positivo en la re-introducción de sistemas de devolución de depósito, observado en Estonia.
Sustancias químicas (v.gr. solventes, CFC)	Bélgica, Chipre, República Checa, Dinamarca, Hungría, Islandia, Eslovaquia	Contribución a la reducción del uso de CFC, reportado en Dinamarca.
Baterías y acumuladores	Bélgica, Dinamarca, Hungría, Latvia, Eslovenia	Principalmente instrumental en estimular la colecta de baterías gastadas.
Llantas de automóvil	Dinamarca, Hungría, Latvia, Holanda	Los fondos colectados son usados para financiar el tratamiento de llantas gastadas.
Sustracción de agua	Varios países europeos	Disminución del uso industrial de agua subterránea observado en Holanda después de la introducción del impuesto.
Desecho	Austria, Dinamarca, Estonia, Finlandia, Italia, Holanda, Noruega, Suecia, Inglaterra	Efectivo en varios casos (v.gr. impuesto danés sobre el desecho y el inglés sobre el relleno) de reciclado, reducción de desechos y cambio de relleno a incineración, reuso y reciclado.

Superadas las barreras mencionadas, para la aplicación de un nuevo impuesto, es necesaria

su planeación cuidadosa y transparente, acompañada de estudios, consultas y disposición para efectuar las modificaciones necesarias. La preparación de un clima de información durante su gradual aplicación, es otro requisito para su éxito. En Dinamarca, el debate abierto dentro de sociedad, la designación de una comisión de eco-impuestos, así como la evaluación continua del sistema, parecen haber contribuido al éxito del modelo danés de eco-impuestos (EAA, 2000).

El efecto de internalizar los eco-impuestos correspondientes a las emisiones gaseosas, se refleja de manera importante en los costos de los productos, como puede apreciarse en la Figura 7.1, que muestra los costos del vapor generado por una turbina de gas, de una planta de potencia, que utiliza gas de refinería, con la composición mostrada en la Tabla 6.2. La determinación de los costos en ambos casos se basó en balances de flujos exérgicos. En el caso analizado, se internalizaron los eco-impuestos correspondientes a los óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y bióxido de carbono únicamente (Montero et al., 2002).

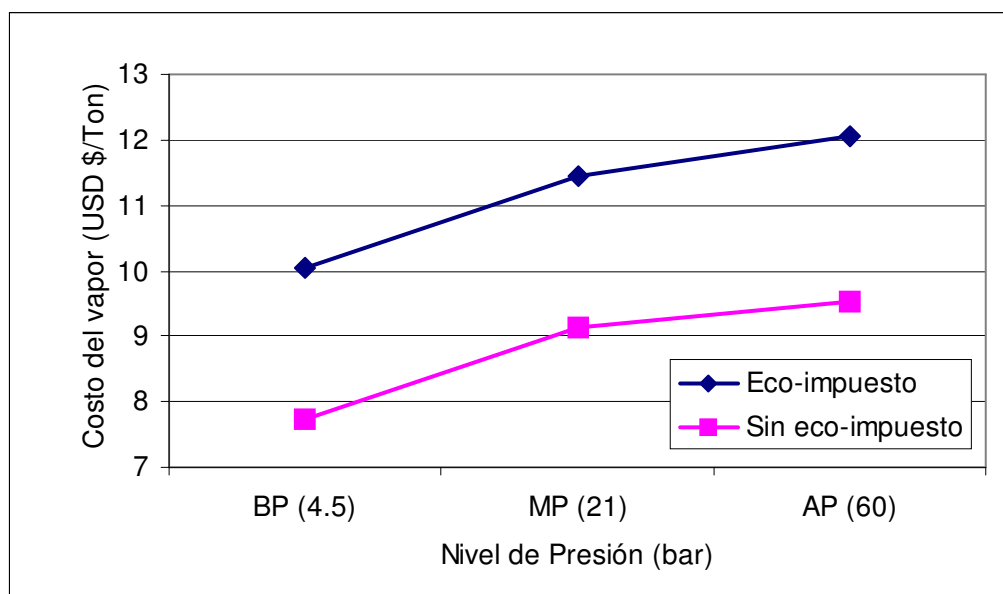


Figura 7.1 Costos del vapor en una planta de fuerza de turbina de vapor, con y sin eco-impuestos.

Enseguida se determinan los eco-impuestos correspondientes a las emisiones gaseosas, considerando tanto la toxicidad de las sustancias que componen la mezcla, como el valor del eco-impuesto aplicado a los óxidos de nitrógeno en tres países europeos.

### **7.1.1 Aplicación del Modelo de Eco-impuestos y del Factor de Toxicidad y Contaminación para Calcular los Eco-impuestos de las Emisiones Gaseosas**

Con base en los valores de los eco-impuestos aplicados a las emisiones más comunes de las industrias de proceso, es decir bióxido de azufre, óxidos de nitrógeno y bióxido de carbono, y de la escala de toxicidad calculada para las sustancias encontradas en las emisiones gaseosas de las unidades de refinación de petróleo, se hace enseguida una evaluación de los eco-impuestos que corresponderían a cada una de tales sustancias químicas, de acuerdo con el valor de su Factor de Toxicidad y Contaminación, *FTC*.

Se tomaron como modelos los valores de los eco-impuestos aplicados en Estonia, Francia e

Italia a las emisiones de óxidos de nitrógeno, que se muestran en la Tabla 7.1, a partir de los cuales, y con base en la escala de toxicidad previamente construida, se calculó el eco-impuesto correspondiente a la toxicidad de cada compuesto, relativo, por supuesto al valor que por concepto de eco-impuestos son aplicados a los óxidos de nitrógeno en cada país. Así entonces, establecida la toxicidad y el eco-impuesto de los óxidos de nitrógeno, los eco-impuestos de los componentes restantes se calcularon con base en su toxicidad respectiva. La selección de estos países se basó únicamente en que los valores de sus ecoimpuestos representan los casos típicos de valores bajo, medio y alto.

Para establecer la toxicidad base de los óxidos de nitrógeno, se tomó como referencia una mezcla de 95% de  $NO$  y 5% de  $NO_2$ , proporción citada por *EPA* como comúnmente encontrada en los gases de combustión de combustibles fósiles (*EPA*, 2000).

Tabla 7.3 Eco-impuestos de las sustancias emitidas en los efluentes gaseosos de los procesos de refinación de petróleo, tomando como referencia los  $NO_x$ .

SUSTANCIA	FTC (1)	ECO-IMPUESTO USD\$/TON (2)		
		ESTONIA 10.06	FRANCIA 28.63	ITALIA 131.25
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	100.0000	45.10	128.31	588.32
Antimonio	25.3965	11.45	32.59	149.41
Arsénico	44.5962	20.11	57.22	262.37
Bario	11.4452	5.16	14.69	67.33
Berilio	49.3190	22.24	63.28	290.15
Cadmio	63.7080	28.73	81.74	374.80
Cobre	22.3362	10.07	28.66	131.41
Cromo	48.1397	21.71	61.77	283.21
Manganeso	16.5715	7.47	21.26	97.49
Mercurio	55.7190	25.13	71.49	327.80
Níquel	33.9710	15.32	43.59	199.86
Plata	44.3021	19.98	56.84	260.64
Plomo	42.1905	19.03	54.13	248.21
Selenio	33.1051	14.93	42.48	194.76
Talio	18.1855	8.20	23.33	106.99
Zinc	19.4727	8.78	24.99	114.56
Acenafteno	42.3062	19.08	54.28	248.89
Acenaftileno	33.6781	15.19	43.21	198.13
Antraceno	50.0848	22.59	64.26	294.66
Benzo(a)antraceno	57.9510	26.14	74.36	340.93
Benzo(a)pireno	58.7487	26.50	75.38	345.63
Benzo(b)fluoranteno	49.4634	22.31	63.47	291.00
Benzo(e)pireno	34.5865	15.60	44.38	203.48
Benzo(g,h,i)perileno	36.3428	16.39	46.63	213.81
Benzo(k)fluoranteno	39.9822	18.03	51.30	235.22
Criseno	53.8356	24.28	69.08	316.72
Dibenzo(a,h)antraceno	49.4072	22.28	63.39	290.67
Fenantreno	57.7625	26.05	74.11	339.83
Fluoranteno	53.4233	24.10	68.55	314.30
Fuoreno	46.2632	20.87	59.36	272.17
Indeno(1,2,3-cd)pireno	46.9639	21.18	60.26	276.30
Naftaleno	51.1999	23.09	65.69	301.22
Pireno	41.8318	18.87	53.67	246.10
2-Cloronaftaleno	31.1249	14.04	39.94	183.11
2-Metilnaftaleno	41.2637	18.61	52.94	242.76

SUSTANCIA	FTC (1)	ECO-IMPUESTO USD\$/TON (2)		
		ESTONIA 10.06	FRANCIA 28.63	ITALIA 131.25
Etilbenceno	34.6547	15.63	44.47	203.88
Fenol	21.3161	9.61	27.35	125.41
Perileno	37.4904	16.91	48.10	220.56
1,1,1 Tricloroetano	27.1032	12.22	34.78	159.45
1,3 Butadieno	38.4867	17.36	49.38	226.42
2,2 Dimetilbutano	13.5699	6.12	17.41	79.83
2,3 Dimetilbutano	25.1563	11.35	32.28	148.00
2,2 Dimetilpropano	23.3454	10.53	29.95	137.34
2 metil 1,3 butadieno	19.6549	8.87	25.22	115.63
2 metil 1 buteno	14.5455	6.56	18.66	85.57
2 metil 2 buteno	16.5822	7.48	21.28	97.56
2 metil butano	19.3949	8.75	24.89	114.10
2 metil pentano	24.3102	10.96	31.19	143.02
3 metil pentano	21.3134	9.61	27.35	125.39
Acetaldehído	21.6106	9.75	27.73	127.14
Acroleína	51.5156	23.24	66.10	303.07
Benceno	42.0616	18.97	53.97	247.45
Ciclohexano	21.5548	9.72	27.66	126.81
Ciclopentano	16.1307	7.28	20.70	94.90
Cis 2 penteno	14.2493	6.43	18.28	83.83
Cloroformo	30.8918	13.93	39.64	181.74
Etano	21.7883	9.83	27.96	128.18
Formaldehído	35.0053	15.79	44.91	205.94
Heptano	31.9627	14.42	41.01	188.04
Hexano	37.8038	17.05	48.51	222.41
Hexeno	22.7800	10.27	29.23	134.02
Isobutano	15.6883	7.08	20.13	92.30
Metano	23.6922	10.69	30.40	139.38
Metil ciclopentano	24.8108	11.19	31.83	145.97
Pentano	20.9383	9.44	26.87	123.18
Propano	14.4463	6.52	18.54	84.99
Propileno	16.1957	7.30	20.78	95.28
Tolueno	32.7571	14.77	42.03	192.72
Trans 2 penteno	14.2493	6.43	18.28	83.83
Xileno (Total)	18.8567	8.51	24.19	110.94
Acido clorhídrico	33.0676	14.91	42.43	194.54
Ácido sulfhídrico	21.1104	9.52	27.09	124.20
Amoníaco	19.6495	8.86	25.21	115.60
Bióxido de azufre	14.7787	6.67	18.96	86.95
Bióxido de carbono	9.1960	4.15	11.80	54.10
Bióxido de nitrógeno	7.6931	3.47	9.87	45.26
Monóxido de carbono	11.1545	5.03	14.31	65.62
Óxido nítrico	23.4894	10.59	30.14	138.19
Óxido nitroso	27.9610	12.61	35.88	164.50
Trióxido de azufre	5.5085	2.48	7.07	32.41
Acido sulfúrico	38.6686	17.44	49.62	227.49
Butano	15.1415	6.83	19.43	89.08
Acido nítrico	28.9879	13.07	37.19	170.54

Notas: (1) La sustancia tomada como referencia es una mezcla de óxidos de nitrógeno en una proporción que se encuentra comúnmente en la mayoría de los gases de combustión, de 95% de NO y el resto de NO<sub>2</sub>.

(2) La equivalencia usada entre euros y USD fue de 1 euro = 1.25 USD.

### 7.1.2 Análisis de Resultados

Con base en los resultados que se presentan en la Tabla 7.3, del costo por sustancia, derivado de la toxicidad relativa de cada sustancia respecto a los óxidos de nitrógeno, se calcularon los costos, mostrados en la Tabla 7.4, que corresponden a las mezclas emitidas por las unidades de refinación, en ella indicadas.

Para efectuar la evaluación económica de la corriente de incondensables de la unidad *DSC*, así como de las corrientes de gases amargos de las plantas *HST* y *HSK*, se usaron los valores de la Tabla 7.3, de la cual se generalizó el eco-impuesto de los óxidos de nitrógeno. Aunque las corrientes de incondensables y de gases amargos no incluyen estos óxidos, en su composición, están presentes, otra gran cantidad de sustancias cuyos eco-impuestos están definidos mediante la mezcla de estos óxidos.

Tabla 7.4 Costos de los efluentes gaseosos de las unidades de refinación.

PLANTA	EFLUENTE	COSTO USD\$/TON		
		ESTONIA	FRANCIA	ITALIA
DSC, HSN, HSK, HST, HPD, RDN, CCF, ALQ	Gases de combustión (1)	0.65	1.84	8.45
DSC	Incondensables	4.08	11.61	53.23
HST	Gas amargo	10.90	31.01	142.20
HSK	Gas amargo	10.62	30.22	138.55

Nota (1) La composición de los gases de combustión corresponde a la combustión de gas de refinería, cuya composición se describe en el Capítulo 6.

La Figura 7.2 muestra que, de acuerdo con el modelo de impuestos a los óxidos de nitrógeno, aplicado en Italia, el cargo respectivo, por emitir la gran cantidad de sustancias tóxicas que componen los gases amargos de la Hidrodesulfuradora de Turbosina, es de 142 USD \$/ton de emisión, y como era de esperarse, en el caso de Estonia, que aplica los cargos más bajos respecto al resto de los países europeos, los eco-impuestos calculados son los más bajos, incluso para las corrientes con los más altos valores del *FTC*.

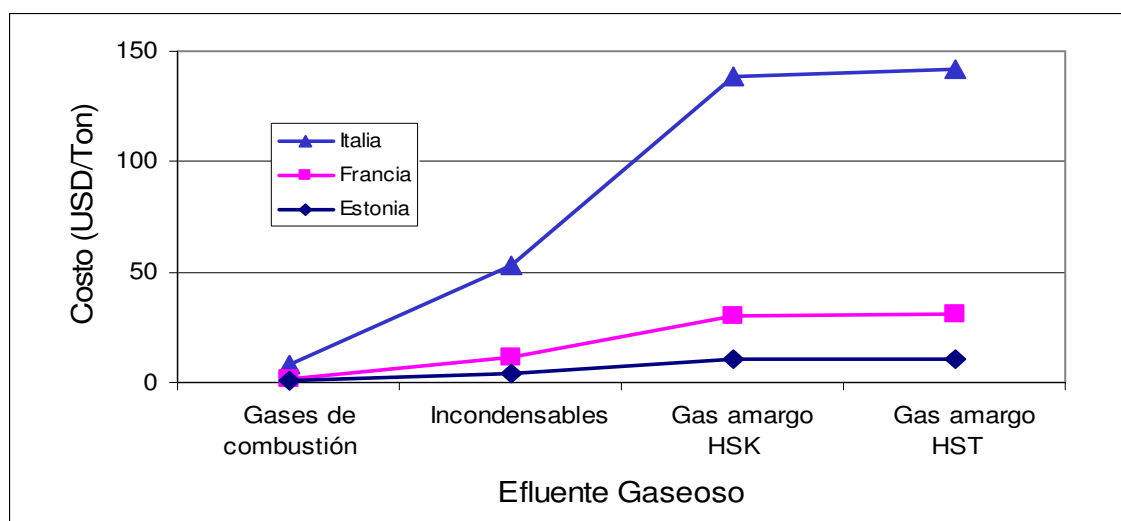


Figura 7.2 Costos de las corrientes gaseosas de las unidades de refinación, según los cargos aplicados por tonelada de  $NO_x$  en cada país.



La Tabla 7.5 resume los eco-impuestos de las sustancias cuyas emisiones son actualmente reguladas en los países respectivos. Los valores oficiales fueron tomados de la Tabla 7.1 y convertidos a dólares de Estados Unidos. Puede apreciarse que en el caso de Francia, el escalamiento de eco-impuestos mediante la *Escala de Toxicidad y Contaminación*, resulta menor que el cargo aplicado por tonelada de emisión de bióxido de azufre.

Tabla 7.5 Comparación de los eco-impuestos aplicados y de los calculados a partir del modelo de toxicidad y contaminación y el eco-impuesto base de  $NO_x$ .

PAIS	USD\$/TON $SO_2$		USD\$/TON $NO_x$		USD\$/TON $CO_2$
	Aplicado	Calculado	Aplicado	Calculado	Calculado (1)
ESTONIA	4.40	6.67	10.06	10.06	4.15
FRANCIA	34.25	18.96	28.63	28.63	11.80
ITALIA	66.50	86.95	131.25	131.25	54.10

Nota (1) Sólo se presenta el valor calculado con base en la toxicidad del  $CO_2$  respecto a  $NO_x$ , debido a que no se reporta ningún impuesto al  $CO_2$  en tales países.

Cabe señalar que los eco-impuestos aquí determinados están basados únicamente en la toxicidad relativa de las sustancias, respecto a un eco-impuesto pre-establecido de la mezcla de óxidos de nitrógeno, en el país correspondiente.

Enseguida, se hace una evaluación similar con base en el bióxido de carbono, que es tomado como referencia para el caso de México, que inició apenas su participación en el mercado de bonos de carbono y del que se muestran enseguida los resultados de la evaluación de las emisiones gaseosas.

## 7.2 Modelo de Bonos de Carbono

El Protocolo de Kioto, iniciativa propuesta en 1997, consiguió un acuerdo internacional para disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero. Uno de los principales compromisos fue que todos los países, que integran el Anexo 1, están obligados a cumplir metas de reducción de seis gases de efecto invernadero:  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ ,  $HFC$ ,  $PFC$  y  $SF_4$ , al menos en un 5% respecto a los niveles que tenían en 1990, con una fecha meta entre 2008 y 2012 (CCA, 2001).

Los mecanismos de mercado que se proponen en el Protocolo son:

- a) Aplicación Conjunta (AC)  
Establece la transferencia de unidades de reducción de emisiones asociadas con la ejecución de proyectos específicos, que pueden llevarse a cabo entre países del Anexo 1.
- b) Mecanismo de Desarrollo Limpio (MDL)  
Permite que las Partes que no son del Anexo 1 adopten proyectos que contribuyan a la consecución de sus metas de desarrollo sustentable y reduzcan las emisiones de GEI. Asimismo, permite que las Partes del Anexo 1 utilicen los certificados de reducción de emisiones resultantes del proyecto para cumplir con parte de su compromiso.
- c) Comercio Internacional de Emisiones (CIE)  
Establece la transferencia de unidades de cantidad atribuida entre las Partes del Anexo 1. La cantidad atribuida de una Parte es su presupuesto de emisiones netas de GEI basado en su compromiso de reducción de emisiones en virtud del Protocolo de Kioto.
- d) Burbujas  
Una burbuja es un concepto normativo por el cual dos o más fuentes de emisiones se

consideran como una sola. Crea flexibilidad para aplicar tecnologías de control de contaminación a la fuente que, dentro de la burbuja, tenga las opciones de sistemas de control de la contaminación que mejor relación costo-beneficio ofrezcan y al mismo tiempo garantiza que la cantidad total de emisiones de la burbuja cumpla los requisitos ambientales para la entidad de que se trate.

La idea central en la propuesta de estos mecanismos es flexibilizar la cooperación internacional para permitir que el logro de objetivos ambientales a un costo menor del que se generaría si cada país se propusiera reducir sus *GEI* de manera independiente.

De acuerdo con cifras manejadas por la Comisión para la Cooperación Ambiental (2001), el costo de reducción de emisiones de carbono en países industrializados varía de 35 a 50 dólares por tonelada métrica, mientras que en los países en vías de desarrollo, es de 10 dólares o menos por tonelada métrica. Sin embargo, como lo refiere la misma fuente, parece existir un consenso de 10 a 20 dólares por tonelada de carbono, o de su equivalente, es decir de 3.67 toneladas de bióxido de carbono.

En general, las acciones para participar en proyectos relacionados con la protección del ambiente, puede estar relacionadas con la reducción de emisiones de *GEI*, mediante el aumento de las eficiencias de sus procesos o uso de tecnologías más limpias; o con acciones de secuestro de carbono, mediante la reforestación de bosques, la prevención de incendios, entre otras.

Según datos de la Comisión para la Cooperación Ambiental (2001), México, que no forma parte del Anexo 1, ha participado desde 1996, en proyectos relacionados con el clima, aunque las experiencias han sido orientadas más hacia los proyectos forestales, como son: el Proyecto Salicornia (agricultura alternativa, 1996); Scolel Té (silvicultura, 1997); Sierra Gorda de Querétaro (reforestación, 1998) y Sierra Norte de Oaxaca (silvicultura, 1997).

En 1999, México participó en una iniciativa de Acción Conjunta con Estados Unidos, sin embargo, la magnitud de la inversión, elevó a cerca de 100 USD el costo por tonelada métrica de carbono reducido en el Proyecto Eoloeléctrico de San Juanico en Baja California Sur. Frente a este resultado de tan alto costo, resultó más competitivo el valor pagado por créditos de carbono en el Proyecto Scolel Té, de 10 USD por tonelada métrica de carbono.

Desde junio de 2001, Pemex anunció el establecimiento de un mercado interno de emisiones de carbono, entre sus organismos subsidiarios, reportando en junio de 2003, el intercambio durante el año 2002, de 2.2 millones de toneladas, con un valor virtual de 145 millones de pesos, equivalente de manera aproximada a un costo de 7 USD\$/TON de bióxido de carbono (Boletines Pemex 04/06/2001 y 05/06/2003).

Dado que en México no se aplican eco-impuestos, enseguida se efectúa el estimado del costo de las emisiones gaseosas, tomando como base la escasa experiencia de México, en el mercado de bonos de carbono, así como la escala de toxicidad de las sustancias.

### ***7.2.1 Aplicación del Modelo de Bonos de Carbón y del Factor de Toxicidad y Contaminación para Calcular el Costo de las Emisiones Gaseosas.***

Con base en un costo de 10 USD\$/Ton métrica de carbono, manejado para el proyecto Scolel Té, equivalente a 3.67 USD/ton de CO<sub>2</sub>, y en la escala de toxicidad propuesta en esta investigación, se calcularon los costos de las sustancias emitidas en los efluentes gaseosos de

las plantas, incluyendo las emisiones altamente tóxicas de las corrientes de incondensables y gases amargos. Los resultados se muestran en la Tabla 7.6.

Tabla 7.6 Eco-impuestos de las sustancias emitidas en los efluentes gaseosos de los procesos de refinación de petróleo tomando como base el modelo de bonos de carbono.

SUSTANCIA	FTC (1)	MÉXICO 3.67 USD\$/TON
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	100.0000	39.91
Antimonio	25.3965	10.14
Arsénico	44.5962	17.80
Bario	11.4452	4.57
Berilio	49.3190	19.68
Cadmio	63.7080	25.43
Cobre	22.3362	8.91
Cromo	48.1397	19.21
Manganeso	16.5715	6.61
Mercurio	55.7190	22.24
Níquel	33.9710	13.56
Plata	44.3021	17.68
Plomo	42.1905	16.84
Selenio	33.1051	13.21
Talio	18.1855	7.26
Zinc	19.4727	7.77
Acenafteno	42.3062	16.88
Acenaftileno	33.6781	13.44
Antraceno	50.0848	19.99
Benzo(a)antraceno	57.9510	23.13
Benzo(a)pireno	58.7487	23.45
Benzo(b)fluoranteno	49.4634	19.74
Benzo(e)pireno	34.5865	13.80
Benzo(g,h,i)perileno	36.3428	14.50
Benzo(k)fluoranteno	39.9822	15.96
Criseno	53.8356	21.49
Dibenzo(a,h)antraceno	49.4072	19.72
Fenantreno	57.7625	23.05
Fluoranteno	53.4233	21.32
Fluoreno	46.2632	18.46
Indeno(1,2,3-cd)pireno	46.9639	18.74
Naftaleno	51.1999	20.43
Pireno	41.8318	16.69
2-Cloronaftaleno	31.1249	12.42
2-Metilnaftaleno	41.2637	16.47
Etilbenceno	34.6547	13.83
Fenol	21.3161	8.51

SUSTANCIA	FTC (1)	MÉXICO 3.67 USD\$/TON
Perileno	37.4904	14.96
1,1,1 Tricloroetano	27.1032	10.82
1,3 Butadieno	38.4867	15.36
2,2 Dimetilbutano	13.5699	5.42
2,3 Dimetilbutano	25.1563	10.04
2,2 Dimetilpropano	23.3454	9.32
2 metil 1,3 butadieno	19.6549	7.84
2 metil 1 buteno	14.5455	5.80
2 metil 2 buteno	16.5822	6.62
2 metil butano	19.3949	7.74
2 metil pentano	24.3102	9.70
3 metil pentano	21.3134	8.51
Acetaldehído	21.6106	8.62
Acroleina	51.5156	20.56
Benceno	42.0616	16.79
Ciclohexano	21.5548	8.60
Ciclopentano	16.1307	6.44
Cis 2 penteno	14.2493	5.69
Cloroformo	30.8918	12.33
Etano	21.7883	8.70
Formaldehído	35.0053	13.97
Heptano	31.9627	12.76
Hexano	37.8038	15.09
Hexeno	22.7800	9.09
Isobutano	15.6883	6.26
Metano	23.6922	9.46
Metil ciclopentano	24.8108	9.90
Pentano	20.9383	8.36
Propano	14.4463	5.77
Propileno	16.1957	6.46
Tolueno	32.7571	13.07
Trans 2 penteno	14.2493	5.69
Xileno (Total)	18.8567	7.53
Acido clorhídrico	33.0676	13.20
Ácido sulfhídrico	21.1104	8.42
Amoniaco	19.6495	7.84
Bióxido de azufre	14.7787	5.90
Bióxido de carbono	9.1960	3.67
Bióxido de nitrógeno	7.6931	3.07
Monóxido de carbono	11.1545	4.45
Óxido nítrico	23.4894	9.37
Óxido nitroso	27.9610	11.16
Trióxido de azufre	5.5085	2.20

SUSTANCIA	FTC (1)	MÉXICO 3.67 USD\$/TON
Acido sulfúrico	38.6686	15.43
Butano	15.1415	6.04
Acido nítrico	28.9879	11.57

Notas: (1) La sustancia tomada como referencia es el CO<sub>2</sub>.

A continuación, se hace un análisis comparativo de los resultados obtenidos al hacer una evaluación de los eco-impuestos de las mezclas gaseosas emitidas por las unidades de refinación.

### 7.2.2 Análisis de Resultados

A partir de los eco-impuestos de las sustancias, relativos a la toxicidad del bióxido de carbono, la evaluación económica de las corrientes gaseosas emitidas por las unidades de refinación, conduce a los resultados que se muestran en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7 Costos de los efluentes gaseosos de las unidades de refinación, según el modelo de bonos de carbono en México.

PLANTA	EFLUENTE	ECO-IMPUESTO USD\$/TON
DSC, HSN, HSK, HST, HPD, RDN, CCF, ALQ	Gases de combustión	0.57
DSC	Incondensables	3.61
HSK	Gas amargo	9.40
HST	Gas amargo	9.65

Al comparar los resultados obtenidos mediante el modelo de bonos de carbono, aplicado en México, con los calculados a partir del modelo de eco-impuestos, el eco-impuesto correspondiente a los efluentes, en el caso de México, resulta por debajo de los eco-impuestos estimados a partir de los modelos de óxidos de nitrógeno, para los casos de Italia y Francia, y por encima de los valores correspondientes a Estonia, como puede apreciarse en la Figura 7.3.

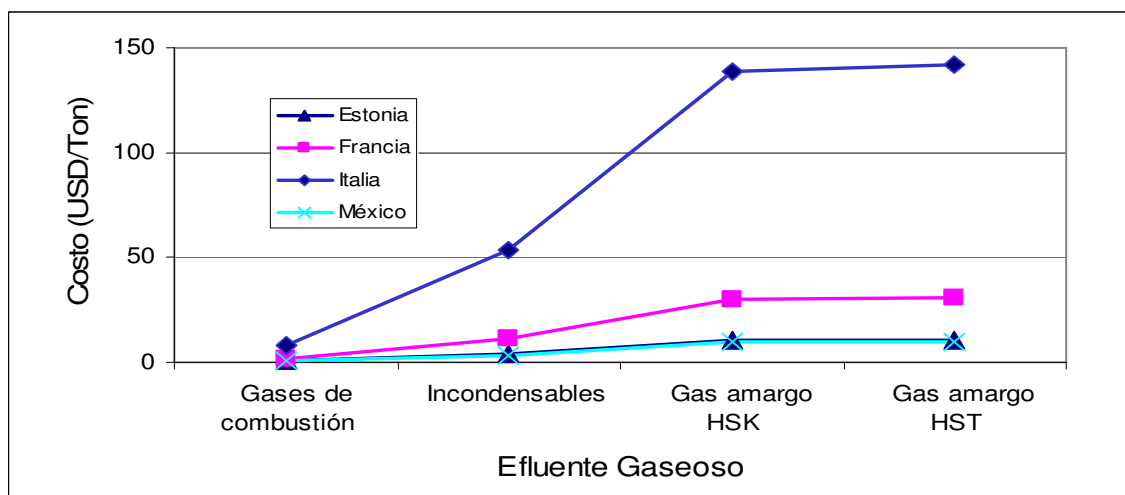


Figura 7.3 Costos de las corrientes gaseosas de las unidades de refinación, con base en los cargos aplicados por Ton/NO<sub>x</sub> por país y por Ton/CO<sub>2</sub> en el caso de México.

En la Tabla 7.8, puede verse el resumen de los eco-impuestos proyectados de los óxidos de nitrógeno y de dióxido de azufre, calculados sobre la base del eco-impuesto por tonelada de dióxido de carbono, sin tener en cuenta los valores previamente aplicados por país, que se usaron en las evaluaciones anteriores.

Tabla 7.8 Eco-impuestos a las emisiones de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y CO<sub>2</sub> con base en el modelo de bonos de carbono, aplicado en México.

EMISIÓN	ECO-IMPUESTO USD\$/TON
SO <sub>2</sub>	14.78
NO <sub>x</sub>	7.12
CO <sub>2</sub>	3.67

La comparación de los eco-impuestos estimados para los gases de combustión, fuente principal de los *GEI*, muestran las grandes diferencias de cargos o impuestos por emisiones entre países. Aunque en el caso de México, donde no se aplican aún impuestos o cargos a este tipo de emisiones, y se trata el caso con base en el eco-impuesto por tonelada de dióxido de carbono, manejado dentro del esquema de emisiones de carbono, la estimación resulta útil para apreciar las enormes posibilidades de participación que tiene México en el mercado internacional, cada vez más importante, de emisiones de carbono.

La diferencia entre los eco-impuestos por tonelada de emisión de gases de combustión, que son las corrientes gaseosas más comúnmente emitidas en los procesos, se aprecia más claramente en la Figura 7.4.

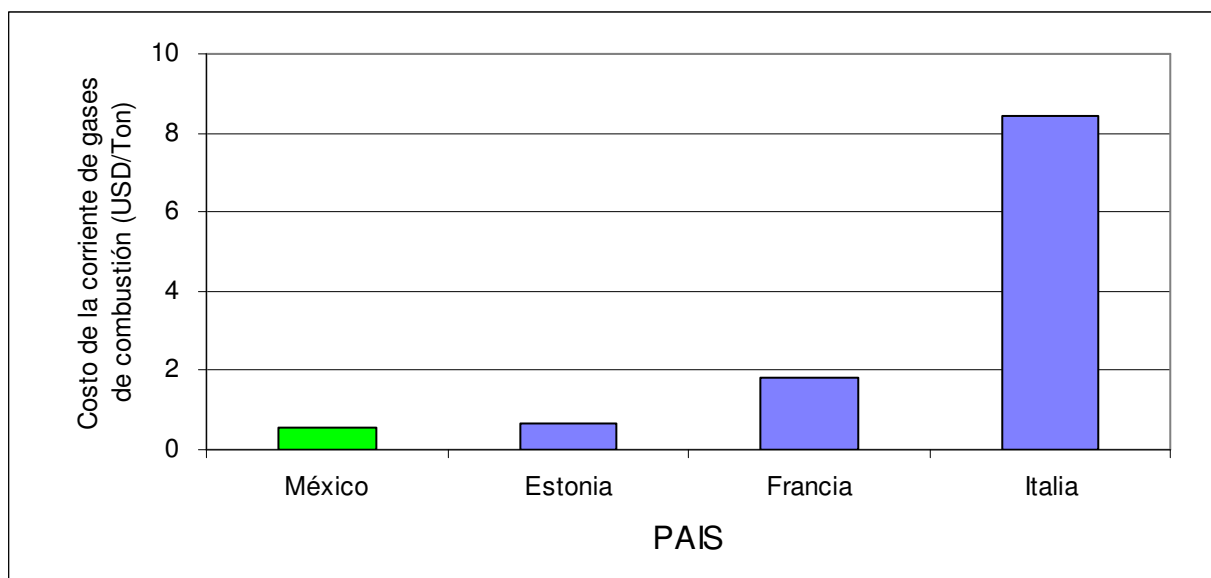


Figura 7.4 Costos de los gases producto de la combustión de gas de refinería.

Nota (1) Para el caso de México, los eco-impuestos están basados en el modelo de bonos de carbono y para los países restantes, la base tomada son los NO<sub>x</sub>.

Las políticas seguidas por cada país para establecer sus impuestos verdes o eco-impuestos son propias de su nivel de desarrollo educativo, social y económico, entre otras características. Los modelos usados por cada país hacen las diferencias entre los cargos aplicados, y aunque

no necesariamente dependen exclusivamente de una escala de toxicidad como la que se ha utilizado aquí, se pudo apreciar que, a partir del eco-impuesto aplicado para un compuesto de referencia, la escala de toxicidad es una herramienta útil, que permitió determinar de una manera rápida y sencilla los eco-impuestos correspondientes a las mezclas gaseosas que, hasta ahora en México, han sido consideradas con cargo cero.

La práctica seguida por la mayoría de las industrias en México, es tomar aire relativamente limpio de la atmósfera, utilizarlo y emitir a la atmósfera una combinación de sustancias que lejos están de la composición del aire originalmente tomada, aunque, por supuesto, se ajustan a la normatividad vigente establecida por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (*SEMARNAT*), que permite valores de emisión establecidos por las normas respectivas, que fueron citadas en el Capítulo 2 de esta tesis. Por fortuna, la tendencia actual tanto a nivel mundial como en México, es hacia la prevención desde el diseño de las plantas, con lo cual se evitan en gran medida los problemas derivados de la contaminación ambiental. Sin embargo, cuando la modificación tecnológica no procede, es necesario pensar en aplicar un eco-impuesto, con la finalidad de que pague quien contamina, y derivado de ello, se considere la internalización de los costos de los efluentes, para determinar los costos reales de los productos y por supuesto, que deje de contaminar.

## ***CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES***

Del análisis de la evolución de los combustibles en México, se desprende que Pemex ha modificado de manera constante sus procesos, para disminuir la emisión de contaminantes producidos por la combustión de sus productos, en ocasiones de manera emergente ante los elevados índices de contaminación del aire de algunas ciudades, como fue el caso de la Zona Metropolitana del Valle de México, que gracias a la reducción del contenido de plomo de las gasolinas, efectuada por Pemex, logró una disminución de los niveles de emisión de plomo en un 92% entre 1986 y 1995. Este tipo de acciones concertadas entre los diversos organismos directamente involucrados con el ambiente en nuestro país, hace ver la efectividad de las acciones preventivas sobre las de control de la contaminación.

Además del desarrollo de normas y acuerdos a nivel mundial para regular las emisiones, ha comenzado a manifestarse una serie de propuestas orientadas a la aplicación de impuestos, no sólo por el tipo de emisiones sino por la cantidad de energía que es enviada al ambiente y que evidencia la eficiencia de utilización de la energía suministrada al proceso, evolucionando hacia las propuestas que plantean una carga impositiva por la cantidad de exergía arrojada al ambiente y más aún, de acuerdo con la eficiencia con que se utiliza la energía en un proceso, así como por cantidad de tóxicos enviados al ambiente.

En la revisión efectuada a la composición de los efluentes gaseosos, se identificó un total de 143 sustancias químicas diferentes, la mayoría de ellas presentes en los gases de combustión. Y, aunque la variedad de sustancias es muy alta, hasta ahora sólo algunas de ellas, como el bióxido de azufre, los óxidos de nitrógeno, los compuestos orgánicos volátiles y las partículas suspendidas han sido tenidas en cuenta como emisiones de riesgo de los procesos de petróleo y por ende incluídas en la normatividad vigente en México.

Del total mencionado de especies químicas, 32 son compuestos orgánicos volátiles (COV), 25 son compuestos orgánicos semi-volátiles (SCOV) y 16 son metales, mientras que el resto son inorgánicos u orgánicos que están fuera de las anteriores clasificaciones.

Los COV contribuyen a la formación de ozono denominado de bajo nivel, mediante reacciones con los óxidos de nitrógeno, catalizadas por la luz solar. Los SCOV pueden coexistir en fase vapor y como partícula. De los SCOV aquí estudiados, 12 de ellos presentan una conversión del 90% y se les encuentra en forma de partícula, entre ellos, la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-(p)-dioxina (TCDD).



Las partículas formadas pueden ser removidas por disolución o por arrastre, mostrando una fuerte tendencia de los SCOV a ser removidos como partículas y una baja tendencia a la disolución en agua de lluvia o en la nieve.

Sea cual fuere la ruta que siguen las sustancias químicas, es probable que una vez emitidas, van a estar presentes en fase gaseosa, líquida o sólida. Y al llegar al suelo o a un medio acuático, pueden disolverse, disociarse, combinarse, permanecer en el suelo, evaporarse de la superficie húmeda o seca, bioconcentrarse en los organismos acuáticos o biodegradarse, por citar algunas posibilidades.

Tomando como referencia los posibles comportamientos de las sustancias emitidas en los efluentes gaseosos de los procesos de refinación de petróleo, en la integración de las propiedades y parámetros ambientales que sirvieron de base para desarrollar el modelo del factor de toxicidad y contaminación, se tomó en consideración que permitieran evaluar, en la medida de lo posible, dos aspectos: 1) el comportamiento de las sustancias químicas en el ambiente, y 2) su efecto tanto en los recursos bióticos como en los abióticos.

Los factores a considerar para estructurar el modelo del factor de toxicidad y contaminación, estuvieron delimitados por la disponibilidad de la información sobre las propiedades y los parámetros ambientales de las sustancias químicas estudiadas; lo que condujo a su vez, a considerar en el modelo final un total de 83 sustancias, sin pretender de modo alguno que sean éstas las más tóxicas y/o contaminantes, de las 143 con las cuales se inició la investigación .

La cantidad de factores ambientales y propiedades involucradas en el modelo obtenido del factor de toxicidad y contaminación, sólo se limitó por razones de la escasez de información disponible para las sustancias estudiadas.

Todas las funciones que integran el factor de toxicidad y contaminación fueron evaluadas utilizando una escala entre cero y uno. Al revisar cada una de las funciones, se determinó el porcentaje de sustancias que presentaban un valor de toxicidad mayor o igual a 0.5. Los resultados muestran que el porcentaje de sustancias que se encuentran en tal valor son: 11% en el caso de riesgo de cáncer en seres humanos; 17% en el caso de inhalación en seres humanos; 7% en el caso de ingestión en seres humanos; 6% en el caso de exposición aguda en peces; 12% en el caso de exposición crónica en peces; 63% en el caso de bioconcentración en peces; 4% en el caso de impacto climático por calentamiento global, 4% en el caso de impacto climático por lluvia ácida y 58% en el caso de toxicidad por fijación al suelo.

Como resultado de la aplicación del modelo del factor de toxicidad y contaminación, se construyó una escala de toxicidad y contaminación, que ubica entre los valores de 0 (cero) y 1 (uno) a cada una de las sustancias evaluadas, en función de tales características. El valor máximo de la escala lo ocupa la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-(p)-dioxina, en tanto que el valor mínimo está ocupado por el 2,3-dimetilbutano.

La escala de toxicidad y contaminación, puede ser aplicada a las sustancias químicas contenidas en los efluentes de cualquier proceso, independientemente de la naturaleza de éste, siempre y cuando se encuentren dentro del grupo de sustancias que fueron caracterizadas.

Los resultados obtenidos de la determinación de los factores de toxicidad y contaminación de las corrientes gaseosas efluentes, indican que los gases amargos emitidos en los desfuegos de las unidades hidrosulfuradora de kerosina (*HSK*) e hidrosulfuradora de turbosina (*HST*), son los más tóxicos y contaminantes.

El potencial de mejoramiento exergoecológico es un parámetro de aplicación general, que al integrar el factor de toxicidad y contaminación, permite evaluar tanto el comportamiento termodinámico, como el ecológico de un proceso. La evaluación del comportamiento termodinámico se efectúa mediante el análisis de exergía. Para evaluar el aspecto ecológico, se consideran, la toxicidad y contaminación de las corrientes efluentes del proceso y el impacto que causan tales corrientes, sobre el ambiente, características que se representan mediante el factor de toxicidad y contaminación. Para determinar este factor, fue necesario desarrollar un modelo que permitió cuantificar su valor respectivo en cada proceso.

Del análisis del comportamiento de los términos que integran el potencial de mejoramiento exergoecológico, se concluye que la contribución del factor de contaminación y toxicidad al valor de este potencial, está delimitado por la magnitud del término de los efluentes materiales totales. Tomando como referencia el valor del potencial de mejoramiento exérgico de las diez unidades de refinación analizadas, los efluentes totales materiales constituyen como máximo un 20% de tal potencial. Así, la diferencia entre las magnitudes de los potenciales de mejoramiento exérgico y exergoecológico, de un proceso, está determinada por la importancia relativa que se le otorgue al factor de toxicidad y contaminación en el término de efluentes.

Como resultado de la evaluación de las unidades de refinación, se propone un parámetro denominado índice exergoecológico de efluentes, que permite comparar los efluentes de las unidades entre sí y caracterizarlos por su contenido exérgico y tóxico y la contaminación que producen.

El potencial de mejoramiento exergoecológico proporciona una visión global del comportamiento termodinámico y ecológico de un proceso, y el índice exergoecológico puntualiza la evaluación sobre los efluentes del proceso. Ambos parámetros complementan la evaluación de un proceso. Al aplicarlos a las unidades *DSC*, *HSN*, *HST*, *HSK*, *HPD*, *RCN*, *CCF*, *ALQ*, *MTBE* y *TAME*, la unidad *DSC* obtuvo los valores mayores de ambos parámetros, lo que resulta congruente con su ubicación dentro del esquema general de refinación, que la coloca como la primera en la secuencia de procesos, y en la cual se efectúan las primeras separaciones del crudo, que requieren del suministro de elevadas cantidades de energía térmica, con la consecuente emisión de gases de combustión de los equipos respectivos.

Dado que el índice exergoecológico de efluentes, sólo se aplicó a las emisiones gaseosas, la unidad *CCF* presentó el valor menor respecto al resto de las unidades evaluadas, derivado del hecho de que utiliza la menor carga térmica de todas las unidades, suministrada por un equipo de combustión.

La escala de toxicidad y contaminación, calculada con el modelo del factor de toxicidad y contaminación, permitió proyectar los costos de las sustancias en función de su toxicidad respecto a un compuesto tomado como referencia, y con ello determinar los costos de las mezclas que constituyen los efluentes gaseosos de los procesos. Las proyecciones se realizaron a partir del modelo de ecoimpuestos aplicados a los *NOx*, en Estonia, Francia e Italia, así como del modelo del mercado de emisiones de bonos de carbono, tomando como costo base para la tonelada de bióxido de carbono, el utilizado en México en un proyecto demostrativo.

De la evaluación económica de los efluentes, resulta que las mezclas gaseosas emitidas por las hidrodesulfuradoras de kerosina y turbosina, alcanzan los valores de eco-impuestos más

altos por tonelada emitida, como consecuencia del elevado factor de toxicidad y contaminación de sus efluentes.

Al evaluar los costos reales de un producto, es muy importante considerar el costo de los efluentes del proceso y dejar atrás la práctica de tomar aire limpio y entregar a la atmósfera, una mezcla compleja de sustancias, que por lo general resultan dañinas al ambiente. Lo más adecuado, desde el punto de vista ambiental, es evitar desde el diseño del proceso, las emisiones tóxicas y contaminantes hacia la atmósfera. Sin embargo, cuando esto no es posible, el principio: "el que contamina paga" debe ser aplicado, esencialmente como un mecanismo promotor del uso de mejores tecnologías.

Los desechos de las industrias de refinación del petróleo son diversos y complejos, por ello, como una etapa subsecuente al trabajo desarrollado en esta investigación, es necesario ampliar la evaluación para incluir a los efluentes líquidos y a los desechos sólidos, para caracterizar completamente los efluentes y determinar los factores globales de toxicidad y contaminación de las unidades.

Para lograr una evaluación más completa del impacto que provocan los efluentes, es recomendable ir agregando nuevas funciones que consideren otras características toxicológicas y contaminantes, al modelo del factor de toxicidad y contaminación, tan pronto como la información disponible lo permita. También, la caracterización de las sustancias, puede incluir a otras conforme se vayan determinando sus propiedades y parámetros ambientales respectivos.

La metodología desarrollada en esta tesis, puede ser aplicada para caracterizar la toxicidad y contaminación de los efluentes de procesos, incluso antes de entrar en operación, por medio de una simulación, lo cual permitiría saber de antemano la naturaleza tóxica y contaminante de sus emisiones, así como el comportamiento termodinámico del proceso.

Para evaluar los costos reales de los productos de un proceso, se requiere internalizar los costos obtenidos a partir de la evaluación económica de los efluentes, para que incluyan el impacto provocado en el ambiente. Para efectuar esta internalización de costos, resulta muy adecuada la utilización de la metodología del análisis exergoeconómico, que integrada con la evaluación del factor de contaminación y toxicidad, reúne los aspectos: energía-exergía, economía y ecología, dando como resultado un panorama más amplio del comportamiento de un proceso.

Antes de aplicar cualquier costo a las emisiones, es recomendable analizar la posibilidad de efectuar alguna mejora tecnológica que disminuya el impacto de los efluentes de un proceso sobre el ambiente.

Anexo A. CAS, Peso Molecular, *Teb* y *Tf* de las sustancias identificadas en los efluentes gaseosos (Perry, 1999; CRC, 2000).

SUSTANCIA	FÓRMULA	CAS	PESO MOLECULAR	T ebullición (°C)	Tfusión (°C)
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1746-01-6	321.97	500 (d)	305.5
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	40321-76-4	356.42		195.50
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	39227-28-6	390.86		
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	57653-85-7	390.86		285.50
1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	19408-74-3	390.86		243.50
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	35822-46-9	425.31		
Octaclorodibenzo-p-dioxina	C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	3268-87-9	459.75		330.00
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O	51207-31-9	305.98		
1,2,3,7,8 Pentaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O	57117-41-6	340.42		
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O	57117-31-4	340.42		
1,2,3,4,7,8 Hexaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	70648-26-9	374.87		
1,2,3,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	57117-44-9	374.87		
1,2,3,7,8,9 Hexaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	72918-21-9	374.87		
2,3,4,6,7,8 Hexaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	60851-34-5	374.87		
1,2,3,4,6,7,8 Heptaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O	67562-39-4	407.31		
1,2,3,4,7,8,9 Heptaclorodibenzofurano	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O	55673-89-7	407.31		
Octaclorodibenzo-p-furano	C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> O	39001-02-0	443.76		
Antimonio	Sb	7440-36-0	121.75	1635.00	630.74
Arsénico	As	7440-38-2	74.92		
Bario	Ba	7440-39-3	137.33	1640.00	725.00
Berilio	Be	7440-41-7	9.01	2970.00	1287.00
Cadmio	Cd	7440-43-9	112.41	765.00	321.00
Cobre	Cu	7440-50-8	63.55	2595.00	1083.00
Cromo	Cr	7440-47-3	52.00	2642.00	1900.00
Manganeso	Mn	7439-96-5	54.90	2095.00	1244.00
Mercurio	Hg	7439-97-6	200.60	356.73	-38.87
Níquel	Ni	7440-02-0	58.69	2730.00	1455.00
Plata	Ag	7440-22-4	107.86	2212.00	960.50
Plomo	Pb	7439-92-1	207.20	1740.00	327.40
Selenio	Se	7782-49-2	78.96	685.00	221.00
Talio	Tl	7440-28-0	204.38	1473.00	304.00
Zinc	Zn	7440-66-6	65.38	907.00	419.50
Acenafteno	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	83-32-9	154.21	279.00	95.00
Acenaftileno	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	208-96-8	152.20	270.00	92.50
Antraceno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	120-12-7	178.23	342.00	217.00
Benzo(a)antraceno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	56-55-3	228.32	437.60	160.00

Anexo A. CAS, Peso Molecular, *Teb* y *Tf* de las sustancias identificadas en los efluentes gaseosos (*Perry, 1999; CRC, 2000*).

SUSTANCIA	FÓRMULA	CAS	PESO MOLECULAR	T ebullición (°C)	Tfusión (°C)
Benzo(a)pireno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	50-32-8	252.32	360.00	179.10
Benzo(b)fluoranteno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	205-99-2	252.32	480.00	168.00
Benzo(e)pireno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	192-97-2	252.32	311.00	178.50
Benzo(g,h,i)perileno	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	191-24-2	276.32	550.00	278.00
Benzo(k)fluoranteno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	207-08-9	252.32	480.00	217.00
Criseno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	218-01-9	228.29	448.00	258.20
Dibenzo(a,h)antraceno	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	53-70-3	278.33	524.00	266.00
Fenantreno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	85-01-8	178.22	340.00	101.00
Fluoranteno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	206-440	202.26	382.80	111.00
Fluoreno	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	86-73-7	166.21	295.00	116.50
Indeno(1,2,3-cd)pireno	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	193-39-5	276.34	536.00	163.60
Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	91-20-3	128.16	217.99	80.20
Pireno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	129-00-0	202.26	404.00	156.20
2-Cloronaftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl	91-58-7	162.61	256.00	59.50
2-Metilnaftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub>	91-20-3	142.2	241.00	34.60
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	108-95-2	94.11	181.80	40.90
Perileno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	198-55-0	252.32	350-400 (s)	273.00
1,1,1 Tricloroetano	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	71-55-6	133.42	74.00	-30.40
1,3 Butadieno	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	106-99-0	54.09	-4.50	-108.97
2,2 Dimetilbutano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	75-83-2	86.18	49.70	-99.90
2,3 Dimetilbutano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	79-29-8	86.18	57.90	-128.80
2,2 Dimetilpropano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	463-82-1	72.15	9.50	-16.60
2 metil 1,3 butadieno	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	78-79-5	68.12	34.07	-149.95
2 metil 1 buteno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	563-46-2	70.13	31.20	-137.50
2 metil 2 buteno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	513-35-9	70.13	38.00	-133.61
2 metil butano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	78-78-4	72.15	27.80	-159.90
2 metil pentano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	107-83-5	86.18	60.30	-153.70
3 metil pentano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	96-14-0	86.18	63.28	-162.90
Acetaldehído	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	75-07-0	44.05	21.00	-123.50
Acroleína	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	107-02-8	56.06	52.70	-87.00
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	71-43-2	78.11	80.10	5.50
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	106-97-8	58.12	-0.50	-138.40
Ciclohexano	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	110-82-7	84.16	80.70	6.47
Ciclopentano	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	287-92-3	70.13	49.20	-93.90
Cis 2 penteno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	627-20-3	70.13	36.90	-151.40
Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	67-66-3	119.38	62.00	-63.50

Anexo A. CAS, Peso Molecular, *Teb* y *Tf* de las sustancias identificadas en los efluentes gaseosos (Perry, 1999; CRC, 2000).

SUSTANCIA	FÓRMULA	CAS	PESO MOLECULAR	T ebullición (°C)	Tfusión (°C)
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	74-84-0	30.08	-88.00	-172.00
Etilbenceno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	100-41-4	106.16	136.10	-94.90
Formaldehído	CH <sub>2</sub> O	50-00-0	30.03	-19.10	-92.00
Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	142-82-5	100.20	98.40	-90.58
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	110-54-3	86.16	68.90	-95.00
Hexeno	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	592-41-6	84.16	63.40	-139.70
Isobutano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	75-28-5	58.12	-11.70	-138.30
Metano	CH <sub>4</sub>	74-82-8	16.04	-161.40	-182.60
Metil ciclopentano	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	96-37-7	84.16	71.80	-142.50
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	109-66-0	72.20	36.10	-130.00
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	74-98-6	44.09	-42.10	-189.70
Propileno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	115-07-1	42.08	-47.69	-185.00
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	108-88-3	92.14	110.60	-94.90
Trans 2 penteno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	646-04-8	70.13	36.30	-140.20
Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	1330-20-7	106.16	137-140	
Acido clorhídrico	HCl	7647-01-0	36.46	-84.90	-114.80
Ácido sulfhídrico	H <sub>2</sub> S	7783-06-4	34.08	-60.3	-85.49
Amoniaco	NH <sub>3</sub>	7664-41-7	17.03	-33.35	-77.7
Bióxido de azufre	SO <sub>2</sub>	7446-09-5	64.07	-10.05	-75.60
Bióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	124-38-9	44.01	-78.50	-56.60
Bióxido de nitrógeno	NO <sub>2</sub>	10102-44-0	46.01	21.15	-9.30
Monóxido de carbono	CO	630-08-0	28.01	-191.50	-205.00
Óxido nítrico	NO	10102-43-9	30.06	-152.74	-163.60
Óxido nitroso	N <sub>2</sub> O	10024-972	44.01	-88.48	-90.80
Tróxido de azufre	SO <sub>3</sub>	10028-15-6	80.06	-45.00	16.80
Oxígeno	O <sub>2</sub>	7782-44-7	32.00	-182.96	-218.79
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	7727-379	28.01	-195.81	-210.00
Agua	H <sub>2</sub> O	7732-18-5	18.02	100.00	0.00
Acido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7664-93-9	98.08	290.00	10.31
Acido nítrico	HNO <sub>3</sub>	7697-37-2	63.01	83.00	-41.60

Notas: (\*) Los valores entre paréntesis corresponden a las temperaturas en °C a las que se reportan las *Pv*, cuando difieren de 25°C.

(d) Se descompone.

(s) Sublima

Anexo B. Valores de *T<sub>eb</sub>* y *P<sub>v</sub>*.

SUSTANCIA	T ebullición (C)	<i>P<sub>v</sub></i> @ 25 (°C) mmHg *	REFERENCIA de <i>P<sub>v</sub></i>
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	500(d)	7.4x10 <sup>-10</sup>	Podoll et al., 1986
1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina		3.6x10 <sup>-6</sup>	Eisenreich et al., 1981
Octaclorodibenzo-p-dioxina		8.25x10 <sup>-13</sup>	Rordorf et al., 1989
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano		1.5x10 <sup>-6</sup>	Neely and Blau, 1985
Antimonio	1635.00	1(886)	Perry et al., 1999
Arsénico		1(372)	Perry et al., 1999
Bario	1640.00	5(984)	Perry et al., 1999
Cadmio	765.00	1(394)	Perry et al., 1999
Cobre	2595.00	1(1628)	Perry et al., 1999
Cromo	2642.00	1(1616)	Perry et al., 1999
Manganeso	2095.00	1(1292)	Perry et al., 1999
Mercurio	356.73	0.002	Budavari, 1996
Níquel	2730.00	1(1810)	Perry et al., 1999
Plata	2212.00	1(1357)	Perry et al., 1999
Plomo	1740.00	1(973)	Perry et al., 1999
Selenio	685.00	1(356)	Perry et al., 1999
Talio	1473.00	1.41x10 <sup>-23</sup>	Lide, 1996
Zinc	907.00	1(487)	Perry et al., 1999
Acenafteno	279.00	2.50x10 <sup>-3</sup>	Boyd et al, 1965
Acenaftileno	270.00	9.12x10 <sup>-4</sup>	Boyd et al, 1965
Antraceno	342.00	2.67x10 <sup>-3</sup>	Scala y Banerjee, 1982
Benzo(a)antraceno	437.60	5.50x10 <sup>-8</sup>	Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds, 1984.
Benzo(a)pireno	360.00	5.49x10 <sup>-9</sup>	Murray et al., 1974
Benzo(b)fluoranteno	480.00	5.00x10 <sup>-7</sup>	Coover and Simms, 1987
Benzo(e)pireno	311.00	5.70x10 <sup>-9</sup>	Murray et al., 1974
Benzo(g,h,i)perileno	550.00	1.00x10 <sup>-10</sup>	Lee et al., 1993
Benzo(k)fluoranteno	480.00	9.70x10 <sup>-10</sup>	Howard and Meylan, 1997
Criseno	448.00	6.23x10 <sup>-9</sup>	Hoyer and Peperle, 1958
Dibenzo(a,h)antraceno	524.00	2.78x10 <sup>-12</sup>	Atlas, 1984
Fenantreno	340.00	6.80x10 <sup>-4</sup>	Sims and Overcash, 1983
Fluoranteno	382.80	9.22x10 <sup>-6</sup>	Shiu and MacKay, 1997
Fluoreno	295.00	6.65x10 <sup>-4</sup>	Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds, 1984.

Anexo B. Valores de *Teb* y *Pv*.

SUSTANCIA	T ebullición (C)	<i>Pv</i> @ 25 (°C) mmHg *	REFERENCIA de <i>Pv</i>
Indeno(1,2,3-cd)pireno	536.00	1.30x10 <sup>-10</sup>	Lyman, 1985
Naftaleno	217.99	0.082	Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds, 1984.
Pireno	404.00	8.92x10 <sup>-5</sup>	Piat, 1996
2-Cloronaftaleno	256.00	7.98x10 <sup>-3</sup>	Windholz et al., 1983
2-Metilnaftaleno	241.00	5.43x10 <sup>-2</sup>	Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds, 1984.
Fenol	181.80	0.35	Sunshine, 1969
Perileno	350-400 (s)	5.25x10 <sup>-9</sup>	Rieder, 1990
1,1,1 Tricloroetano	74.00	124	Lide, 1996
1,3 Butadieno	-4.50	2110	Daubert and Danner, 1989
2,2 Dimetilbutano	49.70	319	Boublik et al., 1984.
2,3 Dimetilbutano	57.90	235	Daubert and Danner, 1989
2,2 Dimetilpropano	9.50	1290	Riddick et al., 1985
2 metil 1,3 butadieno	34.07	550	Zwolinski and Wilhoit, 1971
2 metil 1 buteno	31.20	610	Daubert and Danner, 1989
2 metil 2 buteno	38.00	468	Daubert and Danner, 1989
2 metil butano	27.80	689	Daubert and Danner, 1989
2 metil pentano	60.30	211	Daubert and Danner, 1989
3 metil pentano	63.28	190	Riddick et al., 1985
Acetaldehído	21.00	902.00	Boublik et al., 1984
Acroleína	52.70	274.00	Howard and Meylan, 1997
Benceno	80.10	94.8	Daubert and Danner, 1989
Butano	-0.50	760	Daubert and Danner, 1989
Ciclohexano	80.70	97	Chao et al., 1983
Ciclopentano	49.20	317.8	Daubert and Danner, 1989
Cis 2 penteno	36.90	495	Daubert and Danner, 1989
Cloroformo	62.00	197	Boublik et al., 1984
Etano	-88.00	31 408	Perry et al., 1999
Etilbenceno	136.10	9.6	Daubert and Danner, 1989
Formaldehído	-19.10	3890	Boublik et al., 1984
Heptano	98.40	45.8	MacKay and Shiu, 1981
Hexano	68.90	151.5	MacKay and Shiu, 1981
Hexeno	63.40	183.7	Daubert and Danner, 1989
Isobutano	-11.70	2611	Riddick et al., 1985



Anexo B. Valores de *T<sub>eb</sub>* y *P<sub>v</sub>*.

SUSTANCIA	T ebullición (C)	<i>P<sub>v</sub></i> @ 25 (°C) mmHg *	REFERENCIA de <i>P<sub>v</sub></i>
Metano	-161.40	34 425 (-82.59)	Perry et al., 1999
Metil ciclopentano	71.80	138	Boublik et al., 1984
Pentano	36.10	513	MacKay and Shiu, 1981
Propano	-42.10	7162	Daubert and Danner, 1989
Propileno	-47.69	8690	Daubert and Danner, 1989
Tolueno	110.60	28.4	Daubert and Danner, 1989
Trans 2 penteno	36.30	506	Daubert and Danner, 1989
Xileno (Total)	137-140	7.99	Daubert and Danner, 1989
Acido clorhídrico	-84.90	35400	Daubert and Danner, 1989
Ácido sulfhídrico	-60.3	15600	Daubert and Danner, 1989
Amoniaco	-33.35	7510	Daubert and Danner, 1989
Bióxido de azufre	-10.05	2485	Daubert and Danner, 1989
Bióxido de carbono	-78.50	48300	Daubert and Danner, 1989
Bióxido de nitrógeno	21.15	908	Daubert and Danner, 1989
Monóxido de carbono	-191.50	7760 (20)	Mackison et al., 1981
Óxido nítrico	-152.74	47 871	Perry et al., 1999.
Óxido nitroso	-88.48	4.29x10 <sup>4</sup>	Daubert and Danner, 1989.
Trióxido de azufre	-111.90	760 (-111.1)	Perry et al., 1999.
Oxígeno	-182.96	760 (-183.1)	Perry et al., 1999.
Nitrógeno	-195.81	760 (-195.8)	Perry et al., 1999.
Agua	100.00	23.756	Perry et al., 1999.
Acido sulfúrico	290.00	5.93x10 <sup>-5</sup>	Daubert and Danner, 1989.

Notas: (\*) Los valores entre paréntesis corresponden a las temperaturas en °C a las que se reportan las *P<sub>v</sub>*, cuando difieren de 25°C.

(d) Se descompone.

(s) Sublima

Anexo C. Solubilidad en agua de las sustancias identificadas en los efluentes gaseosos.

SUSTANCIA	SOLUBILIDAD en agua a 25 °C (mg/L)	REFERENCIA
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	$1.93 \times 10^{-5}$	Marple et al., 1986.
1,2,3,4,7-pentaclorodibenzo-p-dioxina	$7.28 \times 10^{-4}$ (26)	Friesen and Webster, 1990.
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	$7.9 \times 10^{-4}$ (26)	Friesen and Webster, 1990.
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	$2.57 \times 10^{-6}$ (26)	Friesen and Webster, 1990.
Octaclorodibenzo-p-dioxina	$7.4 \times 10^{-8}$	WHO, 1989
Antimonio	0	Lide, 1996
Arsénico	0	Budavari, 1996
Bario	0	Weast, 1989
Berilio	0	Weast, 1987
Cadmio	0	Budavari, 1996
Cromo	0	Lewis, 1997
Mercurio	0.05	Budavari, 1996
Níquel	0	Weast, 1987
Plata	0	Weast, 1988
Plomo	0	Perry et al., 1999
Selenio	0	Weast, 1987
Talio	0	Budavari, 1996
Acenafteno	3.93	Miller et al., 1985
Acenaftileno	16.1	Boyd et al, 1965
Antraceno	0.731	Miller et al., 1985
Benzo(a)antraceno	0.0094	Yalkowsky and Dannenfelser, 1992
Benzo(a)pireno	0.0016	Yalkowsky and Dannenfelser, 1992
Benzo(b)fluoranteno	0.00151	Yalkowsky and Dannenfelser, 1992
Benzo(e)pireno	0.0063	Bayona et al, 1991
Benzo(g,h,i)perileno	0.00026	Mackay and Shiu, 1977
Benzo(k)fluoranteno	0.00076	Pearlman et al, 1984
Criseno	0.002	Miller et al., 1985
Dibenzo(a,h)antraceno	0.0005	Yalkowsky and Dannenfelser, 1992
Fenantreno	1.29	Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds, 1984
Fluoranteno	0.263	Miller et al., 1985
Fluoreno	1.84	Miller et al., 1985
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.062	Sims and Overcash, 1983
Naftaleno	30.64	Miller et al., 1985

Anexo C. Solubilidad en agua de las sustancias identificadas en los efluentes gaseosos.

SUSTANCIA	SOLUBILIDAD en agua a 25 °C (mg/L)	REFERENCIA
Pireno	0.135	Miller et al., 1985
2-Cloronaftaleno	11.7	Mackay and Shiu, 1981
2-Metilnaftaleno	25.6	Miller et al., 1985
Fenol	82800	Southworth and Keller, 1986
Perileno	0.0004	Miller et al., 1985
1,1,1 Tricloroetano	4400 (20)	Verschueren, 1983
1,3 Butadieno	735 (20)	McAuliffe, 1966
2,3 Dimetilbutano	22.5	Yalkowsky and Dannenfelser, 1992
2,2 Dimetilpropano	33.2	Yalkowsky and Dannenfelser, 1992
2 metil 1,3 butadieno	642	McAuliffe, 1966
2 metil 1 buteno	130	Suzuki et al, 1991
2 metil 2 buteno	0	Lide, 1999
2 metil butano	48	Riddick et al, 1985
2 metil pentano	14	Riddick et al, 1986
3 metil pentano	12.8	McAuliffe, 1966
Acetaldehído	1000000	Howard and Meylan, 1997
Acroleína	0.8389 (20)	Seidell, 1941
Benceno	1788.72	Miller et al., 1985
Butano	61.4	Verschueren, 1983
Ciclohexano	0	Budavari, 1996
Ciclopentano	156	Yalkowsky and Dannenfelser, 1992
Cis 2 penteno	203	Mackay and Shiu, 1981
Cloroformo	7710	Dewulf J, VanLangenhove H; Wat Res 31: 1825-38 (1997).
Etano	60.2	Mackay and Shiu, 1977
Etilbenceno	186.91	Miller et al., 1985
Formaldehído	4x10 <sup>5</sup> (20)	Pickrell et al, 1983.
Heptano	3.056	Miller et al., 1985
Hexano	12.32	Miller et al., 1985
Hexeno	69.68	Miller et al., 1985
Isobutano	48.9	Miller et al., 1985
Metano	0.016	Yalkowsky and Dannenfelser, 1992
Metil ciclopentano	42	McAuliffe, 1966
Pentano	40.77	Miller et al., 1985
Propano	0.1125	Miller et al., 1985

Anexo C. Solubilidad en agua de las sustancias identificadas en los efluentes gaseosos.

SUSTANCIA	SOLUBILIDAD en agua a 25 °C (mg/L)	REFERENCIA
Tolueno	578.58	Miller et al., 1985
Trans 2 penteno	203	Yaws, 1992
Xileno	0	Budavari, 1996
Acido clorhídrico	0.823 (0)	Weast, 1989
Ácido sulfhídrico	3980 (20)	Budavari, 1996
Amoniaco	449275.3	Budavari, 1996
Bióxido de azufre	92.896	Budavari, 1996
Bióxido de carbono	1450	Weast, 1989
Bióxido de nitrógeno	(r)	Lide, 1996
Monóxido de carbono	41.25 (0)	Budavari, 1996
Óxido nítrico	57.5	Budavari, 1996
Óxido nitroso	1020.6	Weast, 1989

Notas: El valor entre paréntesis es la temperatura en °C, cuando difiere del valor de 25 °C.

(r) Reacciona con agua.

Anexo D. Coeficiente de partición agua-octanol,  $\log_{10} Kow$ , para las sustancias en estudio.

SUSTANCIA	$\log_{10} Kow$	REFERENCIA
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	6.53	Sangster, 1989.
1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo-p-dioxina	7.7	EPA, 1989
1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina	8	EPA, 1989.
2,3,7,8 Tetraclorodibenzofurano	6.53	Sijm et al, 1989.
2,3,4,7,8 Pentaclorodibenzofurano	6.92	EPA, 1989.
Acenafteno	3.92 - 3.96	Miller et al., 1985; Pinsuwan et al., 1995.
Acenaftileno	3.94	Sangster, 1989.
Antraceno	4.54 - 4.57	Miller et al., 1985; Govers et al., 1984.
Benzo(a)antraceno	5.84 - 5.91	Miller et al., 1985; Govers et al., 1984.
Benzo(a)pireno	5.98 - 6.44	Miller et al., 1985; Govers et al., 1984.
Benzo(b)fluoranteno	6.44	Meador et al, 1995.
Benzo(e)pireno	6.44	Govers et al., 1984.
Benzo(g,h,i)perileno	7.04 - 7.10	Miller et al., 1985; Govers et al., 1984.
Benzo(k)fluoranteno	6.44	Govers et al., 1984.
Criseno	5.73 - 5.84	Pinsuwan et al., 1995; Miller et al., 1985; Govers et al., 1984.
Dibenzo(a,h)antraceno	7.11 - 7.19	Miller et al., 1985; Govers et al., 1984.
Fenantreno	4.52 - 4.57	Pinsuwan et al., 1995; Miller et al., 1985; Govers et al., 1984.
Fluoranteno	5.07 - 5.22	Pinsuwan et al., 1995; Miller et al., 1985.
Fluoreno	4.12 - 4.18	Govers et al., 1984; Miller et al., 1985.
Indeno(1,2,3-cd)pireno	7.04	Govers et al., 1984.
Naftaleno	3.34 - 3.36	Pinsuwan et al., 1995; Miller et al., 1985; Govers et al., 1984.
Pireno	5.08 - 5.18	Pinsuwan et al., 1995; Miller et al.
2-Cloronaftaleno	3.98	Hansch and Leo, 1995.
2-Metilnaftaleno	3.87	Miller et al., 1985
Fenol	1.48	Hansch and Leo, 1995.
Perileno	6.44 - 6.5	Govers et al., 1984; Miller et al., 1985.
1,1,1 Tricloroetano	2.49	Hansch and Leo, 1995.
1,3 Butadieno	1.99	Hansch and Leo, 1995.
2,2 Dimetilbutano	3.82	Hansch and Leo, 1995.
2,3 Dimetilbutano	3.42	Hansch and Leo, 1995.
2,2 Dimetilpropano	3.11	Hansch and Leo, 1995.
2 metil 1,3 butadieno	2.42	Lyman et al., 1990.
2 metil 1 buteno	2.72	Meylan and Howard, 1995.
2 metil 2 buteno	2.67	Abraham et al., 1994; Lyman et al., 1990.
2 metil butano	2.3	Hansch and Leo, 1995.
3 metil pentano	3.6	Sangster, 1993.
Acetaldehído	-0.17	Meylan et al., 1992.
Acroleína	-0.01	Hansch and Leo, 1995.
Benceno	2.13	Miller et al., 1985.
Butano	2.89	Hansch and Leo, 1995.
Ciclohexano	3.44	Hansch and Leo, 1995.

Anexo D. Coeficiente de partición agua-octanol,  $\log_{10} Kow$ , para las sustancias en estudio.

SUSTANCIA	$\log_{10} Kow$	REFERENCIA
Ciclopentano	3	Hansch and Leo, 1995.
Cis 2 penteno	2.6	Meylan and Howard, 1995.
Cloroformo	1.97	Hansch and Leo, 1995.
Etano	1.81	Hansch and Leo, 1987.
Etilbenceno	3.13	Miller et al., 1985.
Formaldehído	0.35	Hansch and Leo, 1995.
Heptano	4.66	Miller et al., 1985.
Hexano	4.11	Miller et al., 1985.
Hexeno	3.39	Miller et al., 1985.
Isobutano	2.76	Hansch and Leo, 1995.
Metano	1.09	Hansch and Leo, 1995.
Metil ciclopentano	3.37	Hansch and Leo, 1995.
Pentano	3.62	Miller et al., 1985.
Propano	2.36	Hansch and Leo, 1987.
Propileno	1.77	Hansch and Leo, 1995.
Tolueno	2.65	Miller et al., 1985.
Trans 2 penteno	2.61	Meylan and Howard, 1995.
Xileno (Total)	3.12 - 3.20	Hansch and Leo, 1979.
Óxido nitroso	0.36	Hansch and Leo, 1995.

## **GLOSARIO**

### *Abióticos*

Sin vida. Carentes de vida.

### *Aflatoxinas*

Metabolitos tóxicos producidos por ciertos tipos de hongos. Se producen de manera natural a partir de productos alimenticios a condiciones de alta temperatura y humedad.

### *Atmósfera*

Envoltura de gases que protege a la Tierra de las radiaciones y objetos cósmicos, y que hace posible el mantenimiento de la vida debido al papel que desempeña dentro de los ciclos biogeoquímicos del planeta, como los ciclos del carbón y del nitrógeno.

### *Biota*

Totalidad de las especies vivientes de la Tierra.

### *Bióticos*

Vivientes. Organismos que conforman las partes vivientes de los ecosistemas.

### *Cancerogénesis*

Es la formación de tumores causada por la exposición a compuestos químicos. Este evento modifica el genoma y/o los mecanismos de control molecular en las células de modo que pueden crecer hasta una población de células alteradas. La formación de tumores malignos o benignos es a menudo considerada en la determinación de la relación dosis-respuesta y al estimar un valor de riesgo para una sustancia. A menudo se considera que estos efectos no tienen un umbral en respuesta.

### *Carbofurano*

Sustancia del grupo de los carbamatos, derivados del ácido N-metil-carbámico, utilizada como insecticida.

### *Concentración humana equivalente (HEC)*

*EPA* lo define como la exposición de humanos a una concentración que ha sido ajustada por diferencias dosimétricas entre especies animales y humanas, para hacerla equivalente a la exposición a la concentración asociada con efectos observados en los animales experimentales. Si las exposiciones ocupacionales humanas son usadas para extrapolación, la concentración humana equivalente representa la concentración humana ajustada a una base continua.

*Daphnia*

Un género de crustáceos diminutos, de cuerpo transparente, usado en investigación biológica y como alimento de peces tropicales.

*DDPB*

Dibenzodioxinas polibromadas. compuestos tricíclicos aromáticos sumamente tóxicos, sintetizados únicamente con fines de investigación.

*DDT*

Compuesto organoclorado, utilizado como plaguicida. Presenta alta persistencia en el ambiente y carácter lipofílico.

*DFPB*

Dibenzofuranos polibromados. compuestos tricíclicos aromáticos, sumamente tóxicos, sintetizados únicamente con fines de investigación.

*2-4,D*

Sustancia utilizada como herbicida, posee dioxinas. Clasificada dentro del grupo de los ácidos fenoxiacéticos.

*Efecto de adaptación*

Este efecto realza el funcionamiento de un organismo como un todo y/o su habilidad para resistir un cambio.

*Efecto adverso*

Cualquier cambio bioquímico, deterioro funcional o lesión patológica que deteriora el funcionamiento y reduce la habilidad de un organismo para responder a un cambio adicional. Este cambio puede tener diferentes grados de severidad y debe distinguirse de los efectos de adaptación (benéficos) y de los efectos compensatorios (neutrales).

*Efecto compensatorio*

Este efecto mantiene la función global sin costo significativo.

*Factor de incertidumbre*

Representan áreas específicas de incertidumbre inherentes a los datos disponibles. Frecuentemente se utilizan múltiplos de 10. Estos factores incluyen: variabilidad entre humanos; variabilidad entre especies; extrapolación de menor que crónico a exposición por toda la vida; uso de LOAEL en lugar de NOAEL y quizás algún otro factor requerido para adecuar los estudios disponibles.

*Fathead Minnow, *Primephales promelas**

Pez comestible de cabeza alargada, que habita en las aguas de Norteamérica.

*Glaciar*



Masa de hielo escurriente que se forma de una región en donde la caída de nieve supera su derretimiento.

#### *Hidrosfera*

Conjunto formado por: a) el agua líquida que cubre gran parte de la Tierra: lagos, mares, océanos y otros cuerpos de agua subterránea; b) el agua congelada telúrica: casquetes polares, cuerpos de hielo flotantes en el mar; c) glaciares: hielo incrustado en el suelo, y d) masas de vapor de agua (nubes) que se encuentran en la atmósfera.

#### *LC50 (concentración letal 50)*

Concentración calculada que, cuando es administrada por la vía oral se espera que cause la muerte al 50% de la población de animales durante la exposición de una duración especificada. La concentración está expresada en miligramos por litro.

#### *LCn (concentración letal n)*

Concentración calculada que, cuando es administrada por la vía respiratoria, se espera que cause la muerte de n% de la población de animales durante la exposición de una duración especificada. La concentración está expresada en miligramos por litro.

#### *LD50 (dosis letal 50)*

Dosis calculada de una sustancia química que se espera que cause la muerte del 50% de la población de animales expuesta a través de una vía diferente a la respiración. La concentración de la dosis está expresada en miligramos por kilogramo de peso corporal. La LD50 ha sido usado, a menudo, para clasificar la toxicidad entre compuestos químicos.

#### *LDn (dosis letal n)*

Dosis calculada de una sustancia química que se espera que cause la muerte de n% de la población de animales expuesta a través de una vía diferente a la respiración. La concentración de la dosis está expresada en miligramos por kilogramo de peso corporal.

#### *Litosfera*

Capa estructural sólida externa del globo terráqueo.

#### *LOAEL (The Lowest Observed Adverse Effect Level)*

El Mínimo Nivel de Efecto Adverso Observado, es el nivel de exposición mínimo en el cual existen incrementos estadística o biológicamente significativos en la frecuencia o severidad de efectos adversos entre la población expuesta y su apropiado grupo de control.

#### *LOEL (Lowest Observed Effect Level)*

Es el mínimo nivel de exposición al cual existen incrementos estadística o biológicamente significativos en la frecuencia o severidad de un efecto entre la población expuesta y su apropiado grupo de control.

#### *Nivel Trófico*

Todos los organismos que integran una cadena alimenticia que se ubica en el mismo nivel de transferencia de energía porque comparten la forma de esta transferencia, mediante sus relaciones alimenticias. Así entonces, el primer nivel trófico incluye a las plantas; el segundo a los herbívoros; el tercero a los carnívoros y así sucesivamente.

#### *NOAEL (No Observed Adverse Effect Level)*

Es un nivel de exposición en el cual no existen incrementos estadística o biológicamente significativos en la frecuencia o severidad de efectos adversos entre la población expuesta y su apropiado grupo de control.

*NOEL (No Observed Effect Level)*

Es un nivel de exposición en el cual no existen incrementos estadística o biológicamente significativos en la frecuencia o severidad de algún efecto entre la población expuesta y su apropiado grupo de control.

*Sheepshead minnow, archosargus probatocephalus*

Pez comestible de rayas negras, que vive la costa Atlántica de Estados Unidos.

*Teratogénesis*

Es la capacidad de una sustancia para causar defectos en el desarrollo embrionario y fetal. Cualquier químico que pueda causar estos defectos se dice que es teratogénico.

*Trifuralin*

Sustancia utilizada como herbicida para el control de hierbas y ciertas variedades de maleza.

*Umbral (Threshold)*

La dosis o exposición debajo de la cual no se espera un efecto adverso. Usualmente se asume que los efectos no cancerígenos tiene un umbral, que es, un nivel de dosis debajo del cual una respuesta es improbable, porque un efecto compensatorio o de adaptación protegen a la célula en contra de un efecto adverso. Este concepto es importante en muchos contextos regulatorios y se basa en la hipótesis de que un organismo pueda tolerar varias exposiciones sin cambio alguno debido a un efecto adverso.

## **REFERENCIAS**

**Abraham, M.H.; Chadha, H.S.; Whiting, G.S.; Mitchell, R.C.**, Hydrogen Bonding 32.an Analysis of Water-Octanol and Water-Alkane Partitioning and the log p Parameter of Seiler. *J Pharm. Sci.*, Vol. 83, 1994, pp. 1085-10100.

**Ambrose, P.E.**, Partition Coefficients for Metals in Surface Water, Soil, and Waste. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste, Washington, DC 20460, June 22, 1999.

**American Cancer Society**, Cancer Facts & Figures 2003, Basic Concepts Facts, No. 5008-03, USA, 2003.

**ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry**, Toxicology Profile for Chlorinated Dibenzo-p-dioxins, Atlanta, GA, ATSDR, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, 1998.

**Barnes, G.D.; Dourson, M.**, Reference Dose (RfD): Description and Use in Health Risk Assessments, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Vol. 8, 1988, pp. 471-486.

**Barnthouse, L. et al.**, Life-Cycle Impact Assessment: The State -of-the-Art. Report of the SETAC Life-Cycle Assessment (LCA) Impact Assessment Workgroup, SETAC LCA Advisory Group. Pensacola, Florida, 1997.

**Bayona, J.M.; Fernández, P.; Porte, C.; Tolosa, I.; Valls, M.; Albaiges, J.**, Partitioning of Urban Wastewater Organic Microcontaminants among Coastal Compartments. *Chemosphere*, ISSN: 0045-6535, Vol. 23, No. 3, pp. 313-326, 1991.

**Beck, H.; Drob, A.; Eckart, K.; Mathar, W.; Wittkowski, R.**, PCDDs, PCDFs and Related Compounds in Paper Products. *Chemosphere*, ISSN: 0045-6535, Vol. 19, No. 1-6, 1989, pp. 655-660.

**Bidleman, T.F.**, Atmospheric Processes. *Environmental Science Technology*, ISSN: 0013-936X, Vol. 22, No. 4, 1988, pp. 361-367.

**Boublik, T.; Fried, V.; Hala, E.** The vapour pressures of pure substances. Selected Values of the Temperatures Dependence of the Vapour Pressures of Some Pure Substances in the Normal and Low Pressure Region. Vol. 17, 2<sup>nd</sup>.Edition. Elsevier Science Publishers, The Netherlands. 1984.

**Budavari, S.**, The Merck Index – An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals. Merck and Co., Inc, Whitehouse Station, NJ, 1996.

**Caldwell, R. S.; Caldarone, E. M.; Mallon, M .H.**, Effects of a Seawater Soluble Fraction of Cook inlet Crude Oil and its Major Aromatic Components on Larval Stages of the Dungeness Crab, Cancer Magister Dana. In Fate and Effects of Petroleum Hydrocarbons in Marine Ecosystems and Organisms, Wolfe, D. A. (ed.), Pergamon Press, NY, 1977.

**Canadian's National Occupational Health & Safety Resource**, CCOHS, What is an LD50 and LC50, Oshanswers, Canada Site, 1999.

**Central Bureau of Statistics**, Natural Resources and the Environment, report 91/1, Oslo, 1990.

**Comisión para la Cooperación Ambiental, CCA**, México y el Incipiente Mercado de Emisiones de Carbono. ISBN: 2-922305-57-0, Canadá, 2001.

**Chávez, R.D.**, Valoración Tecnológica del Petróleo Crudo y sus Productos, Instituto Politécnico Nacional, México, D.F., 1975.

**Chemicals Inspection and Testing Institute**, Japan Chemical Industry Ecology - Toxicology and Information Center. ISBN 4-89074-101-1, 1992.

**Clayton, G.D.; Clayton, F.E.**, Patty's Industrial Hygiene and Toxicology: Volume 2A, 2B, 2C: Toxicology. 3rd ed. New York: John Wiley Sons, 1982.

**Davies, G.A.; Kincaid, L.; Swanson, M.; Schultz, T.; Barmess, J.; Griffith, B.; Jones, S.**, Chemical Hazard Evaluation for Management Strategies: A Method for Ranking and Scoring Chemicals by Potential Human Health and Environmental Impacts. EPA 600/R-94/177. Risk Reduction Engineering Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, 1994.

**De Nevers, N.**, Ingeniería de Control de la Contaminación del Aire, *Ed. Mc Graw Hill*, ISBN: 0-07-061397-4, México, 1998.

**Dewulf, J.; Van Langenhove, H.**, Chlorinated C1-and C2-hydrocarbons and Monocyclic Aromatic Hydrocarbons in Marine Waters. *Water Res.*, Vol. 31, 1997, No. 8, pp. 1825-1838.

**Dourson, M.L.**, Methods for Establishing Oral Reference Doses, In Risk Assessment of Essential Elements, W. Mertz, C.O., Abernathy and S.S. Olin, (Ed.) ILSI Press, Washington, D.C., 1994, pp. 51-61.

**Dourson, M.L.; Andersen, M.E.; Erdreich, L.S.; MacGregor, J.A.**, Using Human Data to Protect the Public's Health, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Vol. 33, pp. 234-256.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Appendix, EPA-823-R-00-002. Office of OST Water, 1998.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Compilation of Air Emission Factors: AP-42, Fifth Edition, Volume I: Stationary Point and Area Sources, United State, Update 2002.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Study of Selected Petroleum Refining Industry, august, 1996.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Office of Air Radiation, Air Quality Trends – 1994, Toxic Air Pollutants, November, 1995.

**Environmental Protection Agency, EPA** WQC data book, vol. 5, B-5, 1973.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Acenaphtene, EPA-440/5-80-015, Washington, DC, 1980.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Acrolein, EPA-440/5-80-016, Washington, DC, 1980.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Ammonia, EPA-440/5-99-014, Washington, DC, 1999.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Antimony, EPA-440/5-80-020, Washington, DC, 1980.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Arsenic, EPA-440/5-80-021, Washington, DC, 1980.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Barium, EPA-440/9-76-023, Washington, DC, 1976.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Benzene, EPA-440/5-80-018, Washington, DC, 1980.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Beryllium, EPA-440/5-80-024, Washington, DC, 1980.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Cadmium, EPA-440/5-84-032, Washington, DC, 1984.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Chloroform, EPA-440/5-80-033, Washington, DC, 1980.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Chromium, EPA-440/5-84-029, Washington, DC, 1984.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Copper, EPA-440/5-84-031, Washington, DC, 1984.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Ethylbenzene, EPA-440/5-80-048, Washington, DC, 1980.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Fluoranthene, EPA-440/5-80-049, Washington, DC, 1980.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Lead, EPA-440/5-84-027, Washington, DC, 1984.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Naphthalene, EPA-440/5-80-059, Washington, DC, 1980.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin, 440/5-84-007, Washington, DC, 1984.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Selenium, EPA-440/5-87-008, Washington, DC, 1987.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Silver, EPA-440/5-80-071, Washington, DC, 1980.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Ambient Quality Criteria for Toluene, EPA-440/5-80-075, Washington, DC, 1980.

**Environmental Protection Agency, EPA**, SAR, Estimating Toxicity of Industrial Chemicals to Aquatic Organisms Using Structure Activity Relationships, Clements, R. (ed.), Washington, DC, 1996.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Chemical Fate Rate Constants for SARA Section 313 Chemicals and Superfund Health Evaluation Manual Chemicals. Prepared by Chemical Hazard Assessment Division, Syracuse Research Corporation, Washington, DC, 1989.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Integrated Risk Information System (IRIS), database, United States, [www.epa.gov/iris](http://www.epa.gov/iris), 2002.

**Environmental Protection Agency, EPA**, Update of Ambient Quality Criteria for Cadmium, EPA-822-R-01-001, Washington, DC, 2001.

**Estrada, J.; Tangen, K.; Bergesen, H.O.**, Environmental Challenges Confronting the Oil Industry. Ed. John Wiley and Sons, ISBN: 0-471-97713-6, Londres, 1997.

**European Environment Agency, EEA**, Environmental Taxes: Recent Developments in Tools for Integration, Environmental Issues Series, No. 18, ISBN: 92-9167-261-0, Copenhagen, November 2000.

**Etheridge, D.M.; Steele, L.P.; Langenfelds, R.L.; Francey, R.J.; Barnola, J.M.; Morgan, V.I.**, Historical CO<sub>2</sub> records from the Law Dome DE08, DE08-2, and DSS ice cores. In Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., U.S.A., 1998.

**Folwarkow, S.; Riter, K.; Hansell, D.; England, G.**, Air Toxic Factors for Combustion Sources using Petroleum Based Fuels. Final Report Volume 2. Development of Emission Factors using CARB Approach, Western States Petroleum Association, American Petroleum Institute and Energy and Environmental Research Corporation, California, 1998.

**Franke, C.; Studinger, G.; Berger, G.; Böhling, S.; Bruckmann, U.; Cohors, D.; Jöhncke, U.I.**, The Assessment of Bioaccumulation. *Chemosphere*, ISSN: 0045-6535, Vol.29, No.7, 1994, pp. 1501-1514.

**Friesen, K.J.; Webster, G.R.B.**, Temperature Dependence of the Aqueous Solubilities of Highly Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins. *Environ. Sci. Technol.*, ISBN: 0013-936X, Vol. 24. No. 1, 1990, pp. 97-101.

**Fullana, P.; Puig, R.**, Análisis de Ciclo de Vida. Ed. Rubes, ISBN: 84-497-0070-1, Madrid, 1998.

**Gaggioli, R.; Petit, P.J.**, The Second Law and Its Application. What has been Accomplished? What is the Next?, In Second Law Analysis of Energy Systems: Towards the 21<sup>st</sup> Century. ISBN: 88-86662-00-9, Scubba and M.J. Moran (eds.), CNR ENEA, University of Roma, July 5-7, 1995, pp. 115-122.

**Geiger, D. L.; Call, D. J.; Brooke, L. T. (ed.)**, Acute Toxicities of Organic Chemicals to Fathead Minnows (*Pimephales Promelas*), Vol V. Center for Lake Superior Environmental Studies, University of Wisconsin – Superior, 1990.

**Govers, H.; Ruepert, C.; Aiking, H.**, Quantitative Structure-activity Relationships for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Correlation between Molecular Connectivity, Physico-chemical Properties, Bioconcentration and Toxicity in *Daphnia Pulex*. *Chemosphere*, ISSN: 0045-6535, Vol. 13, No. 2, 1984, pp. 227-236.

**Hansch, C.; Leo, A.**, The Log P Database. Claremont, CA: Pomona College, 1987.

**Hansch, C.; Leo, A.; Hoekman, D.**, Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. Washington, DC: American Chemical Society, 1995.

**Hansch, C.; et al.**, Proc Int Biodeg Symp 3rd Sharpley JM, Kaplan AM, (eds) Essex, England, 1976, pp.187-196.

**Hansch, C.; Leo, A.; Hoekman, D.**, Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology. New York, NY: John Wiley and Sons, 1979.

**Hansch, C.; et al.**, Exploring QSAR. Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. ACS Prof Ref Book.

**Hodson, J.; Williams, N.A.**, The estimation of the Adsorption Coefficient (Koc) for Soils by High Performance Liquid Chromatography. *Chemosphere*, ISSN: 0045-6535, Vol. 17, No. 1, 1988, pp. 67-77.

**Howard, P.H.; Meylan, W.M.**, Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals. Boca Raton, FL: Lewis Publ., 1997.

**IARC**, Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Geneva: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, (Multivolume work), Vol. 32, 1972-present.

**Instituto Nacional de Ecología**, Sistema Nacional de Información Ambiental, Acuerdos Internacionales, México, 2002.

**Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI) y Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP)**, Estadísticas del Medio Ambiente, ISBN: 970-13-3033-1, México, 1999.

**IPCC**, Climate Change 2001: Synthesis Report. A Contribution of Working Groups I, II and III to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Watson, R.T., (ed.), Cambridge University Press, New York, USA, 2001.

**Irwin, R. J.; Van Mouwerik, L.; Stevens, L.; Seese, M.D.; Basham, W.**, Environmental Contaminants Encyclopedia. National Park Service, Water Resources Division, Fort Collins, Colorado, Distributed as an Electronic Document, 1997.

**Jones, A.H.**, Sublimation Pressure Data for Organic Compounds. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ISSN: 0021-9568, Vol. 5, No. 2, 1960, pp. 196-200.

**Kan, A.T.; Fu, G.; Hunter, M.; Chen, W.; Ward, C.H.; Tomson, M.B.**, Irreversible Sorption of Neutral Hydrocarbons to sediments: Experimental Observations and Model Predictions. *Environ. Sci. Technol.*, ISSN: 0013-936X, Vol. 32, No. 7, 1998, pp. 892-902.

**Karickhoff, S.W.**, Semi-empirical Estimation of Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments and Soils. *Chemosphere*, ISSN: 0045-6535, Vol. 10, No.8, 1981, pp. 833-846.

**Keeling, C.D.; Whorf, T.P.**, Atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations - Mauna Loa Observatory, Hawaii, 1958-1997 (revised August 1998). NDP-001. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1998.

**Kirk-Othmer**, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed., Volumes 1-26. New York, NY: John Wiley and Sons, 1993.

**Kotas, T. J.**, The Exergy Method of Thermal Plant Analysis. Ed. Butterworths, ISBN: 0418-01350-8, London, 1985.

**Krauss, M.; Wilcke, W.**, Predicting Soil-Water Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls by Desorption with Methanol-Water Mixtures at Different Temperatures. *Environ. Sci. Technol.*, ISSN: 0013-936X, Vol. 35, No. 11, 2001.

**Kumar, K.S.; Kannan, K.; Paramasivan, O.; Sundaram, V. P.; Nakanishi, J.; Masunaga, S.**, Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins, Dibenzofurans, and Polychlorinated Biphenyls in Human Tissues, Meat, Fish, and Wildlife Samples from India. *Environ. Sci. Technol.*, ISSN: 0013-936X, Vol. 35, No. 17, 2001, pp. 3348-3355.

**Le Goff, P.**, Energetique Industrielle, Analyse Économique et Optimization des Procédés, Vol. 2, Technique & Documentation, Nancy, France, 1980.



**Lewis, R.J.**, Hawley's Condensed Chemical Dictionary. 13th ed. New York, NY: John Wiley; Sons, Inc., 1997.

**Lide, R.D.**, Handbook of Chemistry and Physics, 81<sup>st</sup> ed. CRC Press, Inc., ISBN: 0-8493-0481-4, Boca Raton, 2000-2001.

**Lüers, F.; Ten Hulscher, T.E.N.**, Temperature Effect on the Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons between Natural Organic Carbon and Water. *Chemosphere*, ISSN: 0045-6535, Vol. 33, No. 4, 1996, pp. 643-657.

**Lyman, W.J.; Reehl, W.F.; Rosenblatt, D.H.**, Handbook of Chemical Property Estimation Methods, Environmental Behavior of Organic Compounds, American Chemical Society, ISBN: 0-8412-1761-0, Washington, DC, 1990.

**MaAuliffe, C.**, Solubility in Water of Paraffin, Cycloparaffin, Olefin, Acetylene, Cycloolefin and Aromatic Hydrocarbons. *J Phys Chem Ref Data*, ISSN: 0047-2689, Vol. 70, 1966, pp. 1267-1275.

**Mackay, D.; Shiu, W.Y.; Ma, K.C.**, Illustrated Handbook of Physical Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Vol. II: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans, ISBN: 1566702550, Lewis Publishers, Boca Raton, FL., 1992.

**Mackay, D.; Shiu, W.Y.**, A Critical Review of Henry's Law Constants for Chemicals of Environmental Interest. *J Phys. Chem. Ref. Data*, ISSN: 0047-2689, Vol. 10, No. 4, 1981, pp. 1175-1199.

**Mackay, D.; Shiu, W.Y.**, Aqueous Solubility of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Chemical Engineering Data*, Vol. 22, 1977, pp. 399-402.

**Marple, L.; Brunck, R.; Throop, L.**, Measurement of the Water Octanol Partition Coefficient of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Environ. Sci. Technol.*, ISSN: 0013-936X, Vol. 20, No. 10, 1996, pp. 397-399.

**Maruya, K.A.; Risebrough, R.W.; Horne, A.J.**, Partitioning of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons between Sediments from San Francisco Bay and Their Porewaters. *Environ. Sci. Technol.*, ISSN: 0013-936X, Vol. 30, No. 10, 1996, pp. 2942-2947.

**Masters, M.G.**, Introduction to Environmental Engineering and Science, Prentice Hall, ISBN: 0-131-55384-4, New Jersey, 1990.

**McCall, P.J.; Swann, R.L.; Laskowski, D.A.; Unger, S.M.; Vrona, S.A.; Dishburger, H.J.**, Estimation of Chemical Mobility in Soil from Liquid Chromatographic Retention Times. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol. 24, No. 190, 1980.

**Meador, J.P.; Stein, J.E.; Reichert, W.L.; Varanasi, U.**, Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Marine Organisms. *Journal Bull Environ Contam Toxicol*, ISSN: 0007-4861, Vol. 143, pp. 79-165, 1995.

**Mena, C.H.**, La Internalización de Costos de Costos Ambientales: El Consumo de Hidrocarburos en México, en *Internalización de costos ambientales e integración de mercados*,

Bauer, M., Quintanilla, J., Saiz de Bustamante, A., editores, vols. 1 y 2, XII Curso sobre Planificación Energética, Quinto en Latinoamérica, PUE, México, D.F., UNAM, 1994.

**Meylan, W.M.; Howard, P.H.**, Atom/fragment Contribution Method for Estimating Octanol-water Partition Coefficients. *J Pharm. Sci.*, Vol. 84, 1995, pp. 83-92.

**Meylan, W.M.; Howard, P.H.; Boethling, R.S.**, Molecular Topology/Fragment Contribution Method for Predicting Soil Sorption Coefficients. *Environ. Sci. Technol.*, ISSN: 0013-936X, Vol. 26, No. 8, 1992, pp. 1560-1567.

**Mihelcic, J.R.; Auer, M.T.; Hand, D.W.; Honrath, R.E.; Perlinger, J. A.; Urban, N. R.; Penn, M. R.**, Fundamentos de Ingeniería Ambiental, ISBN: 968-18-5916-2, Ed. Limusa, México, 2001.

**Miller, M.M.; Wasik, S.P.; Huang, G.L.; Shiu, W.Y.; Mackay, D.**, Relationships between Octanol-Water Partition Coefficient and Aqueous Solubility. *Environ. Sci. Technol.*, ISSN: 0013-936X, Vol. 19, No. 6, 1985, pp. 522-529.

**Minamoto, T.; Mai, M.; Ronai, Z.**, Environmental Factors as Regulators and Effectors of Multistep Carcinogenesis, *Carcinogenesis*, ISSN: 0143-3334, Vol. 40, No. 4, 1999, pp. 519-527.

**Montero, G.; Pulido, R.; Pineda, C.**, Eco-Taxes State of the Art and its Application to a Combustion System, in the 1<sup>st</sup> *International Congress on the Process Industries, AchemAmerica*, March 18-20, 2002.

**Nabholz, J.; Clements, R.; Zeeman, M.; Osborn, K.; Wedge, R.**, "Validation of Structure Activity Relationships Used by the U.S. EPA's Office of Pollution Prevention and Toxics for Environmental Hazard Assessment of Industrial Chemicals". *Environmental Toxicology and Risk Assessment, 2nd Volume*. ASTM STP 1216. Gorsuch, F.; Dwyer J.; Ingersoll, C.; La Point, T. (Eds.). American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993.

**National Library of Medicine**, Hazardous Substances Databank (HSDB), a database of the National Library of Medicine's TOXNET system(<http://toxnet.nlm.nih.gov>), October, 2002.

**National Toxicology Program**, Tenth Report on Carcinogens, US Government Printing Office, 2003.

**Oris, J. T.; Giesy, P. M.; Alfred, P. M.; Grant, D. F.; Landrum, P. F.**, Photoinduced Toxicity of Anthracene in Aquatic Organisms: An Environmental Perspective. Veziroglu, T. N. (ed.), *The Biosphere: Problems and Solutions*. Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1984.

**OSHA, Occupational Safety and Health Administration**, VI Health Effects Discussion and Determination of Final PEL. US Department of Labor, May 2002.

**OTA**, Office of Technology Assessment, Congress of the United States, Assessment of Technologies for Determining Cancer Risks from the Environment. PB81-235400, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1981.

**Pearlman, R.S.; Yalkowsky, S.H.; Banerjee, S.**, Water Solubility of Polynuclear Aromatic and Heteroaromatic Compounds. *J Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 13, 1984, pp. 555-562.

**Petróleos Mexicanos, PEMEX**, Informe de Seguridad y Medio Ambiente 2002, México, 2002.

**Pickrell, J.A.; Mokler, B.V.; Griffis, L.C.; Hobbs, C.H.**, Formaldehyde Release Rate Coefficients from Selected Consumer Products. *Environ. Sci. Technol.*, ISSN: 0013-936X, Vol. 17, No. 12, 1983, pp. 753-757.

**Pigou, A.C.** The Economics of Welfare, Somerset, NJ: Transaction Pub, 2002.

**Pinsuwan, S.; Li, L.; Yalkowsky, S.H.**, *Journal of Chemical and Engineering Data*. ISSN: 0021-9568, Vol. 40, 1995.

**Piwoni, M.D; Keeley, J.W.**, Basic Concepts of Contaminant Sorption at Hazardous Waste Sites. EPA/540/4-90/053. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Ground Water Issue, October 1990.

**Podoll, R.T.; Jaber, H.M.; Mill, T.**, Tetrachlorodibenzodioxin: Rates of Volatilization and Photolysis in the Environment. *Environ. Sci. Technol.*, ISSN: 0013-936X, Vol. 20, No. 5, 1986, pp. 490-492.

**Pope, A.; Burnett, R.; Thun, M.; Calle, E.; Krewski, D.; Ito, K.; Thurston, G.**, Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *Journal of American Medical Association*, Vol. 287, No. 9, 2002, pp. 1132-1141.

**Publications PHS**, Handbook of Air Pollution, Publications PHS AP-44, (40), (PB 190-247), 1968.

**Reistad, G. M.**, Availability: Concepts and Applications, Ph. D. Thesis, The University of Wisconsin, University Microfilms, Inc., Ann Arbor, 1970.

**Rice, G.; Clift, R.; Burns, R.**, LCA Software Review. Comparison of Currently Available European LCA Software. *Int. J. LCA*, Vol.1, 53-59, 1997.

**Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K.**, Techniques of Chemistry 4th ed., Volume II. Organic Solvents. New York, NY: John Wiley and Sons, 1986.

**Rivero, R.; Escárcega, C.; Núñez, A.; Terreros, P.; Ledón, F.**, Análisis Exergoeconómico de una Unidad Reformadora de Naftas, IV Pacific Area Chemical Engineering Congress, PACHEC'88, México, 1988.

**Rivero, R.**, El Análisis de Exergia, Revista del IMIQ, ISSN: 0188-7319, XXXV, Vol. 11, Noviembre, 1994, pp. 14-27.

**Rivero, R.**, L'Analyse d'Exergie: Application à la Distillation Diabatique et aux Pompes à Chaleur à Absorption, Thèse du Doctorat de L'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1993.

**Rivero, R.**, Análisis Exergoeconómico de Procesos, Revista del IMIQ, ISSN: 0188-7319, XXXVI, Vol. 7-8, Julio-Agosto, 1995, pp. 19-24.

**Rivero, R.**, "Situación Actual y Tendencias Tecnológicas en Conservación y Ahorro de Energía", II Reunión de Trabajo para la Determinación del Programa de Investigación y Desarrollo a Mediano y Largo Plazos", Pemex-Refinación, México, 1995b.

**Rivero, R.; García, M.**, Exergy Analysis of a Reactive Distillation MTBE Unit, *Int. J. Applied Thermodynamics*, ISSN: 1301-9724, Vol 4, No. 2, June 2001, pp. 85-92.

**Rivero, R., García, M.; Urquiza, J.**, Exergy Analysis of the Diabatic Depentanizer System of a Tertio Amyl Methyl Ether Production Unit, in *Efficiency, Cost, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems and First International Conference on Applied Thermodynamics*, ISBN: \*\*\*\*, Istanbul, July 4-6, 2001, pp. 705-711.

**Rivero, R.; Monroy, L.**, Exergy Analysis of a Distillation System for Naphtha Stabilization, in *Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Aspects of Energy and Process Systems*, ISBN: 9036514665, Hirs, G. (ed.), University of Twente, Enschede, 2000, pp. 1477-1489.

**Rivero, R.; Montero G.; Garfias, M.**, The Effect of Environmental Temperature on the Chemical Exergy of Hydrocarbons, in *Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Aspects of Energy and Process Systems*, ISBN: 3-00-009533-0, Tsatsaronis, G.; Moran M.J.; Czielsa, F.; Brucker, T. (eds.), Technical Institute of Berlin, Germany, 2002, pp. 69-78.

**Rivero, R.; Rendón, C.; Monroy, L.; Urquiza, J.; García, M.; Benali, T.; Aguilar, M.; Rocha, J.; Escobar, F.**, Análisis Exérgico de la Unidad de Destilación Combinada. Informe del Proyecto: Optimización Exérgica de un Esquema de Refinación. Instituto Mexicano del Petróleo, Grupo de Exergia., México, 1998a.

**Rivero, R.; Rendón, C.; Monroy, L.; Urquiza, J.; García, M.; Benali, T.; Aguilar, M.; Rocha, J.; Escobar, F.**, Análisis Exérgico de la Unidad de Hidrodesulfuración de Naftas. Informe del Proyecto: Optimización Exérgica de un Esquema de Refinación. Instituto Mexicano del Petróleo, Grupo de Exergia., México, 1998b.

**Rivero, R.; Rendón, C.; Monroy, L.; Urquiza, J.; García, M.; Benali, T.; Aguilar, M.; Rocha, J.; Escobar, F.**, Análisis Exérgico de la Unidad de Hidrodesulfuración de Kerosina. Informe del Proyecto: Optimización Exérgica de un Esquema de Refinación. Instituto Mexicano del Petróleo, Grupo de Exergia., México, 1998c.

**Rivero, R.; Rendón, C.; Monroy, L.; Urquiza, J.; García, M.; Benali, T.; Aguilar, M.; Rocha, J.; Escobar, F.**, Análisis Exérgico de la Unidad de Hidrodesulfuración de Turbosina. Informe del Proyecto: Optimización Exérgica de un Esquema de Refinación. Instituto Mexicano del Petróleo, Grupo de Exergia., México, 1998d.

**Rivero, R.; Rendón, C.; Monroy, L.; Urquiza, J.; García, M.; Benali, T.; Aguilar, M.; Rocha, J.; Escobar, F.**, Análisis Exérgico de la Unidad de Reformación Catalítica de Naftas. Informe del Proyecto: Optimización Exérgica de un Esquema de Refinación. Instituto Mexicano del Petróleo, Grupo de Exergia., México, 1998e.

**Rivero, R.; Rendón, C.; Monroy, L.; Urquiza, J.; García, M.; Benali, T.; Aguilar, M.; Rocha, J.; Escobar, F.**, Análisis Exérgico de la Unidad de Cracqueo Catalítico Fluidizado. Informe del Proyecto: Optimización Exérgica de un Esquema de Refinación. Instituto Mexicano del Petróleo, Grupo de Exergia., México, 1998f.

**Rivero, R.; Rendón, C.; Monroy, L.; Urquiza, J.; García, M.; Benali, T.; Aguilar, M.; Rocha, J.; Escobar, F.**, Análisis Exérgico de la Unidad de Destilación Profunda de Diesel. Informe del Proyecto: Optimización Exérgica de un Esquema de Refinación. Instituto Mexicano del Petróleo, Grupo de Exergía., México, 1998g.

**Rivero, R.; Rendón, C.; Monroy, L.; Urquiza, J.; García, M.; Benali, T.; Aguilar, M.; Rocha, J.; Escobar, F.**, Análisis Exérgico de la Unidad de Alquilación. Informe del Proyecto: Optimización Exérgica de un Esquema de Refinación. Instituto Mexicano del Petróleo, Grupo de Exergía., México, 1998h.

**Rivero, R.; Rendón, C.; Monroy, L.; Urquiza, J.; García, M.; Benali, T.; Aguilar, M.; Rocha, J.; Escobar, F.**, Análisis Exérgico de la Unidad de Éter Metil Terbutílico. Informe del Proyecto: Optimización Exérgica de un Esquema de Refinación. Instituto Mexicano del Petróleo, Grupo de Exergía., México, 1998i.

**Rivero, R.; Rendón, C.; Monroy, L.; Urquiza, J.; García, M.; Benali, T.; Aguilar, M.; Rocha, J.; Escobar, F.**, Análisis Exérgico de la Unidad de Éter Teramil Metílico. Informe del Proyecto: Optimización Exérgica de un Esquema de Refinación. Instituto Mexicano del Petróleo, Grupo de Exergía., México, 1998j.

**Sangster, J.**, Octanol Water Partition Coefficients of Simple Organic Compounds, *J Phys. Chem. Ref. Data*, ISSN: 0047-2689 Vol. 18, No. 3, 1989, pp. 1111-1229.

**Sangster, J.**, LOGKOW Databank. Sangster Research Labs. Montreal, Canada, 1993.

**Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP)**, Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, ISBN: 970-07-1763-1, Editorial Porrúa, S. A. de C. V., México, 1999.

**Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT)**, Normas Oficiales Mexicanas, Diario Oficial de la Federación, México, 23 de abril de 2003.

**Serjeant, E.; Dempsey, B.**, Ionisation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution. International Union of Pure and Applied Solution Chemistry (IUPAC). Swanson, M; Socha, A. (ed.). Pergamon Press, IUPAC Chemical Data Series, No. 23, NY, NY. 1979.

**SETAC, Society of Environmental Toxicology and Chemistry**, Consoli, F.; Allen, D.; Boustead, I.; Fava, J.; Franklin, W.; Jensen, A.; De Oude, N.; Parrish, R.; Postletwaite, D.; Quay, B.; Séguin, J.; Vigon, B. (ed.). Guidelines for Life-Cycle Assessment: A Code of Practice. S Proceedings of a workshop in Sesimbra, Portugal, 31 de Marzo - 3 de Abril de 1993.

**SETAC, Society of Environmental Toxicology and Chemistry**, Chemical Ranking and Scoring: Guidelines for Relative Assessments of Chemicals, Swanson, M., Socha, A. (ed.), SETAC Press, ISBN: 1-880611-12-0, FL, USA, 1997.

**Sijm, D.T.; Wever, H.; De Vries, P. J.; Opperhuizen, A.**, Octanol/water Partition Coefficients of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans: Experimental Values Determined with a Stirring Method. *Chemosphere*, ISSN: 0045-6535, Vol. 19, No. 1-6, 1989, pp. 263-266.

**Sims, R.C.; Overcash, M.R.**, Fate of Polynuclear Aromatic Compounds (PNAS) in Soil-Plant Systems. *Res Rev*, Vol. 88, pp. 1-68, 1983.

**Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds**, Vol 2. Edited by W. Karcher, S. Ellison, M. Ewald, P. Garrigues, E. Gevers, J. Jacob, Kluwer Academic Publishers Commission of the European Communities, the Netherlands, ISBN: 0-7923-0084-4.

**Soriano, A.M.**, Análisis exérgico de la unidad isomerizadora de pentanos y hexanos y su influencia en la reformulación de las gasolinas, Tesis de Maestría, México, D.F., 1998.

**Southworth, G.; Beauchamp, J.; Schmieder, P.**, Bioaccumulation Potential of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in *Daphnia pulex*, *Water Res.*, Vol. 12, 1978, pp., 373-977.

**SRC**, Compilation of Ozone Depletion Potentials (ODP) and Global Warming Potentials (GWP), SRC Products and Services, <http://esc.svrres.com>, 2002.

**Swann, R.L.; Laskowski, D.A.; McCall, P.J.; Vander Kuy, K.; Dishburger, H.J.**, A Rapid Method for the Estimation of the Environmental Parameters Octanol/Water Partition Coefficient, Soil Sorption Constant, Water to Air Ratio, and Water Solubility. *Res. Rev.*, Vol. 85, No. 23, 1983.

**Szargut, J.; Morris, D.R.; Steward, F.R.**, Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes, ISBN: 0-891165-574-6, Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1998.

**Szargut, J.**, Chemical Exergy of the Elements, *Applied Energy*, Vol. 32, 1989, pp. 269-286.

**Tomatis, L.; Huff, J.; Hertz, I.; Sandler, D.; Bucker, J.; Boffetta, P.; Axelson, O.; Blair, A.; Taylor, J.; Stayner, L.; Barret, C.**, Avoided and Avoidable Risks of Cancer. *Carcinogenesis*, ISSN: 0143-3334, Vol. 18, No. 1, 1997, pp. 97-105.

**Tsatsaronis, G.; Winhold, M.**, Exergoeconomic Analysis and Evaluation of Energy Conversion Plants. 1. A New General Methodology. *Energy*, ISSN: 0360-5442, Vol. 10, No. 99, 1985, pp. 69-80.

**United Nations Environment Programme (UNEP)**. Rio Declaration on Environment and Development, Report of the United Nations A/CONF.151/26 (Vol. I) General Assembly. Distr. General. Rio de Janeiro, 1992.

**U.S. Department of Health and Human Services**, Report on Carcinogens, 10<sup>th</sup> Ed.; Public Health Service, National Toxicology Program, December 2002.

**Van den Berg, M.; Birnbaum, L.; Bosveld, B.; Brunström, B.; Cook, P.; Feeley, M.; Giesy, J.; Hanberg, A.; Hasegawa, R.; Kennedy, S.; Kubiak, T.; Larsen, J.; Van Leeuwen, F.; Liem, A.; Nolt, C.; Peterson, R.; Poellinger, L.; Safe, S.; Schrenk, D.; Tillitt, D.; Tysklind, M.; Younes, M.; Waern, F.; Zacharewski, T.**, Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife, *Environmental Health Perspective*, Vol. 106. No. 12, 1998, pp. 775-792.

**Verschueren, K.**, Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. 2nd Ed. Van Nostrand Reinhold. ISBN: 0442288026 New York, 1983.

**Verschueren, K.**, Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 3rd Ed., Van Nostrand Reinhold Co, ISBN: 0442024215, New York, 1996.

**Viejo, Z.M.**, El paquete ecológico de Pemex, *en Internalización de costos ambientales e integración de mercados*, Bauer, M., Quintanilla, J., Saiz de Bustamante, A., editores, vols. 1 y 2, XII Curso sobre Planificación Energética, Quinto en Latinoamérica, PUE, México, D.F., UNAM, 1994.

**Wall, G.**, Energy, Ecology and Democracy - Concepts of a Vital Society; Energy Systems and Ecology, J. Szargut, et. al. Editors, ASME Polish Ministry of National Education, Cracow, 1993, pp. 111-121.

**Wark, K.; Warner, C.F.**, Contaminación del Aire, ISBN: 968-18-1954-3, *Editorial Limusa, S.A., de C.V.*, México, D.F., 1998.

**Weast, R.**, Handbook of Chemistry and Physics, 68<sup>th</sup> ed. CRC Press, Inc., ISBN: 0-8943-0400, Boca Raton, Florida, 1989.

**World Health Organization, WHO.** European Centre for Environmental and Health International Programme on Chemical Safety. Assessment of the Health Risk of Dioxins: Re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI), Executive Summary, WHO Consultation, May 25-29 1998, Geneva, Switzerland.

**World Health Organization, WHO**, Environmental Health Criteria 88: Polychlorinated Dibenzopara-dioxins and Dibenzofurans, 1989.

**Yalkowsky, S.H.; Dannenfelser, R.M.**, The AQUASOL DATABASE of Aqueous Solubility. Fifth ed, Tucson, AZ: Univ Az, College of Pharmacy, 1992.

**Yaws, C.L.**, Thermodynamic and Physical Property Data. Houston, TX: Gulf Pub Co., 1992.