

## **Estudio de los niveles de emisión de dioxinas a la atmósfera procedentes de plantas cementeras que utilizan combustibles alternativos durante la producción de clínker**

*Esteban Abad, Karell Martínez, Josep Rivera\**

(Recibido el 8 de febrero de 2005. Aceptado el 11 de marzo de 2005)

### **Resumen**

El objetivo de este estudio fue la evaluación de la influencia en los niveles de dioxinas emitidos a la atmósfera como resultado de la utilización de diferentes residuos, tales como neumáticos usados o harinas animales como combustible alternativo durante la producción de clínker. Con este propósito se seleccionaron tres instalaciones que operan en España que fueron evaluadas en diferentes campañas de muestreo. Además, los diferentes residuos fueron evaluados por separado en cada una de las instalaciones. Así, la primera instalación incluyó la adición de harinas animales en la producción de cemento. En la segunda instalación se evaluaron neumáticos fuera de uso y en la tercera planta fueron incorporados los dos tipos de residuos simultáneamente.

En todos los casos, los valores de emisión se mantuvieron por debajo de lo establecido por la Directiva Europea de 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> con valores que se mantuvieron entre 0,001 y 0,042 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>. Además, no se encontraron diferencias significativas entre los valores encontrados en el presente estudio y los determinados en instalaciones que operan habitualmente con combustible convencional.

----- *Palabras clave:* dioxinas, furanos, PCDD/PCDF, emisiones, gestión de residuos, horno cementero, neumáticos, harinas animales.

## **Study of dioxin levels in releases to the atmosphere from the use of secondary fuels in cement kilns during clinker formation**

### **Abstract**

The aim of this study was to evaluate the influence of dioxins in the emission levels to the atmosphere by using some waste materials, such as used tires or meat meal, as secondary fuel during the production of clinker. For this purpose, three different

---

\* Laboratorio de Espectrometría de Masas-Laboratorio de Dioxinas. Departamento de Ecotecnologías, Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales, IIQAB-CSIC. Barcelona, España. eaheco@iiqab.csic.es.

-----□

...

cement plants operating in Spain were chosen to perform the project in different sampling episodes. Moreover, different materials were separately evaluated in each plant. Thus, the first plant included the addition in the kiln of meat meal. In the second plant, rejected tires were checked and finally, in the third plant a mixture of both, tires and meat meal, were burned.

In all cases, the emission values of dioxins, kept below the limits established by European Union Directives of 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> with values ranging between 0,001 and 0,042 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>. Furthermore, no remarkable differences were found in comparison with reported data obtained in spanish cement kiln plants when using conventional fuel.

----- *Key words:* dioxins, furans, PCDD/PCDF, emissions, waste management, cement kiln, tires, meat meal.

## Introducción

La mejor solución para una óptima gestión de los residuos continúa siendo, sin duda, un debate abierto sin una solución definitiva de plena satisfacción. Con gran frecuencia, podemos observar multitud de ángulos, puntos de vista y enfoques de cómo abordar este, digámoslo así, problema. La recuperación, la re-utilización, el reciclado, la minimización en el origen, el compostaje, los tratamientos térmicos en sus diferentes variantes, la deposición en vertederos controlados, etc. son algunas de las prácticas más habituales que tratan de implementarse y consolidarse en esta difícil tarea. Todo ello ha de realizarse, por supuesto, sin una influencia negativa tanto para la salud como para el medio ambiente. La experiencia nos enseña que ninguno de estos planteamientos debe obviarse o rechazarse, sin que previamente se haya realizado un ejercicio de reflexión, confrontado con datos que nos aportan los estudios de campo. Además, la mejor solución en muchos casos es particular de cada momento y lugar.

Una de las líneas definidas por la Unión Europea (UE) en materia de gestión de residuos incluye la co-incineración. Esta práctica consiste en la utilización de forma parcial o total de un residuo como combustible en la elaboración de un producto final o en centrales térmicas destinadas a la obtención de electricidad. Algunas de las instalaciones que hacen uso de esta práctica son, por ejemplo, las plantas de fabricación de cemento. Cada vez es más común el empleo de combustibles alternativos en este tipo de instalaciones (neumáticos fuera de uso, harinas animales, disolventes, aceites usados, etc.) de forma complementaria a los combustibles tradicionales de coque de petróleo o carbón, que aporten la energía requerida por el proceso.

En enero de 2002 el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de España y la Agrupación de Fabricantes de Cemento de España (OFICEMEN) suscribieron un convenio de colaboración cuyo objeto fue la realización de trabajos de investigación y actividades de control de producción de cemento que tengan relación

con el medio ambiente. En concreto, en dicho convenio se abordaron tres temas específicos en relación con la valorización energética de residuos en hornos de cemento:

- Estudio de las emisiones de dioxinas y metales pesados durante el proceso de valorización.
- Estudio de los clínkeres producidos.
- Estudio de los metales pesados en los cementos producidos con dichos clínkeres, y de la lixiviación de metales en hormigones y morteros derivados de estos cementos.

El presente artículo se constituye en un resumen de los resultados obtenidos en dicho proyecto en lo concerniente a las emisiones de dioxinas y furanos cuando se utilizan combustibles alternativos (neumáticos fuera de uso y harinas animales) en la producción de cemento. Este proyecto es el primer estudio que se realiza de forma coordinada por el CSIC en tres fábricas diferentes valorizando distintos residuos en distintas proporciones para evaluar el potencial impacto al medio ambiente de la emisión de contaminantes orgánicos persistentes, así como de metales pesados como resultado de la utilización de residuos como combustibles alternativos.

Las referencias legales más recientes que nos permiten hacer una evaluación de los resultados obtenidos con unos valores de emisión comparativos son la Directiva 2000/76 [1] sobre incineración y co-incineración de residuos y su transposición al ordenamiento jurídico estatal a través del Real Decreto 653/2003 de incineración de residuos. En ellas se establecen los valores límite de emisiones que todo tratamiento térmico de residuos debe cumplir para mantener un elevado grado de protección al medio ambiente y a la salud de las personas. Esta legislación, más estricta que las anteriores directivas comunitarias relativas a la incineración de residuos, será de aplicación a estas fábricas a partir del 31 de diciembre de 2005, y constituye una referencia importante para la evaluación de las emisiones durante la valorización de residuos. En ella se establecen las condiciones particulares para los hornos de cemento que valoricen residuos.

Otros estudios evalúan plantas de cemento que utilizan residuos como combustibles alternativos. Cabe destacar el proyecto realizado en Francia en los alrededores de dos cementeras. El planteamiento del estudio incluyó la determinación de dioxinas y metales pesados en suelos, vegetales y aire ambiente y evaluación del riesgo sobre la salud. La conclusión del estudio fue que la actividad de estas fábricas no suponía un riesgo adicional para la calidad del entorno o la salud de las personas [2].

### **Desarrollo y metodología del estudio**

El objeto del estudio fue determinar si las emisiones de los hornos de clínker durante el empleo de residuos como combustible alternativo se mantenían en unos valores que permitieran garantizar la calidad ambiental del entorno y cumplieran con los estándares medioambientales establecidos por la legislación vigente. El diseño del estudio incluyó la selección de tres fábricas atendiendo a los tipos de residuos que utilizan las harinas animales y los neumáticos, los residuos más utilizados actualmente en España:

Fábrica 1: harinas animales, con un poder calorífico inferior de unas 3.500 kcal/kg.

Fábrica 2: neumáticos fuera de uso, con un poder calorífico inferior de unas 6.500 kcal/kg.

Fábrica 3: harinas animales y neumáticos fuera de uso.

En las tres fábricas el combustible tradicional empleado es el coque de petróleo con un poder calorífico inferior de 7.500 kcal/kg.

Para evaluar los niveles de dioxinas y furanos en dichas instalaciones se tomaron dos muestras de emisión en fechas diferentes y un blanco de campo. Las muestras fueron recolectadas por distintos organismos de control autorizados (OCA), de acuerdo con requisitos mínimos indicados por la Norma UNE 1948-1:1996 y posteriormente enviadas a los laboratorios del IIQAB del CSIC para su posterior análisis [3].

Los muestreos se realizaron en condiciones de rutina de funcionamiento del horno, con una alimentación de residuos cuya cantidad osciló de una fábrica a otra en función de la disponibilidad de los mismos. Son cantidades que pueden considerarse como habituales en las fábricas que valorizan residuos en España, en torno a valores del 5, 10, y 15% de sustitución de energía térmica de residuos respecto del total de energía aportada al horno, aunque estos valores pueden llegar a ser más elevados en función de la disponibilidad de los residuos, y en países como Holanda, Suiza, Francia, Noruega, Suecia, Austria o Bélgica la media supera el 30%. Los detalles sobre condiciones de operación de las fábricas, fechas de campaña y parámetros para determinar se encuentran definidos en la tabla 1.

Una vez recolectadas, las muestras eran enviadas al laboratorio para su posterior análisis. La metodología analítica empleada en el estudio se adaptó a lo descrito en el procedimiento EN-1948-2 y 3:1996 [4]. Las etapas que definieron el análisis fueron la captación o toma de muestra, la extracción, la purificación y fraccionamiento del extracto y posteriormente análisis por espectrometría de masas de alta resolución. La etapa de cuantificación fue llevada a cabo siguiendo el método de la dilución isotópica.

La etapa de extracción se llevó a cabo mediante la utilización de un cuerpo Soxhlet. La muestra, formada principalmente por amberlita XAD-2 y el filtro, se introduce en un cartucho de extracción, donde se añade una cantidad conocida de congéneres tóxicos marcados isotópicamente con  $^{13}\text{C}$  (EN-1948-ES, Wellington Laboratorios, Guelph, Canadá) tal como se indica en el procedimiento EN-1948-2:1996 [4]. De igual forma los líquidos condensados obtenidos durante la captación fueron extraídos mediante una técnica clásica líquido-líquido, utilizando diclorometano como disolvente. Una vez realizada la captación, todas aquellas piezas de vidrio que forman parte del tren de captación fueron tratadas con dos disolventes, primero acetona y luego tolueno. Finalmente, el extracto se concentra mediante evaporador rotatorio previo a la fase de purificación.

**Tabla 1** Condiciones de operación, campaña de muestreo y parámetros para determinar en el estudio para la evaluación de la utilización de combustibles alternativos en plantas de producción de cemento

<b>Fábrica 1. Harinas animales</b>		
Fábrica con proceso vía seca, precalcinador y precalentador de ciclones de 5 etapas. Limpieza de partículas en los gases de salida mediante filtro de mangas.		
	<b>Primera campaña</b>	<b>Segunda campaña</b>
Fecha de captación	17/05/2002	26/03/2003
Alimentación de combustible tradicional	15,6 t/h de coque de petróleo	15,6 t/h de coque de petróleo
Alimentación de residuos	1,6 y 2 t/h de harinas animales	1,6 y 2 t/h de harinas animales
Punto de alimentación	Quemador principal	Quemador principal
Porcentaje de sustitución térmica por residuos	4,8-6%	4,8-6%
Alimentación de materia prima (crudo)	230 t/h	230 t/h
<b>Fábrica 2. Neumáticos fuera de uso</b>		
Fábrica con proceso vía seca, precalcinador y precalentador de ciclones de 4 etapas. Limpieza de partículas en los gases de salida mediante filtro de mangas.		
	<b>Primera campaña</b>	<b>Segunda campaña</b>
Fecha de captación	16/07/2002	11/12/2002
Alimentación de combustible tradicional	8,5 t/h de coque de petróleo	8,5 t/h de coque de petróleo
Alimentación de residuos	1 t/h de neumáticos	1 t/h de neumáticos
Punto de alimentación	Precalcinador	Precalcinador
Porcentaje de sustitución térmica por residuos	9,4%	9,4%
Alimentación de materia prima (crudo)	100 t/h	100 t/h
<b>Fábrica 3 Harinas animales y neumáticos fuera de uso, simultáneamente</b>		
Fábrica con proceso vía seca, precalcinador, y precalentador de ciclones de 4 etapas. Limpieza de partículas en los gases de salida mediante electrofiltro.		
	<b>Primera campaña</b>	<b>Segunda campaña</b>
Fecha de captación	13/9/2002	17/07/2003
Alimentación de combustible tradicional	5,7-7,8 t/h de coque de petróleo	6,6 t/h de coque de petróleo
Alimentación de residuos	1,0 -1,2 t/h de neumáticos más 0,7 t/h de harinas animales	0,6 t/h de neumáticos más 0,7 t/h de harinas animales
Punto de alimentación	Neumáticos en el precalcinador harinas animales en el quemador principal	Neumáticos en el precalcinador harinas animales en el quemador principal
Porcentaje de sustitución térmica por residuos	El 10 y el 4%, respectivamente, de neumáticos y harinas animales, con una sustitución total del 14%	El 8 y el 5%, respectivamente, de neumáticos y harinas animales, con una sustitución total del 13%
Alimentación de materia prima (crudo)	110 y 125 t/h	110t/h

Los disolventes empleados en todo momento fueron adquiridos en Merck (Alemania), calidad para análisis de trazas orgánicas [4-7].

Una vez realizada la extracción, el análisis continúa en una etapa de purificación y fraccionamiento basada en métodos de cromatografía de adsorción sólido-líquido. Para ello, el extracto se somete a la acción de diferentes adsorbentes en un sistema de gestión de fluidos que permite realizar esta etapa de forma secuencial y automatizada. Los adsorbentes utilizados en estas etapas son sílice modificada con  $H_2SO_4$  y NaOH, seguido de una columna de alúmina básica y finalmente una columna de carbón activo. Como eluyentes se utilizan disolventes de diferente polaridad como hexano, diclorometano, tolueno y acetato de etilo. Finalmente, el extracto se concentra, primero con evaporador rotatorio, y después con corriente de nitrógeno.

La determinación final se realiza mediante cromatografía de gases de alta resolución (HRGC) acoplada a espectrometría de masas de alta resolución (HRGC/HRMS), utilizando una columna cromatográfica apolar J & W DB-5ms o equivalente, y como espectrómetro de masas de alta resolución un Autospec Ultima (Micromass, Manchester).

La detección se efectúa por espectrometría de masas de impacto electrónico a una resolución mínima de 10.000 y trabajando en modo S. I. R. (Selected Ion Recording) obteniéndose así una alta sensibilidad y selectividad. Los compuestos son identificados específicamente por la señal de los dos iones moleculares M y  $M^{+2}$  o  $M^{+4}$  del isómero nativo y el correspondiente marcado con  $^{13}C$ , por la relación isotópica correcta y por tiempos de retención cromatográficos.

Previamente al análisis de la muestra por HRGC/HRMS se ha de proceder a la calibración del espectrómetro a una resolución de 10.000, a la determinación de la linealidad y rectas de calibrado para cada uno de los 17 congéneres tóxicos, a partir de los cuales se obtienen los factores de respuesta relativos (RRF). Por esto último, se utilizan al menos cinco soluciones de calibra-

do suministradas por Wellington Laboratories (Guelph, Canadá), que contienen cada una de ellas concentraciones exactamente conocidas de los 17 congéneres 2,3,7,8 sustituidos nativos así como los correspondientes marcados con  $^{13}C$ , tal como se especifica en el método EN-1948-3:1996 [4].

Para la cuantificación, se emplea el método de dilución isotópica, que tiene en cuenta la relación entre la suma de las áreas de los iones M y  $M^{+2}$  o  $M^{+4}$  del compuesto nativo y el correspondiente marcado, así como los RRF determinados previamente en las rectas de calibración. Con este método, los resultados son automáticamente corregidos por las pérdidas inevitables producidas durante los procesos de extracción y purificación.

El análisis de dioxinas y furanos incluye una serie de medidas para asegurar la bondad de los resultados que son conocidas como "Quality control and quality assurance measures". Estas medidas contemplan toda una serie de etapas divididas en diferentes niveles. Un primer nivel hace referencia a la idoneidad de los procedimientos analíticos necesarios para el análisis de PCDD/PCDF. En este caso se trata de los requisitos mínimos indicados en la Norma Europea EN-1948:1996. El segundo nivel de actuación está dirigido a la comprobación de aquellos aspectos del análisis que hacen referencia por ejemplo al poder de resolución y sensibilidad del instrumento, a la correcta separación por cromatografía de gases. También se incluyen en este punto aquellos requisitos necesarios para evitar falsos positivos como son la relación isotópica y tiempos de retención. Finalmente, el tercer nivel hace referencia al análisis de blanco que cubran todo el procedimiento analítico, al análisis de muestras en paralelo, la correcta participación en ejercicios interlaboratorio y al análisis periódico de materiales de referencia (CRM) [6, 7, 13].

## Resumen y valoración de resultados

En la tabla 2 se resumen los resultados obtenidos para cada tipo de instalación en cada una de las

campañas llevadas a cabo y para cada uno de los parámetros evaluados. En general, la primera evaluación de los mismos es que los valores de emisión están por debajo de los límites de la legislación relativa a la combustión de residuos.

Para el caso de dioxinas y furanos las tres fábricas estudiadas presentan niveles entre 0,001 y 0,042 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, valores inferiores, en cualquier caso, a 0,1 ng I-TEQ Nm<sup>3</sup>, límite establecido para las instalaciones que emplean residuos como combustible. En la figura 1 se puede comparar la distribución de los distintos valores de dioxinas y furanos obtenidos en cada una de las plantas frente al límite de 0,1 ng I-TEQ Nm<sup>3</sup>.

Estos datos son similares a los reflejados en el Inventario Nacional de Dioxinas durante el periodo 2000-2001 correspondientes a 40 mediciones en 20 hornos de plantas de casi toda la geografía española. Estos hornos no estaban empleando en esas fechas residuos como combustibles, por lo que pueden constituir una muestra representativa de las emisiones de los hornos de cemento con combustibles tradicionales [8].

Los datos de emisiones de los hornos de las empresas cementeras que participaron en este inventario se representan en la figura 1 en los

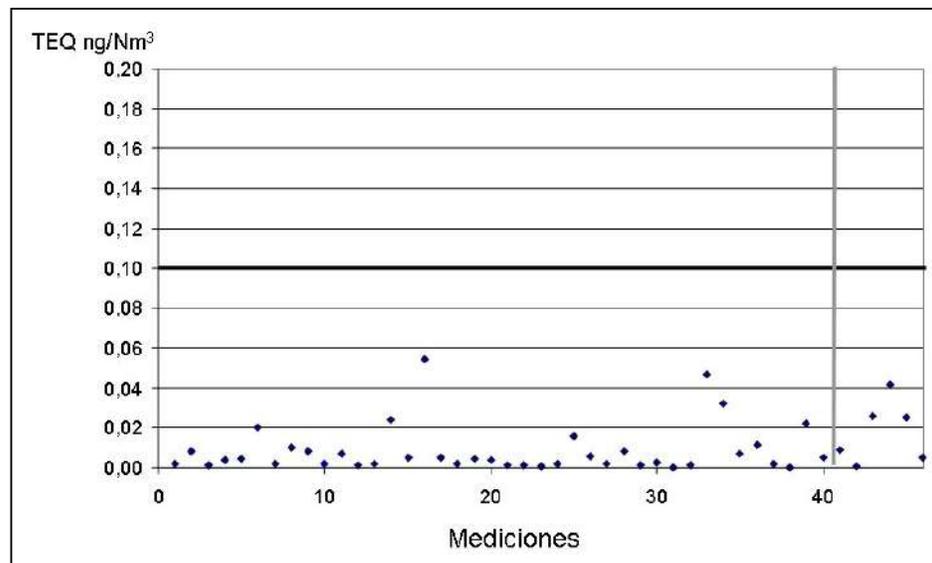
**Tabla 2** Resultados obtenidos por campaña de muestreo de los parámetros evaluados en cada instalación: dioxinas y furanos

<b>Fábrica 1. Harinas animales</b>	
Primera campaña (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> )	Segunda campaña (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> )
0,009	0,001
<b>Fábrica 2. Neumáticos fuera de uso</b>	
Primera campaña (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> )	Segunda campaña (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> )
0,026	0,042
<b>Fábrica 3. Harinas animales y neumáticos fuera de uso, simultáneamente</b>	
Primera campaña (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> )	Segunda campaña (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> )
0,025	0,005

40 primeros puntos, mientras que los 6 valores a la derecha de la línea vertical corresponden a los valores obtenidos en las tres fábricas objeto del presente estudio, que usaban combustibles alternativos.

Mediante un análisis estadístico sencillo de los datos se puede concluir que no existen diferencias significativas entre ambas poblaciones de datos [9]. El análisis de varianza de un factor y dos tratamientos (con utilización de residuos o sin ella) para un nivel de significación del 95% arroja el valor crítico para el estadístico F de 4,06, mientras que el valor F obtenido de la hipótesis de que ambos conjuntos de medidas pertenecen a una misma población es 2,90. Puesto que el valor F obtenido es menor que el valor crítico la hipótesis se puede dar por buena, es decir, las emisiones con combustibles alternativos pueden pertenecer a la misma población que las emisiones con combustibles tradicionales.

Para poder explicar estos resultados podemos revisar brevemente algunos aspectos que se deben tener en cuenta en la fabricación de cemento, así como determinadas características específicas del horno de clínker. La fabricación de cemento requiere que las materias primas minerales que se introducen en el horno alcancen temperaturas de clinkerización (1.450-1.480 °C) en una atmósfera oxidante. La temperatura en el quemador principal puede alcanzar los 2.000 °C y los gases permanecen durante más de 5 seg a 1.200 °C en presencia de oxígeno, condiciones que aseguran la destrucción de los componentes orgánicos de los residuos valorizados. También en el precalcinador, la temperatura de los gases de combustión supera los 1.100 °C, y la permanencia por encima de 850 °C está en torno a los 3 seg. Estas condiciones dificultan en gran medida la generación de dioxinas y furanos durante la combustión. En cuanto a la posible síntesis de novo, los gases de combustión se enfrían luego con relativa rapidez y pasan a través del intercambiador de calor, en el que atraviesan el flujo de materia prima particulada (principalmente cal) que desciende hacia el horno.



**Figura 1** Emisiones de dioxinas y furanos en hornos de cemento en España (años 200 y 2001 *versus* campaña de mediciones con residuos

Las concentraciones de estos compuestos obtenidas en el presente trabajo concuerdan con valores documentados en la literatura correspondientes a fábricas de cemento que utilizan mezclas de combustible tradicional y materiales alternativos. Por ejemplo, el estudio de Kuhlmann publicado en 1996 [10] presenta más de 150 medidas realizadas en 16 hornos de cemento alemanes, comparando los resultados de los hornos que utilizaban diversos residuos (aceites usados, neumáticos y otros) como combustible alternativo con los de los hornos que utilizaban combustibles tradicionales, no observando diferencia entre los mismos en función del combustible. De igual forma, en un análisis de las emisiones de dioxinas y furanos en los hornos de cemento franceses, se han comparado las emisiones de los hornos que destruyen harinas animales (40 mediciones) con las emisiones de fábricas que no las destruyen (22 mediciones), y no se observa ningún incremento en la media de los resultados [2]. Finalmente, en la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos por Fiedler [11] en la medición de emisiones en dos fábricas que introdujeron neumáticos y residuos líquidos como parte de su combustible. En ambos casos, las concentraciones de dioxinas y furanos en las

emisiones de dichas instalaciones no excedieron los 0,0029 ng I-TEQ Nm<sup>3</sup>.

Por otra parte, existen referencias de emisiones de hornos de clínker independientemente del tipo de combustible que utilicen. El inventario europeo de emisiones al aire de dioxinas y furanos realizado durante los años 1995-2000 corrobora que la industria cementera no supone una aportación significativa al total de estos contaminantes al medio ambiente [12]. En la mayoría de los casos las plantas cementeras no exceden el valor de 0,1 ng I-TEQ Nm<sup>3</sup>, pudiendo deberse las excepciones a condiciones especiales del proceso o presencia abundante de compuestos orgánicos en las materias primas [10].

**Tabla 3** Resultados de dioxinas y furanos publicados por Fiedler y colaboradores en 2002 en plantas cementeras de revalorización energética en Tailandia

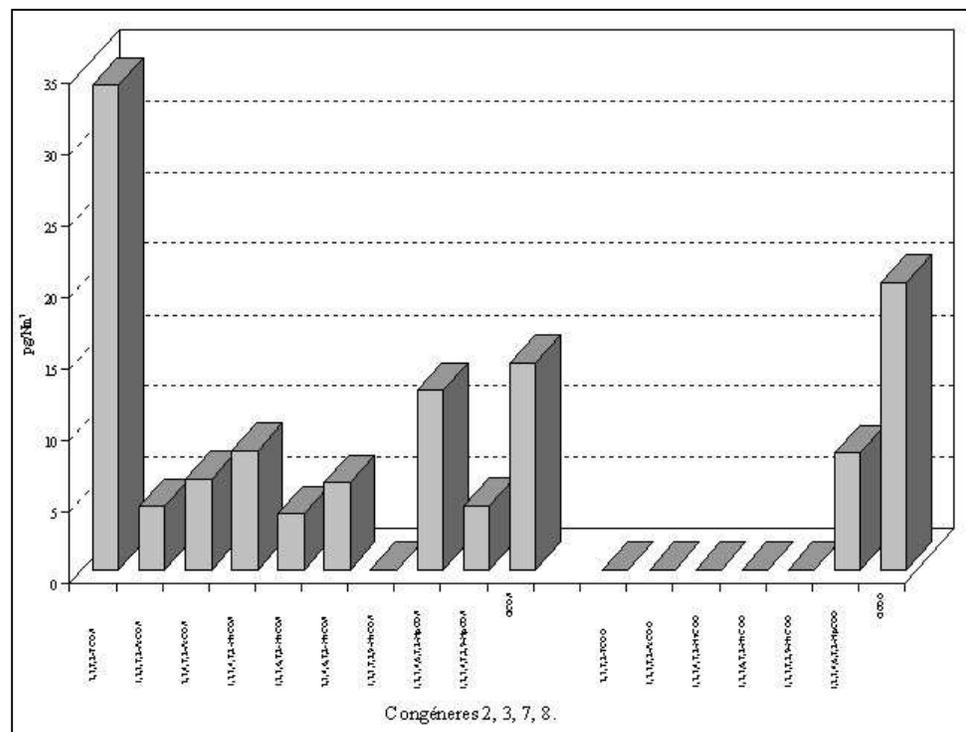
	<i>ng I-TEQ Nm<sup>3</sup></i>
Fábrica A	0,0105
Fábrica A + neumáticos	0,0029
Fábrica B	0,0008
Fábrica B + residuos líquidos	0,0003

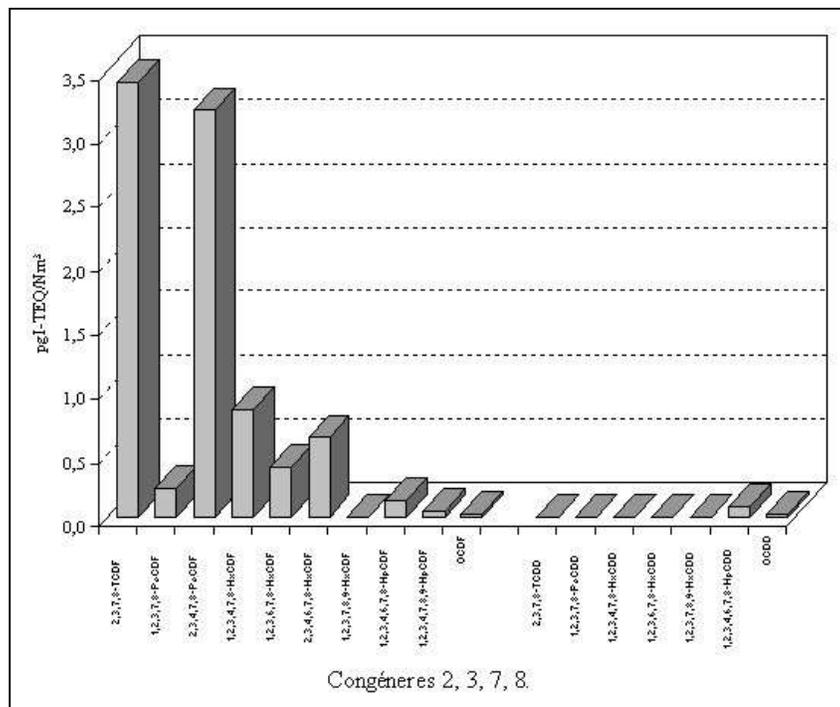
Una de las herramientas más utilizadas en la evaluación de los resultados de dioxinas y furanos hace referencia al análisis del ‘pattern’ o distribución de dioxinas. En la literatura existen multitud de trabajos que detallan una distribución isómero-específica de dioxinas y furanos en función de la fuente responsable de la emisión de estos contaminantes. Algunos ejemplos claros los encontramos en el estudio realizado por el Laboratorio de Dioxinas en la caracterización de las fracciones de rechazo de los procesos de combustión que se producen en las plantas incineradoras de residuo sólido urbano [6-7]. En estos casos tan particulares, la distribución de PCDD/PCDF pone de manifiesto mayor concentración de furanos frente a dioxinas, en una relación expresada en equivalente tóxico entre 3 y 4.

Para el caso concreto del estudio que se llevó a cabo en las plantas de fabricación de clínker que se indican en la presente memoria, los resultados

muestran dos hechos que se destacan en cuanto a la distribución de congéneres:

- El primero de ellos reside en una distribución de PCDD/PCDF con mayor concentración de furanos frente a dioxinas. Hecho que cabe esperar en un proceso de combustión.
- Sin embargo, la diferencia respecto a la distribución clásica observada en los procesos de combustión sería la predominancia del 2,3,7,8-TCDF (tetraclordibenzofurano), que tiene un peso significativamente mayor que el resto de congéneres en gran parte de los análisis.
- Comparando estos “patterns” hallados con los perfiles de las dioxinas y furanos en las muestras de emisiones de hornos de cemento analizadas por el Inventario Nacional de Dioxinas [8], con 40 mediciones en 20 hornos





**Figura 3** Distribución isómero-específica de las 17 dioxinas y furanos tóxicos expresados en equivalentes tóxicos (pg I-TEQ/Nm<sup>3</sup>) en muestras de emisión analizadas en el presente estudio

sin empleo de combustibles alternativos, se observan grandes similitudes.

El análisis de los resultados por congéneres obtenidos en las 6 mediciones realizadas en el presente estudio revela que el “pattern” típico de emisión de un horno de cemento se sigue manteniendo independientemente de la sustitución parcial del combustible por harinas animales o neumáticos, o ambos simultáneamente.

Las figuras 2 y 3 muestran un ejemplo de la distribución isómero-específica de las 17 dioxinas y furanos tóxicos expresados tanto en concentración (pg/Nm<sup>3</sup>) como en equivalentes tóxicos (pg I-TEQ/Nm<sup>3</sup>) de una de las muestras de emisión analizadas en el presente estudio.

## Referencias

1. Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 4 de diciembre de 2000, relativa a la incineración de residuos. DOCE 28/12/2000.
2. Capmas, A. “The French Cement Industry experience in the use of waste fuels”. *5<sup>th</sup> Colloquia of managers and technicians of cement plants. ATHIL*. Sevilla. Febrero, 2003.
3. EPA. Method 23: Determinations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from stationary sources. Washington. 1989.
4. EN-1948-1,2,3:1996. European Standard, Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs. European Committee for Standardization, Brussels. 1996.
5. EPA. Method 1613: Tetra-through Octa-chlorinated Dioxins and Furans by isotopic dilution HRGC/HRMS. Washington. 1995.
6. Abad, E. et al. “Improvements in the Dioxin Abatement Strategies at the Municipal Waste Management plant in Barcelona”. *Chemosphere*. Vol. 50. 2003. pp. 1175-1182.
7. Abad, E. et al. “Dioxin Abatement Strategies at the Municipal Waste Management plant of Tarragona (Spain)”. *Environmental Science and Technology*. Vol. 36. 2002. pp. 92-99.
8. Fabrellas, B. et al. “First evaluation of PCDD/Fs releases to the atmosphere from the manufacture of cement in

N.º 33, junio de 2005 □

- Spain". *Organohalogen Compounds*. Vol. 56. 2002. pp. 139-142.
9. Casas, J. M. *Inferencia estadística para economía y administración de empresas*. Editorial Centro de Estudios Fundación Areces S.A. 1996.
  10. K. Kuhlmann, et al. "PCDD/F Emissions from German Cement Clínter kilns". *Organohalogen Compounds*. vol. 27. pp. 78-83. 1996.
  11. Fiedler, H. et al. "PCDD/PCDF emissions from stationary sources – First results from Thailand". *Organohalogen Compounds*. Vol. 59. 2002. pp. 211-214.
  12. Quaß, U. et al. "The European Dioxin Air Emission Inventory Project-Final Result". *Chemosphere*. Vol. 54. 2004. pp. 1319-1327.
  13. Abad, E. et al. "Polychlorinated dibenzo-p-dioxin/ polychlorinated dibenzofuran releases into the atmosphere from the use of secondary fuels in cement kilns during clinker formation. *Environmental Science and Technology*. Vol. 38. 2004a. pp. 4734-4738.
  14. Abad, E. y J. Rivera. "Residuos como combustibles alternativos en la producción de cemento. Emisiones de dioxinas y furanos". *Ingeniería Química*. 2004b. pp. 409, 201-206.
  15. MacBerthouex, Paul and Linfield C. Brown. *Statistics for Environmental Engineers*. Lewis Publishers. 2002.
  16. Real Decreto 653/2003 de 30 de mayo, sobre incineración de residuos. BOE. 14. Febrero, 2003.