

DIOXINAS EN PROCESOS DE INCINERACIÓN DE DESECHOS

JOHN PEREZ

Ingeniero Químico, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín.

JORGE ESPINEL

Escuela de Química y Petróleos, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín.

ALONSO OCAMPO

Escuela de Química y Petróleos, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín.

CARLOS LONDOÑO

Escuela de Química y Petróleos, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín.

Recibido para revisar 3 de Abril de 2002, aceptado 12 de Agosto de 2002; versión final 3 de Septiembre de 2002.

RESUMEN: Este artículo es una puerta de entrada al tema de las dioxinas, que es poco conocido en nuestro medio. Así, con el fin de agrupar, aclarar y ampliar los conocimientos que se tienen sobre las dioxinas y los procesos de incineración de desechos, éste ha sido dividido en tres partes principales. En la primera se da información básica sobre el origen, los efectos en la salud humana y la definición química de las dioxinas; en la segunda, se dan a conocer los tipos comunes de incineradores y se profundiza en las reacciones de formación y las condiciones de operación en estos equipos que favorecen la formación de las dioxinas. La tercera y última, hace énfasis en las diferentes opciones que existen como métodos de control para las emisiones de dioxinas en los sistemas de incineración.

PALABRAS CLAVES: Dioxinas, Incineradores, Material de Desecho, Furanos, Control Ambiental.

ABSTRACT: This paper is a door to come into the subject of dioxins, which is a little bit known in Colombia. In this way, in order to clarify and to get a wider knowledge about dioxins and waste incineration process, it has been divided in three main sections. The first one gives a basic information about origin, effects on the human health and a chemical definition of dioxins; in the second one the main kind of incinerator processes are given to know, also a deeper knowledge of reaction formation of dioxins is given and the operation conditions of the incinerator process which lead to dioxins formation. The last part emphasizes options to control dioxins emissions in incineration systems.

KEY WORDS: Dioxins, Incinerators, Waste materials, Furans, Environmental control.

1. INTRODUCCION

En muchas regiones del mundo hay interés por opciones para el manejo de los desechos sólidos municipales (MSW) de manera acertada tanto económica como ambientalmente. Los programas de reciclaje y conversión en abono son opciones aplicables a todos los casos del manejo de los MSW. Sin embargo, estos programas reducen sólo alrededor del 20% el caudal de basura, el

resto es depositado en rellenos sanitarios o procesado en instalaciones de incineración de desechos sólidos donde los materiales y la energía pueden ser recuperados. En muchos países, las restricciones en el uso de las tierras, las características geográficas y la preocupación por la calidad del aire y del agua imposibilitan la creación de nuevos rellenos sanitarios [Citación de internet 1].

La incineración ayuda a resolver el problema de la disposición donde el espacio para relleno es

inasequible o demasiado costoso, pero a la vez genera mucha preocupación pública por los problemas de contaminación ambiental que puede causar.

Un incinerador correctamente diseñado debería, en teoría, transformar los hidrocarburos sencillos solamente en dióxido de carbono y agua. La experiencia práctica demuestra, no obstante, que ni siquiera los mejores sistemas de combustión pueden hacer que la reacción se complete hasta este punto. Durante y después de la combustión, los componentes de los residuos se disocian y recombinan, formando cientos, o incluso miles, de nuevas sustancias llamadas productos de combustión incompleta. La incineración no afecta los metales pesados (plomo, cromo, cadmio, mercurio), los cuales permanecen intactos a la salida del proceso. Es por esto, que la incineración compromete no sólo la salud de la población actual sino la de futuras generaciones. [Citación de internet 2]

2 DIOXINAS Y FURANOS

Dioxinas y furanos son designaciones cortas y colectivas para las dibenzo-p-dioxinas policlorinadas (PCDD), y los dibenzofuranos policlorinados (PCDF). Ambas clases son compuestos orgánicos tricíclicos, cloro-sustituidos, y por lo tanto clasificados químicamente como hidrocarburos aromáticos halogenados. Las dos son similares en su estructura y en sus propiedades físicas y químicas [Citación de internet 3, 4].

El número de sustituyentes de cloro puede ir de 1 a 8, lo cual significa 75 posibles cogéneros (miembros del grupo) de PCDDs y 135 posibles cogéneros de PCDFs [Citación de internet 3].

Una dibenzodioxina policlorinada consta de dos anillos de benzeno unidos por medio de dos átomos de oxígeno. Un dibenzofurano policlorinado es similar, pero solamente tiene un átomo de oxígeno. Las fórmulas estructurales de estos compuestos se expresan por medio de los siguientes diagramas [Citación de internet 5]:

Las "X" mostradas en la figura 1. pueden representar átomos de H, Cl, o Br. Las posiciones y número de átomos de cloro hacen la diferencia en las propiedades químicas y tóxicas de los compuestos individuales [Citación de

internet 5]. De estos compuestos el más estudiado es el 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina [Citación de internet 3, 4, 5].

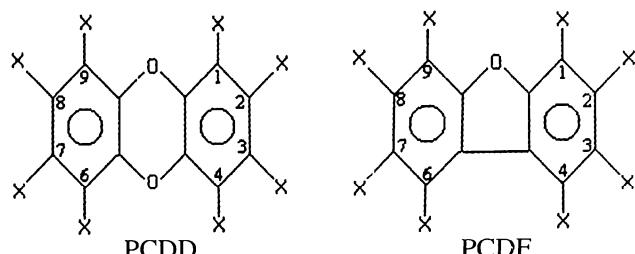


Figura 1. dibenzo-p-dioxinas policlorinadas (PCDD), y los dibenzofuranos policlorinados (PCDF).

3 ORIGEN

Las dioxinas representan un grupo de compuestos químicos que raramente se dan espontáneamente en la naturaleza, exceptuando las que resultan de incendios de campos, maleza y bosques. Una gran proporción de dioxinas provienen de fuentes sintéticas. Su acumulación en el ambiente comenzó alrededor de 1900 cuando el fundador de Dow Chemical inventó un proceso para descomponer la sal de mesa en átomos de sodio y cloro, y así obtener grandes cantidades de "cloro libre" disponibles por primera vez. Inicialmente, Dow Chemical consideró el cloro como un desecho inservible y peligroso, pero pronto se encontró una forma para convertir este desecho en un producto útil, creando una vasta serie de "hidrocarburos clorados". Estos nuevos compuestos químicos dieron lugar a muchos pesticidas, solventes y plásticos usados en la actualidad. Desafortunadamente, cuando estos hidrocarburos clorados se procesan en una planta química o se queman en un incinerador, liberan dioxinas [Citación de internet 6].

Todas las formas de incineración, y los procesos que usan cualquier combustible fósil ocasionan emisiones de dioxinas. Excepto por las liberaciones del pasado, la industria del cloro y los productos clorados están entre las menores fuentes de dioxinas hoy en día [Citación de internet 7].

Las principales fuentes identificadas de liberación al ambiente de PCDD/Fs pueden

agruparse en cuatro tipos principales [Citación de internet 3, 27, 8, 9, 10].

3.1 Combustión e Incineración.

Los compuestos tipo dioxina pueden generarse o liberarse al ambiente desde varios procesos de combustión cuando están presentes compuestos donadores de cloro. Entre ellos están los procesos de incineración de: desechos sólidos municipales, sedimentos (lodos) provenientes del tratamiento de aguas residuales, desechos hospitalarios y peligrosos, y de cadáveres en hornos crematorios; además, los procesos metalúrgicos tales como la producción de acero, operaciones de fundición; también la combustión de carbón, madera, productos del petróleo, y de llantas usadas para la generación de potencia o calor.

3.2 Procesos químicos.

Las dioxinas se forman como subproductos de la manufactura de cloro y compuestos clorados tales como fenoles clorados, PCBs, fenoxiherbicidas, bencenos clorados, compuestos alifáticos clorados, catalizadores clorados, difenil éteres clorados, etc.

3.3 Procesos industriales/municipales.

La formación de PCDD/Fs resulta también del uso de procesos de blanqueo con cloro en la manufactura de pulpa blanqueada y papel. Se ha encontrado que los sedimentos de las aguas residuales municipales ocasionalmente contienen PCDD/Fs. Las industrias del cemento y del mezclado de asfalto se incluyen en esta categoría.

3.4 Reservas

La naturaleza persistente e hidrofóbica de las dioxinas hace que ellas se acumulen en suelos, sedimentos y materia orgánica y que permanezcan en sitios de disposición de desechos.

En 1993 la UE concibió el programa llamado "El Proyecto de Dioxinas Europeo", cuyos objetivos fueron la identificación de las fuentes industriales relevantes de dioxinas y furanos, la cuantificación de sus emisiones y la evaluación

de las tecnologías de disminución de estas. Comenzando en 1995, la Etapa I del proyecto finalizó en noviembre de 1997; el reporte cubrió la información sobre emisión de dioxinas disponible para 17 países europeos (15 de la UE, Noruega y Suiza) y una evaluación de estos datos para estimar las emisiones anuales de estos países sobre una base comparable [European Dioxin Emission inventory].

Con el fin de recoger datos adicionales, los cuales deberían reducir las incertidumbres identificadas en la Etapa I del proyecto y extender el alcance del mismo a aspectos poco considerados anteriormente, la Directiva General Ambiental de la UE decidió prolongar el proyecto a una Etapa II. Con los inventarios publicados en la Etapa I y adicionalmente la información recogida desde 1997, a finales del año 2000 se dieron a conocer los resultados de la Etapa II. Los resultados generales de todo este trabajo se pueden ver al final en la Tabla 1.

4. EFECTOS EN LA SALUD HUMANA

Probablemente ningún otro grupo de compuestos químicos despierta más interés en relación con la salud pública, ni recibe más atención de los medios de comunicación y entidades ambientalistas de los países desarrollados que las dioxinas y la familia de compuestos químicos tipo dioxinas [Citación de internet 2, 11, 12, 13]. Las razones para considerar las dioxinas una amenaza tan grave son [Citación de internet 10]:

- Su alta estabilidad. Permanecen en el aire, el agua y el suelo cientos de años, resistiendo los procesos de degradación físicos o químicos.
- Hasta el siglo 20 no existían en cantidad apreciable en la naturaleza, por lo que los seres vivos no han aprendido a metabolizarlas y detoxificarlas. Resisten por tanto la degradación biológica.
- Son más solubles en grasas que en agua, por lo que tienden a bioacumularse (migran desde el ambiente a los tejidos de los seres vivos); luego, ellas también pueden biomagnificarse para ascender a concentraciones más altas o sucesivos niveles tróficos de la cadena alimenticia.

- Tienen capacidad de desplazarse grandes distancias, y tienen alta toxicidad para animales y seres humanos.

A altas o bajas dosis las dioxinas y los furanos causan daños tanto en la salud pública como en el medio ambiente. Las PCDDs y PCDFs, ejercen efectos multigeneracionales sobre muchos sistemas orgánicos y numerosas especies en dosis extraordinariamente bajas, (partes por trillón y aún en el intervalo del cuatrillón)⁽¹⁶⁾. La exposición de los seres humanos a las dioxinas puede ocurrir a través de la inhalación o ingestión de agua potable y productos alimenticios contaminados. Muchos de estos contaminantes se absorben o depositan en cosechas de alimentos, y por acumulación en los tejidos de peces y animales, incluyendo carne, leche y huevos. Los efectos de las dioxinas y los furanos en la salud pública se clasifican por [Citación de internet 2, 13, 14, 15, 16, 17]:

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

Los cogéneres con sustituyentes clorados en las posiciones 2,3,7,8 son los más persistentes, bioacumulativos y tóxicos [Citación de internet 3]. Debido a que las dioxinas en la práctica se presentan como mezclas de cogéneres, la valoración del riesgo en la salud es difícil. Con el fin de agrupar los posibles efectos de la mezcla total de cogéneres, se han desarrollado varios sistemas de factores de equivalencia de toxicidad (I-TEF), los cuales expresan la toxicidad de los cogéneres de dioxinas relativos al compuesto 2,3,7,8-TCDD al cual se le asigna un índice I-TEF = 1 [Citación de internet 27]. A los demás cogéneres se les asignan valores de 0.5, 0.1, 0.05, 0.01, 0.001 o 0 [Citación de internet 3].

Al multiplicar la concentración de cada cogénere (en total son 17, con sustituyentes de

cloro 2,3,7,8), por el correspondiente valor I-TEF, se obtiene el equivalente a TCDD (I-TEQs) de la concentración de cada cogénere. La suma de todas las diecisiete concentraciones tóxicas equivalentes individuales (I-TEQs) da la concentración total (I-TEQ total) que contiene la muestra [Citación de internet 3, 9].

Según las pautas de la Agencia Ambiental de Dinamarca para la prevención de la contaminación del aire por las industrias, las emisiones de dioxinas deberían reducirse tanto como sea posible, y la concentración en las emisiones no debería exceder 1ng I-TEQ/Nm³ [Citación de internet 3].

La Unión Europea estableció límites más estrictos, 0.1 ng I-TEQ/m³, para las emisiones de PCDD/F en gases de chimeneas en los procesos de incineración de desechos sólidos [European Dioxin Emission.Inventory]

5. FORMACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS EN INCINERADORES DE DESECHOS

5.1 Tipos comunes de incineradores [Brunner, 1991]

Existen varios tipos de incineradores de desechos sólidos:

- Quemas abiertas. Es la técnica más antigua, y consiste en colocar o apilar materiales de desechos y quemarlos sin la ayuda de equipos de combustión especializados.
- Incineradores de foso abierto. Desarrollados para la incineración controlada de desechos explosivos.
- Incineradores de una sola cámara. El desecho sólido se coloca en una parrilla donde se quema. Algunos equipos tienen un sistema especial de encendido.
- Incineradores de cámaras múltiples. Se desarrollaron con el fin de proveer una combustión completa y disminuir las partículas en los gases de salida. Una primera cámara se usa para la combustión controlada de los desechos sólidos.

La cámara secundaria provee el tiempo de residencia, y el combustible suplementario, para la combustión de los productos gaseosos no quemados y los sólidos combustibles (hollín) en el gas descargado desde la primera cámara. Hay varios tipos de incineradores de doble cámara:

- Incinerador de retorta. Es un incinerador cúbico compacto con múltiples deflectores internos. Los deflectores están dispuestos para guiar los gases de combustión a través de giros de 90° en direcciones tanto vertical como horizontal.
- Incinerador en línea. El flujo de gases de combustión pasa axialmente a través del incinerador teniendo solamente cambios abruptos en la dirección vertical. El requerimiento de aire para cualquiera de estos dos últimos tipos de incineradores es aproximadamente 300% de exceso del estequiométrico.
- Incineradores con deficiencia de aire (incinerador pirolítico). El desecho se descarga en una cámara primaria donde se alimenta un flujo de aire controlado cuidadosamente. Solamente se provee el aire necesario para permitir que ocurra la combustión suficiente para el calentamiento. Típicamente 70-80% del aire estequiométrico requerido se introduce en la cámara primaria.

Los gases generados en la combustión con defecto de aire contendrán compuestos orgánicos combustibles que se queman en la cámara secundaria. Ella está dimensionada para proporcionar un tiempo de residencia suficiente para la destrucción total de los compuestos orgánicos. En la cámara secundaria, el aire se introduce en exceso, 140-200% del estequiométrico requerido para los gases combustibles que salen de la primera cámara.

- Incineradores rotatorios. Son los más universales de los sistemas técnicos de disposición de desechos. Se usan para la incineración de una amplia variedad de desechos tanto sólidos y sedimentos

como líquidos y gaseosos. La cámara de combustión primaria es el horno rotatorio, el cual gira sobre su eje horizontal ligeramente inclinado y por lo general trabaja en conjunto con una cámara fija de post-combustión. La velocidad rotacional del horno es variable, en el intervalo de $\frac{3}{4}$ a $2\frac{1}{2}$ rev/min, con el fin de dar un tiempo de residencia a los desechos sólidos de 0.5 a 1.5 horas [Citación de internet 1, 18].

5.2. Mecanismos de formación.

El mecanismo molecular específico por el cual se forman inicialmente las CDD/Fs y se emiten desde las fuentes de combustión, es aún desconocido y las pocas explicaciones que existen son teóricas. La base para las hipótesis se deriva principalmente de observaciones directas en MSWI y de estudios de laboratorio [European Dioxin Emission Inventory].

Como resultado de investigaciones recientes se concluye que la formación de dioxinas está relacionada con las regiones de bajas temperaturas en el incinerador, y es una función compleja de la composición del desecho, la tecnología de combustión, y de las condiciones durante la limpieza y enfriamiento de los gases de salida [Citación de internet 5]. Si los gases y las partículas tienen un tiempo de residencia prolongado en los ductos, expuestos a temperaturas entre 200 y 500°C, es muy probable la formación de una importante cantidad de dioxinas. La formación ocurre en la superficie de las partículas de cenizas en suspensión, tanto a partir de precursores (por ejemplo clorofenoles) como según la síntesis de Novo [De Novo, 1993] que involucra carbón no quemado, cloro, oxígeno y CuCl₂ como catalizador. La formación desde los precursores puede disminuirse por medio de una combustión eficiente en la cámara de post-combustión, mientras que la síntesis de Novo no puede limitarse por medio de la tecnología de combustión, pero sí con un rápido enfriamiento y sistemas de filtración [Citación de internet 5, 13, 19, US Patent 4.974.530].

Por lo anterior las emisiones de CDD/Fs al ambiente desde los procesos de combustión se explican con dos teorías principales, las cuales no deben considerarse mutuamente excluyentes .

[Citación de internet 10, Environ. Sci. Technol., 1995, 2000, 1998.]

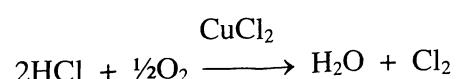
6.2.1 Formación desde precursores.

Las CDD/Fs se forman esencialmente a través del rompimiento térmico y rearreglo molecular de compuestos precursores. Los compuestos precursores son hidrocarburos aromáticos clorados que tienen similitud estructural con las moléculas de CDD/Fs. Entre los precursores identificados están: los aromáticos monocíclicos (con o sin grupos funcionales) y los aromáticos clorados como los bencenos clorados (CBs). La formación de CDD/Fs se cree que ocurre después de que el precursor se ha condensado y ha sido adsorbido en sitios preferenciales en la superficie de las partículas de las cenizas en suspensión. Los sitios activos de la superficie de las cenizas promueven la reacción química de formación de CDD/Fs. Se observó que estas reacciones son catalizadas por la presencia de cloro inorgánico adsorbido en las partículas de ceniza. Las temperaturas en el intervalo de 200 a 500°C son condición necesaria para que éstas reacciones ocurran; las temperaturas por encima o por debajo de él inhiben el proceso de formación. Por lo tanto, la teoría de los precursores se enfoca en la región del combustor que está corriente abajo, y lejos de la zona de alta temperatura del horno o cámara de combustión. Esta es una zona donde los gases derivados de la combustión del material orgánico se enfrian durante el paso a través de los ductos, intercambiadores de calor, y tubos de caldera, equipos de control de contaminación atmosférica o la chimenea [Citación de internet 10, 13, Environ. Sci. Technol., 1995, 1999, US Patent 5.514.356, 5.968.467].

Se postula una ruta para la reacción de oxidación que da lugar a la formación de CDD/Fs en la región de post-combustión del incinerador de la siguiente forma [European Dioxin Emission Inventory] :

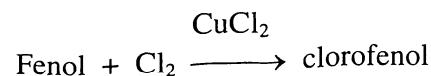
1. El ácido clorhídrico (HCl) se deriva termolíticamente como un producto de la combustión de combustibles heterogéneos conteniendo abundantes cantidades de compuestos orgánicos clorados.
2. Oxidación de HCl en presencia de oxígeno (reacción de Deacon) y con cloruro de cobre

(CuCl₂) como catalizador, para producir cloro gaseoso libre.

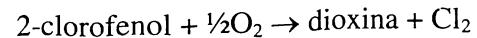


Muchos otros catalizadores de cobre también pueden promover esta reacción considerablemente; por ejemplo, Cu, CuCl, CuO y Cu₂O [Citación de internet 19, Environ. Sci. Technol., 1998, 2000, US Patent 5.750.812].

3. Compuestos fenólicos adsorbidos en la superficie de la ceniza son clorados para formar precursores de las dioxinas.



4. Los precursores de las dioxinas son posteriormente oxidados (con cloruro de cobre como catalizador) para producir CDD/Fs.



6.2.2 Formación a partir de la síntesis de Novo.

Esta teoría postula que las CDD/Fs se forman en los procesos de combustión a partir de materiales o compuestos que estructuralmente, a nivel molecular, no están relacionados con las CDD/Fs. Se cree que la síntesis ocurre en regiones fuera de la zona del horno donde los gases de combustión se han enfriado a un intervalo de temperatura entre 200 y 500°C, considerado favorable para la cinética de formación. Experimentos de laboratorio confirman que la ceniza misma no es un sustrato inerte y que ésta participa en la cinética de formación. Típicamente la ceniza está compuesta de una base de alumino-silicato con concentraciones de 5-10% de silicio, cloro (como cloruros inorgánicos), azufre y potasio. El 20% del peso de las partículas de ceniza es carbono, y las partículas tienen unas áreas superficiales específicas en el intervalo de 2-4 m²/g [European Dioxin Emission Inventory, Environ. Sci. Technol., 2000]

El cloruro de cobre cataliza la síntesis de Novo para la formación de CDD/Fs en la superficie de las partículas de ceniza en la presencia de oxígeno (que es esencial para la síntesis de Novo a diferencia del mecanismo de los precursores que pueden operar aún en una atmósfera de N₂) para producir dióxido de carbono (CO₂) y compuestos aromáticos clorados [European Dioxin Emission Inventory, Environ. Sci. Technol, 1995, Citación de internet 13]. El carbono presente en las cenizas colantes puede actuar como fuente directa para la formación de CDD/Fs a través de la síntesis de Novo Citación de internet 20].

Después de conocer la síntesis de Novo y el mecanismo de los precursores, se podría creer que la primera es una extensión del segundo; sin embargo, como ya se dijo antes, estas dos teorías están muy relacionadas, aún siendo diferentes [European Dioxin Emission Inventory].

Hay un aspecto adicional en la formación de CDD/Fs, la transferencia de masa, tan importante como la presencia de cloro, la temperatura de reacción, los catalizadores de cobre y los compuestos precursores. Puede decirse que la velocidad o el proceso de formación de CDD/Fs es controlado, no por la cinética química, sino por la transferencia de masa o los procesos de adsorción. Una muestra de esto es que la velocidad de reacción del cloro (proveniente del HCl) con materiales carbonáceos provenientes de la superficie de la ceniza para formar CDD/Fs es mucho más rápida que los procesos de adsorción en el intervalo de la temperatura de formación [Environ. Sci. Technol, 2000].

5.3. Condiciones de operación que favorecen la formación de PCDD/Fs

La formación de dioxinas en la incineración de desechos sólidos se puede evitar mediante la manipulación de las condiciones de operación teniendo en cuenta que la cantidad de ellas está relacionada directamente, en orden decreciente con las siguientes condiciones:

1. La velocidad de enfriamiento de los gases de salida, especialmente alrededor de los 300°C.
2. La cantidad de cenizas en suspensión.
3. Los metales traza, especialmente cobre.

4. El contenido de carbono y cloro adsorbidos en las cenizas en suspensión.
5. La presencia de oxígeno.

Según lo anterior las condiciones de operación en los procesos de incineración que influyen en la formación de las PCDD/Fs son: la temperatura y el porcentaje de exceso de oxígeno en las cámaras de combustión, la forma de alimentación del desecho, las condiciones de enfriamiento y la limpieza de los gases de combustión.

A menos que ocurran grandes fluctuaciones de temperatura en el horno, los bajos niveles de temperatura que favorecen la formación de dioxinas se presentan en las regiones posteriores a las cámaras de combustión; más concretamente en la zona de enfriamiento y limpieza de los gases de salida. Por esta razón es que se hace tan importante enfriar y limpiar los gases de combustión tan rápido como sea posible.

La alimentación del desecho al horno es preferible hacerla en forma continua. Esto reduce la cantidad de cenizas en suspensión y las fluctuaciones en la temperatura de combustión [Citación de internet 21].

Las razones por las cuales debe controlarse el suministro de oxígeno en las cámaras de combustión son:

- Cuando la incineración se lleva a cabo bajo condiciones de escasez de oxígeno, existe el peligro de que algunos de los compuestos orgánicos halogenados sean oxidados parcialmente. Por otro lado, el usual sobresuministro de oxígeno ocasiona que los compuestos halogenados formen furanos halogenados y dioxinas en concentraciones trazas [US Patent 5.609.104].
- Un incremento en la concentración de O₂ resulta en una concentración más alta de Cl₂ (reacción de Deacon) y consecuentemente en un cambio hacia homólogos clorados más altos[Envir. Sci. Technol, 1995].
- Sin O₂, el carbono presente en la superficie de la ceniza no actúa como fuente de PCDD/Fs (síntesis de Novo) [Envir. Sci. Technol, 1995]
- La velocidad de formación de dioxinas se incrementa con la concentración de O₂ en la fase gaseosa en un orden de reacción de

aproximadamente 0.5 [Citación de internet 19]. Este incremento se hace más evidente en el intervalo de temperaturas de 200 – 500°C [Environ. Sci. Technol., 2000].

Tal es la importancia del nivel de oxígeno en los procesos de incineración que existen normas internacionales que dan como parámetro, para reducir la emisión de dioxinas, un exceso de oxígeno máximo de 6% [Citación de internet 5].

6. CONTROL DE EMISIONES

Con el fin de cumplir las normas de emisión de contaminantes al ambiente, los procesos de incineración de desechos sólidos deben ejercer un control estricto sobre la concentración y tipo de contaminantes presentes en sus emisiones finales al ambiente. Para lograr esto, en muchos casos se recurre a la manipulación de los parámetros de operación del incinerador, de los sistemas de enfriamiento y de la limpieza de gases y otros sistemas alternativos de control de emisiones.

6.1. Cámaras de post-combustión

Para evitar la formación de CDD/Fs en los gases del proceso de combustión de desechos sólidos, la cámara primaria debe mantenerse a una temperatura por encima de los 850°C [Citación de internet 1, 5, US Patents 5.514.356, 4.739.270, 5.481.063, Environ. Sci. Technol., 1998]. Las cámaras de post-combustión completan el proceso manteniendo temperaturas del orden de los 1200°C [Citación de internet 1, 5, US Patent 5.514.356, Environ. Sci. Technol., 1983], con lo cual se busca acabar con todo el material carbonáceo (carbón, compuestos aromáticos sean o no precursores de las dioxinas) presente en los gases provenientes de la primera cámara.

Hay otro aspecto importante que debe tenerse en cuenta en las cámaras de combustión, y es que ellas deben diseñarse para un tiempo de residencia de los gases de combustión, de 2 a 4 segundos como mínimo [Citación de internet 1, 5, US patent 5.481.063]]; lo cual, combinado con las temperaturas alcanzadas en la cámara, debe ser suficiente para lograr altas eficiencias de combustión (>99% [Citación de internet 22]) y la destrucción de todas las dioxinas y otros

compuestos orgánicos que se hayan podido formar.

6.2. Enfriamiento de gases

Cuando los gases de salida de un proceso de incineración se enfrián, las dioxinas y otros compuestos peligrosos se pueden volver a formar, especialmente en la superficie de las partículas de ceniza. Por esta razón se debe tener mucho más cuidado en aspectos como el aislamiento térmico en los ductos de conexión entre cámaras de combustión y entre estas y los sistemas de enfriamiento y limpieza de gases.

Las cantidades de PCDD/Fs formadas cuando se enfrián los gases desde 900°C hasta la temperatura ambiente son casi proporcionales al tiempo de residencia en el intervalo de 200 a 500°C [Environ. Sci. Technol., 2000].

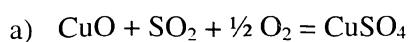
Las altas velocidades de enfriamiento conllevan emisiones más bajas de PCDD/Fs, y deben ser al menos de 300°C/s (preferiblemente superiores a 1000°C/s) al pasar por el intervalo de 200 a 500°C. Dos buenas alternativas para el manejo del sistema de enfriamiento, es que los gases de salida se enfrién rápidamente desde la temperatura del horno hasta una temperatura por debajo de 200°C o gradualmente hasta estar cerca del intervalo de temperatura crítica y luego rápidamente al pasar por éste [US Patent 5.481.063]. Altas velocidades de enfriamiento se alcanzan al esparcir un líquido en los gases calientes de salida o por la mezcla con gases fríos [Citación de internet 23, Environ. Sci. Technol., 2000].

6.3. Otros métodos de control

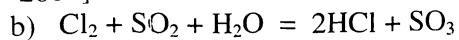
Existen otros métodos de control de emisiones que vale la pena mencionar:

- El uso de inhibidores químicos. Estos compuestos son fuertemente adsorbidos y reaccionan con los sitios activos de la superficie catalítica de la ceniza para formar complejos estables e inactivos con compuestos metálicos, reduciendo o eliminando así la actividad catalítica de los metales o sus óxidos [Environ. Sci. Technol., 1998]. El compuesto debe adicionarse al gas antes de que ocurra la formación de PCDD/F, ya que ellos no los destruyen, sino que

previenen su formación, probablemente en una etapa temprana de la cadena, aún antes de que los precursores de clorofenol se hayan formado. Por lo tanto, la inyección debe realizarse inmediatamente después del horno para bloquear la formación en la zona de post-combustión. Sirven como inhibidores el dióxido de azufre (SO_2), el amoníaco (NH_3) y las aminas [Environ. Sci. Technol., 2000]. Los posibles mecanismos inhibidores del SO_2 en la formación de las PCDD/Fs se explican con las siguientes reacciones [Environ. Sci. Technol., 2000]:



Neutralizando con los catalizadores de la reacción de Deacon [Environ. Sci. Technol., 2000].



El cloro presente en el HCl es menos probable que sufra reacciones de sustitución aromática para producir las PCDD/Fs o sus precursores.

c) Sulfonación de precursores fenólicos, previniendo así la cloración y reacciones de Ullman, o quizás al formar análogos sulfonados de las PCDD/Fs.

Entre los compuestos que contienen nitrógeno, la urea se ha ensayado por su capacidad inhibidora sobre las PCDD/Fs, por medio de su adición a la ceniza o por inyección en forma de solución acuosa en la zona de post-combustión. La adición de la urea en el combustible antes de la combustión resulta en una directa disminución de las emisiones de las PCDD/Fs [Environ. Sci. Technol., 2000]. También se ha planteado que varios compuestos alcalinos pueden suprimir la formación de las PCDD/Fs. Por ejemplo, la adición de cal u óxidos de calcio previene la descomposición del HCl; el amoníaco se comporta similarmente [Environ. Sci. Technol., 2000].

- La inyección de diferentes sorbentes y materiales de absorción a los gases de salida son métodos potenciales para reducir las emisiones de PCDD/F y compuestos relacionados. Por ejemplo, la inyección de

agua esparcida actúa como un material de absorción y también enfriá los gases de salida a la temperatura a la cual no se favorece la formación de las PCDD/Fs

- La adsorción en carbón activado es un método que hace posible reducir la cantidad de dioxinas en los gases de salida, pero esto conlleva el problema de que se producen cenizas contaminadas con dioxinas. Además, los desechos de carbón activado sobre los cuales las dioxinas han sido adsorbidas generan la necesidad de otro tratamiento para la disposición final [Environ. Sci. Technol., 2000, US Patent 5.968.467].
- Los sistemas de limpieza de gases, como el precipitador electrostático, pueden ser muy útiles en la disminución de emisiones de dioxinas; sin embargo, este proporciona largos tiempo de residencia a las cenizas lo cual, por el contrario, puede aumentar las emisiones de las PCDD/Fs.

7. CONCLUSIONES

Incinerar basura es reducir su volumen y, solucionar el problema de los vertederos incontrolados, e incluso de los controlados. El problema estriba en incinerarla bien, a elevadas temperaturas y cumpliendo la legislación, con todos los controles previos y a posteriori que haya que establecer. En los vertederos actuales la basura también se quema por si misma, fermentada con recalentamiento de la materia orgánica y desprendimiento de metano inflamable, o bien porque los responsables la hacen arder para ir reduciendo un poco su volumen. En ambos casos, se trata de la peor combustión posible por su baja temperatura; las cantidades de toda clase de productos peligrosos son millones de veces superiores a las que emitirían muchas chimeneas de combustión controlada juntas.

La legislación ambiental europea actual es severa con las chimeneas de combustión de residuos controlada y se exigen cantidades mínimas no sólo de dioxinas, sino de muchos otros compuestos que son potencialmente tóxicos.

En suma, las basuras suponen un problema mayúsculo en todo el mundo. En la solución del problema de residuos sólidos se tienen dos vías

de trabajo, complementarias ambas y urgentes: reducir la cuantía de residuos, o al menos frenar su imparable incremento, y, mientras se va consiguiendo ese objetivo, lo cual será lento y costoso, sustituir urgentemente los vertederos por plantas de tratamiento integral de las basuras, incluida la combustión del sobrante final.

- Las dioxinas y furanos son compuestos hidrocarburos aromáticos halogenados que aún en pequeñas dosis causan daños tanto en la salud pública como en el medio ambiente.
- Una de las fuentes principales de dioxinas y furanos es la incineración de desechos hospitalarios, industriales, domésticos y municipales, por lo cual, estos procesos deben realizarse en los equipos y con las condiciones de proceso que minimicen su producción. Los hornos incineradores deben tener una cámara de combustión controlada seguidas de otras de post-combustión y de enfriamiento de los gases.
- Los tiempos de residencia de 2 a 4 segundos como mínimo en las cámaras de post-combustión y las velocidades de enfriamiento de por lo menos 300°C/s en el intervalo de temperatura de 200 a 500°C son condiciones claves para minimizar la formación de dioxinas en los gases de salida de incineradores. También es importante la separación de los metales de los desechos, especialmente el cobre por su efecto catalizador.

REFERENCIAS

Influence of variation in combustion conditions on the primary formation of chlorinated OMP during MSW combustion. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 4263, 1999.

Calvin R. Brunner. *Handbook of incineration systems*, McGraw-Hill, USA, 1991.

U.S. Patent 4.974.530. Apparatus and methods for incineration of toxic organic compounds.

Role of oxygen in formation of PCDD/F from carbon on fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1586, 1995.

An empirical model for De Novo formation of PCDD/F in Medical Waste Incinerators. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4538, 2000.

Role of copper species in chlorination and condensation reactions of acetylene. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2741, 1998.

Secondary formation of chlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, benzenes, and phenols during MWS combustion. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 604, 2000.

De Novo synthesis mechanism of polychlorinated dibenzofurans from polycyclic aromatic hydrocarbons and the characteristic isomers of polychlorinated naphthalenes. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1038, 1993.

U.S. Patent 5.514.356. System for the prevention of dioxin formation in combustion flue gases, 1996.

U.S. Patent 5.968.467. Dioxin formation preventative in incinerators and method for preventing the formation of dioxins, 1999.

Effect of gaseous inhibitors on PCDD/F formation. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3099, 1998.

PCDD/F prevention by novel inhibitors: addition of inorganic S- y N-compounds in the fuel before combustion. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 5092, 2000.

U.S. Patent 5.750.812. Method for reducing formation of polyclorinated aromatic compounds during air oxychlorination of C1 – C3 hydrocarbons, 1998.

U.S. Patent 5.609.104. Incinerator for incinerating halogenated organic compounds, 1997.

Dioxin formation in incinerators. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 721, 1983.

U.S. Patent 4.793.270. Incineration of waste materials, 1988..

U.S. Patent 5.481.063. Treatment of process gases containing halogenous compounds, 1996.

U.S. Patent 5.632.211. Method and apparatus for waste incineration, 1997.

Presence of chlorine radicals and formation of molecular chlorine in the post-flame region of chlorocarbon combustion. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4565, 2000.

The European Dioxin Emission Inventory. Stage II. Volume 1. Executive summary.

1. Mínimo de dioxina con una recuperación máxima de recursos.
<http://www.energyanswers.com/minimode%20dioxina.htm>.

2. Dioxinas y la incineración de residuos en México.
<http://www.greenpeace.org.mx/php/gp.php>.
3. Dioxins - Sources, Levels and Exposures in Denmark <http://irptc.unep.ch/pops/DENDIOX.html>.
4. EPA dioxin reassessment, health assessment, volume III, chemical structure and properties.
<http://www.cqs.com/dioxh92.htm>.
5. Dioxins - primer and commentary.
www.gcisolutions.com/dioxin.htm.
6. www.geocities.com/SunSetStrip/Lounge/86191dioxin.html.
7. Source of Dioxins
<http://www.ping.be/chlorophiles/Eng/ChlorineDiSrc.html>.
8. EPA's PBT Initiative Priority PBTs - Dioxins and Furans
www.epa.gov/opptintr/pdt/dioxins.htm
9. Las dioxinas en el medio ambiente.
<http://www.epa.gov/opptintr/pbt/dioxins.htm>
10. Dioxinas <http://www.rpc.ca/droaenv.html>.
<http://www.pangea.org/~vmitjans/dioxina>.
11. www.cqs.com/exposure/part1_v1.htm.
12. www.cqs.com/epa/exposure/v2chap3.htm.
13. What is dioxin?. www.paracelsian.com/ah_imunoassay/what_is_dioxin.shtml.
14. A report on the hazardous waste incineration crisis. <http://archive.greenpeace.org/~toxics/reports/gopher-reports/inciner.txt>.
15. Dioxin Toxicology
www.cumbss.colostate.edu/enhealth/en520pres/dioxin/newpage2.htm
16. Health & Environmental Effects of Dioxin.
www.clarkfork.org/health.html.
17. Incineración, Que son las dioxinas?.
www.greenpeace.es/toxicos/toxi_9.htm.
18. MLLW section 5.
http://nllw.inel.gov/dictionary_mllw_content_s.htm.
19. Química de la formación de dioxinas.
<http://www.ping.be/chlorophiles/Eng/chlorineDiChem.html>.
20. Dioxin formation in incinerators.
www.cqs.com/epa/exposure/part1_v1.htm.
21. Chlorine input and dioxin emissions.
<http://www.ping.be/chlorophiles/Eng/ChlorineDilnp.html>
22. Environmental improvement systems.
<http://www.virosys.com/process2.html>.
23. ATSDR Dioxin standard
<http://www.cqs.com/astdr2.htm>.
24. Incineración. www.amiclor.org/opciones/inici.htm. AMICLOR
25. Orientaciones para la evaluación de impacto ambiental de proyectos de saneamiento (aguas residuales y residuos sólidos).
http://www.conama.cl/sera/saneam_3.htm.
26. ATSDR Downgrading dioxin toxicity.
<http://www.cqs.com/astdr.htm>
27. EPA Dioxin Reassessment, Health Assessment, Volume III, Sources.
<http://www.cqs.com/dioxh94.htm>

TABLA 1. Estimación de emisiones (en g I-TEQ/año) para los años 1995, 2000 y 2005 conforme se reveló de las evaluaciones de los países relacionados.

FUENTES	Observaciones	Revisión en 1995		Dato actual 2000		Proyección 2005		Cambio 1995/2000		Cambio 1995/2005	
		Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Plantas de potencia	Combustibles fósiles	59	122	55	72	50	67	-30%	-35%	-3%	-35%
Combustión doméstica: calderas, estufas, chimeneas	Madera	544	989	532	971	523	969	-2%	-3%	-16%	-16%
Combustión doméstica: calderas, estufas, chimeneas	Carbon/lignito	92	408	86	370	82	337	-9%	-10%	-10%	-10%
Combustión industrial: calderas, turbinas a gas, Planta de sinterización (mineral de hierro)	32	83	34	81	39	78	0%	2%	2%	2%	2%
Producción secundaria de zinc	671	864	447	554	383	467	-35%	-45%	-45%	-45%	-45%
Producción secundaria de cobre	242	245	22	25	20	20	-90%	-92%	-92%	-92%	-92%
Producción secundaria de aluminio	31	33	15	17	15	17	-50%	-50%	-50%	-50%	-50%
Cemento	41	82	27	72	21	60	-20%	-34%	-34%	-34%	-34%
Otro: recuperación de metal a partir de cables	14	50	13	49	14	50	-2%	0%	0%	0%	0%
Hornos eléctricos de plantas siderúrgicas	42	52	40	50	40	50	-3%	-3%	-3%	-3%	-3%
Otro: fundición de material no ferroso	115	162	120	153	141	172	-1%	13%	13%	13%	13%
Otro: sinterización de materiales especiales	36	78	40	74	38	72	0%	-4%	-4%	-4%	-4%
Preservación de madera	115	200	1	86	1	86	-72%	-72%	-72%	-72%	-72%
Transporte por carretera	145	388	131	349	118	310	-10%	-20%	-20%	-20%	-20%
Incineración de desechos domésticos o municipales	57	138	37	82	41	60	-39%	-48%	-48%	-48%	-48%
Incineración de desechos domésticos o municipales	Combustión legal	973	1213	412	506	178	232	-58%	-81%	-81%	-81%
Incineración de desechos domésticos o municipales	Combustión ilegal (doméstica)	129	221	126	200	116	187	-7%	-13%	-13%	-13%
Incineración de desechos industriales	Combustión	149	183	131	166	16	45	-10%	-81%	-81%	-81%
Incineración de desechos hospitalarios	Desechos peligrosos	133	530	96	392	51	161	-27%	-68%	-68%	-68%
Cremación: incineración de cadáveres	11	46	9	19	13	22	-51%	-40%	-40%	-40%	-40%
Fuegos	54	382	60	371	60	371	-1%	-1%	-1%	-1%	-1%
Total de fuentes consideradas4		3685 - 6470	2435 - 4660		1959 - 3834		-30%	-43%	-43%	-43%	-43%
Fuentes industriales		2793 - 4165	1589 - 2516		1135 - 1786		-41%	-58%	-58%	-58%	-58%
Fuentes no industriales		892 - 2305	846 - 2144		824 - 2048		-6%	-10%	-10%	-10%	-10%