

IMPLEMENTACIÓN DEL CONVENIO SOBRE CONTAMINANTES ORGANICOS PERSISTENTES

Dr. Esteban Abad, Dr. Josep Rivera

Laboratorio de Espectrometría de Masas- Laboratorio de Dioxinas

Dept. de Ecotecnologías

Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales (CSIC)

Incineración, emisiones y salud

En la actualidad la gran cantidad de residuos que se generan como resultado de la actividad humana plantea un problema muy importante de gestión. Los datos más recientes indican que en España se generan cada año alrededor de 15 millones de toneladas de residuos sólidos urbanos, lo que equivale aproximadamente a 1 kilogramo por persona y día.

La solución más inmediata a este problema pasa por la minimización de los residuos mediante la aplicación de prácticas como la reducción, la recuperación o el reciclado de los mismos. No obstante, con independencia de la solución aplicada, siempre queda una parte del residuo imposible de aprovechar y que es necesario tratar.

En la mayoría de países con un nivel de desarrollo tecnológico elevado se lleva a cabo una política de revalorización de los residuos basada en la aplicación de tratamientos térmicos controlados, comúnmente conocidos como incineración. Esta operación unitaria de ingeniería química, de más de un siglo de antigüedad, consiste en una descomposición térmica oxidativa de los materiales. Actualmente las nuevas tecnologías incorporadas a este tipo de procesos permiten reducir sustancialmente el peso y el volumen del residuo, a la vez que se recupera con relativa facilidad la energía liberada en forma de electricidad. Existen también otros procesos, como por ejemplo la pirólisis, el plasma, la digestión anaeróbica, el reciclado químico o la producción de combustibles recuperados, que todavía no se encuentran totalmente implantados. Otra alternativa muy extendida en la gestión de residuos es la deposición de los mismos en vertederos más o menos controlados. Aunque, otro modelo todavía considerado basa la gestión de los residuos en el transporte de los mismos a otros territorios menos exigentes en sus políticas de gestión de residuos.

En los últimos años se ha observado un crecimiento en una alternativa a las prácticas más habituales de gestión de residuos: la co-incineración.

Bajo este término queda definida la utilización de residuos de forma regular o adicional como combustible en aquellas instalaciones cuyo principal objetivo es la generación de energía o la producción de productos finales.

En los últimos tiempos, se ha observado un importante desarrollo en el uso de algún tipo de residuos que permite obtener los mínimos energéticos necesarios que algunas procesos industriales requieren. Algunos ejemplos:

- Plantas cementeras: Neumáticos usados, disolventes residuales o aceites usados.
- Centrales térmicas: Fangos procedentes de plantas potabilizadoras o depuradoras de aguas residuales,

Dioxinas y furanos en los procesos térmicos de tratamiento de residuos

Tanto la incineración o co-incineración como la deposición en vertederos presentan ciertos inconvenientes. Por un lado, en los vertederos se producen combustiones espontáneas incontroladas, con la consecuente emisión a la atmósfera de gran cantidad de contaminantes, procesos de lixiviación que pueden afectar a las capas freáticas, o la proliferación de fauna. De igual forma, el tratamiento del residuo en las plantas incineradoras implica la gestión de otro tipo de materiales de rechazo propios de esta actividad, como cenizas, escorias, gases emitidos a la atmósfera o aguas residuales, los cuales contienen productos derivados de la combustión (HCl, HF, CO, CO₂, NO_x, SO₂ y metales pesados). Aunque algunos de estos contaminantes son técnicamente posibles de controlar lo cierto es que este sector ha sido objeto de debate y controversia durante mucho tiempo, cuestionándose siempre al final su seguridad. Esta polémica ha cobrado aún más importancia con la vinculación de la presencia de dioxinas y furanos a la práctica de estas actividades, suscitándose una gran alarma social por el riesgo potencial de estas sustancias para la salud y su impacto sobre el medio.

Las policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) y los policlorodibenzofuranos (PCDFs), más comúnmente conocidos como dioxinas y furanos, constituyen dos grupos de hidrocarburos aromáticos halogenados que engloban un total de 210 compuestos diferentes. Su estructura molecular se caracteriza por la planaridad que confiere la unión de dos anillos bencénicos a través de dos átomos de oxígeno, en el caso de las dioxinas, o de un átomo de oxígeno, en el caso de los furanos. Cada uno de los anillos puede presentar diferentes grados de cloración, de manera que el número de átomos de cloro unidos a una molécula varía entre uno (monoclorados) y ocho (octaclorados). Al mismo tiempo, para un

determinado grupo homólogo de grado de cloración, los átomos de cloro pueden encontrarse unidos a diferentes átomos de carbono, dando lugar a combinaciones no equivalentes, cada una de las cuáles corresponde a un isómero diferente; en total el número de isómeros posibles es de 75 PCDDs y 135 PCDFs.

La similitud estructural entre las dos familias de sustancias hace que los compuestos presenten también propiedades fisico-químicas análogas. En general, las PCDDs y los PCDFs son sólidos cristalinos e incoloros a temperatura ambiente que se caracterizan por una elevada estabilidad térmica y química, con puntos de fusión y ebullición relativamente elevados, estables en medio ácido y básico, e incluso frente a la acción de algunos agentes oxidantes. Además, poseen un marcado carácter lipofílico que se refleja en un elevado índice de partición n-octanol/agua. Todas estas propiedades configuran un marco idóneo para considerar a estos compuestos como potenciales sustancias contaminantes altamente persistentes, capaces de experimentar fenómenos de bioacumulación y de acceder con relativa facilidad a los diferentes niveles de la cadena trófica.

Las PCDDs y los PCDFs son compuestos con un marcado carácter antropogénico que aparecen siempre como subproductos no deseados en determinadas actividades industriales. Al igual que otros tipos de sustancias organocloradas, tales como PCBs o herbicidas, las dioxinas y los furanos son compuestos que se encuentran en el medio con relativa frecuencia, sin embargo, a diferencia de las sustancias mencionadas anteriormente, nunca se han fabricado ni comercializado a escala industrial ya que, salvo para fines de estudio, no se les conoce ninguna aplicación práctica.

Las PCDDs y los PCDFs aparecen en pequeñas cantidades como subproductos inevitables de determinadas reacciones químicas. Su presencia se encuentra vinculada a una gran variedad de procesos industriales, lo que justifica que durante este siglo se haya observado un incremento notable de los niveles de estos compuestos con el aumento de la actividad industrial. Entre las principales fuentes de producción que se conocen en la actualidad cabe destacar los procesos de blanqueo de papel con cloro o los procesos de incineración, por citar sólo algunos ejemplos.

El vínculo establecido entre la incineración de residuos sólidos urbanos y la presencia de dioxinas y furanos motivó la búsqueda de nuevas fuentes generadoras de estos contaminantes relacionadas con los procesos de combustión. Así pues, se describió también su presencia en sistemas de calefacción domésticos que emplean carbón o madera como combustible, en las emisiones gaseosas derivadas de la combustión de gasolina con

plomo, en el humo de los cigarrillos o en las plantas de refinamiento y reciclado de metales.

No obstante, algunos estudios recientes demuestran que las dioxinas y los furanos también pueden tener un origen 'natural'. En 1980, Bumb y col. en su estudio *Química de las trazas del fuego* indicaron la posibilidad de que se formaran pequeñas cantidades de PCDDs/PCDFs en procesos naturales como incendios forestales o erupciones volcánicas.

Estrategias de Reducción y Eliminación de Dioxinas

En España existen ocho grandes plantas de tratamiento de residuos sólidos urbanos, cinco de las cuales iniciaron su actividad a lo largo de esta década, dos más se encuentran en construcción y además existe algún proyecto en estudio que no se indica en la tabla. Con todo, la capacidad actual de estas plantas permite tratar alrededor del 10-15% del total de residuo sólido urbano generado en nuestro país, el resto se gestiona por otros procedimientos entre los que destaca la deposición en vertederos. La Directiva Europea 94167 ICE de 16 de diciembre de 1994, relativa a la incineración de residuos peligrosos, marca sin duda un punto importante en lo que se refiere a la armonización de las diferentes normativas de cada uno de los Estados Miembros de la Unión Europea. Los valores medios de emisión de PCDDs/PCDFs durante un período de muestreo de un mínimo de 6 horas y un máximo de 8 horas no sobrepasen el valor de referencia de 0.1 ng I-TEQ/Nm³.

Hasta la década de los setenta las legislaciones únicamente establecían límites a la emisión de partículas a la atmósfera, por este motivo las incineradoras sólo disponían de ciclones o precipitadores electrostáticos. Más adelante, en la década de los ochenta, un gran número de plantas instalaron equipos de tratamiento de gases con los que, utilizando soluciones alcalinas o lechadas de cal, se logra un alto grado de depuración de los mismos, ya que se reduce considerablemente la emisión de compuestos ácidos y metales pesados. Actualmente se dispone en el mercado especializado de diversos sistemas para la depuración de gases: el seco, que consiste en la adición de hidróxido cálcico sólido, el semiseco, en el cual se utiliza una lechada de cal al 15-20%, y el húmedo, basado en torres de lavado gas-líquido.

A lo largo de la última década las incineradoras han tenido que instalar equipos más sofisticados con el fin de depurar al máximo algunos contaminantes específicos, entre los que se encuentran los óxidos de nitrógeno, las dioxinas y los furanos. Algunas de estas instalaciones son, por ejemplo, SIRUSA (Tarragona), TERSA-Montcada (Barcelona) o TERSA-Besós (Barcelona). Desde la puesta en vigor de la normativa europea, y de acuerdo con la normativa particular vigente en cada

comunidad autónoma (ya que las competencias en esta materia se encuentran transferidas), la mayoría de estas plantas han de cumplir con el límite máximo de emisión de dioxinas y furanos de 0.1 ng I-TEQ/Nm³. Las estrategias que se ponen en práctica en las plantas incineradoras más modernas para reducir al máximo la emisión de PCDDs/PCDFs se basan en medidas primarias se refieren a la óptima gestión del proceso de combustión.

Sin embargo, a pesar de que con las medidas primarias se consigue reducir los niveles de PCDDs/PCDFs, resulta extraordinariamente complejo alcanzar el límite establecido de 0.1 ng I-TEQ/Nm³, por lo que es necesaria la aplicación de medidas secundarias que incluyen la instalación de modernos sistemas de depuración de gases. Básicamente se usan tres tipos diferentes de sistemas que se basan en: procesos catalíticos, adición de carbón y empleo de inhibidores, respectivamente. Las medidas que se aplican en las plantas incineradoras que operan en España incluyen habitualmente la adición de carbón activo.

Balance másico de Dioxinas y Furanos en una planta incineradora de RSU

Aparte del estudio y caracterización de los niveles de PCDDs/PCDFs emitidos a la atmósfera existen otros aspectos importantes a tener en cuenta en el tema de la incineración como es la caracterización de los residuos propios derivados del proceso, esto es, cenizas y escorias. Este tipo de residuos pueden recibir un tratamiento posterior, entre las alternativas más convencionales en este sentido está por ejemplo la cimentación, o bien se depositan en vertederos controlados. Sin embargo, la correcta caracterización de los mismos es un requisito indispensable con independencia del tratamiento del que vayan a ser objeto posteriormente.

La importancia de la eficacia de este tipo de medidas adquiere especial relevancia al observarse que los niveles de PCDDs/PCDFs en el residuo a incinerar supera en algunos casos incluso los 50 pg I-TEQ/g. Esta situación puede llegar a confirmar la hipótesis de que una planta incineradora bien gestionada no solamente deja de ser una fuente, sino que en el balance global el contenido de dioxinas que se forman como consecuencia de los procesos de enfriamiento de los gases de combustión puede ser inferior a la cantidad de dioxinas que se destruyen a lo largo del proceso.

Siguiendo en la misma línea de estudio iniciada en otros países en relación a la problemática de PCDDs/PCDFs en la gestión de residuos sólidos urbanos, se ha realizado estudios en instalaciones nacionales como por ejemplo el llevado a cabo planta incineradora de Tarragona

(SIRUSA). El planteamiento del estudio consideraba los valores de entrada y salida, lo que incluían determinaciones en emisiones a la atmósfera, cenizas, escorias, inmisiones y residuo sólido urbano.

El proyecto se llevó a cabo en diversas campañas de muestreo realizadas entre los años 1998 y 2000, y en conjunto se consideraron casi un centenar de determinaciones en el conjunto del estudio. En todas las muestras analizadas, tanto las consideradas "de entrada (input)" como "de salida (output)" fueron detectados niveles significativos de dioxinas y furanos, lo que permitió establecer un balance másico. Los resultados revelaron valores muy uniformes en los elementos considerados como 'de salida', con valores entre 1.1 y 2 g I-TEQ/año (valor medio: 1.94 g I-TEQ/año). Por el contrario, los valores 'de entrada' un amplio intervalo de concentraciones, entre 0.3 y 9.3 g I-TEQ/año. Teniendo en cuenta estas consideraciones, para el caso particular de la planta objeto de estudio se comportaba como una fuente o sumidero de dioxinas en función de los valores de entrada. En este estudio en particular, el contenido de dioxinas en RSU a partir del cual la planta pasa de ser una fuente a ser un sumidero se estableció en unos 13 ng I-TEQ/kg de muestra.

De igual modo los resultados del análisis de dioxinas del aire utilizado en el proceso de combustión. Si bien la concentración de dioxinas y furanos no afecta de manera significativa al global balance, se pueden observar un amplio intervalo de concentración con valores que van desde 86 hasta 4600 fg I-TEQ/Nm³. Con frecuencia, una de las herramientas más utilizadas para evaluar una posible fuente de dioxinas y furanos es la distribución de PCDDs/PCDFs, lo que corrientemente se conoce como 'pattern' o el 'profile'. Una de las conclusiones del balance másico de una planta de RSU pone de manifiesto las diferencias existentes entre los perfiles y patrones de distribución de PCDDs/PCDFs encontrados en las muestras de los elementos de entrada (RSU y aire de combustión) y las derivadas del proceso de combustión.

Tendencias actuales

En la actualidad los estudios se orientan en la búsqueda de otras fuentes generadoras de dioxinas y furanos desconocidas hasta el momento. Una de las vías para llevar a cabo estos estudios consiste en la realización de inventarios de PCDDs/PCDFs de acuerdo con las fuentes ya conocidas. Cabe señalar las experiencias realizadas por algunos países como Suecia, USA, Canadá, Gran Bretaña. Algunos de estos estudios comparan los niveles emitidos a la atmósfera con la cantidad que se deposita y sostienen la existencia de fuentes desconocidas generadoras de dioxinas y furanos. Por el contrario, existen otras tendencias que

defienden la idea de que fuentes como por ejemplo los incendios forestales se encuentran infravalorados.

La UNEP (United Nations Environment Programme) lleva a cabo un programa para la elaboración de un instrumento legal que permita implementar una acción internacional sobre doce POPs bien conocidos, así como el establecimiento de una comisión científica que permita evaluar futuros compuestos candidatos a ser considerados como contaminantes. Una de las primeras acciones es la asistencia a los diferentes países en la identificación a nivel nacional de las fuentes de dioxinas y furanos a través de los datos existentes en la actualidad. Los primeros resultados aportan datos de inventarios de dioxinas y furanos en 15 países. Las estimaciones más recientes (período comprendido entre 1993 y 1997) establecen valores de emisión en torno al 0500 9 I -TEQ anuales, con una horquilla entre 8300 y 36000 9 I- TEQ anuales.

Por su parte, la VE está realizando también un inventario de dioxinas a través del Landesumweltamt Nordrhein- Westfalen dentro de la política de reducción de los niveles de emisión de dioxinas y furanos (un 90% antes del 2005). El estudio está dirigido a la recopilación de la información disponible en 17 países europeos en relación a las principales fuentes de emisión de dioxinas y furanos, para poder de esta forma aplicar la medidas oportunas que permitan reducir los niveles hasta los valores indicados. De acuerdo con este estudio, el 64 % de las PCDDs/PCDFs emitidos a la atmósfera en el período comprendido entre 1993 y 1995 se atribuyen a plantas incineradoras de residuos sólidos urbanos, plantas de refinamiento y/o reciclado de metales (ferrícos y no ferrícos) e incineradoras de residuos hospitalarios. No obstante, la implantación de nuevos sistemas de depuración de gases en las plantas incineradoras de residuos sólidos urbanos ha hecho que este tipo de instalaciones dejen de ser el objetivo prioritario de los estudios que siguen en el mencionado inventario, para ocuparse de otras fuentes ya señaladas como son las plantas metalúrgicas de refinamiento o reciclado de metales y las plantas de co-generación.

A nivel nacional, el Ministerio de Medio Ambiente colabora con el CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas) y con el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en la realización de un Inventario Nacional de dioxinas, con el objeto de obtener datos sobre la generación de estos contaminantes en España y definir sus principales fuentes de modo similar a otros países europeos.