

Dioxinas y furanos en cenizas de incineración

*Marta Isabel Cobo**, *Andrés Emilio Hoyos**, *Beatriz Aristizábal** y *Consuelo Montes de Correa**

(Recibido el 23 de octubre de 2003. Aceptado el 23 de septiembre de 2004)

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de la cuantificación de dioxinas y furanos en las cenizas volantes del ciclón de un horno incinerador de residuos hospitalarios usando el protocolo US EPA 8280A. Con los resultados de cuantificación se hicieron estimativos preliminares de las emisiones de dioxinas y furanos, tanto en el material particulado como en los gases de chimenea. Adicionalmente, se analizaron algunas variables de operación del horno que afectan la formación de dichas sustancias: tiempo de residencia, temperatura, presencia de elementos metálicos y mezcla aire/combustible, entre otros. Finalmente, se presentan algunas medidas que han probado ser útiles para mejorar el proceso de incineración de residuos hospitalarios.

----- *Palabras clave:* dioxinas, furanos, incineración de residuos, contaminación ambiental, cenizas.

Dioxins and furans in fly ashes from an incinerator

Abstract

The amount of dioxins and furans in fly ashes from a medical waste incinerator was determined following the US EPA 8280A protocol. Dioxin emissions in both particulate matter and exit gas stream from the incinerator's chimney were estimated. Furthermore, the role of several operating conditions: residence time, combustion temperature, metal content, and oxygen levels, as possible factors leading to dioxin formation are discussed. Some useful recommendations to improve the process of incineration of medical residues are also outlined.

----- *Key words:* dioxins, furans, residues incineration, ambient contamination, ashes.

* Grupo de Catálisis Ambiental. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. cmontes@udea.edu.co.

Introducción

Dioxinas y furanos son los nombres comunes con los que se conoce a dos grupos de compuestos organoclorados: policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDD) y policlorodibenzofuranos (PCDF). Algunas de estas sustancias poseen propiedades altamente tóxicas y se generan en una gran variedad de procesos industriales [1, 2, 3, 4]. Son contaminantes persistentes en el medio ambiente, en el que se encuentran ampliamente distribuidas a concentraciones muy bajas [5, 6, 7, 8]. El compuesto más tóxico de los PCDD/F es 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (2378-TCDD en forma abreviada). Con base en dicho compuesto se ha definido el factor de equivalencia tóxica, que expresa el potencial toxicológico de cada uno de los congéneres relativo al compuesto más tóxico debido a que normalmente en las muestras reales nunca se encuentra un solo isómero, sino una mezcla de isómeros tóxicos y no tóxicos. Este método se basa en dos hechos comprobados: los compuestos que se encuentran clorados en las posiciones 2,3,7,8 presentan, de forma cualitativa, un mecanismo de acción idéntico, aunque la potencia puede variar de unos a otros. El otro hecho tiene que ver con que la respuesta toxicológica tiene carácter aditivo cuando se encuentran mezclados [5, 9, 10, 11].

De aquí se deriva el concepto de *toxic equivalent quantitated* o equivalente tóxico total (TEQ) que es el resultado de sumar el producto de cada concentración de isómero por su factor de equivalencia tóxica. De esta forma se obtiene un único valor que permite que una mezcla de sustancias pueda ser evaluada como si tan sólo estuviera presente la 2,3,7,8-TCDD. En la actualidad, los factores más aceptados y usados para muestras ambientales y alimentos son los i-TEF (international toxics equivalent factors, 1998) [11].

En el ámbito mundial países como Japón, EE. UU. y los pertenecientes a la Unión Europea han elaborado medidas legislativas para regular las emisiones de dioxinas y furanos. Por ejemplo, los países de la UE tienen un marco legal común, el *Council Directive 2000/76/EC of 4*

December 2000 on the waste incineration, que fija los límites de emisiones de dioxinas y furanos para incineradoras de residuos en 0,1-0,5 ng i-TEQ/Nm³, dependiendo de la capacidad y del tipo de residuo. En Colombia, la resolución 0058 de 2002 y la 0886 de 2004 del Ministerio del Medio Ambiente establece las cantidades máximas permisibles de emisión de dioxinas y furanos para incineradores de residuos sólidos y líquidos. Sin embargo, el contenido de PCDD/F en las cenizas volantes y los lodos se regulan sólo en muy pocos países. Por ejemplo, la US EPA fija una concentración máxima de 1 ppb i-TEQ para permitir la admisión de las cenizas volantes en un relleno [13].

Las cenizas volantes resultantes de la incineración están clasificadas como residuos peligrosos, no sólo por la presencia de cantidades significativas de metales pesados, sino también por su alto contenido de PCDD/F. Además de la dificultad tecnológica para evitar su formación y prevenir su adsorción en los materiales porosos retenidos por los electrofiltros [13], existen muy pocas opciones de disposición. En general, el residuo de ceniza requiere inertización antes de disponerlo en un vertedero controlado. No obstante, en muchos países en vía de desarrollo, incluyendo Colombia, es muy probable que los contenidos de PCDD/F superen los niveles legislados por los países desarrollados. En este trabajo se determinó la concentración de dioxinas y furanos en muestras de cenizas volantes recogidas en el ciclón de un incinerador de residuos hospitalarios. Los resultados de la cuantificación de dioxinas y furanos en dichas muestras se usaron para realizar un estimativo preliminar de las emisiones en la corriente gaseosa, incluyendo el material particulado que sale por la chimenea. La estimación se hizo teniendo en cuenta estudios previamente reportados [5, 14]. Además, se analizaron los parámetros que inciden en la emisión de PCDD/PCDF [15, 16, 17, 18], como temperatura alcanzada por los gases de combustión, tiempo de residencia, temperatura de formación de PCDD/PCDF, presencia de elementos que actúan como catalizadores en la formación de PCDD/PCDF,

mezcla aire/combustible, oxígeno y dióxido de carbono. Todo esto se hizo con el fin de obtener una idea global sobre el funcionamiento del incinerador, y sugerir tecnologías y dispositivos de control que podrían reducir hasta un 95% la emisión de dioxinas y furanos al ambiente [5, 18, 19, 20].

Experimentación

Obtención de la muestra

En la tabla 1 se listan las temperaturas del horno incinerador, la cantidad de residuo incinerado y las escorias y cenizas producidas.

Las muestras se recolectaron en el ciclón de un horno incinerador de residuos hospitalarios del Valle de Aburrá. Se tuvieron en cuenta las temperaturas en cada cámara del horno y la cantidad de residuos patológicos incinerados en ese lote. Después de apagar y enfriar el horno, se pesaron las cenizas recolectadas en la primera cámara y en el ciclón. Por último, se tomaron tres muestras de las cenizas volantes homogeneizadas y dispuestas en una caneca, escogiendo los tres puntos de muestreo en forma de triángulo. Las muestras se almacenaron a 4 °C, envueltas en papel aluminio [21].

El horno se construyó en Colombia en 1993 con tecnología de los años ochenta, planos tipo Michaelis y material refractario colombiano. La primera cámara de combustión tiene dimensiones de 1,5 x 1,5 x 2,0 m, la segunda cámara es de

1,50 x 0,5 x 2,0 m y la zona de enfriamiento de 1,5 x 0,5 x 2,0. Finalmente, el horno posee una batería de nueve ciclones para retener el material particulado con eficiencia de 98% en material mayor a cinco micras (datos del fabricante). El horno utiliza como combustible aceite combustible para motores (ACPM), que es el diesel elaborado por Ecopetrol (Empresa Colombiana de Petróleos). Se inyectan 0,045 m³/h de combustible en la primera cámara y 0,032 m³/h en la segunda y tiene una única entrada de aire para la combustión a través de un ventilador de 12.500 pie³/min (21.240 m³/h). La capacidad máxima del horno es de 150 kg de residuo/h. Los gases se enfrían al mezclarlos con aire hasta una temperatura entre 250-280 °C antes de llevarlos a una batería de ciclones. En la tabla 2 se presentan los resultados del muestreo isocinético realizado por la empresa GSA Ltda.

Método de extracción

Se utilizaron estándares EN-1948ES y EN-1948IS de la norma europea [11] adquiridos en Technospec de España. Para cada proceso de extracción se tomaron 4 g de cenizas volantes y se le adicionaron 5 µL del estándar de fortificación EN-1948ES que contiene trece dioxinas y furanos marcados con ¹³C. A esta mezcla se le realizó una digestión ácida con 20 ml de HCl durante dos horas y posteriormente se pasó a través de un filtro de fibra de vidrio de 0,7 µm. El proceso de extracción de las dioxinas se realizó en un aparato Soxhlet utilizando tolueno como solvente por 48 h. El extracto final se concentró para eliminar el

Tabla 1 Datos de operación del horno

<i>Variable</i>	<i>Muestra 1</i>	<i>Muestra 2</i>	<i>Muestra 3</i>
Temperatura en la primera cámara (°C)	1.000,00	1.000,00	1.000,00
Temperatura en la segunda cámara (°C)	1.100,00	1.100,00	1.100,00
Residuo incinerado (kg/h)	134,00	123,00	142,00
Escoria producida (kg/h)	1,87	1,85	2,03
Material particulado (g/h)	208,30	205,00	206,09

Tabla 2 Análisis isocinético del gas de salida, T = 173,1 °C [22]

<i>Componente</i>	<i>Composición</i>
CO ₂	3,17%
O ₂	15,40%
N ₂	81,43%
CO	No analizado
Material particulado	101,80 mg/m ³
SO ₂	9,80 mg/m ³
Neblinas ácidas	25,30 mg/m ³
NOx	120,00 mg/m ³

tolueno y se diluyó con hexano, antes de iniciar el proceso de purificación.

La purificación se realizó pasando el extracto a través de tres columnas empacadas con sílica, florisil y alúmina respectivamente. Los PCDD/F se eluyeron desde cada columna con diferentes solventes. Finalmente se transfirió la muestra a un vial cónico y se le adicionó 1,2 µL de la solución de inyección EN-1948IS.

Detección de dioxinas y furanos por HRGC/LRMS

El equipo utilizado para la determinación de las dioxinas fue un cromatógrafo de gases Varian

GC 3800 acoplado a un espectrómetro de masas de baja resolución (HRGC/LRMS) Varian Saturn 2000 con detector selectivo de masas, trampa de iones e inyector con temperatura programable 1079. Las condiciones de operación fueron reportadas en un artículo previo [23].

Resultados

Concentración de dioxinas y furanos en las cenizas volantes (pg de PCDD/F/g de ceniza)

Las concentraciones de los 17 isómeros de PCDD/PCDF para cada muestra analizada se presentan en la tabla 3. En la figura 1 se muestran los resultados de concentración promedio de dioxinas y furanos en las muestras. Como puede observarse, los PCDD/F se encuentran en mayor proporción que los PCDD, lo cual indica que el mecanismo de formación de estos compuestos es similar al que se ha postulado para la síntesis de novo [24].

Condiciones de operación del horno

Exceso de oxígeno

En el proceso se requiere oxígeno para la combustión tanto del ACPM como del residuo. La composición del ACPM se muestra en la tabla 4 [25]:

Tabla 3 Concentración de dioxinas y furanos

<i>Compuesto</i>	<i>Muestra 1 (pg/g)</i>	<i>Muestra 2 (pg/g)</i>	<i>Muestra 3 (pg/g)</i>	<i>Promedio (pg/g)</i>
2,3,7,8-TCDF	5.061,32	1.161,94	2.868,08	3.030,45
2,3,7,8-TCDD	1.755,18	1.402,87	337,53	1.165,20
1,2,3,7,8-PeCDF	2.395,38	3.703,28	698,65	2.265,77
2,3,4,7,8-PeCDF	345,28	5.021,58	6.143,10	3.836,65
1,2,3,7,8-PeCDD	14,54	634,11	161,80	270,15
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.929,14	2.285,45	231,57	1.482,05
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.118,18	4.712,07	541,61	2.457,29
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.083,26	1.850,03	648,24	1.193,84
1,2,3,4,7,8-HxCDD	342,61	37,70	993,56	457,957
1,2,3,6,7,8-HxCDD	72,91	28,74	309,96	137,20
1,2,3,7,8,9-HxCDD	70,30	42,10	298,85	137,08

Tabla 3 (continuación)

<i>Compuesto</i>	<i>Muestra 1 (pg/g)</i>	<i>Muestra 2 (pg/g)</i>	<i>Muestra 3 (pg/g)</i>	<i>Promedio (pg/g)</i>
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.11,43	315,55	0,00	175,66
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.775,30	2.494,01	633,40	1967,56
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,00	1.777,57	730,86	836,14
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	850,55	323,72	0,00	391,42
OCDD	746,61	1.939,10	0,00	895,23
OCDF	336,88	244,84	455,36	345,69
Totales	20.108,88	27.974,65	15.052,57	21.045,37
Equivalente tóxico total (<i>ng i-TEQ/g</i>)	3,18	5,51	4,13	4,27

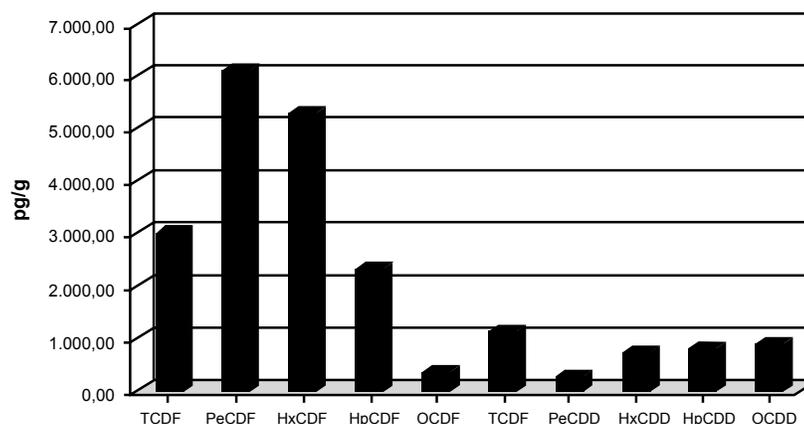


Figura 1 Concentración por grupo homólogo (valores promedio del grupo)

Aunque se sabe que el ACPM colombiano presenta una concentración de azufre cercana al 0,6% [26], no se tiene en cuenta para este cálculo por su poca contribución a la masa de gas final. La composición de los residuos se presenta en la tabla 5 [22]:

La cantidad de oxígeno teórico para quemar el residuo y el ACPM se calculó según se ha reportado [27]. La tabla 6 muestra los requerimientos de oxígeno para el horno.

Para estos sistemas se recomienda adicionar aire de tal manera que el exceso de oxígeno quede entre 50-80% [2, 4, 9]. Al trabajar con un exceso del 80% se requerirían 460,84 m³/h de oxígeno (2.195 m³/h de aire). Al sistema se inyectan 4.460,50 m³/h de oxígeno (21.240 m³/h de aire) lo que sobrepasa en gran medida el valor estequiométrico, resultando en un exceso de oxígeno del orden de 1.600%. Esto contribuye a gastar más energía de la necesaria y a que el volumen

Tabla 4 Composición del ACPM [25]

<i>Elemento</i>	<i>C</i>	<i>H₂</i>	<i>O₂</i>	<i>S</i>	<i>N₂</i>	<i>H₂O</i>
Composición (% peso)	85	14	0,5	--	0,5	0

Tabla 5 Composición de los residuos [22]

<i>Elemento</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>O</i>	<i>Cl</i>	<i>Na</i>	<i>S</i>	<i>N</i>	<i>P</i>	<i>H₂O</i>	<i>Inertes</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>	<i>K</i>
% Peso	34,2	4,55	15,75	1,51	0,02	0,03	0,52	0,15	39,14	0,0	0,25	3,48	0,03

Tabla 6 Oxígeno requerido en la combustión de los residuos

<i>Sustancia</i>	<i>Cantidad (kg/h)</i>	<i>O₂ necesario (m³/h)</i>
ACPM	65,83	155,63
Residuo	117,80	100,40
Total	183,62	256,02

de gas de salida sea muy grande dificultando el enfriamiento rápido de la corriente gaseosa de la chimenea.

Masa total de gas

Para estimar la masa total de los gases producidos en la combustión, se asumió combustión completa y se calculó a partir de la siguiente fórmula:

$$m_{gas} = O_{2,exceso} + O_{2,formado} + H_2O_{vapor} + N_{2,aire}$$

Cada término de esta ecuación se calcula como sigue:

Oxígeno en exceso

El oxígeno que no reaccionó se calculó como la diferencia entre el oxígeno necesario para la combustión (ACPM + residuo) y el que entra a través del ventilador en la primera cámara de combustión:

$$O_{2,exceso} = O_{2,entra} - O_{2,combustión}$$

Dióxido de carbono

El CO₂ se forma por la combustión del C contenido tanto en el combustible como en el residuo. Para cada caso el CO₂ formado se calculó a partir de la relación estequiométrica de la reacción de combustión. En la tabla 7 se listan las constantes de combustión de carbono e hidrógeno obtenidas de la relación estequiométrica de la reacción de combustión [27].

Las relaciones de la tabla 7 se utilizaron para calcular el CO₂ producido por la combustión del residuo y del ACPM.

Vapor de agua

El agua se calculó como la sumatoria del agua producida en la combustión del hidrógeno y los hidrocarburos contenidos en el ACPM y en el residuo y la que contenía inicialmente el residuo (tabla 5). Se usaron las constantes de combustión del hidrógeno de la tabla 7.

Nitrógeno

El N₂ total en el gas es el que lleva el aire de entrada más el que entra en el residuo, y se calculó a partir de las constantes de combustión de la tabla 7.

Tabla 7 Constantes de combustión [27]

<i>Sustancia</i>	<i>m/m de sustancia</i>					
	<i>Necesario para la combustión</i>			<i>Productos de la combustión</i>		
	<i>O₂</i>	<i>N₂</i>	<i>Aire</i>	<i>CO₂</i>	<i>H₂O</i>	<i>N₂</i>
C	2,66	8,86	11,53	3,66	--	8,66
H ₂	7,94	26,41	34,34	--	8,94	26,41

En la tabla 8 se presentan los resultados obtenidos.

Las sustancias que más contribuyen al flujo total de gas son el oxígeno en exceso y el nitrógeno del aire, ya que el aire suministrado es mucho mayor que el requerido estequiométricamente.

Aire de enfriamiento

En el proceso de enfriamiento se están suministrando 26.353,73 kg/h de aire. Usando este último valor para determinar la temperatura en la tercera cámara se obtiene una temperatura de 583 °C. Según el análisis isocinético, la temperatura de los gases a la salida de la chimenea es de 173,1 °C, lo cual sugiere que el enfriamiento no es lo suficientemente rápido en la zona crítica de formación de dioxinas y furanos (450-250 °C). Esto contribuye a aumentar los niveles de emisiones de estos compuestos.

Emisiones de dioxinas y furanos

Las concentraciones de PCDD/F en las cenizas fueron del orden de 4,27 ppb i-TEQ, valor que supera la concentración máxima permitida por la US EPA para la disposición en vertederos controlados (1 ppb) [13]. Por cada kilogramo de residuo hospitalario incinerado se producen cerca de 1,56 g de cenizas recolectadas y 32,68 g que no se recolectan. Las cenizas recolectadas se disponen en rellenos sanitarios y el resto se emite a la atmósfera como material particulado.

Esto equivale a 146,20 ng i-TEQ de dioxinas y furanos por kg de residuo hospitalario incinerado. En total, se están produciendo aproximadamente 526.320 ng i-TEQ de dioxinas y furanos diarios en el incinerador de 150 kg/h de residuo asumiendo que opera 24 h diarias.

Concentración de dioxinas y furanos en la corriente gaseosa

A partir de la composición de dioxinas y furanos obtenida en las cenizas y teniendo en cuenta que cerca del 80% de las dioxinas que se producen en el incinerador salen en la corriente gaseosa [5, 14], se estima que las emisiones por la chimenea son de 1,82 ng i-TEQ/m³.

La emisión estimada de dioxinas y furanos en el efluente de la chimenea (gas y material particulado) es de 2,25 ng i-TEQ/m³, esto genera 2.323.476.360 pg i-TEQ/día. Según los resultados obtenidos, mensualmente se estarían emitiendo 2,66 mg i-TEQ de dioxinas y furanos en las cenizas que irían al relleno sanitario, 3,18 mg i-TEQ como material particulado al ambiente y 13,64 mg i-TEQ como gas por la chimenea.

Discusión

Los valores obtenidos en la cuantificación de dioxinas y furanos pueden generar impacto significativo en el medio ambiente debido a las características de toxicidad, persistencia y bio-acumulación de estos compuestos. El horno

Tabla 8 Producción de gas en la combustión

<i>Sustancia</i>	<i>Por quemar ACPM</i>	<i>Por quemar residuo</i>	<i>Original del residuo</i>	<i>Original del aire</i>	<i>Total (Kg/h)</i>
Oxígeno	-211,32*	-136,36*	18,55	6.056,59	5.727,46
CO ₂	197,56	147,44	0,00	0,00	345,00
Agua	82,39	47,96	46,10	0,00	176,45
Nitrógeno	0,00	0,00	0,62	20.617,00	20.617,90
Gas total	-	-	-	-	26.866,81

* El signo negativo indica que esta cantidad está siendo consumida en la combustión.

incinerador y el proceso de incineración en sí presentan las siguientes condiciones que contribuyen con la emisión de dioxinas y furanos:

1. Imposibilidad de clasificar los residuos para incinerar.
2. Poca mezcla entre el oxígeno (aire) y los residuos para incinerar.
3. Existencia de zonas de baja temperatura dentro del incinerador.
4. Oxígeno en exceso.
5. Falta de dispositivos para el control de la contaminación del aire.

A continuación se presentan algunas ideas para mejorar el proceso de incineración:

1. Clasificación de residuos

Como se expuso anteriormente, los precursores de las dioxinas y furanos son Cl, C e H. Por lo tanto, si se clasificaran los residuos se estaría atacando el problema en la fuente. Con una clasificación adecuada se podría además minimizar la presencia de metales como el Cu que actúan como catalizadores en la formación de PCDD/F.

La clasificación de los residuos hospitalarios antes de la incineración es poco práctica ya que por tratarse de residuos peligrosos deben ser incinerados tal como se reciben de los hospitales. Recae entonces la responsabilidad de la clasificación de desechos a los centros hospitalarios. Las autoridades ambientales deben, por tanto, emprender una campaña conjunta con los hospitales y las incineradoras de residuos hospitalarios, sobre la necesidad de realizar una debida clasificación de los residuos, de manera que lleguen ya clasificados a la empresa de incineración.

2. Mezcla aire y desechos

La buena oxigenación de los residuos garantiza la disminución de la fracción de residuos sin quemar y de esta manera se obtiene menor cantidad de carbón lo que contribuye a la formación

de las dioxinas y furanos [14, 24]. Sin embargo, en el horno descrito los residuos se depositan en bolsas sobre el piso de la primera cámara. Una alternativa podría ser la instalación de parrillas para depositar los residuos y hacer circular el aire transversalmente. Además, si los residuos entraran triturados al horno se obtendría mayor eficiencia. Se recomienda un triturador hermético antes de la entrada al horno para evitar el contacto de los operarios con los residuos.

3. Zonas de baja temperatura dentro del horno

Para realizar mejoras en el horno incinerador se requiere asegurar:

- La ausencia de puntos fríos en las cámaras de combustión mediante un análisis termográfico.
- Regímenes de turbulencia equivalentes a un número de Reynolds mayor o igual a 50.000.
- Un tiempo de residencia en la zona de combustión de 2 s.

El material para incinerar debe ser homogéneo y de tamaño de partícula pequeño. De lo contrario se presentan puntos fríos en las cámaras que dan como resultado productos de combustión incompleta facilitando la síntesis de novo. Los pasos de la síntesis de novo son [24]:

- Adsorción y difusión de reactivos gaseosos (gasificación del carbón). El oxígeno que viaja por la corriente gaseosa reacciona con metales como el cobre generando óxidos metálicos que favorecen la formación de monóxido de carbono al entrar en contacto con el carbón de la superficie de las cenizas.
- Formación de dioxinas y furanos a partir de los compuestos oxigenados. Ya que los átomos de carbono del borde de las láminas de grafito se gasifican fácilmente, se van formando compuestos aromáticos: benceno, fenol, naftaleno, etc., en la fase sólida. En condiciones favorables, estos compuestos pueden

experimentar reacciones de acoplamiento y cierre de anillo, dando estructuras DD/F (dibenzo dioxinas y furanos aún sin clorar). También estos DD/F pueden formarse directamente a través de compuestos oxigenados de la propia estructura grafitica inicial que se presenta con heteroátomos propios.

- Halogenación. En principio, la halogenación puede ocurrir sobre la estructura macromolecular de materiales carbonosos a través de la sustitución de hidrógeno por un halógeno, como cloro, bromo y yodo; pero puede también ocurrir sobre los pequeños compuestos producidos a través de la degradación de estructuras de carbón. Aparentemente, esta halogenación puede ocurrir antes y después de la formación de estructuras de DD/F. El cobre es uno de los catalizadores más activos para la halogenación de compuestos aromáticos.
- Descomposición. Se ha demostrado que la degradación de PCDD/F ocurre por dos vías: dechloración y descomposición, y el cobre tiene un fuerte efecto catalítico sobre estas reacciones. Los productos de descomposición de PCDD/F no han sido identificados, pero pueden incluir PCBz, PCPE y PCB como productos intermedios. Por lo tanto, aunque las temperaturas de combustión de los residuos son las adecuadas para la eliminación de dioxinas y furanos y sus precursores, no se puede garantizar una turbulencia adecuada en la primera cámara al incinerar estas bolsas y los puntos fríos se convierten en la debilidad de este sistema.

4. Exceso de oxígeno

La cantidad estimada de oxígeno que se adiciona al horno incinerador es aproximadamente 17 veces mayor que la recomendada para este proceso, lo que hace muy probable que se estén generando cantidades significativas de óxidos de nitrógeno. Esto además provoca mayores costos de funcionamiento y hace que el enfriamiento de los gases al final de la combustión sea más difícil.

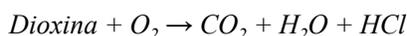
5. Ausencia de dispositivos para el control de la contaminación del aire

La mayor cantidad de dioxinas y furanos producidas en la incineración salen por la chimenea. Las emisiones en fase sólida se presentan debido a la baja eficiencia del ciclón para recolectar el material particulado. Las emisiones gaseosas se pueden reducir de dos maneras: la primera consiste en lograr unas condiciones apropiadas de combustión que aseguren la incineración total y la segunda consiste en instalar dispositivos que disminuyan estos contaminantes en el efluente gaseoso. A continuación se explican algunos de los dispositivos para el control de las emisiones en incineradores [9]:

- Filtros de manga. Controlan el material particulado, removiendo dioxinas asociadas con partículas y cualquier vapor adsorbido por las partículas. El diámetro es de seis a ocho pulgadas y la porosidad les permite actuar como filtros y retener un gran rango de tamaño de partículas (menos de 1 µm de diámetro).
- Mezclador seco. También llamado adsorción seca por aspersión, remueve los gases ácidos y el material particulado de los gases de combustión. Consiste en inyectar un lodo de cal hidratada al mezclador a una velocidad controlada de tal manera que se mezcle rápidamente con los gases calientes de combustión. El agua del lodo se evapora y el calor de vaporización causa que la temperatura del gas decrezca rápidamente. La capacidad de neutralización de la cal hidratada reduce los gases ácidos del gas de combustión como el ácido clorhídrico y el dióxido de azufre en más del 70%. Del fondo del reactor sale un producto que contiene material particulado y cal hidratada. La cal con agua entra a 130-150 °C. Esta tecnología se combina con precipitadores electrostáticos o filtros de mangas. Combinada con éstos últimos se reducen hasta un 95% las emisiones de PCDD/PCDFs [28].
- Inyección de adsorbente seco. Se usa para reducir las emisiones de gases ácidos. Se

inyecta cal hidratada seca o soda en escamas directamente en la cámara de combustión o dentro del ducto de salida de gases de poscombustión. En ambos casos, el reactivo reacciona y neutraliza los gases ácidos.

- Mezclador húmedo. Está diseñado para la remoción de gases ácidos y es muy común en Europa y Estados Unidos. Consiste en un mezclador de dos etapas. En la primera etapa se remueve el HCl por medio de agua y en la segunda el SO₂ se remueve usando cal viva o apagada.
- Sistemas catalíticos [14]. Las dioxinas pueden ser destruidas por oxidación catalítica, como sigue:



Estos catalizadores normalmente tienen fases activas basadas en V₂O₅-WO₃ y están soportados en Al₂O₃ o TiO₂. Típicamente, la oxidación de dioxinas se combina con la reducción de óxidos de nitrógeno, aunque los costos de estos sistemas altamente eficientes son el factor limitante para las plantas incineradoras. En la actualidad existen varias tecnologías comerciales para este tipo de sistemas [14].

- Adsorción con carbón activado. El uso de carbón activado en incineradores se ha incrementado desde 1991. Mas recientemente, la “adsorción selectiva” se ha propuesto como un tratamiento viable [14]. Las unidades de adsorción selectiva son más eficientes que los sistemas de carbón activado, removiendo 0,055 g de dioxinas por gramo de adsorbente y llevando los valores de emisión a niveles indetectables. Estas unidades están hechas de monolitos de carbón con una amplia distribución de tamaños de poro, lo que reduce las limitaciones por difusión, ya que las moléculas de dioxinas se mueven desde los macroporos hacia los meso y microporos dentro del adsorbente donde los microporos atrapan finalmente a las dioxinas.

- Mezclador seco con polipropileno. Los plásticos se usan comúnmente como materiales de construcción para los equipos de limpieza de gases debido a su excelente resistencia a la corrosión y su bajo precio [29]. Cuando los PCDD/F contenidos en los gases están en contacto con los plásticos a temperaturas típicas de sistemas secos de mezclado, cerca de 60-70 °C, se adsorben cantidades significativas de dioxinas que pueden ser desorbidas a la fase gaseosa si la concentración de la fase gas es baja o la temperatura aumenta. Este equilibrio de adsorción/desorción se llama “efecto de memoria”.

El equilibrio depende de la temperatura, esto significa que la velocidad de desorción de dioxinas en el polipropileno aumenta al aumentar la temperatura. Una menor cloración proporciona altas velocidades de desorción de los PCDD/F hacia el polipropileno. Debido a que los compuestos menos clorados son los más tóxicos, el impacto en las emisiones puede ser sustancial.

Para evitar la liberación de los PCDD/F desde los plásticos las partículas de carbón se dispersan homogéneamente en el polipropileno. En este nuevo material, llamado C-PP, se absorben los PCDD/F en el PP y luego se difunde en la superficie de las partículas de carbón donde son adsorbidas irreversiblemente. Las partículas de carbón actúan como retenedores de PCDD/Fs en la matriz plástica y el PP actúa como una barrera selectiva que protege el carbón de otros contaminantes como el mercurio. La C-PP se ha usado para producir torres empacadas con gran área específica que pueden ser implementadas fácilmente en una planta nueva o ya existente. Los experimentos realizados muestran una eficiencia de remoción superior al 70%.

Existen otros procesos más complejos como el caso de los procesos de inhibición por amoníaco. Este proceso presenta la desventaja de requerir una unidad adicional de lavado de gases para el amoníaco en exceso [5]. También existen agentes inhibidores como el uso de concentraciones

óptimas de SO₂ en el proceso de combustión, ya que el SO₂ reduce la formación de dioxinas y furanos al disminuir la actividad catalítica del Cu⁺⁺ mediante la formación de CuSO₄. Los estudios garantizan que la formación de dioxinas y furanos se reduce a la décima parte [14].

Se han reportado gran variedad de casos específicos acerca de cómo la implementación de los sistemas de control de la contaminación en una incineradora de residuos municipales disminuye significativamente la emisión de dioxinas al ambiente [27]. Al lograr que la incineradora cumpla con el límite de 0,1 ng i-TEQ/m³, la emisión de dioxinas al medio será reducido cerca de un 95%, lo que disminuiría en alto grado la emisión de sustancias peligrosas en la incineración de residuos. No obstante se traslada el problema a las cenizas y escorias.

Existen diferentes procesos para la disposición o tratamiento de las cenizas volantes. A continuación se mencionan algunos de ellos [13]:

- Cementación. Está basado en la solidificación de un bloque de cemento que envuelve el residuo.
- Lixiviación. Es la extracción con un solvente líquido.
- Vitricación. Fusión de la ceniza con arena a 1.200 °C. El enfriamiento rápido produce un vidrio que atrapa la materia activa del residuo.

Se han estudiado varios procedimientos para la degradación de dioxinas a escala de laboratorio [30]. Los sistemas de agua supercrítica son capaces de oxidar las dioxinas en cenizas volantes, pero necesitan altas condiciones de presión y temperatura. Los PCDD/F en solución o en partículas se pueden degradar bajo condiciones ambientales por radiación con luz UV, luz solar, rayos gamma o por fotocatalisis, pero para lograr altas conversiones se necesitan tiempos de radiación muy prolongados. También se ha demostrado la degradación biológica con bacterias a tempera-

tura ambiente. Sin embargo, se requieren largos períodos para reducir la toxicidad [30]. Se ha demostrado que la hidrodechloración de PCDD/F ya sea con reactivos químicos, con catalizadores o con ambos es un procedimiento efectivo para destoxificar las cenizas [30].

Recientemente, la dechloración catalítica de extractos de cenizas contaminadas con PCDD/F ha sido estudiada por Tundo *et al* (2001) [31] y más recientemente por Ukisu *et al.* (2003) [32, 33] a condiciones moderadas de presión y temperatura. Estos estudios han revelado que el tratamiento de dechloración de PCDD/F es una alternativa con posibles aplicaciones industriales. Se han obtenido conversiones del orden del 99% con tiempos de reacción de dos horas a temperaturas cercanas a 50 °C y presión atmosférica.

Conclusión

Los resultados de los análisis de dioxinas y furanos indican que los niveles de PCDD/F en las cenizas volantes del horno son de cerca de 4 ng i-TEQ/g bajo estudio.

La formación de dioxinas y furanos en dicho horno incinerador se atribuyen a varios factores: falta de procesos adecuados de pretratamiento de los desechos, mezcla deficiente entre el aire y los desechos en la primera cámara de combustión, demasiado aire en exceso, enfriamiento lento de los gases de poscombustión, baja eficiencia de recolección de material particulado del ciclón e inexistencia de un sistema de depuración de los gases que salen al ambiente.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias y Universidad de Antioquia los aportes al proyecto “Caracterización de dioxinas y furanos en incineradoras de residuos”, Código 1115-13-12570.

Referencias

1. Mukerjee, D. “Health impact of polychlorinated dibenzo-p-dioxins: A critical review”. En: *Journal of the*

- Air & Waste Management Association*. Vol. 48. Febrero, 1998. pp. 157-164.
2. Ling, Y., *et al.* "A Taiwanese study of 2,3,7,8-sustituted PCDD/DF and coplanar PCB in fly ashes from incinerators". En: *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 58. 1998. pp. 83-91.
 3. Addrink, J. *et al.* "Mechanisms of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems". En: *Environmental Science & Technology*. Vol. 29. N.º 6. 1995. pp. 1425-1434.
 4. Alcock, R., *et al.* "Dioxins in the environment: A review of trend data". En: *Environmental Science & Technology*. Vol. 30. N.º 11. 1996. p. 3133-3143.
 5. Casanovas, J., *et al.* *Dioxinas y furanos. Problemática ambiental y metodología analítica*. Madrid. Ministerios de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente. 1996. pp. 27-29, 30-35, 44-49, 58-69, 80-85, 100-106, 141-151.
 6. Lovett, A, *et al.* "PCB and PCDD/DF concentrations in egg and poultry meat samples from know urban and rural locations in Wales and England". En: *Chemosphere*. Vol. 37. 1998. pp. 1671-1675.
 7. Lovett, A. *et al.* "PCB and PCDD/DF concentrations in locally grow fruit and vegetable samples in Wales and England". En: *Chemosphere*. Vol. 34. 1997. p. 1421-1436.
 8. Lovett, A. *et al.* "The panteg monitoring project: comparing PCB and dioxin concentration in the vicinity of industry facilities". En: *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 61. 1998. pp. 175-185.
 9. McKay, G. "Dioxin characterisation, formation and minimisation during Municipal Solid Waste (MSW) incineration: Review". En: *Chemical Engineering Journal*. Vol. 86. 2002. pp. 343-368.
 10. Comunidad Económica Europea. *Método EN 1948 1-2-3: Stationary source emissions determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs*. 1996.
 11. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water. *Method 1613: Tetra through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS*. 1994.
 12. Ministerio del Medio Ambiente de la República de Colombia. *Resolución 0058: Normas y límites máximos permisibles de emisión para incineradores y hornos crematorios de residuos sólidos y líquidos. Artículo 7. Límite de emisión de dioxinas y furanos*. Colombia. 21 de enero de 2002.
 13. Gabarra, A. *et al.* "Supercritical fluid process for removal of polychlorodibenzodioxin and dibenzofuran from fly ash". En: *Enviromental Progress*. Vol. 18. N.º 1. Primavera, 1999. pp. 40-49.
 14. Blanco, J., *et al.* "Control dioxin emissions from combustion processes". En: *Chemical Engineering Journal*. Octubre, 1999. pp. 149-152.
 15. Feal, A. "La incineración de residuos". En: *Ingeniería Química*. Vol. 28. Madrid. Junio, 2001. pp. 151-155.
 16. Calaminus, B. *et al.* "Thermal waste treatment: A better approach". En: *Chemtech*. Octubre, 1998. pp. 40-46.
 17. Ishikawa, R. *et al.* "Influence of combustion conditions on dioxin in an industrial scale fluidized-bed incinerator: Experimental study and statical modelling". En: *Waste Management*. Febrero, 1997. pp. 465-477.
 18. Halász, A. "PCDD/F emission control by intermediate dust removal at medical waste incinerators". En: *Chemtech*. Marzo, 2000. pp. 37-41.
 19. Lemieux, P. "Enhanced formation of dioxins and furans from combustion devices by addition of traces quantities of bromine". En: *Waste Management*. Vol. 18. 1998. pp. 361-370.
 20. Raghunathan, K. *et al.* "Role of sulfur reducing PCDD and PCDF formation". En: *Environment Science & Technology*. Vol. 30. N.º 6. 1996. pp. 1827-1834.
 21. U.S. Environmental Protection Agency. *Method 8290A: Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Polychlorinateddibenzofurans (PCDFs) by High-Resolution Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS)*. 1998.
 22. Comunicación personal. Incineradora de Residuos Urbanos. Villa de Aburrá. Colombia.
 23. Aristizábal, B. *et al.* "Retos en la aplicabilidad de la norma colombiana sobre el control de dioxinas y furanos en incineradores". En: *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. Vol. 28. Abril de 2003. pp. 17-27.
 24. Amorós, F. *et al.* "Formación de dioxinas en procesos de combustión". En: *Ingeniería Química*. Vol. 33. España. Junio, 2002. pp. 173-181.
 25. Chejne, F. *et al.* *Proceso de la combustión y metodología para realización de balances de masa y energía de algunos procesos*. Medellín. Centro de Investigaciones para el Desarrollo Integral (CIDI), Universidad Pontificia Bolivariana. 1996. pp. 17, 24.
 26. Ecopetrol. *Catálogo de Productos*. Bogotá. Departamento de Asuntos Públicos e Imagen Corporativa. 1999.
 27. Perry, R. *Manual del Ingeniero Químico*. México. McGraw-Hill. Sexta edición. 1996. pp. 9-42.
 28. Abad, E. *et al.* "Dioxin abatement strategies and mass balance at a municipal waste management plant". En: *Enviromental Science & Technology*. Vol. 36. N.º 1. 2002. pp. 92-99.

N.º 32, diciembre de 2004 □

29. Andersson, S. et al. "PCDD/F removal from flue gases in wet scrubbers-A novel technique". En: *22nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs*. Vol. 58. 11-16 de agosto, 2002. Barcelona, España. pp. 157-160.
30. Ukisu, Y. et al. "Hydrogen-transfer hydrochlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans catalyzed by supported palladium catalysts". En: *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol 40. N.º 2. 2003. pp. 141-149.
31. Tundo, P. et al. "A mild catalytic detoxification method for PCDDs and PCDFs". En: *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 32. 2001. pp. 11-17.
32. Ukisu, Y. et al. "Catalytic dechlorination of PCDD, PCDF and co-PCB with supported palladium catalysts". En: *Organohalogen Compounds*. Vol. 56. 2002. pp. 393-396.
33. Ukisu, Y. et al. "Dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans catalyzed by noble metal catalysts under mild conditions". En: *Chemosphere*. Vol. 46. 2002. pp. 507-510..