

1.1. ASPECTOS GENERALES DE LAS DIOXINAS Y COMPUESTOS QUÍMICAMENTE SIMILARES

La familia de los *contaminantes orgánicos persistentes* (POPs) ha centrado en la última década una parte importante de la investigación médica en salud ambiental debido a su notable toxicidad, tendencia a la bioacumulación y resistencia a la degradación (Wania y Mackay 1999). Estas propiedades explican la capacidad que tienen estos compuestos de estar presentes y moverse entre las diversas fases medioambientales.

Las dioxinas (PCDD/Fs) y los bifenilos policlorados (PCBs) son representantes típicos de los contaminantes orgánicos persistentes (Bennett et al. 1999). La literatura científica designa con el término genérico *dioxinas* al grupo de las dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) y de los dibenzofuranos policlorados (PCDF). Se obtienen como productos secundarios de diversos procesos industriales: la producción de PCBs, fenoles y bencenos, la combustión de hidrocarburos y de residuos, la cloración de la pulpa de papel, y otros muchos procesos en los que se emplea cloro en alguna de sus etapas. Por otro lado, los PCBs son producidos en la industria para aplicaciones que requieren sustancias químicas con una gran estabilidad fisicoquímica.

Descripción

Las dibenzo-p-dioxinas (PCDDs) policloradas y dibenzofuranos (PCDFs) son dos grupos de compuestos aromáticos que tienen una estructura plana y tricíclica. Las PCDDs tienen dos anillos de benceno unidos a través de dos átomos de oxígeno. En los PCDFs los dos anillos de benceno están unidos a través de un único átomo de oxígeno. En ambos grupos, la substitución de un determinado número de átomos de hidrógeno en posiciones del 1 al 4, y del 6 al 9 por átomos de cloro conduce a 210 compuestos individuales diferentes o *congéneres*, 75 de los cuales son PCDDs y 135 PCDFs. La estructura química de los PCBs es similar a la de las dioxinas: dos anillos de benceno unidos entre sí, en los que de uno a

diez átomos de hidrógeno han sido substituidos por átomos de cloro. El número y la posición de los átomos de cloro determinan la existencia de 209 compuestos individuales. La Figura 1.1 muestra el criterio de numeración de las posiciones de los átomos de cloro en las moléculas de PCDD/Fs y PCBs. En las moléculas de PCBs la posición de cada uno de los átomos de cloro puede nombrarse, además de mediante la numeración, por su posición relativa respecto al enlace fenilo-fenilo (orto, meta y para).

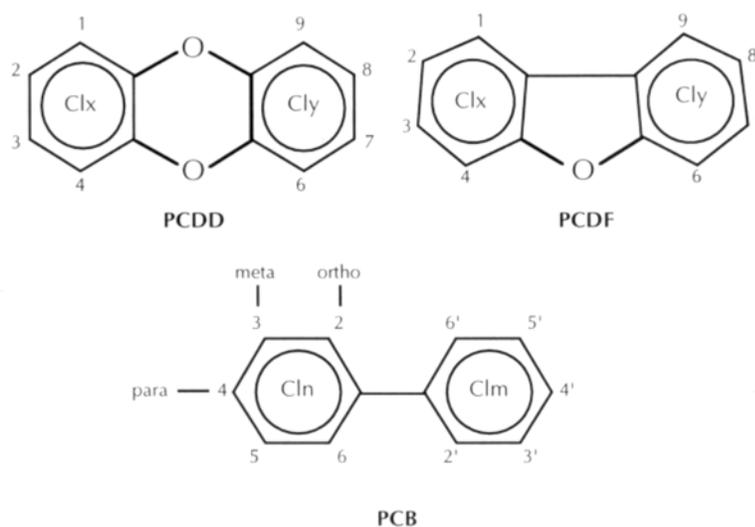


Fig. 1.1. Estructuras químicas de PCDDs, PCDFs y PCBs

Propiedades físico-químicas

Las propiedades físico-químicas de las dibenzodioxinas, dibenzofuranos y los bifenilos policlorados más relevantes para explicar su comportamiento en el Medio Ambiente, se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Propiedades físico-químicas de las dibenzodioxinas, dibenzofuranos y PCBs

	pdf (°C)	pde (°C)	P _v (Pa)	S (µg/L)	log K _{ow}
PCDD (mono-octa)	89 - 322	284 - 510	1,1E-10 - 1,7E-2	7,4E-7-417	4,3 - 8,2
PCDF (mono-octa)	184 - 258	375 - 537	5E-10 - 3,9E-4	1,16E-3 - 14,5	5,4 - 8,0
2,3,7,8-TCDD	305		9,8E-8 - 4,5E-6	7,9E-3 - 0,317	6,8
Referencias	(1)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
PCBs (mono-deca)	24-306		1E-4 - 1,12	1,3E-3 - 6000	
No-orto PCB (77,126,169)			5,36E-5 - 1,40E-3	1,2E-2 - 9,3E-2	6,4 - 7,4
Mono-orto PCB (105,189)			1,44E-4 - 4,43E-3	6,3E-3 - 4,0E-2	6,7 - 7,7
di-orto PCB (170, 180)			3,72E-4 - 5,06E-4	6,5E-3 - 7,6E-3	7,3 - 7,4
Referencias			(3)	(3)	(4)

ref. (1) Mackay et al. (1992); (2) Shiu et al. (1988); (3) Holmes et al. (1993); (4) Hawker y Connell (1988)

El *coeficiente de partición octanol-agua* (K_{ow}) es un índice del carácter lipófilo de las sustancias. Para las moléculas de PCDD/Fs y PCBs el K_{ow} es de los más elevados entre todos los contaminantes orgánicos. Esta característica explica que las dioxinas, una vez han sido emitidas al medio, se depositen y se adsorban con facilidad en las superficies de partículas de polvo del aire, partículas del suelo, sedimentos, lodos, aceites, así como en el tejido adiposo humano y de animales. Se dice entonces que estos medios actúan como fuentes secundarios o *reservorios* de estas sustancias. El log K_{ow} se incrementa con el grado de cloración de la molécula y está entre los valores de 6,8 (2,3,7,8-TCDD) y 8,2 (OCDD) (Hawker y Connell 1988).

Por otra parte, estos compuestos son apenas solubles en agua pura. Entre isómeros, la solubilidad decrece al aumentar el número de átomos de cloro, y va desde menos de 1 pg/L para el OCDD hasta aproximadamente 300 ng/L para la 2,3,7,8-TCDD (Hawker y Connell 1988).

Estos compuestos también tienen una gran estabilidad frente al calor. Así por ejemplo, la descomposición térmica de la 2,3,7,8-TCDD, solamente sucede a temperaturas superiores a 750°C. La volatilidad decrece con el creciente número de átomos de cloro (Shiu et al. 1988; Mackay et al. 1992).

Asimismo, la notable estabilidad química de las PCDD/Fs y PCBs frente a otros compuestos fuertemente oxidantes, reductores, ácidos, básicos y agentes biológicos explica que experimenten transportes en el aire hasta largas distancias sin modificar su estructura química. En la literatura, aparece cierta incertidumbre sobre la importancia de las degradaciones fotolíticas y las reacciones con radicales hidroxilo en el aire, pero se sabe que las especies con menos átomos de cloro son más susceptibles a la degradación atmosférica que las que tienen un mayor número (Lee et al. 1999).

1.2. TOXICIDAD DE LAS PCDD/Fs

En las últimas décadas, se han realizado un gran número de investigaciones clínicas, epidemiológicas y toxicológicas, de gran interés para conocer el riesgo y el mecanismo de la toxicidad por dioxinas sobre la salud. Las dioxinas son inductoras de una variedad de efectos tóxicos, los cuales afectan a la mayor parte de sistemas del organismo humano. Los efectos más importantes asociados a la exposición son: cáncer para la 2,3,7,8-TCDD, depresión inmunológica, hepatotoxicidad, toxicidad sobre el sistema reproductivo, disfunción neurológica y dermatotoxicidad. Estos efectos han sido observados en mamíferos, aves, peces y humanos. Asimismo, se han documentado incrementos en las causas de mortalidad por causas específicas y una variedad de cambios subclínicos en marcadores bioquímicos humanos (Rom 1998).

Se sabe que los efectos tóxicos de las PCDD/Fs sobre la salud humana hicieron su aparición con el comienzo de la industria de síntesis orgánica en el siglo XIX. El primer efecto documentado de exposición a estos contaminantes fue el cloracné, que consiste en una dermatotoxicidad persistente y acneiforme, acompañada con frecuencia por hiperpigmentación, hirsutismo y Parkinson. En algunos casos, la clínica asume que hay una patología o un conjunto de síntomas distintivos de una exposición específica a compuestos tóxicos. Pues bien, durante los primeros años del siglo XX se pensó que el cloracné era el signo distintivo de la exposición a determinados contaminantes cuya estructura y modo de formación todavía se desconocía. En consecuencia, se pensaba que la ausencia de esta patología era signo de una ausencia significativa de exposición. Alrededor del año 1940, y con motivo de la detección de síntomas tóxicos en el hígado, sistema muscular y esquelético, sistema nervioso y la piel en trabajadores de fábricas de PCBs y naftalenos policlorados, se lanzó la hipótesis de que la causa de estos efectos eran unas impurezas formadas durante los procesos de síntesis de aquellas sustancias, cuando se daban los precursores moleculares y las condiciones adecuadas. Actualmente, sin embargo, se sabe que no existen síntomas indicativos de exposición a estos contaminantes.

Desde entonces se han realizado diversos estudios epidemiológicos sobre los efectos de las dioxinas en la salud de la población. Los estudios han sido generalmente de tres tipos:

- a) Estudios retrospectivos a cohortes de trabajadores expuestos a niveles relativamente elevados de dioxinas, tanto de forma aguda como crónica.
- b) Estudios caso-control a trabajadores y otras personas expuestas a productos contaminados, especialmente productos químicos para la agricultura.
- c) Estudios prospectivos a veteranos de Vietnam y personas no ocupacionalmente expuestas a estos compuestos químicos como resultado de emisiones industriales, descarga de residuos y alimentos contaminados.

Varios de estos estudios han aportado un consenso, no exento de controversia, sobre la correlación entre la exposición a PCDD/Fs y un espectro de efectos tóxicos que afectan fundamentalmente a los sistemas nervioso y reproductivo, así como incrementos en la

mortalidad, especialmente por cáncer y enfermedades cardíacas. Éste es el caso de estudios con cohortes de personas que sufrieron exposición tras el accidente de Seveso (Bertazzi 1991), estudios sobre trabajadores de plantas de producción de herbicidas (Manz et al. 1991) y cohortes con veteranos de la guerra de Vietnam sometidos a la exposición al *Agent Orange* (Tamburro 1992; Cordier et al. 1993; IOM 1994, 1996). En base a estos resultados, el Instituto de Medicina Norteamericano (IOM) ha publicado una clasificación de los efectos nocivos sobre la salud asociados a la exposición a la 2,3,7,8-TCDD, el congénere más tóxico de los PCDD/Fs, según el grado de evidencia:

1. Evidencia suficiente de asociación: sarcoma de tejidos (blando), linfomas tipo no-Hodking's, cloracné.
2. Evidencia limitada y sugerente de asociación: cánceres de pulmón, tráquea y laringe, cáncer de próstata, mieloma múltiple, espina bífida, porfiria adquirida.
3. Evidencia insuficiente o inadecuada de asociación: cánceres hepatobiliares, cáncer nasal y nasofaríngeal, cáncer de huesos, cáncer de piel, cáncer de mama, cáncer de riñón, cáncer de testículos, leucemia, abortos espontáneos, defectos de nacimiento, cáncer de niño, infertilidad masculina, desórdenes cognitivos y neuropsíquicos, disfunción motora/coordinadora, desórdenes en el sistema inmunológico, desórdenes circulatorios y desórdenes respiratorios.

De los resultados de estos estudios referentes a los efectos carcinogénicos de la 2,3,7,8-TCDD, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer incorporó esta sustancia al grupo I de su clasificación: conocido agente cancerígeno en humanos (IARC 1997).

Sin embargo, no todos los investigadores están de acuerdo con estas asociaciones (Moore et al. 1993). En ello influye sin duda la imposibilidad de poder conocer los parámetros dosis-respuesta de los efectos tóxicos de las PCDD/Fs por limitaciones de la instrumentación, como es el caso de la dosimetría y toxicocinética. También contribuyen la ausencia de reglas de armonización y de procedimientos de validación de los resultados que proceden de diferentes laboratorios, lo cual conduce en muchos casos a determinaciones poco reproducibles.

En este contexto, la mayoría de responsables políticos de Salud Pública aboga por una aproximación muy prudente al problema de la estimación de riesgos por dioxinas. Diversos países han impuesto regulaciones medioambientales dirigidas a la máxima reducción de las exposiciones. En este sentido, se han iniciado programas dirigidos a verificar la eficacia de estas medidas reguladoras y a estudiar la evolución en el tiempo de estos contaminantes.

Relación estructura-actividad

El mecanismo primario de la acción tóxica de la 2,3,7,8-TCDD y de los compuestos similares implica un enlace inicial entre la molécula contaminante y el receptor arilhidrocarbonado (Ah); unión que está favorecida por la configuración plana del congénere (Goldstein y Safe 1989). Del mismo modo, la toxicidad de los congéneres de los PCBs depende de su capacidad de adoptar una configuración plana similar a la de la 2,3,7,8-TCDD. A diferencia de las PCDD/Fs, los anillos bifenilo de los PCBs no están fijados por uniones entre ellos, y tienen una considerable libertad de rotación. La conformación preferida para los PCBs, incluyendo los congéneres no-sustituídos en orto, es una no-planar. Por tanto, es necesario aportar energía para adoptar una estructura plana semejante a la de la 2,3,7,8-TCDD. Para congéneres con sustitución de cloro del tipo no-orto existe un mínimo de rotación estérica en el eje del enlace bifenilo y la configuración plana puede conseguirse con una energía mínima. Por tanto, la introducción de un átomo de cloro en posición orto al enlace bifenilo incrementa sensiblemente la energía requerida para la rotación libre alrededor de este enlace (De Voogt et al. 1990). Safe (1990) consideró que los congéneres de PCBs con dos átomos de cloro en posición para, y al menos dos átomos de cloro en posición meta (en cualquier caso, un ejemplo de PCB “no-orto” o “plano”), se parecen significativamente más en los aspectos toxicológicos a la 2,3,7,8-TCDD, que a los mismos compuestos que además presentan átomos de cloro en posición orto.

Factores de equivalencia tóxica (TEF)

El número y la posición de los sustituyentes de cloro determinan el carácter tóxico de cada congénere. Respecto al número de átomos de cloro, los congéneres que tienen de uno a tres

no presentan apenas significación toxicológica frente a los homólogos con un número mayor de átomos de cloro. Por otra parte, en cuanto a las posiciones substituidas, los homólogos más tóxicos son los que tienen los átomos de cloro al menos en las posiciones 2, 3, 7 y 8, particularmente la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (2,3,7,8-TCDD). Actualmente se estudia la cuestión de que otros congéneres substituidos en posiciones 2, 3, 7 y 8 presenten respuestas tóxicas similares a las de la 2,3,7,8-TCDD.

Dado que la toxicidad de las dioxinas y compuestos análogos estructuralmente se explica a través de una primera etapa del mecanismo que es la misma para todos ellos, se supone que la toxicidad de una mezcla de congéneres es la suma de las toxicidades individuales. De este modo, se ha acordado expresar la toxicidad como equivalentes tóxicos internacionales de la 2,3,7,8-TCDD (I-TEQ) mediante el uso de los *Factores de equivalencia tóxica* (TEFs). La concentración total de dioxinas y compuestos análogos se expresa como una cantidad de I-TEQ, que da una medida del potencial tóxico de la mezcla. Generalmente para las PCDDs y PCDFs se usan los *Factores de equivalencia tóxica internacional* (I-TEFs) (NATO/CCMS 1988; Van Zorge et al. 1989).

En cuanto a los PCBs, una reunión consultiva de la Organización Mundial sobre la Salud (OMS) en Bilthoven (Países Bajos), propuso a su vez una lista de Factores de Equivalencia Tóxica (OMS-TEFs) que relacionan la toxicidad de estos PCBs con la de la 2,3,7,8-TCDD (Ahlborg et al. 1992). Para las dioxinas y dibenzofuranos bromados o bromoclorados se ha sugerido utilizar TEFs parecidos a los análogos clorados de las dibenzodioxinas y dibenzofuranos (Van Zorge et al. 1989). Sin embargo, por falta de información no hay acuerdo todavía que lleve a unos TEFs para estos compuestos.

La Tabla 1.2 muestra los I-TEFs correspondientes a PCDDs y PCDFs.

Tabla 1.2. Factores de Equivalencia Tóxica de PCDDs y PCDFs

Estructura	I-TEF
Dioxinas	
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
OCDD	0,001
Furanos	
2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDF	0,001

1.3. FUENTES E INVENTARIOS

1.3.1. CLASIFICACIÓN DE LAS FUENTES

Las dioxinas y furanos no se producen intencionadamente, sino que se forman en cantidades traza como productos secundarios de varios procesos antropogénicos químicos y de combustión, los cuales reciben el nombre de fuentes primarias. Aunque las fuentes de combustión no antropogénicas, como los incendios forestales, han sido siempre una fuente natural de PCDD/Fs, los niveles de fondo asociados a los procesos preindustriales (antes de 1940) pueden considerarse despreciables si se comparan con aquellos que resultan de

actividades industriales recientes (Czuczwa y Hites 1986; Clement y Tashiro 1991; Kjeller et al. 1991; Beurskens et al. 1993; Jones y Alcock 1996).

Debido a su estabilidad física, química y biológica, las PCDD/Fs formadas a partir de las fuentes primarias pueden ser transferidas a otras fases o matrices y entrar en el medio ambiente. Las fuentes secundarias, también llamadas reservorios, son aquellas fases del Medio Ambiente donde se acumulan los PCDD/Fs. Desde las fuentes secundarias estos contaminantes pueden transferirse a otros compartimentos.

Los procesos de las fuentes primarias de PCDD/Fs son de tres tipos: térmicos, químicos y biológicos. Mientras que los primeros producen dioxinas en condiciones térmicas adecuadas y en presencia de precursores clorados, los segundos están asociados a la producción de compuestos organoclorados. Por último, aunque determinadas reacciones enzimáticas pueden generar PCDD/Fs por dimerización de clorofenoles, éstas pueden considerarse insignificantes en comparación con las fuentes químicas y térmicas.

Según la naturaleza del substrato que acumula las PCDD/Fs, las fuentes secundarias son de dos tipos: de productos y de Medio Ambiente. Los reservorios de productos incluyen la madera tratada con pentaclorofenol (PCP), transformadores y condensadores que contienen PCB, papel, PVC, tejidos, lodos de depuradora y compost. Los reservorios del Medio Ambiente son los suelos, agua, sedimentos y vegetación.

En este sentido, Fiedler et al. (1990) distinguen las siguientes fuentes de PCDD/Fs dentro de cada categoría:

1. Formación durante los procesos térmicos de combustión e incineración. Esta categoría incluye incineradoras de residuos sólidos urbanos (IRSU), incineradoras de residuos especiales (IRE), incineradoras de material hospitalario, combustión de lodos de depuradoras, reciclaje de metales usados, combustión en automóviles, combustión de fuels en industrias y domicilios, incendios forestales, cigarrillos, y fuegos accidentales de materiales que contienen PCBs y PVC.

2. Formación como productos secundarios de procesos de la industria química, la industrial del papel y pulpa, procesos metalúrgicos, procesos de reactivación de carbón granular y lavado en seco.
3. Movilización de dioxinas desde fuentes secundarias, como son las zonas contaminadas vía lixiviados, y aplicación de lodos de depuradoras para la fertilización de suelos.

A diferencia de las dioxinas, los PCBs han sido producidos comercialmente desde 1930 bajo un amplio intervalo de nombres comerciales, como Aroclor, Fenclor, Clophen y Canechlor. Cada fabricante producía diferentes mezclas de PCBs según el contenido de cloro. Los PCBs han sido utilizados en *sistemas cerrados*, como los dieléctricos de transformadores y grandes condensadores, y en *sistemas abiertos* como sistemas hidráulicos y de transferencia de calor, extensores de cera, fórmulas de lubricantes, plastificantes de pinturas, disolventes de tinta, adhesivos, retardadores de llama, plásticos, etc (Hutzinger et al. 1974; Pomeratz et al. 1978). En los últimos veinte años la producción de PCBs ha experimentado una reducción drástica, de tal modo que en algunos países ha sido incluso totalmente prohibida. Como resultado de estas normativas, los vertidos accidentales y ocasionales de PCBs desde equipos que lo contienen, han pasado a ocupar la primera posición en cantidades emitidas de estas sustancias. Además, actualmente tienen importancia para la emisión de PCBs a la atmósfera, procesos en los que se forman de modo no intencional, como la incineración de residuos, carbón y lignito, la producción de acero primario y otros procesos que requieren altas temperaturas.

1.3.2. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE PCDD/Fs

Fiedler (1998) ha propuesto tres mecanismos para explicar la formación de dioxinas y furanos en los procesos industriales:

1. Las PCDD/Fs ya están presentes en los productos de entrada y son destruidos incompletamente, o transformados durante la combustión.
2. Las PCDD/Fs son generados a partir de precursores clorados relacionados, también llamados predioxinas, como los PCBs, fenoles clorados y bencenos clorados.
3. Las PCDD/Fs se forman vía síntesis *de novo* a partir de compuestos de estructura química distinta, tales como el cloruro de polivinilo (PVC) y otros compuestos clorocarbonados, o a partir de compuestos orgánicos no clorados como el poliestireno, celulosa, lignina, carbón y partículas de carbón en presencia de donantes de cloro.

Aunque las tres posibilidades mencionadas pueden de hecho ocurrir, estudios recientes han mostrado que las opciones 2 y 3 dominan sobre la opción 1.

Se han realizado numerosas investigaciones para estudiar los mecanismos y condiciones de formación de PCDD/Fs en los procesos de combustión. Sin embargo, no existe todavía una evidencia clara. Existe, sin embargo, alguna evidencia de que tanto las reacciones homogéneas en fase gaseosa como las reacciones heterogéneas sobre las superficies de las partículas tienen un papel en la formación de estos compuestos termodinámicamente estables (Hutzinger y Fiedler 1988, 1991). La temperatura, los precursores químicos, la relación cloro/sulfuro, las especies cloradas, el oxígeno, los metales y los depósitos son algunos parámetros identificados como potencialmente influyentes en la formación de PCDD/Fs.

Temperatura

En 1987, Vogg et al. determinaron una ventana óptima para la formación *de novo* de PCDD/Fs en el intervalo de temperaturas 280-320°C (Vogg et al. 1987). En experimentos

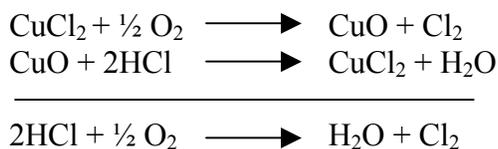
posteriores, Schwarz et al. encontraron un segundo máximo alrededor de los 400°C, especialmente para los PCDFs (Schwarz et al. 1990). Otros experimentos han demostrado que los PCBs son estables hasta temperaturas de 700°C, y que a temperaturas alrededor de 750°C su cantidad disminuye en favor de la formación de PCDFs. Un incremento superior de las temperaturas provoca una destrucción de los PCDFs formados. Estos resultados han sido confirmados por operaciones a gran escala (Fiedler 1998).

Precusores

Varios investigadores han demostrado que compuestos como el pentaclorofenol (PCP) y el 2,3,4,6-tetraclorofenol actúan como precursores de los PCDD/Fs a través de una dimerización que se produce cuando son condensados sobre ceniza volátil (Karasaek y Dickson 1987; Milligan y Altwicker 1996a, b).

Índice sulfuro/cloro

La observación de que la combustión de combustibles fósiles genera muchos menos PCDD/Fs que la combustión de residuos sólidos urbanos, ha conducido al estudio del factor sulfuro/cloro como posible parámetro que influya en la formación de PCDD/Fs. Según Griffin (1986), en el combustible fósil existe una relación sulfuro-cloro de 5:1, mientras que en el residuo urbano la relación es de 1:3. Esta segunda relación permite formar cloro molecular de acuerdo con el proceso Deacon catalizado por metales. El cloro molecular sería considerado responsable de la formación *de novo* de dioxinas según las siguientes reacciones químicas:



Sin embargo, en el combustible fósil el cloro reacciona con el dióxido de azufre para conducir a la formación de compuestos aromáticos. La madera y los lodos de depuradora presentan proporciones S/Cl similares a las de los combustibles sólidos. Se ha determinado

una relación crítica S/Cl de 0,64 (Raghunathan y Gullet 1996). Una proporción superior no resulta en una disminución de la producción de dioxinas y furanos.

Especies cloradas

Para la cloración de compuestos aromáticos se requiere la presencia en el medio de cloro como reactivo. Estas reacciones, que son sustituciones nucleófilas aromáticas, ocurren tanto en presencia de una fase heterogénea que actúa probablemente como catalizador de superficie, como en fase gaseosa. Existen evidencias de que tanto las reacciones homogéneas en fase gas como las heterogéneas sobre superficies de partículas juegan un determinado papel en la formación de estos compuestos (Hutzinger y Fiedler 1991). Hasta temperaturas de 250°C el cloruro de hidrógeno clora dibenzodioxinas libres de cloro y adsorbidas sobre ceniza. En ausencia de ceniza, el Cl₂ resulta cuatro veces más efectivo que el HCl en la cloración de estos compuestos. En cualquier caso, el cloro gas es el agente de cloración más efectivo (Gullet et al. 1990).

Oxígeno

El contenido de O₂ impulsa la reacción de Deacon hacia la producción de Cl₂ y por tanto hacia la formación de compuestos organoclorados (Vogg et al. 1987). En condiciones deficientes de oxígeno, la decloración de PCDD/Fs ocurre a temperaturas por encima de los 300°C. Este fenómeno es empleado para destoxificar las cenizas volátiles (Hagenmaier et al. 1987).

Metales

En experimentos para determinar la eficacia de los metales como catalizadores de la formación de PCDD/Fs, se ha encontrado que el cobre es el más eficaz. En la mayor parte de los experimentos, el cobre y otros metales fueron introducidos como polvo y en su forma iónica (Stieglitz et al. 1989).

Equipos de enfriamiento

Se ha observado que, en ausencia de ceniza volátil, los equipos de enfriamiento favorecen la formación de PCDD/Fs y otros productos de combustión incompleta. Las paredes de estos depósitos catalizan la formación de PCDD/Fs vía oxiclорación a temperaturas por encima de 600°C (Kanters y Louw 1996).

Otros parámetros

Por otra parte, existen evidencias cualitativas de otros factores que favorecen la formación de PCDD/Fs. Así, por ejemplo, la humedad en el material de entrada lleva a condiciones pobres de combustión y a más altas concentraciones de carbón orgánico en la ceniza. También, las altas concentraciones de cobre en las cenizas volátiles, favorecen la formación de los mismos.

La adición de sustancias químicas que prevengan la formación de PCDD/Fs en los procesos de combustión es la primera medida para la reducción de las emisiones de dioxinas. Experimentos en laboratorio, planta piloto y a gran escala han mostrado que compuestos químicos que contienen nitrógeno y azufre actúan como inhibidores adecuados.

1.3.3. INVENTARIOS

En los últimos años, los POPs han sido objeto de numerosos inventarios de emisiones atmosféricas por parte de países y organizaciones internacionales. En una cantidad considerablemente menor, se han iniciado también inventarios de emisiones al suelo y al agua (Dyke et al. 1997). Estos estudios han servido, entre otras cosas, para desarrollar políticas de control de emisiones adecuadas y como medio de control del cumplimiento de los compromisos internacionales sobre reducción de las emisiones de contaminantes al Medio Ambiente.

Las PCDD/Fs han sido especialmente objeto de inventarios por la importancia que supone el control de sus efectos nocivos sobre la salud (Brzuzy y Hites 1996; Alcock et al. 1999; Quass et al. 1998; Cleverly et al. 1999; Fabrellas et al. 1999). Sin embargo, las diferencias entre los perfiles de congéneres de muestras de emisiones procedentes de la combustión y los perfiles en otros medios, tales como el aire, sedimentos, lodos de depuradoras y suelos, constatan que los inventarios son incompletos, y que existen otras fuentes y mecanismos de transformación de las que se tiene poca información (Tysklind et al. 1993; Brzuzy y Hites 1996; Thomas y Spiro 1996; De Fré y Wevers 1998; Baker y Hites 2000). En efecto, se ha observado mediante análisis, que las concentraciones de PCDD/Fs en muestras de fuentes secundarias están dominadas por los congéneres de las PCDDs altamente cloradas, mientras que en las muestras de combustión hay preponderancia de PCDFs y especies con un menor número de átomos de cloro.

1.3.4. FUENTES PRIMARIAS DE PCDD/Fs

1.3.4.1. DESCRIPCIÓN DE LOS PRINCIPALES GENERADORES DE PCDD/Fs

Plantas de producción de coque

La producción de coque, que se usa principalmente en la fabricación y fundido de metales, se realiza mediante calentamiento del carbón hasta temperaturas de 1100°C en ausencia de oxígeno. El objetivo principal de este proceso consiste en destilar alquitranes y aceites ligeros. Como productos secundarios gaseosos se forman: gas de horno de coque junto con amoníaco, compuestos sulfurados y agua. Las altas temperaturas, la presencia de estructuras de carbón adecuadas e impurezas cloradas, pueden conducir a la formación de PCDD/Fs (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Plantas de producción de energía a partir de carbón

Algunas plantas de producción de energía usan carbón pulverizado para generar el vapor a alta presión que mueve las turbinas. Los hornos suelen ser de gran tamaño y tienen calderas de agua dotados de algunos quemadores individuales. Se han detectado niveles bajos de PCDD/Fs en los gases de salida de la combustión del carbón así como en los residuos (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Instalaciones de combustión industrial de carbón

A través de una amplia gama de tecnologías disponibles, el carbón se utiliza extensamente en la industria como combustible. Las plantas más grandes y las más modernas pueden incluir filtros de manga o precipitadores electrostáticos para el control del polvo. Otras plantas suelen usar únicamente ciclones. Se han hallado PCDD/Fs en las cenizas procedentes de estos filtros, así como pequeñas cantidades procedentes de operaciones de limpieza (Thanh y Lefevre 2001; Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Combustión doméstica de carbón

La combustión del carbón en el ámbito doméstico: fuegos abiertos, estufas interiores y hornillos, es una fuente primaria de PCDD/Fs, los cuales se han hallado en las cenizas. Se piensa que las emisiones de estos contaminantes pueden incrementarse de manera significativa por la introducción de residuos domésticos como combustible (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Combustión industrial de fuel-oil

La combustión industrial de fuel-oil se usa para la generación de energía y el refinado catalítico de gasolinas. La presencia de compuestos que contienen cloro durante la combustión puede inducir a la formación de PCDD/Fs. Factores como la composición del

fuel-oil, las condiciones de combustión y los controles de contaminación aplicados intervienen en las cantidades de las PCDD/Fs formadas.

Respecto al refinado, se opina que las PCDD/Fs se forman durante la regeneración de los catalizadores empleados en el proceso. Durante su uso, los catalizadores quedan recubiertos de un coque contaminado con una variedad de hidrocarburos cíclicos contaminantes, que reduce su actividad. El catalizador se reactiva mediante eliminación del coque a altas temperaturas y el tratamiento con compuestos que contengan cloro. Estas condiciones son las idóneas para la formación de dioxinas y dibenzofuranos (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Combustión de gas natural

El gas natural se usa ampliamente en la industria para la producción de calor, energía y para la generación de electricidad a gran escala. No es fácil que se formen PCDD/Fs en las plantas de combustión, a no ser que haya una fuente específica de contaminación (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Combustión de aceites residuales

Los aceites residuales son con frecuencia quemados en pequeñas calderas como combustible, por ejemplo, de la extracción de agregados en el proceso de producción de asfalto. Si se dan las condiciones adecuadas, pueden formarse PCDD/Fs (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Combustión industrial y doméstica de la madera

La madera puede usarse como combustible para generar energía o calor tanto en el sector industrial como en el doméstico. La industria productora y procesadora de la madera usa una cantidad considerable de residuos de la misma para generar energía útil. La naturaleza de los residuos y el sistema de combustión influyen en las cantidades emitidas de

PCDD/Fs. El uso de maderas tratadas es especialmente importante en la formación de estos contaminantes. La combustión industrial genera cenizas, residuos procedentes de los filtros de contaminación y residuos periódicos de mantenimiento, mientras que la combustión doméstica tiene residuos de control de contaminación (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Combustión de fuel en vehículos

Cuando se demostró que las dioxinas y los furanos policlorados podían formarse durante cualquier proceso de combustión incompleto, se sospechó también de los vehículos de motor. Desde entonces se han llevado a cabo diversos estudios para estimar las concentraciones de PCDD/Fs en emisiones de motores diesel (Geueke et al. 1999; Gertler et al. 1998) y gasolina tanto con plomo como sin plomo (Marklund et al. 1987). Estudios de emisiones en túnel (Wichmann et al. 1995) y estudios de emisiones en tubos de escape (Marklund et al. 1987), confirmaron la emisión al aire de PCDD/Fs. La combustión incompleta y la presencia de una fuente de cloro en forma de aditivo (*scavenger*) en el combustible, cuya función consiste en limpiar el motor de depósitos de plomo convirtiéndolo en compuestos volátiles, han sido considerados como factores de formación de PCDD/Fs. Ejemplos de estos aditivos son el dicloroetano y el pentaclorofenato

Combustión agrícola

La combustión al aire libre de residuos del sector agrícola tales como restos de cosechas, rastrojos, madera, hojas, plásticos y otros residuos, suele llevarse a cabo en pequeños fuegos en explotaciones. Estos fuegos pueden conducir a la liberación de PCDD/Fs al Medio Ambiente. Conviene destacar la combustión de recipientes contaminados con productos químicos como primera causa de altas concentraciones de PCDD/Fs emitidas en quemas agrícolas (Lee et al. 1999; Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Combustión de neumáticos

El alto valor calorífico de los neumáticos ha hecho que se empleen cada vez más como combustible. Pueden quemarse en plantas a propósito para ellos o en otras plantas en las que se empleen como combustible junto con otras sustancias. Este es el caso de algunas fábricas modernas productoras de cemento. Las plantas que emplean neumáticos están controladas mediante filtros de reducción de contaminación. Por otra parte, no conviene tampoco olvidar que la combustión accidental de neumáticos también puede ser una fuente significativa de emisiones de PCDD/Fs al medio (Krauss et al. 1999; Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Hornos crematorios

En condiciones pobres de combustión y de controles de la contaminación, los hornos de incineración de cuerpos son una fuente potencial de PCDD/Fs al aire (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997, USEPA 1998).

Combustión de fuel derivado de residuos

Los residuos sólidos municipales pueden procesarse para recuperar los componentes reciclables y para producir un fuel conocido como *fuel derivado de residuos* (RDF). El RDF, tras sufrir o no una peletización, puede ser quemado en equipos adecuados para producir calor o energía. La combustión de RDF genera cenizas y residuos procedentes de los filtros de contaminación, pues las plantas de combustión de RDF están obligadas a cumplir con controles estrictos de emisiones al aire, especialmente con filtros de bolsa y filtros lavadores secos. Las cantidades de PCDD/Fs generadas dependen del tipo de planta y de la clase de filtro (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Combustión de residuos avícolas

Las grandes cantidades de residuos recogidos en los suelos de granjas avícolas plantean el problema de su eliminación. Los restos se componen principalmente de paja y otros materiales de lecho para animales junto con deposiciones y otros residuos. Una solución consiste en crear plantas que reciclen este material como combustible para la producción de electricidad y calor.

El Reino Unido es líder en la construcción de estas plantas. La combustión de la basura genera un residuo de reja y ceniza ligera, los cuales se recogen generalmente en precipitadores electrostáticos. Se piensa que no generan efluentes al agua (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Procesado del hierro y acero

La producción de hierro y acero incluye varias etapas térmicas, algunas de las cuales cumplen las condiciones para la formación de PCDD/Fs. Las etapas más significativas identificadas hasta ahora son la producción del sinterizado que nutre los altos hornos y el procesado de la chatarra de acero. En la producción de hierro y acero, la fundición de materiales de mena y chatarra se lleva a cabo en varios tipos de hornos (altos hornos, hornos de arco eléctrico, hornos de inducción eléctrica y hornos cupola).

Los principales vertidos de material contaminado con PCDD/Fs están asociados a los polvos procedentes del reprocesado de la chatarra (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Producción de aluminio primario

La producción de aluminio a partir de las menas de los minerales no es considerada como un proceso significativo de formación de PCDD/Fs. Los barros que proceden de las celdas

contienen pequeñas cantidades de dioxinas (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Producción de aluminio secundario

La fase del horno de fundición para la producción de aluminio a partir de fuentes secundarias, como la chatarra contaminada con productos químicos que contienen cloro, ha sido identificada como fuente primaria de PCDD/Fs. Los tipos de horno usados en la industria del aluminio secundario son de tres tipos: 1) hornos de fuego directo (hornos rotatorios, hornos de chimenea), 2) hornos de fuego indirecto, y 3) hornos eléctricos (hornos de inducción).

Los principales residuos sólidos son las escorias procedentes del horno y de las operaciones de refinado, los cuales se extraen de la superficie del metal fundido y de los flujos salinos en los hornos rotatorios. Otros residuos sólidos son los polvos de ciclones y filtros de manga.

Las principales descargas al agua son el agua fría y los efluentes de operaciones de adobamiento del metal. Algunas plantas pueden tener filtros lavadores, pero no se tienen datos de las cantidades de efluentes generadas (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Producción de magnesio

En la industria de producción de magnesio secundario, la chatarra de magnesio, que procede principalmente de componentes de automoción, es refundida y refinada en hornos. Dependiendo del tipo de aleación, para el refinado se emplean hexaclorobenceno, hexacloroetano o zirconio. Los flujos de cobertura, que se usan para evitar las pérdidas por oxidación y prevenir combustiones, aportan el cloro en forma de cloruros, fluoruros y óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos. Estas son las condiciones idóneas para la formación de PCDD/Fs.

Los residuos sólidos de esta industria son arenas de fundición, materiales refractarios, lodos de los lavadores húmedos y escorias del fundido. El principal origen de los vertidos líquidos es el agua de lavado del chapeado metálico, que se vierte en sumideros o en plantas de tratamiento centralizado (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Producción de cobre

Los procesos térmicos empleados en la industria secundaria del cobre tienen el potencial de causar la descarga de PCDD/Fs al aire. Sin embargo, no se tiene información de la descarga al suelo y al agua.

Las fuentes secundarias de cobre incluyen alambres, radiadores de coche, cables, bronce, latón y escorias. Los procesos aplicados para la producción de cobre en plantas de refinado dependen del tipo de chatarra.

Los residuos sólidos son fundamentalmente escorias que proceden de los hornos y operaciones de convertido, el polvo procedente principalmente de las operaciones de limpieza del gas, los lodos de la neutralización de los efluentes de adobamiento, y las arenas de fundición. Los residuos líquidos vienen de aguas de enfriado y efluentes usados en los lavadores húmedos que se emplean para limpiar los gases de escape de los hornos rotatorios (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Producción de cinc y plomo

Las grandes utilidades de las industrias procesadoras de plomo son las baterías ácidas para vehículos y el reprocesado de chatarra. Los procesos térmicos, la introducción de compuestos de carbono, y la contaminación que acompaña la chatarra aportan las condiciones para la formación de PCDD/Fs.

Las escorias, lodos de los lavadores húmedos y polvos recogidos en filtros de mangas constituyen los residuos sólidos. Los efluentes líquidos que proceden de los lavadores húmedos, aguas de enfriado y otras fuentes son tratados con cal para precipitar metales pesados, que son recogidos mediante sedimentación (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Plantas cementeras

El proceso de fabricación de cemento consta de varias etapas. Las rocas naturales procedentes de las canteras, debidamente corregidas en su composición química mediante pequeñas adiciones de arcillas y minerales de hierro, se muelen hasta reducirlas a partículas de un tamaño aproximado a las 50 micras. Este polvo recibe el nombre de crudo. El crudo se calcina hasta *sinterización* en los hornos rotatorios a una temperatura de 1500°C, lo cual se consigue mediante la combustión de carbón, petróleo, gas o coque. En los últimos años existe una tendencia a sustituir parte de estos combustibles por residuos líquidos o sólidos (neumáticos). El producto granular que se obtiene del horno, rico en silicatos, aluminatos y ferroaluminatos, se denomina *clinker*. El cemento se obtiene a partir del clinker mediante adiciones de pequeñas cantidades de yeso y molido en molinos de bolas.

Como todo proceso térmico, las cementeras han sido identificadas como potenciales fuentes de emisión de PCDD/Fs al aire, suelo y agua. El polvo de horno (CKD) es el principal residuo procedente de la producción de cemento. El CKD es capturado en precipitadores electrostáticos (ESP), colocados antes de ser emitidos a la atmósfera. La mayoría de filtros de partículas usados en las plantas cementeras operan a temperaturas por encima de los 150°C. Esta temperatura ha sido identificada como la temperatura crítica por encima de la cual se forman PCDD/Fs (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997; Krauss et al. 1999; USEPA 1998).

Mientras varias plantas cementeras reciclan los polvos en el proceso de producción de cemento, otras lo depositan en vertederos. Las aguas residuales proceden

fundamentalmente de las etapas de preparación de las materias primas del proceso y de los conductos de enfriamiento.

Procesos de emisión de asbestos

En este apartado figuran las industrias que fabrican cemento de asbesto, rellenos de asbesto, cubiertas de suelos de asbesto, y la destrucción mediante quemado de vehículos de ferrocarril que han incorporado asbesto en su estructura que tienen el potencial de emitir fibras de asbesto. Para esta última industria se han impuesto límites de emisión de PCDD/Fs a la atmósfera (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Procesos de producción y fabricación de fibras minerales y vidrio, y producción de cerámica

Por lo general, las temperaturas de los procesos de fabricación de vidrio y cerámica son muy elevadas y los tiempos de permanencia largos. El cloro puede introducirse vía materias primas y combustibles. La detección de bajos niveles de PCDD/Fs en los gases de escape de algunos de estos procesos confirma la sospecha que se tenía por las condiciones químicas y térmicas. Parece mayor el potencial de emisión de estos contaminantes al aire que al suelo y agua. No se han impuesto límites de emisión de PCDD/Fs a la atmósfera para estos procesos (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Otros procesos minerales

La mezcla del asfalto ha sido identificada también como una fuente potencial de PCDD/Fs. El bitumen es mezclado con agregados a alta temperatura, arena y “filler” para producir asfalto. El bitumen contiene los precursores orgánicos necesarios para generar PCDD/Fs tras una reacción con cloro. El aceite residual se usa frecuentemente como el combustible que calienta los agregados, y es también una posible fuente de PCDD/Fs (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Con gran probabilidad el uso de controles de contaminación que limitan las emisiones al aire de partículas puede conducir al vertido de los contaminantes en suelo y agua.

Producción de cloro en procesos cloro-álcali

El gas cloro es producido en la industria mayoritariamente mediante la electrólisis de soluciones saturadas de sal común. Los efectos contaminantes del mercurio sobre productos y residuos de la celda han contribuido a sustituir la antigua celda de mercurio por las modernas celdas de membrana y diafragma.

Se han hallado PCDD/Fs en subproductos de la electrólisis, tales como los lodos procedentes de las celdas de electrodos de grafito. Se considera que los electrodos de titanio presentan ventajas de eficiencia energética sobre los electrodos de grafito. Sin embargo también pueden formarse trazas de PCDD/Fs por la acción de cloro sobre las trazas orgánicas del sistema. La materia orgánica puede proceder del agua usada para la elaboración del agua salada.

Se han detectado también altos niveles de PCDD/Fs en los sólidos procedentes de la purificación del medio salino y que han sido filtrados del efluente líquido (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Producción de PVC, VCM y EDC

El cloruro de polivinilo (PVC) es una clase de plástico, versátil y de bajo coste, usado en una amplia variedad de aplicaciones. Se obtiene mediante polimerización a bajas temperaturas de su monómero, el cloruro de monovinilo (VCM). A su vez el VCM se produce mediante craqueo del dicloruro de etileno (EDC), el cual se obtiene por cloración directa del gas etileno o por oxiclорación de etileno con cloruro de hidrógeno.

Mientras que las etapas de craqueo térmico y oxiclорación del etileno han sido identificadas como fuentes de PCDD/Fs, la fase de polimerización del VCM no favorece la formación de

PCDD/Fs debido a las condiciones de bajas temperaturas (Carroll et al. 1999; Isosaari et al. 1999).

Producción de percloroetileno y tricloroetileno

El percloroetileno y tricloroetileno son obtenidos en procesos ligados a la producción de dicloruro de etileno (EDC), descritos en el apartado anterior. Determinados productos secundarios de la reacción de formación del EDC son a su vez empleados como reactivos en las plantas de tricloro y percloroetileno (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Otros productos alifáticos clorados

Los compuestos alifáticos clorados son generalmente producidos por cloración directa con un ácido de Lewis como catalizador (cloruro de hierro, por ejemplo). La cloración suele realizarse a bajas temperaturas, con lo que no favorece la formación de dioxinas, sin embargo, los catalizadores pueden llevar impurezas de estos contaminantes. El empleo de la cloración directa en vez de la oxiclорación repercute en una menor formación de PCDD/Fs (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Producción de pesticidas

La producción de pesticidas clorados, particularmente fenoxiherbidas y pentaclorofenol, ha sido identificada como fuente de formación de PCDD/Fs. Las características de estas síntesis han obligado a clasificar sus residuos como especiales, y a controlar su vertido (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997; DARP 1997a).

Clorofenoles y otros compuestos

Además de su uso directo como pesticidas, los clorofenoles son empleados en la industria química como productos de partida para la síntesis de tintes y pesticidas. Suelen obtenerse

por cloración directa del clorofenol con gas cloro y catalizador de cloruro de aluminio, o por hidrólisis básica de clorobenzenos (170-200°C). Se ha comprobado que existe una alta probabilidad en estos procesos de generar PCDD/Fs (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Producción de productos farmacéuticos

Los productos farmacéuticos pueden haber sido clorados mediante la reacción con compuestos clorados, algunas de las cuales pueden estar contaminados con PCDD/Fs. Se piensa que la producción tiene poco potencial para formar PCDD/Fs, ya que suele tener lugar a bajas temperaturas (<150°C) (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Producción de clorobenceno

El clorobenceno es obtenido mediante la cloración del benceno con gas cloro y un catalizador de cloruro de algún metal, o mediante oxiclорación para producir clorobenzenos con bajo grado de sustitución. Las condiciones de reacción vienen marcadas por niveles de temperatura alrededor de 150°C. Se usan frecuentemente condiciones alcalinas para la purificación. Se ha detectado clorobenceno contaminado con PCDD/Fs. Este compuesto es utilizado frecuentemente como intermediario en procesos de fabricación de productos farmacéuticos, tintes y disolventes para la fabricación de pinturas. El 1,2-diclorobenceno actúa como fumigador, insecticida e intermedio químico (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Producción de cloruros metálicos

Gran parte de los cloruros metálicos utilizan cloro o cloruro de hidrógeno como reactivos. El cloruro de aluminio anhidro, cuya producción es representativa de la de otros metales, se produce a través de la inyección de cloro gas en el seno de aluminio fundido. El vapor de cloruro de aluminio anhidro es recogido en condensadores. Los lavadores básicos extraen los residuos inertes.

Se ha sugerido que el uso de hierro y aluminio secundario como materias primas puede inducir a la formación de PCDD/Fs (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Otros procesos químicos que pueden generar PCDD/Fs

Muchos procesos llevados a cabo en la industria química tienen la capacidad de formar PCDD/Fs como subproducto. El uso de cloruros metálicos y otros catalizadores clorados, y las etapas de oxiclорación, han sido considerados factores decisivos para la formación de PCDD/Fs.

El uso de compuestos clorados intermedios en etapas de síntesis, especialmente aquellos derivados del clorofenol, puede introducir PCDD/Fs en el proceso, o bien provocar las condiciones óptimas para la producción no deseada de PCDD/Fs (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Incineradoras de residuos sólidos urbanos

Desde hace unas décadas, la incineración de materiales sólidos urbanos ha ocupado un lugar destacado entre las diferentes estrategias para una gestión sostenible de los residuos.

La tecnología de incineración de residuos sólidos urbanos más usada es la combustión de masa. Tiene la ventaja de un pretratamiento mínimo. Además, la combustión del material sólido urbano, sin previa clasificación, se realiza en un sistema de parrilla móvil.

En los últimos años, las incineradoras de residuos sólidos urbanos (IRSU) han sido objeto de controversia a causa del riesgo potencial de sus gases de emisión, especialmente PCDD/Fs. Se han emprendido diversos programas dirigidos a investigar y controlar las emisiones a la atmósfera de las IRSU. Como resultado de estos estudios se ha publicado una nueva legislación de la Comunidad Europea sobre emisiones de PCDD/Fs en IRSU. En concreto, la directiva 89/369/CEE regula que el límite superior de las concentraciones de

estas emisiones ha de ser 0,1 ng I-TEQ/Nm³ (Edujee y Gair 1997). En España, el decreto RD 1088/92 se hizo eco de la directiva comunitaria. Posteriormente, el decreto RD 1217/97 modificó el RD 1088/92, e introdujo un límite de emisión de PCDD/Fs en IRSU de 0,1 ng I-TEQ/Nm³, si el contenido de cloro era superior al 1% (Abad et al. 1998, 2000; Fabrellas et al. 1999). Las plantas incineradoras en España se han ido paulatinamente adaptando a esta legislación. A ello ha contribuido la incorporación de tecnologías de combustión alternativas a los hornos de masa de combustión, como son los hornos de lecho fluidificado, y una mejor limpieza de los gases de salida. En Cataluña, el Decret 323/94 recoge la normativa comunitaria.

En cualquier caso, la reducción de contaminantes en los gases de salida incrementa los niveles de contaminación de los residuos procedentes de los procesos de combustión y limpieza. Los residuos sólidos de una IRSU son de dos clases: escorias y cenizas. Su cantidad depende de la naturaleza del sistema de combustión y de los contenidos en cenizas de los residuos quemados. Las escorias son los restos sólidos del horno de incineración, y son destinados a vertederos. La cantidad de escoria formada depende de los contenidos de ceniza de los residuos incinerados. Las cenizas ligeras proceden de sistemas de limpieza secos para la reducción en la liberación de partículas y son también transportadas a vertederos, aunque su reciclaje para usos de infraestructura es cada vez mayor. En este sentido, mejoras en la eficacia de las tecnologías de lavado de gases pueden conducir a menores cantidades de cenizas.

Los efluentes, en caso de existir, suelen requerir tratamiento antes de su descarga en depuradoras. Las fuentes de aguas residuales de especial interés son los sistemas de limpieza de los lavadores húmedos. Otras posibles fuentes son los efluentes procedentes de la extinción de residuos del horno, aguas de lavado y balsas de superficie.

Incineradoras de residuos especiales

La destrucción de los residuos químicos a altas temperaturas en plantas incineradoras de residuos especiales (IRE) se está convirtiendo en una alternativa de gestión significativa

frente al almacenamiento en vertederos. Este proceso ha sido identificado como fuente de PCDD/Fs al aire, suelo y agua (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Las escorias procedentes del horno y los residuos de los sistemas de lavado de gases son las dos fuentes principales de residuos sólidos. La cantidad de escoria formada depende de los contenidos de ceniza de los residuos incinerados. Los residuos procedentes de las plantas de lavado de gases se hallan en forma de pastas de filtros y polvos.

Las aguas residuales contaminadas proceden de los lavadores húmedos, que son bastante comunes en las incineradoras de materiales industriales y peligrosos.

La Directiva de la Comisión Europea relativa a Incineradoras de Residuos Industriales (94/67/EC) regula un límite superior de emisión a la atmósfera de 0,1 ng I-TEQ/Nm³.

Incineradoras de residuos clínicos

De las muchas técnicas disponibles para el tratamiento de los residuos clínicos, la más utilizada es la incineración a altas temperaturas. Las plantas modernas tienen un horno móvil, una cámara postcombustión y una caldera seguida por un equipo de lavado de gases. Las plantas antiguas tenían hornos estáticos sin más controles de contaminación que una cámara de combustión secundaria. Antes de que se introdujeran estas técnicas, los residuos sólidos clínicos eran introducidos en bolsas especiales, para a continuación ser sellados y depositados en contenedores.

Los residuos sólidos proceden de cenizas de los fondos del horno, residuos de los sistemas de limpieza de gases como lavadores secos y pastas de filtros de lavadores húmedos. Los efluentes líquidos proceden de las plantas que emplean sistemas de lavado húmedo. Sin embargo los sistemas de lavado húmedo son cada vez menos utilizados en beneficio de los sistemas secos (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Incineradoras de lodos de depuradoras

Los lodos procedentes de las plantas depuradoras de aguas pueden ser eliminados en plantas incineradoras. Generalmente, antes de entrar en las plantas incineradoras, los lodos experimentan un proceso de deshidratación. Las plantas antiguas tenían múltiples hornos y precipitadores electrostáticos para el control del polvo. Las plantas modernas emplean tecnologías de combustión de lecho fluidificado, y están equipadas con importantes sistemas de control de contaminación. Es probable que los lodos incinerados estén contaminados con PCDD/Fs o con compuestos orgánicos que puedan conducir a su vez a la formación de PCDD/Fs como resultado de la combustión (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Los principales residuos son las cenizas procedentes de las rejillas del horno y de los equipos de control de la contaminación. Los residuos de los lavadores húmedos también pueden contener PCDD/Fs.

El hecho de que las plantas incineradoras de lodo estén habitualmente próximos a las plantas de depuración de aguas, facilita el reciclaje de los efluentes procedentes de los lavadores húmedos.

Se espera que en los próximos años las cantidades de lodos de depuradora crezcan considerablemente debido a las medidas de reducción del vertido en mar. Así, las nuevas plantas están obligadas a emplear buenos controles de combustión y de contaminación.

Procesos de recuperación: regeneración de carbón activo

El carbón activo se emplea para limpiar de impurezas las corrientes, líquidas y gaseosas, de la industria. Sus propiedades de adsorción lo hacen muy eficiente. Su regeneración se lleva a cabo frecuentemente a través de procesos térmicos. Las impurezas químicas que han sido adsorbidas por el carbón activo y el proceso de regeneración térmica pueden ser una fuente de PCDD/Fs (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Procesos de fabricación de pulpa y papel

El proceso de elaboración de la pulpa consiste en la rotura de la celulosa en fibras individuales. Puede realizarse mediante tratamiento químico o mecánico. Con frecuencia, existe la necesidad de blanquear la pulpa, para lo cual se empleaba tradicionalmente cloro gas. Sin embargo, durante estos últimos años el uso del cloro ha experimentado una reducción importante en favor del dióxido de cloro u otras lejías sin cloro.

En cuanto a la producción del papel, una parte es fabricado en la industria mediante la reacción de la pulpa con diversos compuestos químicos. Otra parte procede de papel reciclado, en cuyo caso se utilizan sustancias químicas que extraen la tinta y lavan el papel.

El uso de cloro gas en el procesado de la pulpa ha sido identificado como la causa principal de las emisiones de PCDD/Fs, además de la presencia de estos contaminantes en la tinta del papel reciclado.

En cuanto a las emisiones de PCDD/Fs al aire, se considera que son poco significativas. Más notables son los vertidos de PCDD/Fs al agua. El agua tiene diversas utilidades: como medio de transporte, como disolvente de la materia prima y como elemento de limpieza y depuración. El agua contaminada pasa a plantas de tratamiento de vertidos, con la consiguiente generación de lodos contaminados con PCDD/Fs. Otras clases de lodos proceden de los procesos de fabricación de pulpa y papel y de extracción de tinta.

La reducción en la utilización del cloro en la etapa del blanqueado de la pulpa y otras mejoras en las plantas de tratamiento de vertidos favorecerán sin duda en un futuro la disminución de los PCDD/Fs vertidos por la industria papelera al medio ambiente (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997; USEPA 1998).

Procesos de tratamiento textil

En la industria de tratamiento de tejidos se usan varios productos químicos con la finalidad de que éstos adquieran propiedades anti-ignífugas, hidrófobas, antisuciedad, fungicidas, bactericidas y conservativas. Además, la industria los emplea para el lavado de tejidos. Algunos de estos productos químicos son conocidos portadores de PCDD/Fs: dioxazinas, violeta de carbozol, violeta 23, azules 106 y 108, pentaclorofenol, laureato de pentaclorofenilo. Sin embargo, es probable que las PCDD/Fs se forman durante los procesos industriales (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Fabricación de tintes

Algunos estudios han detectado la presencia de PCDD/Fs en los tintes de dioxazina, que se sintetizan a partir de fenoles clorados y cloranil, y en los tintes de violeta de carbozol, violeta 23, azul 106 y azul 108 (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Procesos de tratamiento químico de la madera

El tratamiento de la madera a base de ciertos productos químicos contaminados con PCDD/Fs puede ser otra causa de las emisiones de estas sustancias al Medio Ambiente (Winters et al. 1999; Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997). La madera es tratada con el fin de prevenir ataques de hongos y agentes bacterianos. El principal agente químico usado es el pentaclorofenol (PCP) y derivados (Kirk-Othmer 1964, 1970). Con todo, el uso de PCP ha ido disminuyendo con los años. Además, las plantas de tratamiento de vertidos contribuyen a provocar una mejora en la calidad medioambiental de los residuos de este sector.

Industria de la goma

Aunque existen pocas pruebas de que se formen cantidades significativas de PCDD/Fs durante el procesado de la goma, hay algunas evidencias de que los productos químicos

empleados en la industria de la goma pueden contener PCDD/Fs. El cloranil, que acostumbra a estar contaminado con PCDD/Fs, es usado por ejemplo como agente de refuerzo en la fabricación de neumáticos (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Tratamiento y procesado de materia animal y vegetal

No es probable que el tratamiento y procesado de la materia vegetal y animal conduzca a la formación de cantidades significativas de PCDD/Fs. Sin embargo, se sabe que los alimentos están contaminados en distintas proporciones -según su procedencia- con PCDD/Fs (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

1.3.4.2. PROCESOS NO INDUSTRIALES

Incendios accidentales

Las condiciones pobres de combustión y la diversidad de materiales combustibles hacen que los incendios accidentales o incontrolados sean otra fuente de formación y emisión de contaminantes ambientales (Lee et al. 1999; Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997). En concreto, las combustiones de materiales como el pentaclorofenol (PCP), usado para el tratamiento de la madera, el cloruro de polivinilo (PVC), materiales textiles que contienen cloroparafinas y pinturas, PCBs, así como también otros materiales que contienen compuestos orgánicos clorados han sido identificados como fuentes importantes de PCDD/Fs medioambientales. Estos incendios suelen ocurrir en edificios, vehículos y vegetación.

Mientras diversos estudios han demostrado la presencia de PCDD/Fs en depósitos de hollín y cenizas residuales procedentes de estos incendios, se han efectuado pocas medidas directas en humos procedentes de fuegos.

Los principales residuos sólidos contaminados con las PCDD/Fs proceden del material que no se ha quemado completamente y del material sólido que se ha ido contaminando durante los incendios. También, los vertidos al agua proceden probablemente de las operaciones dirigidas a la extinción del fuego, así como de escapes de agua en el propio sitio.

Fuegos intencionados

Dentro de esta categoría se encuentran los fuegos que consumen rastrojos y otros materiales en los jardines y terrenos de las propiedades particulares. La naturaleza de los fuegos y de los materiales quemados aporta las condiciones necesarias para la formación de dioxinas y dibenzofuranos. El volumen de contaminación por esta fuente puede ser muy notable (Lee et al. 1999; Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Producción de lodos en plantas de tratamiento de aguas residuales

Desde hace varios años, la construcción urgente de plantas de tratamiento de aguas residuales alrededor de las poblaciones ha centrado una parte importante de las legislaciones nacionales e internacionales sobre la calidad del agua. Destaca el decreto COM 91/271 de la Unión Europea, que exige la instalación de sistemas de tratamiento en todas las poblaciones con un número de habitantes por encima de 2000, antes del año 2005.

Se han detectado PCDD/Fs en muestras de lodos de depuradoras de muchos países industrializados (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997; Eljarrat et al. 1998, 1999; Molina et al. 1998). Se encuentran en dichos lodos a consecuencia de la deposición atmosférica, de la contaminación de productos químicos descargados en dichas plantas, y de las cargas de vertidos industriales. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que parte de los contaminantes se formen durante el propio tratamiento de las aguas, como resultado de la acción enzimática sobre compuestos derivados del clorofenol. Algunos estudios han mostrado que una gran proporción de PCDD/Fs en la entrada de la planta de tratamiento permanece en el material sólido. En cualquier caso, no existe suficiente

información para concluir que los PCDD/Fs se forman, destruyen o simplemente se redistribuyen en las plantas de tratamiento de aguas.

Las nuevas tecnologías de secado de lodos pueden contribuir adicionalmente a la formación de ciertas cantidades adicionales de PCDD/Fs.

Vertido de aceites residuales

Los aceites residuales pueden proceder tanto de fuentes domésticas como industriales. Se han detectado niveles de PCDD/Fs en algunos aceites, los cuales es probable que estuvieran contaminados con PCP y PCBs, así como en aceites de motores que usan fuel (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Uso de productos químicos

El uso de productos químicos contaminados por PCDD/Fs facilita la entrada de éstos en la atmósfera. Las categorías más importantes son aquellos productos fenólicos clorados y sus derivados, en particular el pentaclorofenol, algunos pesticidas, aceites residuales y otros productos que actúan como disolventes (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

Uso de pesticidas

En los últimos años de la década de 1970 y principios de los 80, la USEPA y otras agencias medioambientales emprendieron diversas acciones para investigar y controlar la contaminación por PCDD/Fs en los pesticidas. Hasta ese momento los pesticidas carecían de regulación de los niveles de PCDD/Fs. Algunos ingredientes activos de pesticidas, especialmente fenoles clorados y sus derivados, tales como el pentaclorofenol (PCP), ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)propiónico (silvex) y ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético eran conocidos o sospechosos de estar contaminados con dioxinas. Resultado de estas investigaciones fueron los diferentes listados de pesticidas contaminados con PCDD/Fs (USEPA 1998; Schramm et al. 1998; Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997), y

las consiguientes regulaciones de las concentraciones de PCDD/Fs por unidad de ingrediente activo de pesticida. En algunos casos se prohibió su uso.

Uso de pentaclorofenol en la madera

El pentaclorofenol (PCP) y sus derivados, tales como la sal sódica del pentaclorofenol (NaPCP), y el laureato de pentaclorofenilo (PCPL) son conocidos biocidas en el tratamiento de la madera. A través de metabolismos enzimáticos, los hongos transforman algunos componentes de la madera en formas que son fácilmente asimilables por ellos. En estos casos se dice que la madera está podrida o descompuesta. Se ha demostrado que tratamientos con especies químicas fungicidas en condiciones de humedad normales minimizan estos efectos adversos. En consecuencia, el tratamiento protector de la madera se ha convertido en una industria importante. Algunos protectores derivados del petróleo, como el creosato o soluciones de pentaclorofenol (PCP), son usados comunmente en condiciones de contacto de la madera con el suelo. Los protectores de arsenatos de cobre-cromo y los arsenitos amoniacaes de cobre son también buenos protectores de la madera, sobre todo cuando prevalecen los factores de limpieza y capacidad de soporte de la pintura (Kirk-Othmer 1964, 1970).

Está bien documentado que el PCP ha contenido históricamente grandes cantidades de PCDD/Fs. Debido a la alta presión de vapor del PCP, su volatilización es un fenómeno importante que conduce a la contaminación por PCP de varios medios, y por consiguiente también por PCDD/Fs. En efecto, se han observado niveles altos de PCP en varias muestras recogidas a lo largo del planeta (Winters et al. 1999; Baker y Hites 2000; Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997). Debido a sus características toxicológicas, el uso de PCP se ha visto reducido en cantidades significativas.

Lavado en seco

El lavado en seco de la ropa utiliza disolventes orgánicos clorados, en particular percloroetileno. El proceso consiste en el lavado de la ropa en un baño de disolvente

seguido de secado con aire caliente. Los disolventes son recuperados como productos residuales.

Aunque se cree que el lavado en seco no produce PCDD/Fs, puede servir para concentrar los PCDD/Fs que entran bien con la ropa o con los materiales de lavado (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

PCBs

Es conocido que la presencia en el Medio Ambiente de bifenilos policlorados (PCBs) es una fuente de PCDD/Fs. Se han usado básicamente como fluido transmisor de calor para transformadores y condensadores. Actualmente, varios países han prohibido la venta de estos instrumentos eléctricos a causa de su toxicidad. Sin embargo, el tiempo de vida útil de dichos instrumentos, que está entre 20 y 30 años, conduce a que muchos sigan así en funcionamiento. Aunque las emisiones de PCBs al Medio Ambiente durante el funcionamiento normal de estos equipos son despreciables, otros fenómenos, tales como el escape del fluido transmisor y diversos tipos de incendios, conducen a la liberación de PCBs. Las emisiones generadas en incendios en edificios que contienen aparatos eléctricos con PCBs, representarían un serio peligro si no fuera porque ocurren con muy poca frecuencia. No se han hecho intentos para cuantificarla. Los incendios incontrolados de equipo eléctrico en vertederos eran un vector significativo de emisiones de PCBs antes de que se impusieran las restricciones en el uso de este material. A causa de la naturaleza clandestina de este tipo de incendios, no existen datos del alcance que tuvieron en el pasado. En resumen, puede decirse que en la actualidad las emisiones de PCBs ocasionadas por incendios de diferente índole constituyen una parte poco significativa de la contaminación global (Harrad et al. 1994; Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997).

1.3.5. FUENTES SECUNDARIAS DE PCDD/Fs O RESERVORIOS

En una primera etapa, las PCDD/Fs procedentes del sistema atmosférico, las cuales tienen a su vez su origen mayoritariamente en las fuentes primarias, se depositan en el suelo, las masas de agua, y los vegetales a través de la deposición atmosférica. En cuanto a las PCDD/Fs que han sido depositadas sobre el suelo, la mayor parte se acumula y el resto es transportada a otras fases por medio de varios procesos. Desde las masas de agua las PCDD/Fs llegan a los sedimentos, donde son también acumuladas. La ingesta de vegetales y cultivos contaminados con PCDD/Fs por parte de animales y hombres es la vía de entrada fundamental de estos contaminantes en su organismo (Edujee y Gair 1996; Harrad y Smith 1997; Van Lieshout et al. 2001). Como consecuencia, los residuos sólidos procedentes de productos alimenticios, vegetales y animales, también contienen PCDD/Fs (Abad et al. 1998, 2000). Los productos procedentes de la industria son igualmente reservorios de PCDD/Fs, dado que acumulan las moléculas que estaban presentes en las materias primas, o que se habían generado durante el propio proceso industrial (Dyke et al. 1997; UK Environment Agency 1997). En este punto conviene también considerar que los PCDD/Fs pueden sufrir transformación química (Tysklind et al. 1993; Lee et al. 1999).

Aire

Los flujos de entrada de PCDD/Fs en el aire son fundamentalmente las emisiones de fuentes primarias y el transporte, por movimiento de masas de aire, procedente de regiones lejanas. Asimismo, los procesos de pérdidas de PCDD/Fs en el sistema atmosférico son la deposición y la transformación química (Lohmann et al. 1999).

Debido a su complejidad, los flujos de deposición están todavía poco estudiados. Ello dificulta seriamente los intentos para entender, cuantificar y modelar su ciclo global y su entrada en las cadenas alimenticias.

La complejidad de los procesos de deposición se debe a:

- 1) Estos compuestos pueden presentarse en el aire en fase vapor o en fase particulada, lo que determina los dos tipos de procesos de deposición: deposición seca gaseosa y deposición húmeda de partículas.
- 2) La partición fase vapor/particulada está notablemente influenciada por las condiciones ambientales, en especial por la temperatura.
- 3) Pueden estar sujetos a volatilización desde superficies terrestres o acuáticas, lo que dificulta los intentos de obtener medidas de flujo de deposición de confianza.
- 4) Pueden estar sujetos a degradación en la atmósfera o en las superficies donde se han depositado.
- 5) Las formas particuladas pueden asociarse a aerosoles de diferentes tamaños y propiedades.

Por tanto, un conocimiento del comportamiento de la partición en la atmósfera de las PCDD/Fs que se estudian es esencial para entender los itinerarios, mecanismos de degradación, procesos de deposición y los modos de entrada en la cadena alimenticia.

El modelo mejor establecido de transformación química de las PCDD/Fs en el aire es la reacción con los radicales OH. Otro tipo de posibles transformaciones, como la hidrólisis y la fotólisis, tienden a tener velocidades muy lentas y son especialmente difíciles de cuantificar (Wania y Mackay 1999).

Suelo

Las características de alta lipofilia, baja solubilidad, baja volatilidad y elevada capacidad de ser adsorbidos sobre partículas y superficies, han contribuido a que, durante un periodo de varias décadas, las PCDD/Fs se hayan ido acumulando en los suelos procedentes de otros medios. En concreto, la mayor parte proceden de la atmósfera a través de los fenómenos de deposición seca y húmeda. La concentración en los suelos es una variable

importante para la estimación de la asimilación de estos contaminantes en las plantas y los tejidos animales, y para la estimación de la capacidad de exposición a través de la ingestión de suelo. La lixiviación, la volatilización y el arrastre por agua son procesos físicos de pérdida de PCDD/Fs desde el suelo (Eduljee y Gair 1996; Trapp y Matthies 1997).

Vegetales

Diversos estudios acerca de la contaminación de vegetales por PCDD/Fs han concluido que existen tres flujos básicos de entrada (Eduljee y Gair 1996; Harrad y Smith 1997; Trapp y Matthies 1997):

1. Deposición seca y húmeda sobre tejidos de plantas
2. Transferencia aire-planta de la fase gaseosa
3. Asimilación por la raíz

El valor de la deposición seca es función de las concentraciones totales de PCDD/Fs en el aire y de las velocidades de deposición de partículas específicas para cada congénere. Además de depender de las concentraciones en el aire de cada congénere, la deposición húmeda depende básicamente de las cantidades de precipitación anual. Asimismo, la transferencia aire-planta es función de las concentraciones totales de PCDD/Fs en el aire y de los factores de transferencia aire-planta específicas para cada congénere. Varios estudios han indicado que este proceso es la ruta dominante de entrada de PCDD/Fs en las plantas que sobresalen del suelo. El flujo de asimilación por la raíz, que parece la vía menos importante, depende de las concentraciones en el suelo y de unos factores de bioconcentración suelo-raíz específicos para cada congénere (Harrad y Smith 1997).

Sedimentos

Al igual que sucede con el compartimento suelo, las PCDD/Fs procedentes de las superficies acuáticas quedan adsorbidas y acumuladas en los sedimentos fluviales y marinos. Algunos investigadores han supuesto que las PCDD/Fs no sufren ni procesos de

biodegradación en los sedimentos -debido a sus elevados tiempos de vida media, que están relacionados con el valor del peso molecular- ni procesos de pérdida por volatilización -a causa de las bajas temperaturas a las que están sometidos los sedimentos- (Tolosa et al. 1995; Su y Christensen 1997).

Residuos sólidos urbanos

Se han realizado relativamente pocos análisis de contaminación por PCDD/Fs en residuos sólidos urbanos. La mayoría de los datos sobre concentraciones de estos contaminantes en basuras y residuos de Cataluña responden a estudios sobre balances de masa de dioxinas y furanos en procesos de incineración (Abad et al. 1997, 2000). Estos estudios se basan en el conocimiento de la aportación de estos contaminantes al incinerador vía residuos, y la cantidad total emitida por los sistemas de tratamiento de gases, cenizas, escorias y efluentes. El resultado indica la cantidad de PCDD/Fs generada o destruída durante el proceso .

En la actualidad, existen fundamentalmente tres estrategias de gestión de los residuos sólidos urbanos: envío a vertederos controlados, reciclaje e incineración.

Los vertederos controlados

Los vertederos de residuos sólidos urbanos pueden ser una fuente primaria o secundaria medioambiental de PCDD/Fs debido a:

1. Que estos compuestos estén ya presentes en los materiales residuales que lleguen al vertedero (fuente secundaria).
2. Que se generen durante los incendios incontrolados a partir de precursores presentes en los residuos (fuente primaria), entre los que se encuentran: pentaclorofenol (PCP), lindano, PCB, clorofenoles, clorobencenos, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T), ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)acético (MCPA), Nitrofen, N²-(3,4-diclorofenil)N,N-dimetilurea (Diuron), dicloro-

difenitricloroetano (DDT), hexaclorobenceno (HCB), p-diclorobenceno, y olefinas cloradas.

Por otra parte, la posibilidad de emigración de PCDD/Fs desde los vertederos al Medio Ambiente está limitada por:

1. Las condiciones ambientales del emplazamiento. Las temperaturas ambientales, la calidad del suelo y la pluviometría influyen en la capacidad de volatilización hacia la atmósfera y en la presencia de estos contaminantes en los lixiviados, con el consiguiente paso a las aguas freáticas y suelos adyacentes.
2. Las condiciones de seguridad del emplazamiento: la existencia de sistemas de recogida de lixiviados, la caracterización química de los mismos que aseguren su adecuado tratamiento, los sistemas de contención seguros, la aplicación de sistemas de control del biogas que evite incendios y explosiones incontroladas, los sistemas de recuperación energética de biogas con un adecuado tratamiento de gases, etc.

La provincia de Tarragona albergaba en 1999 tres vertederos controlados para material procedente de desechos urbanos.

Tabla 1.3. Vertederos controlados de la provincia de Tarragona en 1999^a

Lugar	Capacidad tm
L'Aldea	39.871,95
Mas Barberans	26.484,76
Tivissa	21.806,42

^a ref. Junta de Residus (1999)

A causa de los escasos datos existentes sobre fuegos incontrolados en vertederos, en el presente trabajo los vertederos no han sido considerados como fuente primaria. Además, según comunicación de los propios vertederos, las condiciones de seguridad son las adecuadas para que pueda considerarse nulo el escape de dioxinas y furanos al medio.

Los centros de recogida de residuos o desecherías

Una vez conocidos los posibles efectos de contaminación por PCDD/Fs en vertederos controlados, se estudian a continuación los centros de recogida de residuos o desecherías. Éstos almacenan productos de desecho a la intemperie. La presencia de fuegos y la quema incontrolada de basuras, los lixiviados generados, la degradación de los residuos y la generación de gas, son algunos de los flujos posibles a partir de este tipo de depósitos. Las consecuencias son imprevisibles, a no ser que se inicien actuaciones que impidan el aumento de este tipo de depósitos y se incorporen sistemas de control y contención, de manera que, una vez localizados, se evite la emisión o escape de este tipo de contaminación.

En la provincia de Tarragona había en 1999 tres centros de recogida de residuos.

Tabla 1.4. Centros de recogida de residuos en la provincia de Tarragona en 1999^a

Lugar	Capacidad tm
Cambrils	89,92
Reus	3.229,98
Sta. Margarida i el Monjos	593,20 ^b

^aref. Junta de Residus (1999)

^bcentro de recogida situado 5 km en el exterior de la provincia de Tarragona

Reciclaje

El reciclaje de residuos sólidos urbanos ofrece una ruta viable hacia la sostenibilidad y supone un beneficio económico potencial ya que permite recuperar materiales tales como el vidrio, el papel, metales y plásticos, de la corriente de residuos, los cuales en otro caso serían incinerados o depositados en vertederos. El reciclaje consigue asimismo minimizar la descarga de la fracción orgánica de los residuos domésticos, que a causa de la degradación es un primer agente de lixiviados y de emisiones de metano en vertederos (Butt et al. 1998).