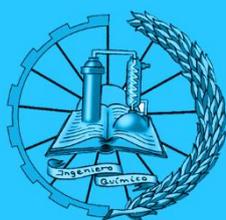


# Estudio de la descomposición de cables de PVC en presencia de lodos como inhibidores de la formación de dioxinas



Máster en Ingeniería Química

## Trabajo Fin de Máster

Autor:

Samuel Santiago Núñez Ramos

Tutor/es:

Juan A. Conesa Ferrer

Nuria Ortuño García



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Septiembre 2020







“Si buscas resultados distintos no hagas  
siempre lo mismo”.

*Albert Einstein*



# Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer al Vicerrectorado de Relaciones Internacionales de la Universidad de Alicante, que ayudó a financiar en parte la investigación realizada, dentro de la convocatoria para financiar actividades para el impulso de los objetivos de desarrollo sostenible.

También agradecer a Juan Conesa, mi tutor, gracias por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo de investigación que ha sido tan provechoso para mí, gracias por tus ideas, tus consejos y por estar ahí siempre que necesité tu ayuda.

Asimismo, a Nuria Ortuño, a ti que tanto te preocupabas de enseñarme, de que entendiera cada paso que daba en este proyecto gracias, gracias por las horas que dedicabas a sentarte conmigo a revisar mis muestras, mis cálculos, y a darme consejos para mejorar todo lo que hacía y finalmente gracias por tu paciencia, me quedo con todo el conocimiento que me has transmitido.

Gerard, que decirte, gracias por estar a pie de cañón, llegando a las 8 de la mañana para explicarme todas las cosas nuevas que tenía que hacer, y por preocuparte de que tuviera todo lo que necesitaba para avanzar y que no me faltara nada, para luego irte corriendo a continuar con tu trabajo.

A Julia Moltó, gracias a ti también, por tus consejos, por la pasión que pones en todo lo que haces, por transmitirme esa manera de trabajar, por motivarme y levantarme el ánimo cada vez que me veías decaído y por enseñarme a ser crítico con mi trabajo.

Por añadidura agradecer a mi compañero de investigación Artur, con el que más tiempo pasé en el laboratorio, gracias por escucharme en el laboratorio cuando algo salía mal y decirme que no pasaba nada.

Además, quiero agradecer a Milena, por estar siempre ahí desde el principio de todo esto, por esas tardes de estrés estudiando, por tu tenacidad, por tu ayuda y por ser un ejemplo de que todo con esfuerzo y perseverancia da buenos resultados, gracias.

A Aris, gracias por ser mi paño de lágrimas, por tu apoyo incondicional, por motivarme cada día a ser mejor persona, y por hacerme ver que puedo conseguir lo que me proponga, por motivarme en mis peores días, gracias.

Por último, pero no menos importante, gracias a mi madre Wendy, y a mi padre Samuel por hacer que todo esto fuera posible, por ayudarme a llegar a donde he llegado y gracias por los valores que me habéis inculcado. Gracias a mi hermanita Camila, por ser tan curiosa e interesarse tanto por lo que hago y siempre poder hablar con ella de todo, y gracias también a mi tía Amalfi, mi segunda madre, que pese a la distancia siempre tuve su apoyo en todo y sus consejos.



# ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	19
SUMMARY .....	21
1. INTRODUCCION.....	23
1.1 Residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE).....	23
1.1.1 Definiciones .....	23
1.1.2 Gestión de RAEE .....	23
1.2 Características y aplicaciones del policloruro de vinilo .....	24
1.2.1 Características .....	24
1.2.2 Aplicaciones .....	24
1.2.3 PVC como recubrimiento de cables .....	25
1.3 Gestión de los residuos.....	25
1.3.1 Gestión de los cables eléctricos.....	25
1.3.2 Evolución del tratamiento de plásticos en Europa .....	26
1.3.3 Incineración y policloruro de vinilo (PVC).....	26
1.4 Contaminantes más tóxicos.....	27
1.4.1 Contaminantes formados a baja temperatura .....	27
1.4.1.1 Toxicidad.....	29
1.4.2 Contaminantes formados a altas temperaturas .....	30
1.5 Inhibición de la formación de los contaminantes .....	31
1.5.1 Lodos de depuradora .....	32
1.6 Objetivos de desarrollo sostenible.....	33
2. OBJETIVOS .....	35
3. METODOLOGÍA.....	36
3.1 Materiales y caracterización de las muestras .....	36
3.1.1 Cables de PVC .....	36
3.1.2 Lodos.....	36
3.1.3 Mezcla de cable y de lodo .....	37
3.2 Equipos.....	38

3.2.1	Reactor horizontal con sistema combinado de desplazador-horno .....	38
3.3	Método experimental.....	40
3.3.1	Condiciones de combustión en el reactor .....	40
3.3.2	Experimentos en el reactor horizontal con sistema combinado desplazador -horno 41	
3.4	Métodos analíticos.....	42
3.4.1	Pretratamiento de las muestras recogidas en la resina.....	42
3.4.1.1	Adición de patrón interno.....	42
3.4.1.2	Extracción sólido-líquido .....	43
3.4.2	Análisis de semivolátiles extraídos de la resina .....	44
3.4.2.1	Concentración en rotavapor y con corriente de N <sub>2</sub> .....	44
3.4.2.2	Adición de patrón de recuperación.....	45
3.4.2.3	Cromatografía de gases de alta resolución con espectrometría de masas ...	45
3.4.2.4	Análisis de PAHs .....	45
3.4.2.5	Análisis de CIBzs y ClPhs.....	46
3.4.3	Análisis de PCDD/Fs y PCBs .....	47
3.4.3.1	Concentración en rotavapor.....	47
3.4.3.2	Limpieza ácido-base.....	47
3.4.3.3	Concentración en rotavapor y filtración .....	48
3.4.3.4	Purificación del extracto.....	48
3.4.3.5	Concentración en rotavapor y con corriente de N <sub>2</sub> .....	49
3.4.3.6	Adición de patrón de recuperación.....	49
3.4.3.7	Análisis por cromatografía de gases con detector de masas de triple cuadrupolo 50	
4.	RESULTADOS .....	53
4.1	Análisis de los 16 PAHs prioritarios .....	53
4.1.1	Resultados obtenidos para $\lambda=0.15$ .....	53
4.1.2	Resultados obtenidos para $\lambda=0.50$ .....	56
4.1.3	Comparación de los resultados para distintas relaciones de oxígeno.....	59

4.2	Análisis de CIBzs y CIPhs.....	61
4.2.1	Resultados obtenidos para $\lambda=0.15$ .....	61
4.2.2	Resultados obtenidos para $\lambda = 0.50$ .....	63
4.2.3	Comparación de los resultados para distintas relaciones de oxígeno.....	65
4.3	Análisis de PCDD/Fs .....	67
4.3.1	Resultados obtenidos para $\lambda=0.15$ .....	67
4.3.2	Resultados obtenidos para $\lambda=0.50$ .....	70
4.3.3	Comparación de los resultados para distintas relaciones de oxígeno.....	73
4.4	Análisis de PCBs.....	75
4.4.1	Resultados obtenidos para $\lambda=0.15$ .....	75
4.4.2	Resultados obtenidos para $\lambda=0.50$ .....	78
4.4.3	Comparación de resultados para distintas relaciones de oxígeno.....	81
5.	CONCLUSIONES.....	82
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	84



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Factores de equivalencia tóxica para las PCDD/Fs .....	29
Tabla 2. Factores de equivalencia tóxica para los PCBs. ....	30
Tabla 3. Factores de equivalencia tóxica para los 16 PAHs prioritarios. ....	31
Tabla 4. Composición elemental de lodos provenientes de EDAR. ....	33
Tabla 5. Análisis elemental de los cables de PVC. ....	36
Tabla 6. Análisis elemental del lodo. ....	36
Tabla 7. Análisis de lodo por fluorescencia de rayos x. ....	37
Tabla 8. Mezclas que se realizaron para la experimentación. ....	37
Tabla 9. Fracciones másicas de las muestras para cada relación de inhibición. ....	38
Tabla 10. Reacciones para el cálculo del oxígeno estequiométrico. ....	40
Tabla 11. Listado de muestras analizadas y condiciones de operación. ....	41



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura general de: (a) clorobencenos (a) y (b) clorofenoles.....	27
Figura 2. Estructura general de las PCDDs y los PCDFs. ....	28
Figura 3. Estructura general de los PCBs. ....	28
Figura 4. Estructura de los 16 PAHs considerados como tóxicos prioritarios.....	30
Figura 5. Objetivos de desarrollo sostenible (ODS) de las Naciones Unidas.....	33
Figura 6. Diagrama del reactor horizontal con sistema combinado desplazador-horno. ....	39
Figura 7. Extractor acelerado ASE 100. ....	43
Figura 8. Evaporador múltiple Pasvial. ....	44
Figura 9. Rotavapor Büchi R210/V.....	44
Figura 10. Procedimiento del lavado ácido-base.....	47
Figura 11. Muestra antes del lavado ácido-base.....	47
Figura 12. Muestra después del lavado ácido-base.....	48
Figura 13. Equipo de purificación Power-Prep. ....	49
Figura 14. Cromatógrafo de gases Agilent 7890B con inyector automático. ....	50
Figura 15. Disposición de los componentes de equipo.....	51



## ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Concentración de PAHs para $\lambda=0.15$ y $(S+N)/Cl=0.50$ .....	53
Gráfica 2. Concentraciones de PAHs para $\lambda=0.15$ variando $(S+N)/Cl$ .....	54
Gráfica 3. Variación de la concentración de PAHs para las diferentes mezclas con $\lambda=0.15$ .....	55
Gráfica 4. Concentración de PAHs para $\lambda=0.50$ y $(S+N)/Cl=0.50$ .....	56
Gráfica 5. Concentraciones de PAHs para $\lambda=0.50$ variando $(S+N)/Cl$ .....	57
Gráfica 6. Variación de la concentración de PAHs para las diferentes mezclas con $\lambda=0.50$ .....	58
Gráfica 7. Comparación de la concentración a distintas landas.....	60
Gráfica 8. Concentraciones de ClBzs para $\lambda=0.15$ variando $(S+N)/Cl$ .....	62
Gráfica 9. Concentraciones de ClPhs para $\lambda=0.15$ variando $(S+N)/Cl$ .....	62
Gráfica 10. Concentraciones de ClBzs para $\lambda=0.50$ variando $(S+N)/Cl$ .....	63
Gráfica 11. Concentraciones de ClPhs para $\lambda=0.50$ variando $(S+N)/Cl$ .....	64
Gráfica 12. Comparación de la concentración a distintas landas para ClBzs.....	65
Gráfica 13. Comparación de la concentración a distintas landas para ClPhs.....	66
Gráfica 14. Concentración de PCDD/Fs para $\lambda=0.15$ y $(S+N)/Cl=0.50$ .....	67
Gráfica 15. Concentraciones de PCDD/Fs para $\lambda=0.15$ variando $(S+N)/Cl$ .....	68
Gráfica 16. Variación de la concentración de PCDD/Fs para las diferentes mezclas con $\lambda=0.15$ .....	70
Gráfica 17. Concentración de PCDD/Fs para $\lambda=0.50$ y $(S+N)/Cl=0.50$ .....	70
Gráfica 18. Concentraciones de PCDD/Fs para $\lambda=0.50$ variando $(S+N)/Cl$ .....	71
Gráfica 19. Variación de la concentración de PCDD/Fs para las diferentes mezclas con $\lambda=0.50$ .....	72
Gráfica 20. Comparación de la concentración de PCDD/Fs a distintas landas.....	74
Gráfica 21. Concentración de PCBs para $\lambda=0.15$ y $(S+N)/Cl=0.50$ .....	75
Gráfica 22. Concentraciones de PCBs para $\lambda=0.15$ variando $(S+N)/Cl$ .....	76
Gráfica 23. Variación de la concentración de PCBs para las diferentes mezclas con $\lambda=0.15$ .....	77
Gráfica 24. Concentración de PCBs para $\lambda=0.50$ y $(S+N)/Cl=0.50$ .....	78
Gráfica 25. Concentraciones de PCBs para $\lambda=0.50$ variando $(S+N)/Cl$ .....	79
Gráfica 26. Variación de la concentración de PCBs para las diferentes mezclas con $\lambda=0.50$ .....	80
Gráfica 27. Comparación de la concentración de PCBs a distintas landas.....	81



## RESUMEN

El policloruro de vinilo (PVC) es un tipo de plástico muy utilizado para la fabricación de una gran variedad de productos, entre ellos, revestimientos de alambres y cables eléctricos, debido a sus buenas propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas.

Sin embargo, como la mayoría de los productos que se fabrican a partir de plásticos y de cualquier otro material, estos tienen una vida útil determinada, y una vez finalizada su función estos se convierten en residuos. Existen varias vías para gestionar estos residuos, estos pueden ser reciclados, incinerados o llevados a vertederos [1].

La peligrosidad de estos residuos, debido a su composición química, generó la necesidad de crear unas normas para asegurar una gestión adecuada de los mismos y garantizar la protección del medioambiente y la salud humana. Es por esto que se crea la normativa RAEE II, que trata la gestión de los residuos de los aparatos eléctricos y electrónicos, sus materiales, consumibles y subconjuntos. Lo que se pretende con dicha normativa es promover la reutilización y la recuperación de los residuos para de esta forma no generar contaminación.

Pese a esta normativa solo el 20% de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos son reciclados [2]. El resto, por tanto, son llevados a vertederos y a plantas de valorización energética, siendo esto último lo más habitual en Europa para el tratamiento de residuos (41.6%) [3]. La incineración de residuos que contiene compuestos clorados, como es el caso del PVC, es considerada una fuente de emisión de contaminantes muy tóxicos como policlorodibenzo-*p*-dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs) [4].

Por todo lo anteriormente mencionado se necesita desarrollar tecnologías para que la recuperación de residuos que sea eficiente, económica y que, además, sea respetuosas con el medioambiente, y potencie el aprovechamiento de energía.

Puesto que existen evidencias de que al incinerar compuestos clorados en presencia de nitrógeno y azufre se pueda inhibir la formación de PCDD/Fs [5], el presente trabajo consiste en el estudio de la descomposición de cables de policloruro de vinilo en presencia de distintas cantidades de lodos, con la intención de disminuir las emisiones de dichos compuestos.

El estudio se realizó analizando la emisión de gases ligeros, entre ellos hidrocarburos, óxidos de carbono, y varias familias de compuestos semivolátiles (hidrocarburos aromáticos policíclicos, clorobenzenos y clorofenoles), con especial interés en la emisión de los compuestos más tóxicos (policlorodibenzo-*p*-dioxinas y policlorodibenzofuranos).



## SUMMARY

Polyvinylchloride (PVC), is a kind of plastic widely used for the manufacture of an enormous variety of products, among them, coatings on electrical wires and cables, due to its favourable mechanical, thermal and electrical properties.

However, like most of the products that are made out of plastic and any other material, these have a limited useful life. Once their function is finished, they turn into wastes. There exist several ways to manage the wastes: by recycling them, incinerating them or by taking them to landfills [1].

The dangerousness of these due to their chemical composition, generated the requirement to create standards to ensure a proper management of them and to guarantee the environmental protection and human health. This is why the WEEE II regulation was created, which administers the waste from electrical and electronic equipment, its materials, consumables and sub-assemblies. The aim of this regulation is to promote the reuse and recovery of these wastes so that there is no more pollution generated.

Despite the existence of this regulation, only 20% of electrical and electronic equipment wastes are recycled [2]. Therefore, the rest are taken to landfills and to energy recovery plants, being that latter the most common waste treatment in Europe (41.6%) [3]. The incineration of wastes that contain chlorinated compounds, such as PVC, are considered a source of highly toxic pollutants emission such as polychlorodibenzo-p-dioxins and polychlorodibenzofurans (PCDD / Fs) [4].

For all the aforementioned, it is necessary to develop technologies for the recovery of waste that are efficient, economical and that, in addition, are respectful with the environment and enhance the use of energy.

Since there is evidence that when incinerating chlorinated compounds in the presence of nitrogen and sulfur, the formation of PCDD / Fs can be inhibited [5], the presented work consists of the study of the decomposition of polyvinyl chloride cables in the presence of different amounts of sludge, with the intention of reducing the emissions of said compounds.

The study was carried out by analyzing the emission of light gases, including hydrocarbons, carbon oxides, and several semi-volatile compounds families (polycyclic aromatic hydrocarbons, chlorobenzenes and chlorophenols), with special interest in the emission of the most toxic compounds (polychlorodibenzo-p -dioxins and polychlorodibenzofurans).



# **1. INTRODUCCION**

## **1.1 Residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE)**

### **1.1.1 Definiciones**

El Real Decreto 110/2015, de 20 de febrero sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos tiene como finalidad regular la prevención y reducción de los impactos negativos causados por la generación y gestión de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos sobre la salud humana y el medioambiente, determinar los objetivos de recogida y tratamiento de estos residuos, y los procedimientos para su correcta gestión, trazabilidad y contabilización [6].

Según dicha normativa, se entiende por aparatos eléctricos y electrónicos (AEE) todos los aparatos que para funcionar debidamente necesitan corriente eléctrica o campos electromagnéticos, y los aparatos necesarios para generar, transmitir y medir tales corrientes y campos.

El Real Decreto estipula que son RAEE todos los aparatos eléctricos y electrónicos que pasan a ser residuos de acuerdo con la definición que consta en el artículo 3.a) de la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados [7]. Esta definición comprende todos aquellos componentes, subconjuntos y consumibles que forman parte del producto en el momento en que se desecha, incluyendo de esta manera el recubrimiento de los cables y de todos sus componentes.

### **1.1.2 Gestión de RAEE**

El artículo 8 de la Ley 22/2011, establece que el orden de prioridad para conseguir el mejor resultado ambiental global a la hora de tratar los residuos de cualquier clase es el siguiente [7]:

- a) Prevención
- b) Preparación para reutilización
- c) Reciclado
- d) Valorización energética
- e) Eliminación

La prevención como bien establece la jerarquía es la mejor manera de no generar residuos, pero actualmente resulta una tarea difícil el no producir y por lo tanto no generar residuos.

El presente trabajo se centra en el estudio del tratamiento de residuos a través de su valorización energética, puesto que actualmente solo es reciclado el 20% de los RAEE [2], mientras el resto es llevado a vertederos o incinerados.

El principal sistema utilizado para aprovechar el contenido energético de los residuos es la incineración con aprovechamiento energético, que se basa en una combustión a altas temperaturas en una atmosfera oxidante, en la que el calor generado por la combustión de los residuos se aprovecha para calentar el agua que alimenta a los generadores de vapor y de esta manera producir energía o calor para usos específicos.

## **1.2 Características y aplicaciones del policloruro de vinilo**

### **1.2.1 Características**

El PVC es un plástico muy versátil, de bajo coste y alta durabilidad. Es el tercer plástico más vendido del mundo después del polietileno y polipropileno. Es un material muy versátil usado en la construcción, la salud, el transporte, los textiles, etc. Es resistente a la luz, a los productos químicos y a la corrosión. Se utiliza en tuberías, revestimientos de cables, suelos, techos, papel tapiz etc.

El policloruro de vinilo es un tipo de resina termoplástica en el que también se incluyen polímeros como el polietileno (PE), el poliestireno (PS) y el polipropileno (PP).

El PVC está compuesto de un 57% de cloro y un 43% de carbono proveniente de petróleo o gas a través de etileno. La producción del PVC utiliza menor cantidad de recursos no renovables que los anteriormente mencionados, por lo que puede considerarse como un polímero con el cual se ahorran recursos [8].

### **1.2.2 Aplicaciones**

La producción de plásticos en el mundo en el año 2017 fue de 348 millones de toneladas, de los cuales 64,4 millones de toneladas fueron producidas en Europa, teniendo así un consumo del 18,5% mundial.

De todo el plástico producido en Europa en el año 2017 el 10,2% del total producido fue de PVC, siendo el tercero más producido y esto es debido a las numerosas aplicaciones del mismo, como, por ejemplo, marcos de ventanas, perfiles, revestimientos de suelos y paredes, tuberías, aislamientos de cables, materiales de jardinería, mangueras, etc. [3]

El policloruro de vinilo es uno de los plásticos más utilizados en el mundo. El uso mundial de resinas de PVC supera los 40 millones de toneladas al año y la demanda sigue en constante crecimiento, aumentando una media un 3% anual (2017). Solamente en la UE se fabrican cada año unos 6,5 millones de toneladas de productos de PVC. De todo el PVC que se produce anualmente en los Europa, el 7% del mismo está destinado a la fabricación de revestimiento para cables [8].

### **1.2.3 PVC como recubrimiento de cables**

Una de las aplicaciones del PVC consiste en ser utilizado como recubrimiento en cables eléctricos. Un cable eléctrico es un conductor recubierto de un material aislante cuya finalidad es conducir la electricidad. Los cables eléctricos están compuestos de 3 partes: el conductor, el aislamiento y la cubierta.

El conductor es el elemento del cable encargado de conducir la corriente eléctrica. Generalmente el material más utilizado como conductor es el cobre, debido a su elevada conductividad, sin embargo, en algunos casos también se utiliza el aluminio, que, aunque tiene una conductividad menor, es más económico que el primero.

El aislamiento es la envoltura del conductor que evita la circulación de la electricidad fuera del mismo. Para los aislantes se suelen utilizar tanto polímeros termoestables como polímeros termoplásticos. Los aislantes termoplásticos son aquellos en los que el material que se aplica no sufre transformaciones químicas. El policloruro de vinilo (PVC) es el aislamiento termoplástico más utilizado debido a su buena resistencia a la electricidad y a la llama, con una temperatura máxima de servicio de 70 °C.

Por último está la cubierta, que es otro recubrimiento polimérico cuya función es conservar al aislante de la acción de la temperatura, sol, lluvia, etc. y proteger mecánicamente al cable. De la misma manera que el aislante, la cubierta puede ser termoplástica o termoestable.

La vida útil de un cable eléctrico puede variar entre 10 y 30 años [9]. Una vez finalizada su vida útil los cables eléctricos pasan a ser RAEE, de acuerdo con la Directiva 2012/19/UE [10].

## **1.3 Gestión de los residuos**

### **1.3.1 Gestión de los cables eléctricos**

El proceso de reciclaje de los cables eléctricos consiste en la recuperación del material conductor (cobre o aluminio) para su posterior fundición y reutilización, ya que representan el 50% en peso de los cables eléctricos [11]

Una vez se clasifican en grupos atendiendo al tipo de conductor, se separan los dos materiales fundamentales: el plástico y el metal, utilizando técnicas mecánicas.

La fracción polimérica se acumula para su posterior reciclaje o bien se deposita en vertederos. En el caso de que el aislante sea el PVC, es necesario desarrollar un correcto proceso de reciclaje, ya que existe un riesgo potencial de formación de dioxinas y furanos clorados al incinerarlos [12], debido a la presencia de cloro en la estructura, así como un riesgo potencial de

liberación de sustancias tóxicas como el cadmio y ftalatos, que se encuentran presentes en pequeñas cantidades en el PVC [13].

### **1.3.2 Evolución del tratamiento de plásticos en Europa**

Actualmente en Europa solamente el 31,1% de todos los plásticos son reciclados, mientras que el resto son dispuestos en vertederos (27,3%) o incinerados en plantas de valorización energética (41,6%). Desde el año 2006 hasta 2016 la valorización energética de los residuos plásticos aumentó un 61% y el reciclaje un 79%, mientras que la deposición de los mismos en vertederos disminuyó en un 43%.

De todos los países europeos Alemania es el país en el que más se utiliza la valorización energética de residuos, llegando a alcanzar un porcentaje del 49,9% en el año 2016. En España, sin embargo, solo un 17,1% del total de los residuos es incinerado en comparación con el 46,4% que es depositado en vertederos [3].

De ahí la importancia de recurrir a otros métodos de tratamiento de residuos como la reutilización, el reciclado o la valorización energética, dejando en último lugar a la eliminación mediante vertederos.

### **1.3.3 Incineración y policloruro de vinilo (PVC)**

Desde el punto de vista químico, en la incineración ocurren una serie de reacciones, preferentemente en la parte gaseosa, que dan lugar a recombinaciones en las diferentes especies químicas. Por tanto, la eficacia del tratamiento se basa en que estas recombinaciones no den lugar a productos de combustión incompleta, ya que estos pueden ser perjudiciales para el medioambiente y la salud.

En el proceso de incineración, tras la combustión de los plásticos como el PVC se libera una gran cantidad de calor y se requiere de un gran aporte de oxígeno, por lo tanto, la presencia de los mismos influye en la incineración de los residuos, afectando al equilibrio térmico y a la capacidad de las plantas incineradoras, además, estos plásticos deben mezclarse bien en la entrada del proceso, porque de lo contrario el oxígeno puede agotarse localmente y dar lugar a la formación de productos de combustión incompleta [14].

Durante la incineración de PVC se libera ácido clorhídrico gaseoso (HCl) y calor. Idealmente estos se recuperan sin problemas, sin embargo, el HCl liberado participa en complejos mecanismos de corrosión que, en circunstancias adversas, reducen la vida útil de los conductos de las calderas. La presencia del PVC también influye en la cantidad y la composición de los residuos de limpieza de gases de combustión y afecta en su posterior tratamiento [14].

Es por esto que, a pesar de que se lleva 150 años de constante evolución y desarrollo, la incineración de residuos sólidos urbanos (RSU) sigue siendo un tema de actualidad en muchos países del mundo.

Las plantas incineradoras para tratar RSU enfrentan hoy en día una fuerte oposición para su uso y, de la misma manera, el policloruro de vinilo (PVC) ha estado en el centro del debate.

El principal motivo de rechazo de las plantas incineradoras por parte de la sociedad, se debe a que existe riesgo de emisión de contaminantes clorados como las dioxinas y los furanos [4].

Sin embargo, una investigación llevada a cabo por la Asociación Médica Federal en Alemania, llegó a la conclusión de que en las incineradoras en las que se cumple con los estándares de operación existe un riesgo mínimo para la salud humana [15].

## 1.4 Contaminantes más tóxicos

### 1.4.1 Contaminantes formados a baja temperatura

De los compuestos tóxicos minoritarios que se pueden generar en la combustión del PVC, cabe destacar los compuestos aromáticos halogenados tales como los clorobenzenos (ClBzs) y los clorofenoles (ClPhs), cuya estructura se muestra en la Figura 1, así como las policlorodibenzo-*p*-dioxinas (PCDDs) los policlorodibenzofuranos (PCDFs) y los policlorobifenilos (PCBs).

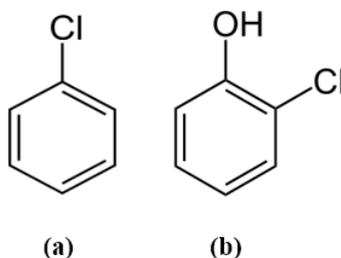


Figura 1. Estructura general de: (a) clorobenzenos (a) y (b) clorofenoles.

De todos estos compuestos, las PCDD/Fs y los PCBs forman el grupo de mayor interés a consecuencia de su gran toxicidad y la problemática medioambiental que esto conlleva, por lo que es conveniente realizar una explicación detallada de estos compuestos.

Las PCDD/Fs y los PCBs son compuestos organoclorados que poseen características físicas y químicas parecidas, pero se diferencian en que las dioxinas y los furanos son compuestos antropogénicos indeseados derivados de muchos procesos industriales y de combustión a los cuales nunca se les ha encontrado aplicación industrial, mientras que los PCBs fueron compuestos químicos industriales valiosos, utilizados por ejemplo como fluido de equipos eléctricos (1929) hasta que a finales de los 70 su uso fue suspendido debido a los problemas de

salud que ocasionaba [16]. Son compuestos son muy tóxicos y activos fisiológicamente en dosis muy pequeñas; además son muy persistentes, es decir, que no se degradan fácilmente, por lo que pueden durar años en el medioambiente.

La estructura básica de todas las dioxinas consiste en dos anillos de benceno unidos por dos átomos de oxígeno. Los furanos poseen una estructura similar, diferenciándose en que los anillos aromáticos están unidos solo por un átomo de oxígeno.

La diferente disposición del cloro en los anillos aromáticos da lugar a 75 isómeros de PCDD y a 135 isómeros de PCDFs, un total de 210 compuestos que abarcan grados de cloración desde monoclorados hasta octaclorados. En general, tanto las PCDDs como los PCDFs se agrupan comúnmente bajo el nombre de dioxinas. La Figura 2 presenta la estructura general de estos compuestos.

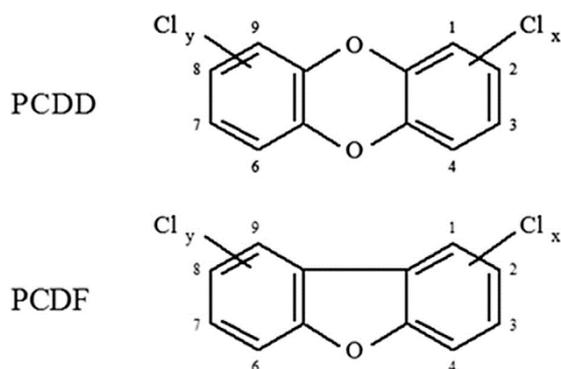


Figura 2. Estructura general de las PCDDs y los PCDFs.

Con respecto a los PCBs, son moléculas que están compuestas por dos anillos aromáticos en los cuales los átomos de hidrógeno pueden ser sustituidos por cloros, dando como resultado un total de 209 isómeros posibles. En la Figura 3 se muestra la estructura de los PCBs.

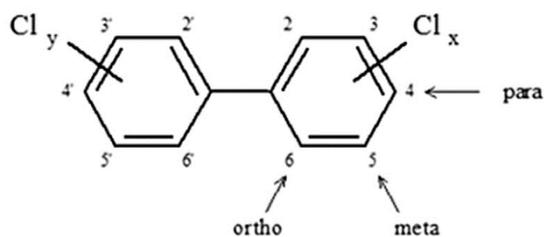


Figura 3. Estructura general de los PCBs.

Los isómeros con propiedades tóxicas dioxínicas son 11, específicamente aquellos con cuatro o más átomos de cloro, con no más de una sustitución en las posiciones orto, numeradas como 2, 2', 6 y 6'.

### 1.4.1.1 Toxicidad

La toxicidad de estos compuestos depende de la dosis y del tiempo de exposición. Se manifiesta causando alteraciones en el sistema neurológico, inmunológico y reproductivo [17]. El ser humano entra en contacto con estos compuestos por ingestión oral, inhalación y contacto dérmico, siendo la ingestión oral la vía mayoritaria de incorporación al organismo, principalmente a través de los alimentos grasos.

Los compuestos objeto de estudio de este trabajo de fin de máster son los considerados como los más tóxicos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [18]. Si se desea realizar la evaluación de riesgos se deben utilizar los factores de equivalencia tóxica (TEFs, del inglés Toxic Equivalency Factors), que indican la relación entre la toxicidad del congénere implicado frente a la del compuesto más tóxico, al que se le asigna el valor de 1. Para calcular la equivalencia tóxica (TEQ, o Toxic Equivalent) de una muestra, se debe multiplicar la cantidad o concentración de cada congénere en la muestra por su correspondiente TEF y, a continuación, sumar los TEQs de los distintos congéneres presentes en la muestra. Existe una lista de TEF comúnmente aceptada conocida como WHO-TEF, que fue propuesta por la OMS en 1998 y revisada posteriormente [19].

A continuación, se muestran los factores de equivalencia tóxica para PCDD/Fs (Tabla 1) y PCBs (Tabla 2).

Tabla 1. Factores de equivalencia tóxica para las PCDD/Fs

<b>Policlorodibenzo-p-dioxinas</b>	
<b>Compuesto</b>	<b>WHO 2005 TEF</b>
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
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	0,001
OCDD	0,0003
<b>Policlorodibenzofuranos</b>	
<b>Compuesto</b>	<b>WHO 2005 TEF</b>
2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDF	0,0003

Tabla 2. Factores de equivalencia tóxica para los PCBs.

PCBs no orto-sustituidos	
Compuesto	WHO 2005 TEF
PCB-77	0,0001
PCB-81	0,0003
PCB-126	0,1
PCB-169	0,03
PCBs mono-orto sustituidos	
Compuesto	WHO 2005 TEF
PCB-105	0,00003
PCB-114	0,00003
PCB-118	0,00003
PCB-123	0,00003
PCB-156	0,00003
PCB-157	0,00003
PCB-167	0,00003
PCB-189	0,00003

## 1.4.2 Contaminantes formados a altas temperaturas

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs o PAHs por sus siglas en inglés) son un grupo de más de 100 sustancias químicas formadas por anillos aromáticos simples unidos que no contienen heteroátomos ni llevan sustituyentes. Estas sustancias químicas se forman principalmente en combustiones incompletas de materia orgánica. En cuanto al control de emisiones de estos compuestos, los 16 PAHs que se muestran en la Figura 4 son los considerados como tóxicos prioritarios y están sujetos a reducción de emisiones en Europa [20].

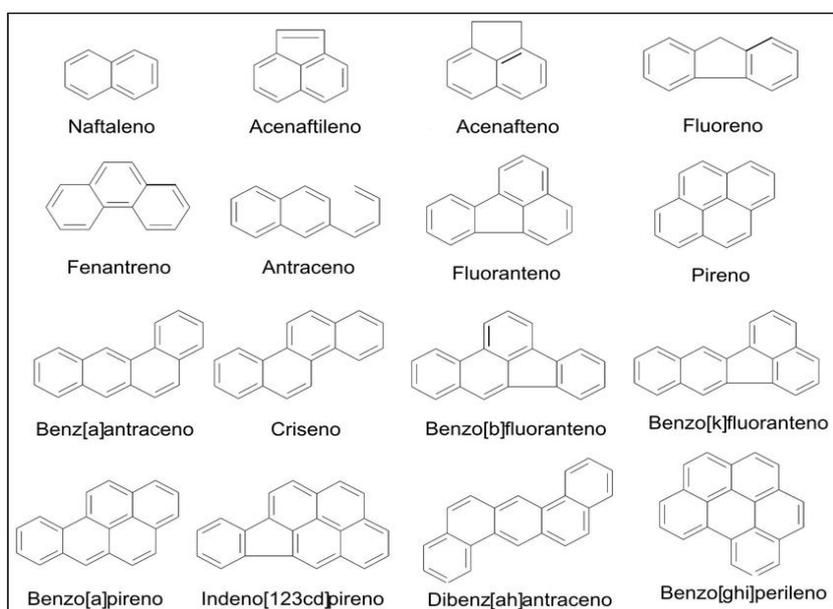


Figura 4. Estructura de los 16 PAHs considerados como tóxicos prioritarios.

Para caracterizar los efectos negativos para la salud humana de los 16 PAHs prioritarios se utilizan los factores de equivalencia tóxica (TEFs), que indican la relación entre la toxicidad de cada PAHs con la toxicidad del Benzo[a]pireno, al que se le asigna un valor de TEF igual a 1.

Existen distintas listas de TEFs propuestas para evaluar la toxicidad de una mezcla de PAHs. La lista de TEFs propuesta por Nisbet y LaGoy [21] mostrada en la Tabla 3 es una de las listas más empleadas por ser especialmente conservadora con el Dibenzo[a,h]antraceno, que es el único catalogado como probablemente cancerígeno, asignándole el mismo valor que al Benzo[a]pireno.

*Tabla 3. Factores de equivalencia tóxica para los 16 PAHs prioritarios.*

<b>Compuesto</b>	<b>TEF</b>
Acenafteno	0.001
Acenaftileno	0.001
Antraceno	0.01
Benzo[a]antraceno	0.1
Benzo[a]pireno	1
Benzo[b]fluoranteno	0.1
Benzo[g,h,i]perileno	0.01
Benzo[k]fluoranteno	0.1
Criseno	0.01
Dibenzo[a,h]antraceno	1
Fenantreno	0.001
Fluoranteno	0.001
Fluoreno	0.001
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0.1
Naftaleno	0.001
Pireno	0.001

## 1.5 Inhibición de la formación de los contaminantes

Debido a que la emisión de policlorodibenzo-*p*-dioxinas y policlorodibenzofuranos, en la incineración de residuos sólidos sigue siendo un motivo de preocupación por los efectos adversos para la salud de estos compuestos químicos, la prevención de su formación durante el proceso de incineración parece ser la técnica más prometedora.

Una de las técnicas más alentadoras para la supresión de estos compuestos químicos implica la utilización de inhibidores químicos. En las últimas décadas, varios compuestos de nitrógeno y/o la combinación de los mismos con compuestos de azufre se han propuesto como potenciales inhibidores. Entre estos inhibidores se encuentran compuestos como la urea, el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), la etanolamina (MEA), la trietanolamina (TEA), y algunos

gaseosos como el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), el ácido amino sulfónico ( $\text{H}_3\text{NSO}_3$ ) y la dimetilamina (DMA).

En la bibliografía se han propuesto varios mecanismos para la inhibición de formación de PCDD/Fs y PCBs en presencia de compuestos que contienen nitrógeno y azufre. La mayoría de los mecanismos implican la reducción de la capacidad de los metales para catalizar la formación de estos compuestos. Los mecanismos propuestos para la inhibición se encargan de reducir la acidez con amoníaco, por ejemplo, y de formar enlaces estables nitruro-metal además de formar compuestos de coordinación (complejos) estables metal-amoníaco [22].

En 1998 Roukojarvi y col examinaron los efectos inhibidores de los compuestos gaseosos como el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{NH}_3$  en la formación de PCDD/Fs. Rociaron los aditivos directamente en la corriente de gas de combustión a las temperaturas de 670 y 410 °C respectivamente, y observaron que la concentración total de PCDD/Fs se redujo en un 42-78% [23]. De la misma manera en 1996 Addink y col informaron que la adición de sulfuro de sodio redujo la concentración de PCDD/Fs entre un 80-90% durante el tratamiento térmico en un reactor de lecho fijo a una temperatura de unos 300 °C [23].

### **1.5.1 Lodos de depuradora**

Los lodos de depuradora son residuos que se generan en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) de todo el mundo. Consisten en una mezcla de agua y sólidos que son separados del agua tratada.

Sus características pueden ser expresadas en términos de masa (base seca), o en términos de volumen (base húmeda), y dependen de factores como el tipo y caudal de agua que se trata, el clima, el diseño de la EDAR y del tipo de proceso del que provienen. Otras posibles procedencias de lodos son, por ejemplo, tratamientos anaerobios, lagunas de estabilización, procesos de espesamiento y deshidratación, lavado de filtros de arena y procesos de ablandamiento de aguas. Dependiendo de su origen, estos pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica, y tener una composición y contenido en sólidos diferente.

Los lodos extraídos tras el proceso de tratamiento de aguas residuales en una EDAR tienen la composición elemental que se muestra en la Tabla 4 [24].

Tabla 4. Composición elemental de lodos provenientes de EDAR.

Elemento	% Másico
Carbono	50-70
Hidrógeno	6.5-7.3
Oxígeno	21-24
Fósforo	15-18
Azufre	0.2-4

Como ya se ha mencionado con anterioridad, el objetivo del trabajo consiste en el estudio de la adición de compuestos que contienen azufre y nitrógeno al proceso de incineración de los residuos de PVC, para comprobar si realmente se produce la inhibición de la formación de los compuestos no deseados [22] de forma experimental (dioxinas y furanos principalmente).

Dado el contenido en nitrógeno y azufre de los lodos de depuradora, este trabajo propone la coincineración de residuos de cables de PVC con lodos procedentes de depuradoras de aguas residuales, ya que estos últimos tienen cierto contenido en nitrógeno y azufre.

## 1.6 Objetivos de desarrollo sostenible

Los objetivos de desarrollo sostenible (ODS) son un conjunto de 17 objetivos y 169 metas que están destinadas a resolver los problemas sociales, económicos y ambientales que afectan al mundo durante los próximos 15 años (2015-2030) [25].



Figura 5. Objetivos de desarrollo sostenible (ODS) de las Naciones Unidas.

El presente trabajo se encuentra en línea con los ODS, que tienen como objetivo un planeta libre de contaminación. La degradación ambiental es responsable de casi una de cada cuatro muertes (12.6 millones de personas al año), así como de una variedad de problemas de salud y destrucción generalizada de ecosistemas vitales y, en concreto, la contaminación del aire, en particular, provoca unas 6.5 millones de muertes al año [25].

Dentro de la lista de los actuales ODS se van citan a continuación los que están directamente relacionados con este trabajo:

- Salud y bienestar (ODS 3): pretende garantizar una vida sana y promover el bienestar en todas las edades, ya que se considera esencial para un desarrollo sostenible.
- Industria, innovación e infraestructuras (ODS 9): la industrialización inclusiva y sostenible, junto con la innovación y la infraestructura desempeñan un papel clave a la hora de introducir y promover nuevas tecnologías. Este objetivo considera que es necesario aumentar la inversión en investigación e innovación científica.
- Ciudades y comunidades sostenibles (ODS 11): la rápida urbanización está dando como resultado un número en ascenso de habitantes, con infraestructuras y servicios inadecuados y sobrecargados, lo cual empeora la contaminación del aire.

## 2. OBJETIVOS

Con el presente trabajo se pretende hacer un estudio a través del cual sea posible desarrollar tecnologías, para que la valorización de residuos objetos de esta investigación sea respetuosa con el medioambiente y que, además, favorezca el ahorro energético.

Los objetivos de este trabajo son, en primer lugar, analizar las emisiones de los compuestos tóxicos que se generan en la combustión de residuos de cables de PVC. Esta combustión va a ser realizada en atmósferas con distintas cantidades de oxígeno, para estudiar la influencia del mismo en la formación de los contaminantes.

Además, se van a realizar ensayos de combustión con lodos de depuradora, en las mismas condiciones de atmósfera y temperatura que las de cables de PVC, y se analizarán los mismos contaminantes que son el objeto de estudio de este trabajo:

- Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)
- Clorobencenos (ClBzs)
- Clorofenoles (ClPhs)
- Policlorodibenzo-p-dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs)
- Policlorobifenilos (PCBs)

En segundo lugar, y una vez se hayan realizado estos análisis y cuantificado los contaminantes, se van a preparar una serie de distintas mezclas entre restos de cables de PVC y lodos de depuradora. Existen evidencias de que, al realizar la combustión de compuestos clorados, como es el caso del PVC, en presencia de nitrógeno y azufre, estos compuestos pueden disminuir significativamente la formación de los contaminantes, y los lodos procedentes de tratamiento de aguas residuales contienen una pequeña cantidad de azufre y de nitrógeno.

Por último, para comprobarlo, se realizará un análisis de todos los resultados obtenidos, de la combustión de los compuestos separados, así como de sus mezclas, con el fin de verificar si al mezclarlos se produce inhibición de la formación de los contaminantes no deseados.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 Materiales y caracterización de las muestras

##### 3.1.1 Cables de PVC

Para este trabajo se emplearon cables eléctricos formados por una cubierta de PVC y, un aislante de polietileno reticulado, con cobre como conductor. Los cables de este material se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones. Estos cables son adecuados para aplicaciones donde tienen que estar expuestos a temperaturas altas o bajas o en las que se requiera protección contra los rayos ultravioletas para evitar su degradación.

En esta investigación se utilizó únicamente la fracción plástica, formada por la cubierta y el aislante. Esta fracción plástica se separó manualmente de la fracción metálica y, a continuación, se trituró utilizando un molino de corte (Retsch SM 200) hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 1 mm, para garantizar la homogeneidad de las muestras en los experimentos.

*Tabla 5. Análisis elemental de los cables de PVC.*

<b>Elemento</b>	<b>% Másico</b>
Carbono	43.16
Hidrógeno	6.20
Nitrógeno	nd
Azufre	nd
Cloro	22.57
Calcio	19.46
Silicio	0.07
Oxígeno	8.15

nd: no detectado

##### 3.1.2 Lodos

Se empleó lodo proveniente de una depuradora de aguas residuales, que previamente a su utilización fue secado en una estufa a 105 °C durante 24 horas. Los resultados del análisis elemental realizado a dicho lodo se muestran en la Tabla 6 y Tabla 7.

*Tabla 6. Análisis elemental del lodo.*

<b>Elemento</b>	<b>% Másico</b>
Carbono	42.70
Hidrógeno	6.05
Nitrógeno	6.77
Azufre	1.18
Cloro	0.36
Oxígeno	22.74

Tabla 7. Análisis de lodo por fluorescencia de rayos x.

O+Cenizas elemental (FRX)	Composición corregida (%)
O	19.53
Na	0.39
Mg	1.02
Al	0.62
Si	1.54
P	4.02
S	nd
Cl	0.75
K	0.71
Ca	7.79
Ti	0.31
Cr	0.01
Mn	0.03
Fe	5.94
Ni	0.01
Cu	0.09
Zn	0.20
Br	0.04
Sr	0.20
I	0.02
Ba	0.03
W	0.04
Pb	0.02

### 3.1.3 Mezcla de cable y de lodo

Las mezclas que se realizaron de los restos de cable junto con los lodos se hicieron siguiendo un “ratio molar de inhibición” que relaciona la cantidad de nitrógeno y de azufre que contienen el lodo según su análisis elemental, con la cantidad de cloro que contienen el PVC.

El ratio molar de inhibición se define según la ecuación (1):

$$\text{Ratio molar de inhibición} = \frac{(S+N)}{Cl} \quad (1)$$

donde S es la fracción molar de azufre en la muestra, N es la fracción molar del nitrógeno en la muestra, y Cl es la fracción molar de cloro en la muestra.

Se realizaron 3 mezclas con diferentes ratios, según se observa en la Tabla 8.

Tabla 8. Mezclas que se realizaron para la experimentación.

Mezclas	(S+N)/Cl [molar]
1	0.25
2	0.50
3	0.75

Las fracciones másicas asociadas a cada relación de inhibición se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Fracciones másicas de las muestras para cada relación de inhibición.

(S+N)/Cl	Fracción Cable	Fracción Lodo
0.25	0.7648	0.2352
0.50	0.6326	0.3674
0.75	0.5177	0.4823

## 3.2 Equipos

### 3.2.1 Reactor horizontal con sistema combinado de desplazador-horno

Los distintos experimentos realizados para la determinación de los compuestos producidos en la combustión del PVC y de los lodos, se han llevado a cabo en un reactor horizontal con un sistema combinado de desplazador-horno.

Este reactor fue diseñado e implementado por el grupo de investigación “Residuos, Energía, Medio Ambiente y Nanotecnología (REMAN)” del instituto Universitario de Ingeniería de los Procesos Químicos de la Universidad de Alicante con el objetivo de tener un sistema que hiciera posible la simulación de operación en continuo, con mejor control de la relación de oxígeno en los experimentos de combustión y mayor capacidad de entrada de muestra.

El reactor consiste en un tubo de cuarzo de 10mm de diámetro externo, 1 mm de espesor de pared y 1 m de longitud, donde la muestra es introducida procurando una distribución homogénea.

Para la introducción de las muestras en el reactor se utilizan unas navetas de cuarzo de 7 mm de diámetro externo y de 70 mm de longitud, dispuestas en serie y de forma consecutiva, sin espacio entre ellas. Este sistema permite descomponer cantidades de muestra de hasta 1 g aproximadamente si se utilizan dos navetas.

Para introducir la muestra en la zona de combustión se utiliza un actuador lineal (IAI América Inc.) con capacidad de movimiento de hasta 500 mm y velocidades comprendidas entre 0.1 y 800 mm/s. La reproducibilidad del actuador ( $\pm 0.02$  mm/s) permite asegurar un caudal homogéneo de alimentación. El actuador está acoplado a un controlador que permite la creación de diferentes programas de desplazamiento, mediante de definición de los puntos inicial y final, así como las velocidades asociadas a las trayectorias entre dichos puntos.

El equipo permite trabajar en paralelo, es decir, el alimento avanza hacia la zona de combustión en el mismo sentido que la corriente de aire. El caudal máximo permitido es de 500 mL/min.

La zona de combustión está constituida por un horno tubular horizontal que puede alcanzar los 1000 °C de forma controlada. El horno tiene un diámetro interno de 50 mm y una longitud de 350 mm.

Uno de los extremos del tubo está conectado a la entrada de aire y el otro a la zona de transferencia, que va desde la salida del tubo hasta la zona de muestreo. La zona de transferencia debe encontrarse a 130 °C, por lo que se utiliza una estufa de convección (MMM Group), evitando que los compuestos semivolátiles condensen.

La zona de muestreo está compuesta por un tubo de cuarzo relleno de resina adsorbente donde se retienen los compuestos semivolátiles y PCDD/Fs, y una bolsa de gases Tedlar, donde se retienen los compuestos volátiles.

Para garantizar la estanqueidad del sistema se emplean conexiones tipo Swagelok con férulas de grafito en las zonas de altas temperaturas, así como sus equivalentes en teflón en las zonas de baja temperatura. Además, se realizan pruebas de estanqueidad antes de cada experimento.

En la Figura 6 se puede apreciar un diagrama del reactor y de las partes que lo componen.

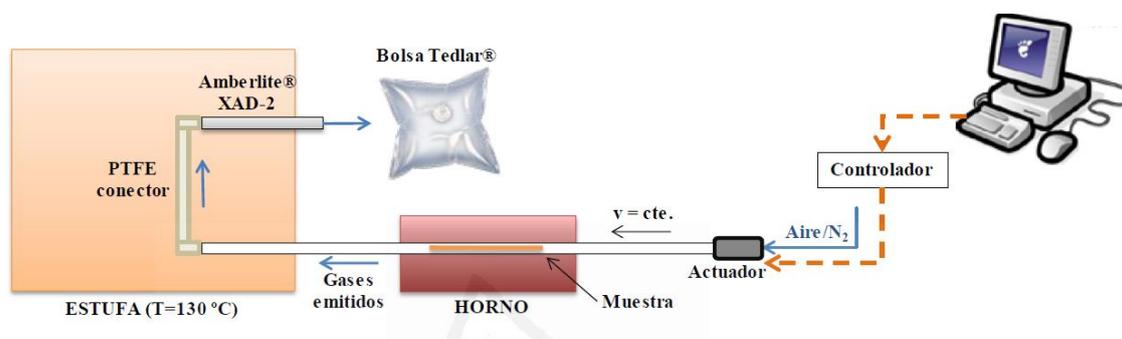


Figura 6. Diagrama del reactor horizontal con sistema combinado desplazador-horno.

### 3.3 Método experimental

#### 3.3.1 Condiciones de combustión en el reactor

Un parámetro importante en todos los procesos de combustión es la relación de oxígeno ( $\lambda$ ), que se define como la relación entre la cantidad de oxígeno que se utiliza y la cantidad de oxígeno estequiométrico necesario para la combustión completa, como se muestra en la ecuación (2).

$$\lambda = \frac{O_2^{\text{Real}}}{O_2^{\text{Estequiométrico}}} \quad (2)$$

Para realizar el cálculo del oxígeno teórico necesario para que se produzca la combustión completa, se han de tener en cuenta todas las reacciones de oxidación que se puedan producir. Las reacciones que se pueden producir, debido a la naturaleza de las muestras son indicadas en la Tabla 10.

Tabla 10. Reacciones para el cálculo del oxígeno estequiométrico.

Elemento	Reacción
C	$C + O_2 \rightarrow CO_2$
H(H-Cl)	$4H + O_2 \rightarrow 2H_2O/H+Cl \rightarrow HCl$
N	$N + O_2 \rightarrow NO_2$
S	$S + O_2 \rightarrow SO_2$
O	$2O \rightarrow O_2$
Ca	$Ca + 1/2O_2 \rightarrow CaO$
Si	$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$

Para el cálculo de  $\lambda$  primero se ha de calcular el caudal másico que entra a la zona de combustión, según la ecuación (3):

$$Q_{\text{másico}} = \frac{m_0}{L_{\text{int}}} \cdot v_{\text{in}} \quad (3)$$

donde  $m_0$  es la masa de muestra introducida,  $L_{\text{int}}$  es la longitud interna de la navicilla y  $v_{\text{in}}$  es la velocidad de introducción de la muestra a la zona de combustión.

Una vez calculado el caudal másico, y conociendo el porcentaje en peso de cada elemento en la muestra, se puede calcular el oxígeno estequiométrico, y a su vez, el aire que se debe suministrar:

$$O_2^{\text{Estequiométrico}} = \sum_i Q_{\text{másico}} \cdot \frac{\% i/100}{PM_i} \cdot \frac{\text{Coef } O_2}{\text{Coef } i} \quad (4)$$

donde  $i$  representa cada uno de los elementos detallados en la Tabla 10, y  $\text{Coef O}_2$  y  $\text{Coef } i$ , son los coeficientes estequiométricos del oxígeno y del elemento  $i$  según las reacciones de la misma tabla.

Con el oxígeno estequiométrico calculado se puede calcular el aire estequiométrico necesario para la combustión completa, como se muestra en la ecuación (5).

$$\text{Aire}^{\text{Estequiométrico}} = \frac{\text{O}_2^{\text{Estequiométrico}}}{0.21} \quad (5)$$

Finalmente se puede calcular la relación de oxígeno ( $\lambda$ ) en base al aire real que se suministre al experimento con la ecuación (6).

$$\lambda = \frac{\text{Aire}^{\text{Real}}}{\text{Aire}^{\text{Estequiométrico}}} \quad (6)$$

Para trabajar con distintos valores de  $\lambda$  se puede intercambiar la velocidad de introducción de la muestra a la zona de combustión, así como el caudal de aire.

### 3.3.2 Experimentos en el reactor horizontal con sistema combinado desplazador -horno

Para analizar los contaminantes que se generan en la combustión del PVC, del lodo y de las distintas mezclas, se realizan una serie de experimentos a la temperatura de 850 °C para dos valores distintos de  $\lambda$  (ecuación 6) combinados con distintos valores de ratios de inhibición (ecuación 1). La lista de muestras se presenta en la Tabla 11.

Tabla 11. Listado de muestras analizadas y condiciones de operación.

Muestra	$\lambda$	(S+N)/CI
BLANCO	-	-
LODO	0.15	-
CABLE	0.15	-
LODO + CABLE	0.15	0.25
LODO + CABLE	0.15	0.50
LODO + CABLE	0.15	0.75
LODO	0.50	-
CABLE	0.50	-
LODO + CABLE	0.50	0.25
LODO + CABLE	0.50	0.50
LODO + CABLE	0.50	0.75

Se realiza un único experimento para cada condición experimental, permitiendo analizar los contaminantes que se exponen a continuación:

-Compuestos semivolátiles (PAHs, ClBzs, ClPhs, PCDD/Fs y PCBs adsorbidos en un lecho fijo de resina poliaromática Amberlita® XAD-2 situado a la salida del reactor. La resina es lavada previamente mediante tres extracciones sólido-líquido consecutivas con metanol, diclorometano y tolueno en el extractor ASE® 100 y se deja secar a temperatura ambiente.

### **3.4 Métodos analíticos**

#### **3.4.1 Pretratamiento de las muestras recogidas en la resina**

Todos los compuestos se analizan a partir de una única resina por cada muestra, teniendo en común el proceso de pretratamiento, pero no el análisis, identificación y cuantificación de los mismos.

##### **3.4.1.1 Adición de patrón interno**

Los patrones internos son sustancias que se agregan en una cantidad constante a las muestras y al blanco. Estos patrones se pueden utilizar para la calibración trazando la relación de la señal del analito a la señal del estándar interno en función de la concentración de analito de los estándares. Esto se hace para corregir la pérdida de analito durante la preparación. Los patrones internos añadidos a las resinas de las distintas muestras son los siguientes:

-5 µL de la disolución Internal Estándar MIX 26 (Dr. Ehrenstorfer-Schäfers) de 4000 µg/mL para el análisis de los 16 PAHs prioritarios. Este patrón contiene una mezcla de 6 compuestos aromáticos deuterados en dicloro metano.

-10 µL de patrón interno MCBS (Wellington Laboratories) de 100 µg/mL para el análisis de ClBzs. Está compuesto por 6 ClBzs marcados isotópicamente con <sup>13</sup>C en isooctano.

-10 µL de patrón interno MCPS (Wellington Laboratories) de 100 µg/mL para el análisis de ClPhs. Está compuesto por 5 ClPhs marcados isotópicamente con <sup>13</sup>C en isooctano.

- 10 µL de la disolución EPA-1613LCS (Wellington Laboratories) para PCDD/Fs marcados isotópicamente con <sup>13</sup>C.

-10 µL de la disolución WP-LCS diluida a 200 ppm (Wellington Laboratories) para el análisis de PCBs marcados isotópicamente con <sup>13</sup>C.

### 3.4.1.2 Extracción sólido-líquido

El proceso de extracción de las muestras de resina se lleva a cabo en un extractor ASE<sup>®</sup> 100 (Accelerated Solvent Extractor), mostrado en la

Figura 7.



Figura 7. Extractor acelerado ASE 100.

En este equipo se consigue la extracción de los compuestos de interés en un corto periodo de tiempo con un bajo consumo de disolventes, gracias a elevada temperatura y a la presión.

La muestra sólida a extraer se sitúa en el interior de la celda de extracción, donde previamente se ha puesto un filtro y una capa de tierra diatomea. A continuación, se añaden los patrones internos mencionados en el apartado anterior y se cubre con otra capa de tierra diatomea hasta llenar todo el cuerpo de la celda.

Para la extracción de las muestras se utiliza como disolvente tolueno puro, debido a que la extracción de todos los compuestos se hace de forma conjunta y se debe utilizar tolueno para extraer a los compuestos más pesados.

Una vez cerrada la celda, se introduce en el equipo ASE<sup>®</sup> 100 y se ejecuta el programa de extracción. El extracto es recogido en botellas de 250 mL de capacidad en el punto de recolección de muestra. Finalmente, el extracto obtenido se separa en dos fracciones:

-Fracción 1: 30% del peso total del extracto, para el análisis de PAHs, ClBzs, y ClPhs.

-Fracción 2: 70% restante, para el análisis de PCDD/Fs y PCBs.

### 3.4.2 Análisis de semivolátiles extraídos de la resina

#### 3.4.2.1 Concentración en rotavapor y con corriente de N<sub>2</sub>

El extracto se concentra en un rotavapor Büchi modelo R210/V (Figura 9) hasta un volumen final aproximado de 1 mL. A continuación, la muestra se trasvasa a un vial de cromatografía para proceder a la concentración con una corriente suave de N<sub>2</sub> en un evaporador múltiple de Pasvial (Figura 8) hasta llevarla a un volumen de 1.5 mL aproximadamente.



Figura 8. Evaporador múltiple Pasvial.

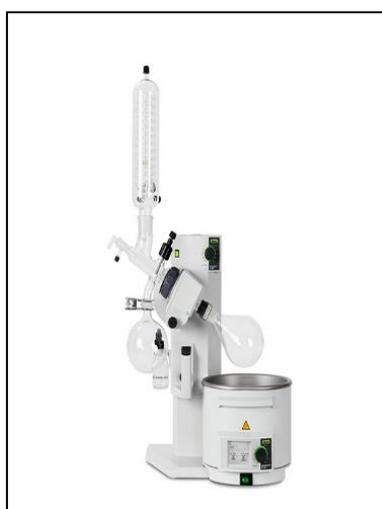


Figura 9. Rotavapor Büchi R210/V.

### **3.4.2.2 Adición de patrón de recuperación**

Previamente al análisis mediante cromatografía de gases de alta resolución con espectrometría de masas (HRGC-MS), se añaden 3  $\mu\text{L}$  de antraceno- $\text{d}_{10}$  de concentración 2000  $\mu\text{g/mL}$  en diclorometano (AccuStandard Inc.) como patrón de recuperación. La adición de una cantidad conocida de este patrón, permite calcular el porcentaje de recuperación de los patrones internos a lo largo del proceso.

### **3.4.2.3 Cromatografía de gases de alta resolución con espectrometría de masas**

La espectrometría de masas (MS) suministra información sobre la composición cualitativa y cuantitativa de los analitos orgánicos e inorgánicos en las muestras.

Cuando la muestra se inyecta en el cromatógrafo de gases, tiene lugar la separación de los analitos en función de su grado de interacción con la fase estacionaria de la columna cromatográfica empleada. A continuación, una fuente de ionización transforma a cada uno de los componentes de las muestras en un haz de iones positivos o negativos mediante bombardeo con electrones, iones, moléculas o fotones. Estos iones son acelerados en el analizador de masas y separados en función de relación masa/carga ( $m/z$ ), para finalmente convertirse en una señal eléctrica en el detector.

El detector de espectrometría de masas es sensible a todos los compuestos y mide las masas en las que se fraccionan los compuestos, además, puede monitorizar la señal de unos determinados iones (modo SIR) o la suma de todos los iones en un rango de masas especificado (modo SCAN).

El equipo empleado para analizar los compuestos semivolátiles es un cromatógrafo de gases Agilent 6890N acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N con fuente de impacto electrónico, analizador de cuadrupolo y detector de multiplicador de electrones.

### **3.4.2.4 Análisis de PAHs**

En el caso de los 16 PAHs, se prepara una recta de calibrado a partir de distintas disoluciones con los patrones de los compuestos a analizar y los patrones internos deuterados, variando la relación de concentraciones entre ambos grupos de compuestos.

La identificación de estos compuestos en las muestras se realiza por búsqueda de su ion principal y por comparación de los tiempos de retención de estos compuestos con los de los patrones.

Para su cuantificación se emplea el método del patrón interno, con calibración lineal y factores de respuesta medios. Este método consiste en calcular el valor de la relación entre el área del ion principal de un compuesto  $i$  y el área del patrón deuterado (PI) más cercano ( $A_i/A_{PI}$ ) frente a la relación entre las masas de dichos compuestos ( $m_i/m_{PI}$ ) para cada punto del calibrado y cada compuesto, obteniendo así los factores de respuesta para cada compuesto ( $FR_i$ ), definidos por la ecuación (7):

$$FR_i = \frac{A_i / A_{PI}}{m_i / m_{PI}} \quad (7)$$

donde:

$A_i$  = área del ion principal del compuesto  $i$ .

$A_{PI}$  = área del ion principal del patrón interno PI más cercano.

$m_i$  = masa del compuesto  $i$ .

$m_{PI}$  = masa del patrón interno PI más cercano.

Como criterio de aceptación del calibrado, se calculan los factores de respuesta medios y su desviación estándar relativa (RSD), que debe ser menor o igual al 15% para cada analito, utilizando la ecuación (8), ecuación (9) y ecuación (10):

$$\overline{FR} = \frac{\sum_{j=1}^n FR_j}{n} \quad (8) \quad SD = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n FR_j^2}{n}} \quad (9) \quad RSD = \frac{SD}{\overline{FR}} \cdot 100 \quad (10)$$

donde  $j$  es el número de puntos del calibrado ( $j=1 \dots n$ ).

Una vez determinado el factor de respuesta para cada compuesto mediante el calibrado, el cálculo de la masa ( $m_i$ ) de un compuesto en una muestra es inmediato, puesto que en el cromatograma correspondiente se determinan las áreas ( $A_i$  y  $A_{PI}$ ) y, además, la cantidad de patrón añadida a la muestra ( $m_{PI}$ ) es conocida.

### 3.4.2.5 Análisis de CIBzs y CIPhs

La identificación de estos compuestos se realiza de forma análoga a los 16 PAHs a diferencia de que en este caso el análisis se realizó en modo SIR, para aganar sensibilidad. Puesto que en modo SIR no se registra el espectro de masas, se calcula la relación isotópica entre las masas de los iones principales para confirmar la identidad de estos compuestos.

### 3.4.3 Análisis de PCDD/Fs y PCBs

#### 3.4.3.1 Concentración en rotavapor

El extracto se concentra en el rotavapor Büchi modelo R210/V (Figura 9) hasta un volumen aproximado de 1 mL.

#### 3.4.3.2 Limpieza ácido-base

La limpieza ácido-base se realiza para asegurarse de que no hay compuestos que interfieran en el análisis, ya que se están buscando compuestos que se encuentran en muy pequeña cantidad en las muestras. Para realizar la limpieza se realiza previamente un cambio de disolvente a hexano, ya que si se emplea tolueno no se separan bien las fases. El esquema del proceso de limpieza ácido-base se muestra en la Figura 10.

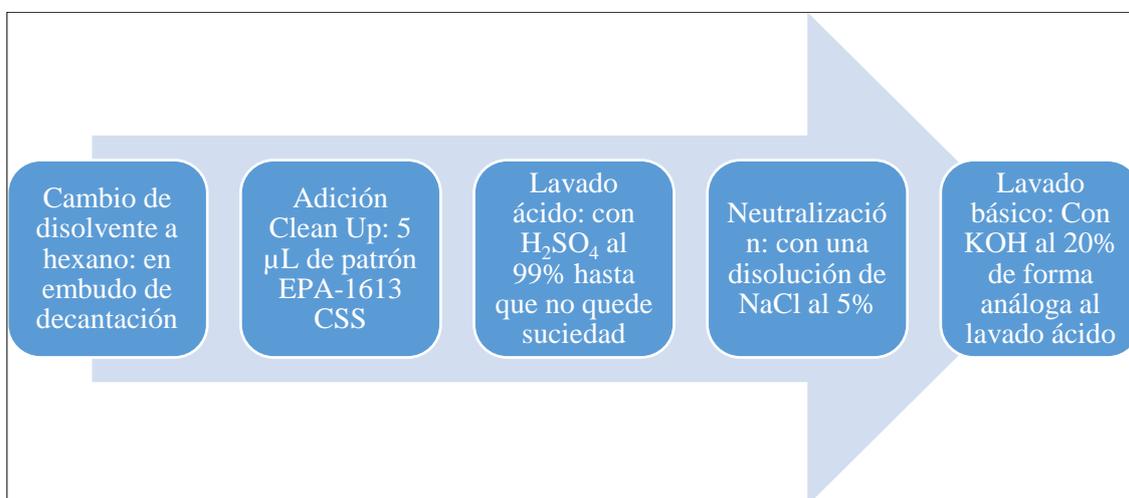


Figura 10. Procedimiento del lavado ácido-base.

En la Figura 11 se muestra el aspecto que tiene una de las muestras previamente al lavado y en la Figura 12 se puede observar el estado una vez realizada la limpieza.



Figura 11. Muestra antes del lavado ácido-base.



Figura 12. Muestra después del lavado ácido-base.

### 3.4.3.3 Concentración en rotavapor y filtración

El extracto resultante de la limpieza se vuelve a concentrar en el rotavapor hasta un volumen final de 1 mL aproximadamente. Seguidamente se filtra con un filtro de jeringa de 1  $\mu\text{m}$  y se realizan sucesivos lavados con hexano hasta obtener un volumen final de 10 mL.

### 3.4.3.4 Purificación del extracto

La etapa de purificación permite, al igual que el lavado ácido-base, eliminar interferencias, mejorando la relación señal/ruido en el cromatograma final.

Esta etapa se lleva a cabo utilizando el equipo de limpieza automático Power-Prep™ (Figura 13), de la compañía FMS, que es un sistema de gestión de fluidos automatizado, capaz de realizar de forma automática la purificación de extractos de muestras de distinta naturaleza, para el posterior análisis de compuestos tóxicos a niveles de trazas.

Este equipo consiste en una serie de electroválvulas que realizan de forma automática todo el proceso de cromatografía líquida: acondicionamiento de las columnas, carga de la muestra, eluciones de lavado y recogida de las fracciones deseadas.

Este sistema utiliza tres columnas desechables diferentes suministradas por el fabricante: una columna de sílice multicapa ácida-básica, una columna de alúmina y una columna de carbón activado.

La muestra se coloca en el portamuestras y se hace pasar sucesivamente por las columnas mencionadas, permitiendo la purificación de la muestra. En la columna de sílice quedan retenidos los PAHs, los fenoles, los ácidos y los ésteres, así como los aceites y lípidos. La columna de alúmina básica permite separar las dioxinas y furanos de otros compuestos orgánicos y retiene también lípidos y fenoles, separándose la fracción de PCBs (tanto los no-orto como los mono-orto).

Por último, la columna de carbón activo permite aislar las PCDD/Fs de otros compuestos orgánicos, al quedar retenidas en la cabeza de la columna por su configuración planar, siendo eluidas posteriormente en flujo inverso.

Tras la purificación se obtienen dos fracciones: una que contiene las PCDD/Fs en tolueno y otra que contiene los PCBs en una mezcla diclorometano/hexano al 50 % en volumen.



*Figura 13. Equipo de purificación Power-Prep.*

### **3.4.3.5 Concentración en rotavapor y con corriente de N<sub>2</sub>**

Tanto la fracción correspondiente a las PCDD/Fs como la correspondiente a PCBs se concentran en el rotavapor hasta un volumen aproximado de 1 mL. A continuación, se añade 50  $\mu$ L de nonano y se completa la concentración de la muestra con ayuda de una corriente suave de N<sub>2</sub> hasta un volumen final de unos 50  $\mu$ L.

### **3.4.3.6 Adición de patrón de recuperación**

Justo antes del análisis se añaden los patrones de recuperación marcado isotópicamente con <sup>13</sup>C a las distintas fracciones (PCDD/Fs y PCBs), que permiten calcular el porcentaje de recuperación o pérdida de los patrones internos a lo largo del proceso de extracción, purificación y concentración:

- 10  $\mu$ L de la disolución EPA-1613ISS (Wellington Laboratories) para PCDD/Fs.
- 10  $\mu$ L de la disolución WP-ISS diluida a 200 ppm (Wellington Laboratories) para PCBs.

### 3.4.3.7 Análisis por cromatografía de gases con detector de masas de triple cuadrupolo

Para llevar a cabo el análisis de las muestras se utiliza un cromatógrafo de gases de la marca Agilent, modelo 7890B (Figura 14). Este equipo cuenta además con un inyector automático modelo 7693A y con un sistema de espectrometría de masas modelo 7010.



*Figura 14. Cromatógrafo de gases Agilent 7890B con inyector automático.*

El espectrómetro de masas consta de los siguientes componentes dispuestos según muestra la Figura 15:

- Una fuente de impacto electrónico (EI), que convierte los componentes de la muestra en iones por bombardeo con electrones.
- Un filtro de masas, compuesto por dos cuadrupolos hiperbólicos recubiertos de oro y una celda de colisión con aceleración lineal axial, que realizan la separación de iones con diversas relaciones masa/carga.
- Un sistema de detección multiplicador de electrones, que convierte el haz de iones en una señal eléctrica que puede ser procesada, almacenada en la memoria de un ordenador y mostrada o registrada de varias maneras.

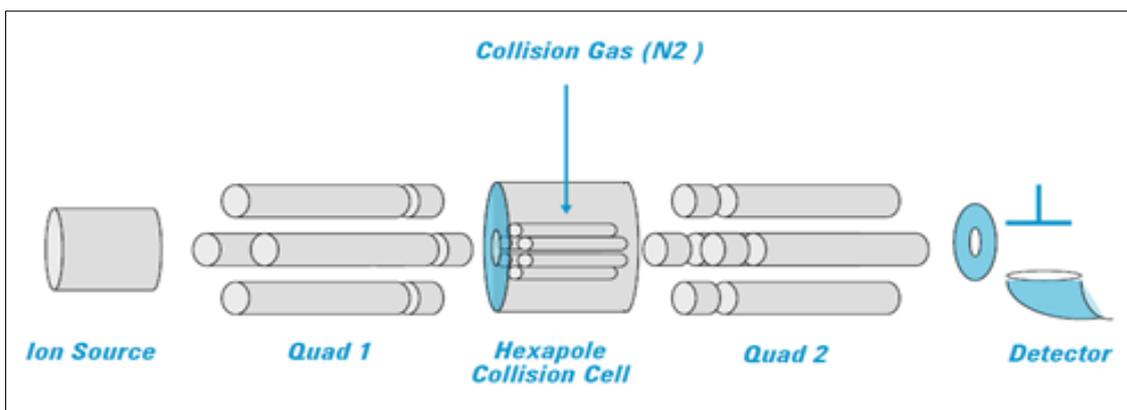


Figura 15. Disposición de los componentes de equipo.

La identificación y cuantificación de las muestras se realiza con el software de espectrometría de masas Agilent MassHunter, el cual lleva a cabo de forma automática la asignación de los picos por comparación de los tiempos de retención, su integración, el cálculo de los factores de respuesta, la relación isotópica, el ruido, el límite de detección, etc.

Para la identificación de cada uno de los congéneres, no basta con la identificación de sus masas principales y su relación isotópica (con una desviación máxima de 15% respecto del valor teórico), sino que además se deben cumplir los siguientes criterios:

- Una señal se considera pico cromatográfico si supera una relación señal/ruido mayor que 3.
- El tiempo de retención del pico cromatográfico debe encontrarse dentro del intervalo de la ventana cromatográfica correspondiente y se deben obtener respuestas simultáneas (no deben diferir más de 2 segundos) para las dos masas monitorizadas.
- La asignación de los picos cromatográficos correspondientes a los congéneres nativos 2,3,7,8-sustituidos se realiza por comparación con los tiempos de retención de los correspondientes compuestos marcados con  $^{13}\text{C}$  añadidos durante el análisis.

La cuantificación se efectúa mediante el método de dilución isotópica, con calibración lineal y factores de respuesta medios. Como patrones internos se emplean los mismos congéneres que se quieren cuantificar marcados con  $^{13}\text{C}$ . Este método se fundamenta en la linealidad de la respuesta del espectrómetro de masas frente a la señal que dan las dioxinas y en la utilización de una respuesta relativa de cada analito nativo respecto a su correspondiente marcado isotópicamente.

El factor de respuesta relativa ( $RR_n$ ), que se calcula como se muestra en la ecuación (11), es un parámetro que relaciona la señal que da un determinado congénere nativo con la respuesta del

mismo congénere marcado isotópicamente, ambos presentes en el patrón del calibrado y queda definido por la siguiente expresión:

$$RR_n = \left( \frac{A_n / A_{m,C^{13}}}{Q_n / Q_{m,C^{13}}} \right) \quad (11)$$

donde:

$RR_n$  = respuesta relativa del compuesto nativo n respecto a su marcado m.

$A_n$  = suma de las áreas de los iones  $M_1$  y  $M_2$  del compuesto nativo n.

$A_{m,C^{13}}$  = suma de las áreas de los iones  $M_1$  y  $M_2$  del compuesto marcado m.

$Q_n$  = cantidad de compuesto nativo n presente en el patrón.

$Q_{m,C^{13}}$  = cantidad de compuesto marcado m presente en el patrón.

Estos factores se determinan mediante el análisis de distintas soluciones de patrones de calibrado que contienen los compuestos nativos en concentraciones crecientes y los compuestos marcados isotópicamente en concentraciones constantes.

Una vez calculada la respuesta relativa de cada compuesto mediante el calibrado y conociendo el área de los picos de las masas mayoritarias del compuesto y la cantidad de patrón marcado correspondiente en cada muestra, el cálculo de la cantidad de compuesto en una muestra se realiza con la ecuación (12):

$$m_n = \left( \frac{A_n}{A_{m,C^{13}}} \cdot m_{m,C^{13}} \right) \cdot \frac{1}{RR_n} \quad (12)$$

donde:

$m_n$  = cantidad de compuesto presente en la muestra.

$m_{m,C^{13}}$  = cantidad de compuesto marcado añadido en la muestra.

Como criterio de aceptación del calibrado, se calculan la respuesta relativa media y su desviación estándar relativa (RSD) de manera análoga a lo visto en PAHs (ecuaciones 8, 9 y 10), pero en este caso debe ser menor o igual al 20 % para cada analito.

## 4. RESULTADOS

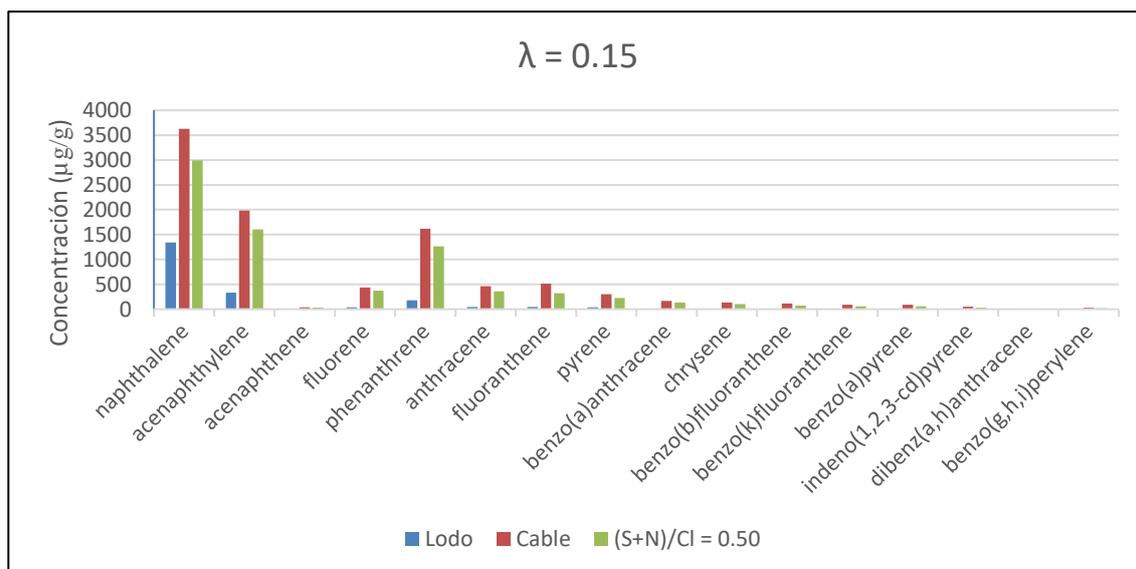
### 4.1 Análisis de los 16 PAHs prioritarios

Como ya se mencionó con anterioridad, el análisis ha sido realizado sobre un total de 11 muestras incluido el blanco (Tabla 11). Las muestras consisten en un lodo de depuradora, un cable eléctrico con cubierta de PVC y 3 mezclas de ambos en diferentes proporciones de (S+N)/Cl. Para todas las muestras se llevaron a cabo experimentos en diferentes condiciones de oxigenación ( $\lambda = 0.15$  y  $0.50$ ).

Para poder realizar una correcta comparación primero se van a comparar todos los resultados obtenidos para las distintas relaciones de oxígeno por separado, observando cómo afecta la variación de las proporciones lodo-PVC, y posteriormente, para cada proporción se analiza el efecto de  $\lambda$ .

#### 4.1.1 Resultados obtenidos para $\lambda=0.15$

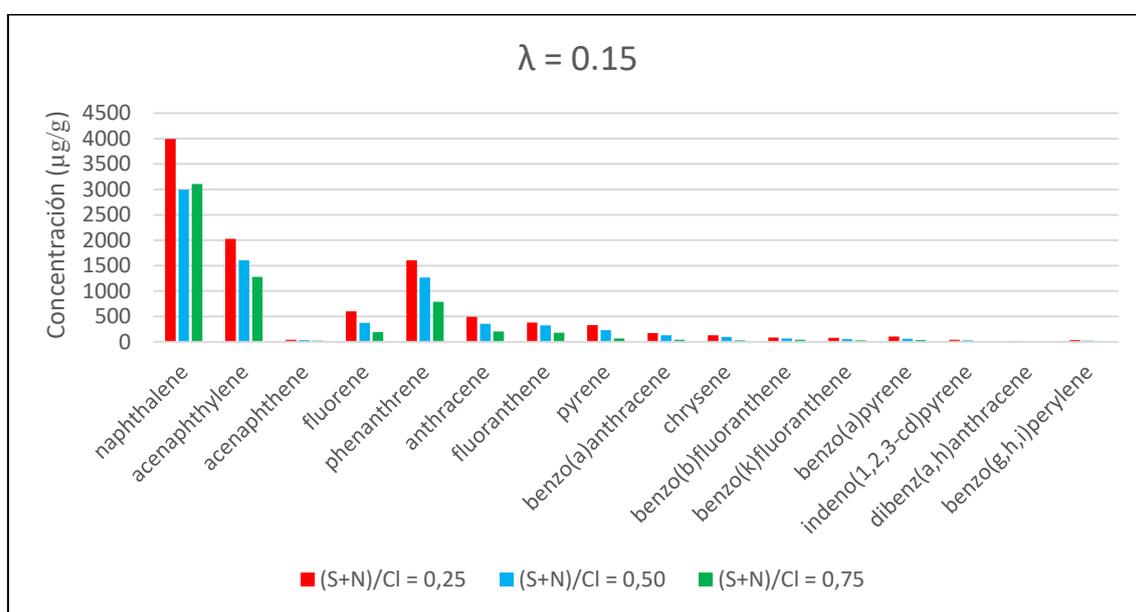
Antes de poder afirmar que los resultados obtenidos son de calidad se debe comprobar la recuperación de los patrones marcados para cada muestra, para de esta manera poder corregir los resultados obtenidos de los compuestos nativos en la muestra. Los resultados obtenidos para las recuperaciones de los patrones marcados para todos los experimentos realizados con una  $\lambda = 0.15$  se encuentran en torno al 100%, a excepción del valor de la recuperación del patrón marcado de criseno para un S+N/Cl de 0.75 que es un poco más elevado. Una vez se han calculado las recuperaciones de los patrones se pueden cuantificar los resultados obtenidos para los 16 PAHs prioritarios. Los resultados obtenidos se representan en la Gráfica 1.



Gráfica 1. Concentración de PAHs para  $\lambda=0.15$  y  $(S+N)/Cl = 0.50$ .

Como se puede apreciar en la Gráfica 1, las concentraciones más elevadas de PAHs se obtienen a partir de la muestra de cable, que podría deberse a que la muestra de cable tiene un porcentaje ligeramente mayor de carbono. Las menores concentraciones de estos contaminantes se obtienen en la combustión de las muestras de lodos. Por último, todas las concentraciones intermedias de PAHs se obtienen para la mezcla de cable con PVC, este resultado no se corresponde con lo esperado, se esperaba una reducción para la mezcla según la suma de las partes de la mezcla por separado.

En la Gráfica 1 solo se encuentra representada la mezcla para  $(S+N)/Cl = 0.5$ , a continuación, en la Gráfica 2, se representan los resultados obtenidos para las 3 relaciones de inhibición (0.25, 0.50, y 0.75), todos ellos obtenidos para la misma atmósfera ( $\lambda = 0.15$ ).



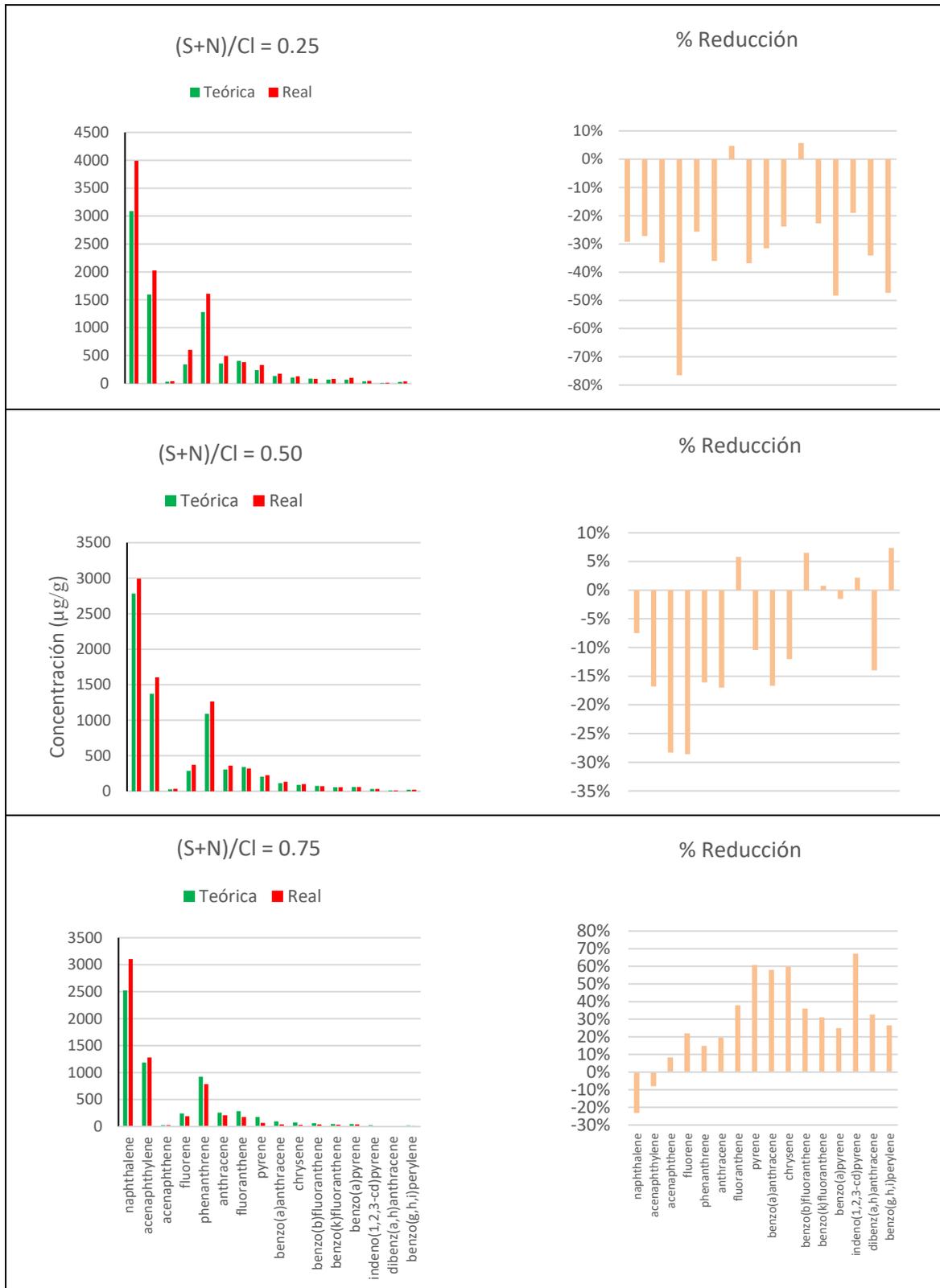
Gráfica 2. Concentraciones de PAHs para  $\lambda = 0.15$  variando  $(S+N)/Cl$ .

Con respecto a la Gráfica 2, tal y como se menciona en la Tabla 9, a mayor relación de inhibición menor es la cantidad de cloro total de las muestras. Se observa un claro perfil de concentraciones decrecientes, relacionado directamente con la cantidad de cable que contiene la muestra, obteniéndose una menor cantidad de PAHs cuanto menor es la proporción de cable.

Para poder determinar si el lodo actúa efectivamente como inhibidor de la formación de estos compuestos, se calcula la concentración de PAHs que se habría obtenido en función de las fracciones de lodo y de cable de cada una de las mezclas.

Como se observa en la Gráfica 3, para una relación de inhibición de 0.25 y una relación de oxígeno de 0.15 se produce un aumento en la concentración de los compuestos analizados, lo que quiere decir que en estas condiciones resulta perjudicial la mezcla para la reducción de

contaminantes, ya que estas concentraciones aumentan en la mayoría de los compuestos con respecto a las esperadas como resultado de la suma de ambos componentes de la mezcla.



Gráfica 3. Variación de la concentración de PAHs para las diferentes mezclas con  $\lambda=0.15$ .

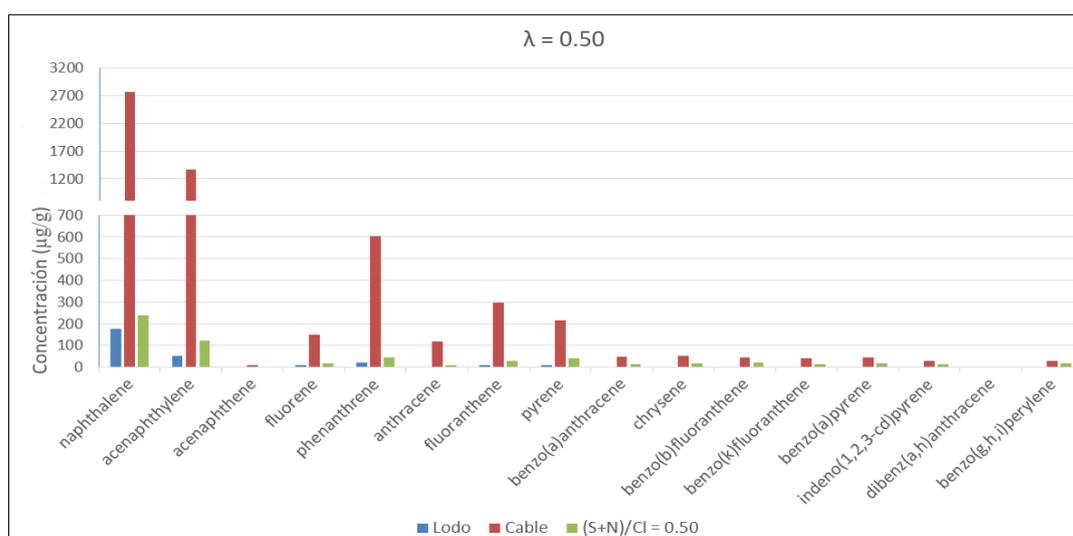
En el caso de la relación de inhibición de 0.5, la concentración de los compuestos no deseados también aumenta en la mayoría de los casos, sin embargo, el aumento de los PAHs pasa de estar en torno al 30% a un 15% en el segundo caso, por lo que se puede afirmar que hay una reducción general de los mismos en comparación con el experimento realizado para una relación de inhibición de 0.25.

En el último caso, para la relación de inhibición de 0.75 se obtiene una reducción importante de la concentración de los PAHs con respecto a la cantidad teórica esperada, produciéndose una inhibición significativa, llegándose a obtener inhibiciones de entre un 20 y un 60%, con las únicas excepciones del naftaleno y el Acenaftileno. En base a los experimentos realizados se puede concluir que cuando se trabaja en una atmósfera muy pobre en oxígeno ( $\lambda = 0.15$ ) la mejor relación de inhibición es de 0.75, con la que se reduciría significativamente la formación de PAHs.

#### 4.1.2 Resultados obtenidos para $\lambda=0.50$

En este caso se estudian las mismas relaciones de inhibición que se compararon en el apartado anterior, con la diferencia de que la combustión de estas muestras se realiza con una proporción de oxígeno mayor, concretamente en presencia de la mitad del oxígeno necesario estequiométricamente para llevar a cabo una combustión completa ( $\lambda = 0.50$ ).

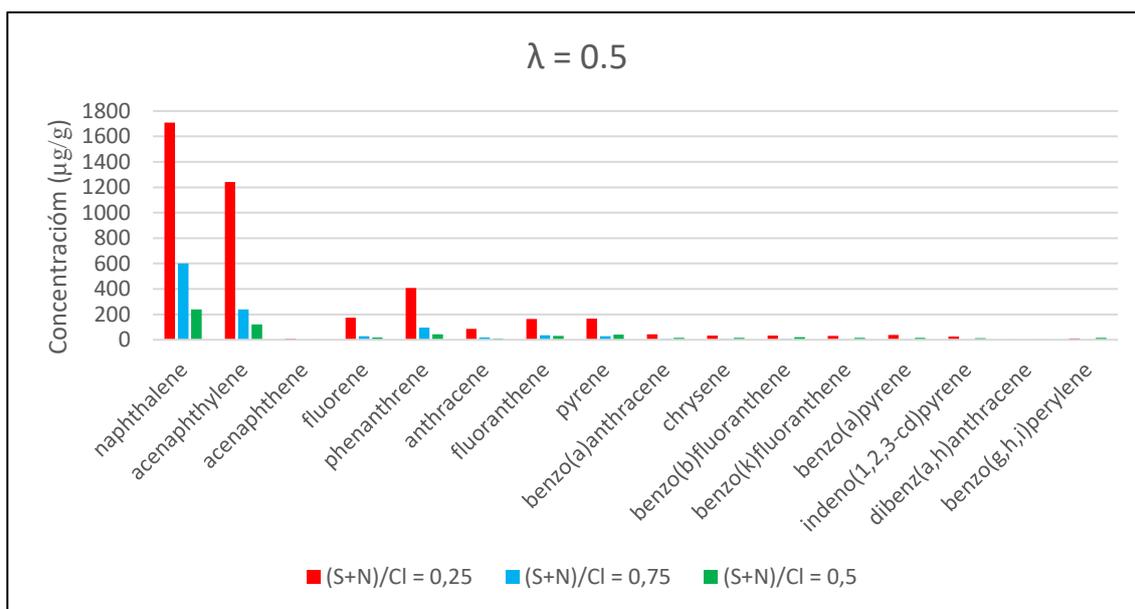
Al igual que en los experimentos realizados para  $\lambda = 0.15$ , se calculan las recuperaciones de los patrones marcados. Todas las recuperaciones obtenidas se encuentran entre un 40 y un 100% de recuperación a excepción de la muestra con relación de inhibición = 0.5, cuyos valores se encuentran en torno al 20%, que puede ser debido a alguna pequeña pérdida de muestra después de su preparación.



Gráfica 4. Concentración de PAHs para  $\lambda=0.50$  y  $(S+N)/Cl = 0.50$ .

Del mismo modo que para una  $\lambda = 0.15$  las concentraciones más elevadas de PAHs se obtienen en la muestra de cable, tal y como se esperaba. Las menores concentraciones de estos contaminantes se obtienen en la combustión de las muestras de lodos. Por último, todas las concentraciones intermedias de PAHs se obtienen para la mezcla de cable con PVC (Gráfica 4).

En la Gráfica 4 solo se encuentra representada la mezcla para un  $(S+N)/CI = 0.5$ , por lo que a continuación, se muestran los resultados obtenidos para las 3 relaciones de inhibición (0.25, 0.50, y 0.75) para un  $\lambda = 0.50$ .

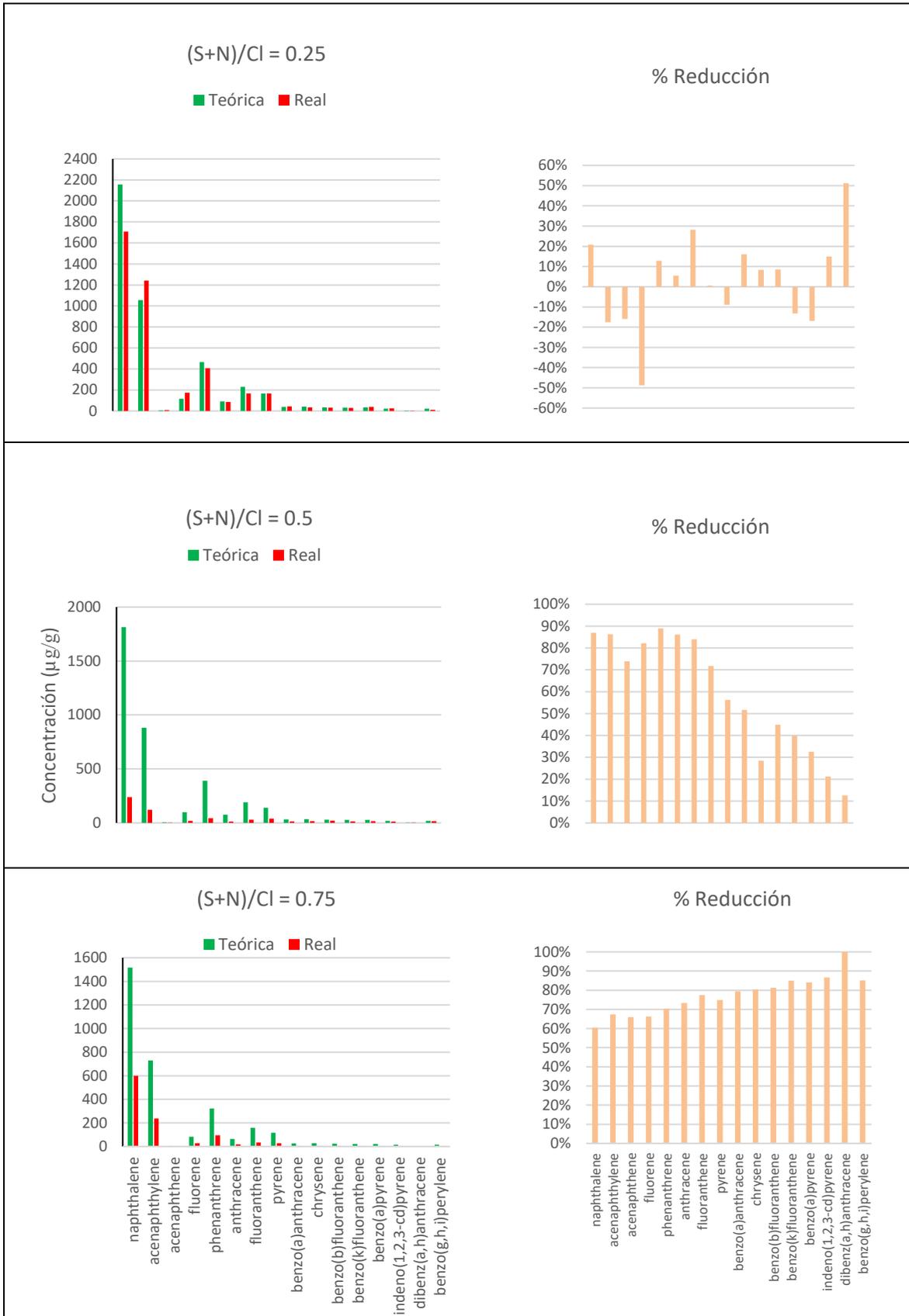


Gráfica 5. Concentraciones de PAHs para  $\lambda=0.50$  variando  $(S+N)/CI$ .

Para  $\lambda = 0.50$ , la relación de inhibición no se encuentra directamente relacionada con el descenso de la concentración de PAHs como los resultados mostrados en Gráfica 2 para  $\lambda = 0.15$ .

En este caso la menor concentración de PAHs se obtiene para una relación de inhibición de 0.50 en todos los casos como se puede ver en la Gráfica 5.

A continuación, se presentan los resultados de las comparaciones de las concentraciones teóricas esperadas y las obtenidas realmente, para comprobar si en alguna de las muestras estudiadas se produce una reducción en la formación de contaminantes en base a las distintas relaciones de inhibición utilizadas (Gráfica 6).



Gráfica 6. Variación de la concentración de PAHs para las diferentes mezclas con  $\lambda=0.50$ .

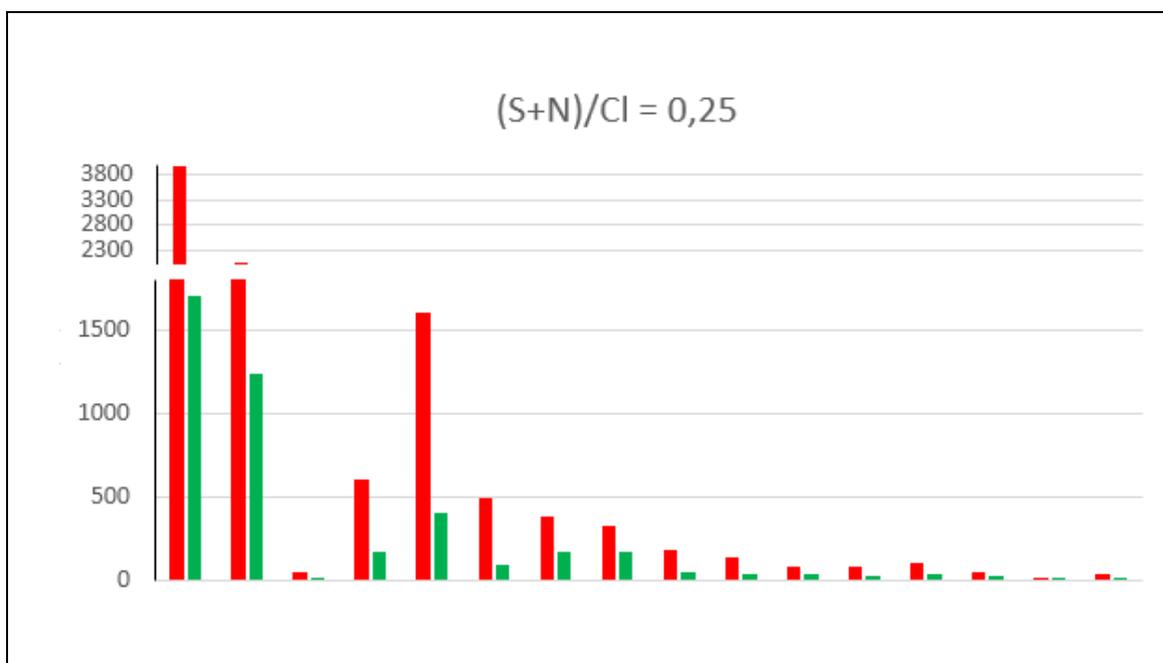
La reducción en la concentración de contaminantes a baja relación de inhibición empieza a ser notable cuando se trabaja con landas más altas, esto se puede apreciar si se comparan los resultados obtenidos en la Gráfica 6 con los resultados obtenidos en la Gráfica 3, donde para la misma relación de inhibición, se producía un aumento considerable en la concentración de los PAHs.

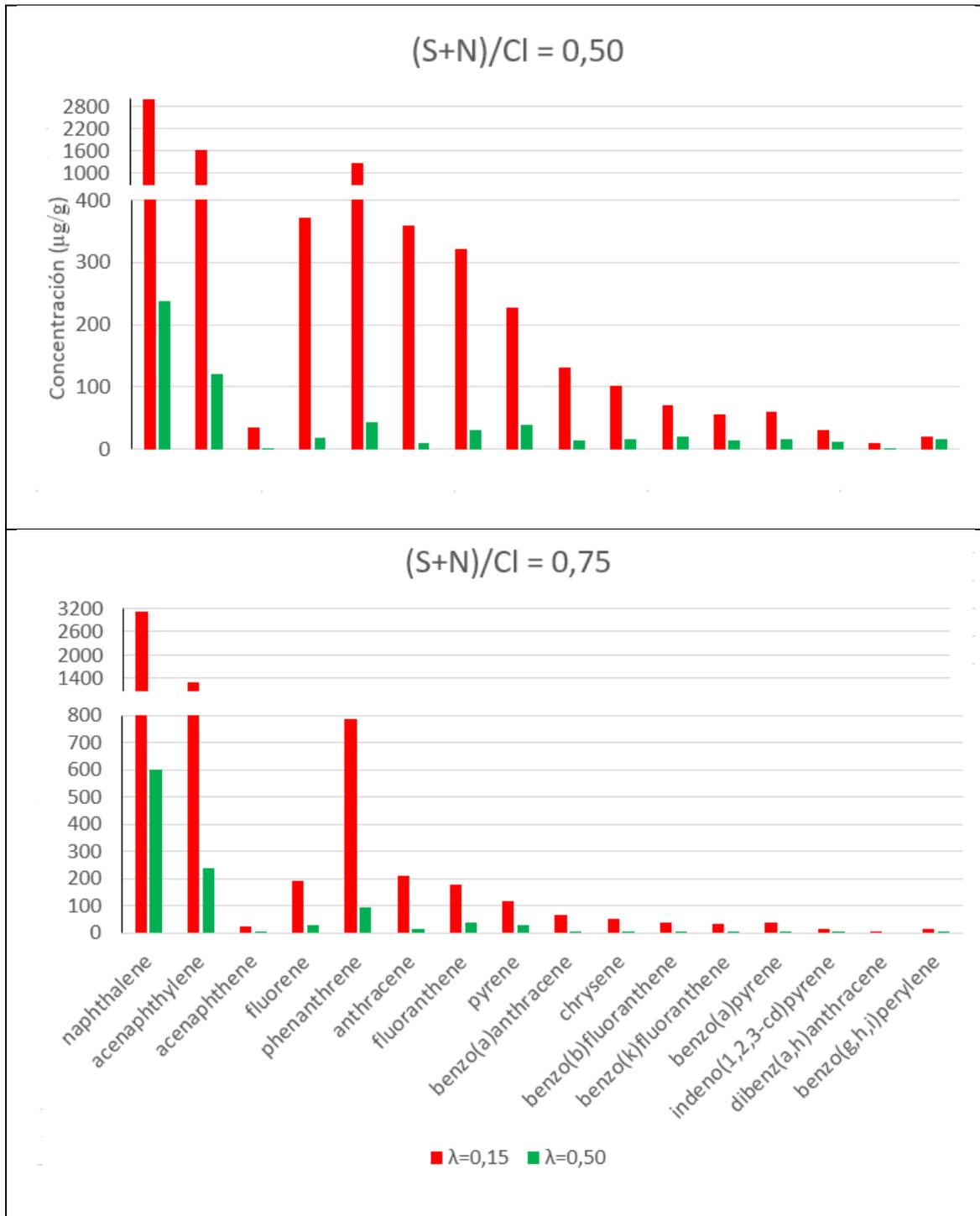
Conforme se aumenta la relación de inhibición, disminuye notablemente la concentración de los PAHs presentes en la muestra, reduciéndose algunos de ellos en más de un 80%.

Finalmente, para la relación de inhibición de 0.75, se observa un alto porcentaje de inhibición para todos los compuestos, oscilando entre un 60 y un 80% de inhibición para la mayoría de los compuestos y llegándose a alcanzar un 100% para el caso de dibenz (a, -h) antraceno.

### 4.1.3 Comparación de los resultados para distintas relaciones de oxígeno

Una vez determinadas cuáles son las mejores relaciones de inhibición para cada relación de oxígeno, se puede también realizar una comparativa de las concentraciones de PAHs obtenidas para cada relación de inhibición al variar dicha relación ( $\lambda$ ).





Gráfica 7. Comparación de la concentración a distintas landas para PAHs.

En las comparaciones realizadas en la Gráfica 7 se puede observar que en todos los casos de relaciones de inhibición siempre es mejor  $\lambda = 0.5$  para reducir la concentración de PAHs, es decir, con mayor presencia de oxígeno, la formación de PAHs es menor, teniendo como mejor resultado un  $(S+N) / Cl = 0.5$  y como peor el  $(S+N) / Cl = 0.25$ .

## **4.2 Análisis de CIBzs y CIPhs**

El análisis de los resultados obtenidos para la formación de estos compuestos a partir de la combustión de las muestras va a ser expuesto de forma común, ya que el método de análisis es similar y ambos se realizaron en modo SIR.

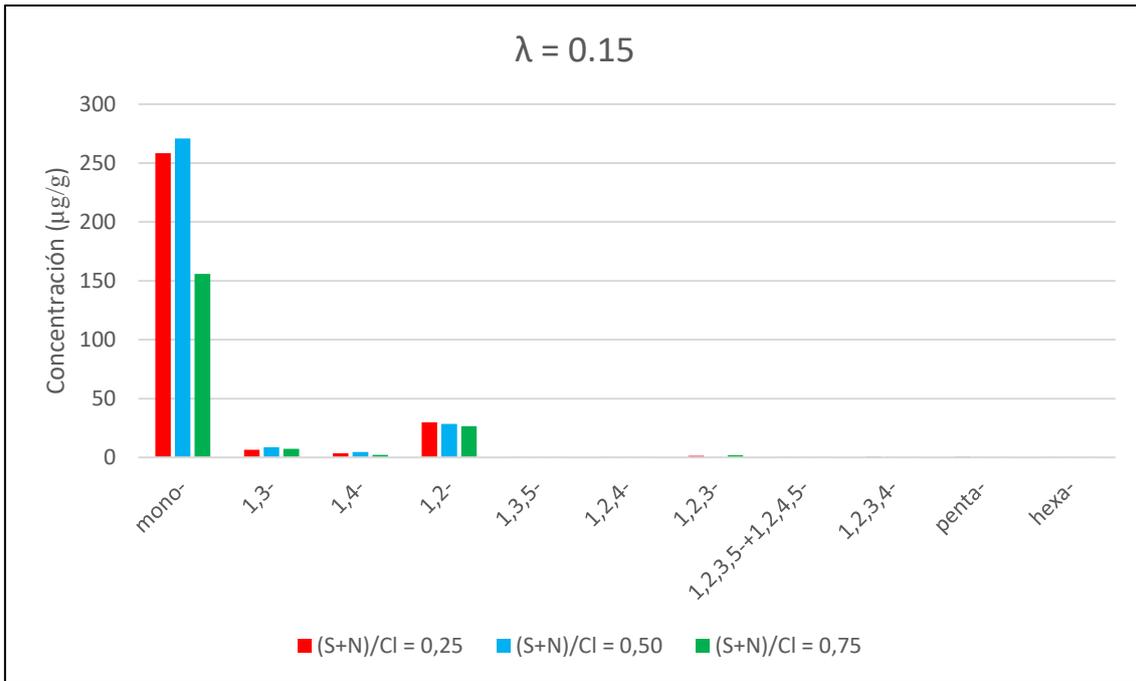
Los resultados obtenidos para las recuperaciones de los patrones marcados para todos los experimentos realizados en el análisis de CIBzs se encuentran en torno al 100%, a excepción de los dos primeros marcados, cuyas recuperaciones se encuentran en torno al 20%, esto puede ser debido a que son compuestos más volátiles y es más probable obtener pérdidas en la fase de evaporación.

En el caso de los CIPhs las recuperaciones de los patrones marcados para todos los experimentos realizados oscilan entre un 40 y 80%, a excepción del último marcado, cuya recuperación se encuentran en torno al 15%, debido a que es más pesado, más termolábil, se degrada más en la columna cromatográfica durante el análisis en GC-MS.

### **4.2.1 Resultados obtenidos para $\lambda=0.15$**

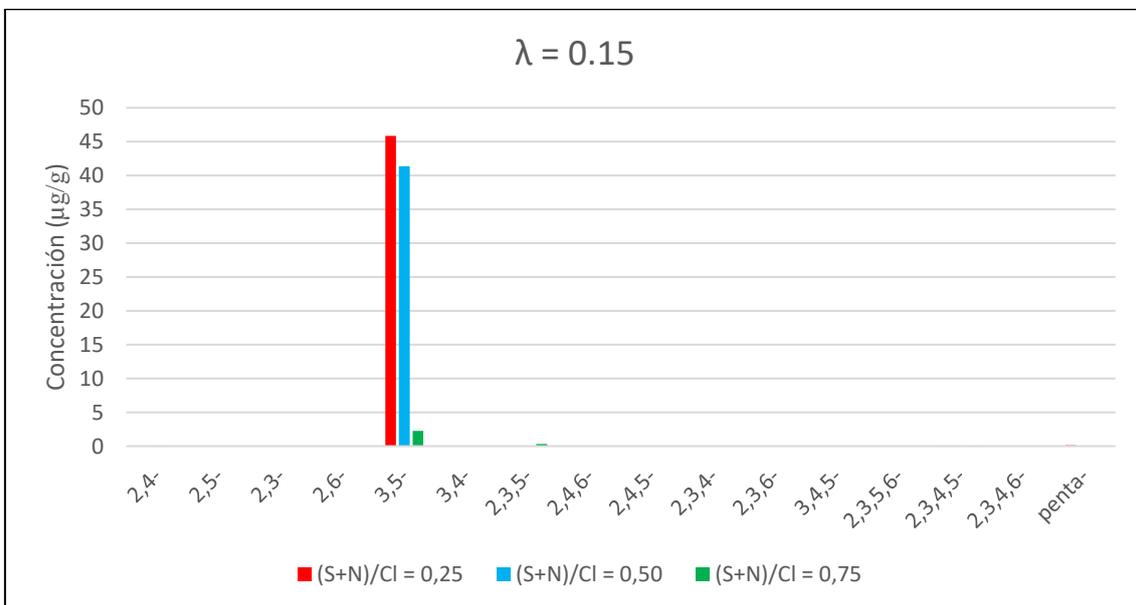
Una vez analizados los resultados obtenidos para CIBzs y CIPhs, se presentan los resultados de la variación de las concentraciones de los mismos a diferentes relaciones de inhibición, que es donde se mejor se pueden apreciar las diferencias.

En la Gráfica 8 se muestran los resultados obtenidos para los CIBzs, en cuyo caso los resultados no muestran gran diferencia al variar las relaciones de inhibición. Para los compuestos con concentraciones más elevadas se observa que la mejor relación de inhibición es la de 0,50.



Gráfica 8. Concentraciones de ClBzs para  $\lambda=0.15$  variando  $(S+N)/CI$ .

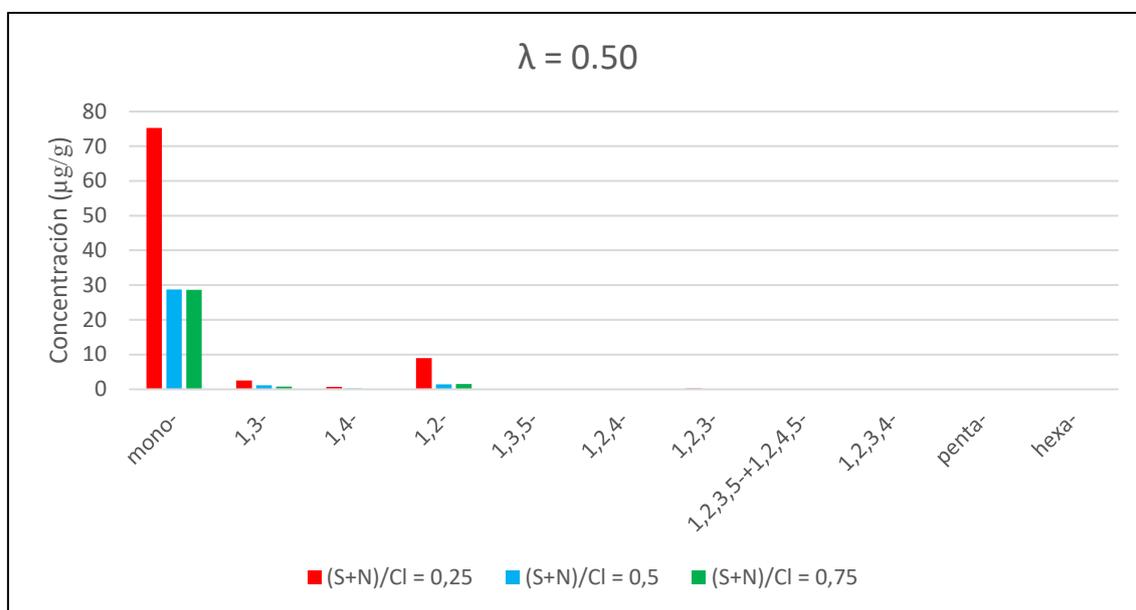
Para el caso de los ClPhs la concentración de todos los compuestos se encuentra próxima al límite de detección del método (0.01 ppm), a excepción de uno de los compuestos, el 3,5-diclorofenol, para cuyo caso las concentraciones más bajas se obtienen para la relación de inhibición de 0.75 (Gráfica 9).



Gráfica 9. Concentraciones de ClPhs para  $\lambda=0.15$  variando  $(S+N)/CI$ .

## 4.2.2 Resultados obtenidos para $\lambda = 0.50$

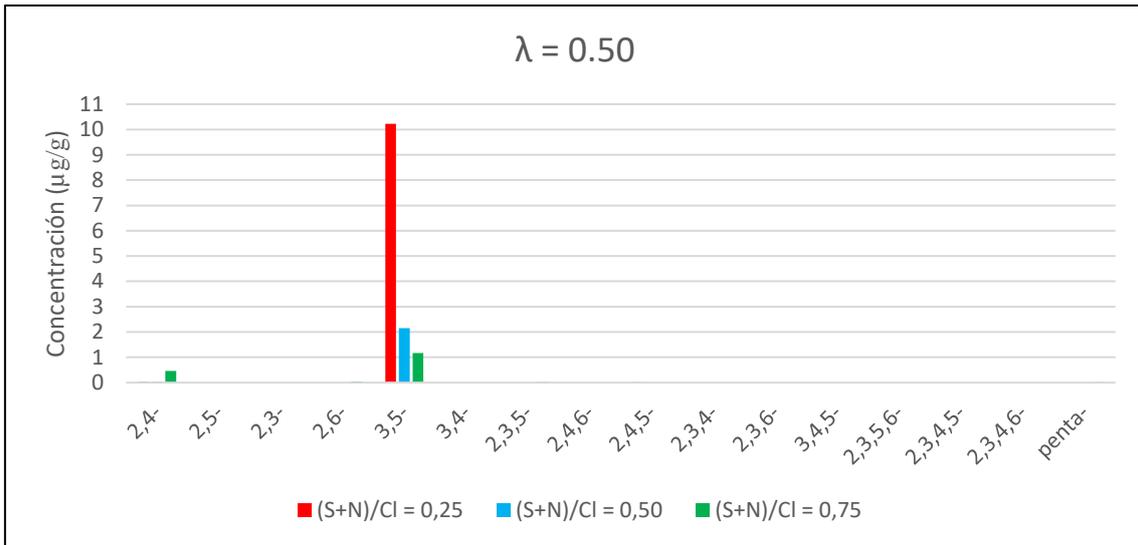
Al igual que para  $\lambda=0.15$ , se presentan los resultados de la variación de las concentraciones de los ClBzs y los ClPhs a diferentes relaciones de inhibición, donde se pueden apreciar los resultados conseguidos (Gráfica 10).



Gráfica 10. Concentraciones de ClBzs para  $\lambda=0.50$  variando  $(S+N)/Cl$ .

Los resultados de los ClBzs apenas muestran diferencias entre las relaciones de inhibición de 0.50 y 0.75, sin embargo, los peores resultados se obtienen claramente para la relación de inhibición de 0.25 como se ve en la Gráfica 10, debido a que las muestras con menos relación de inhibición son las que contienen más cloro y, por tanto, facilitan la formación de estos compuestos.

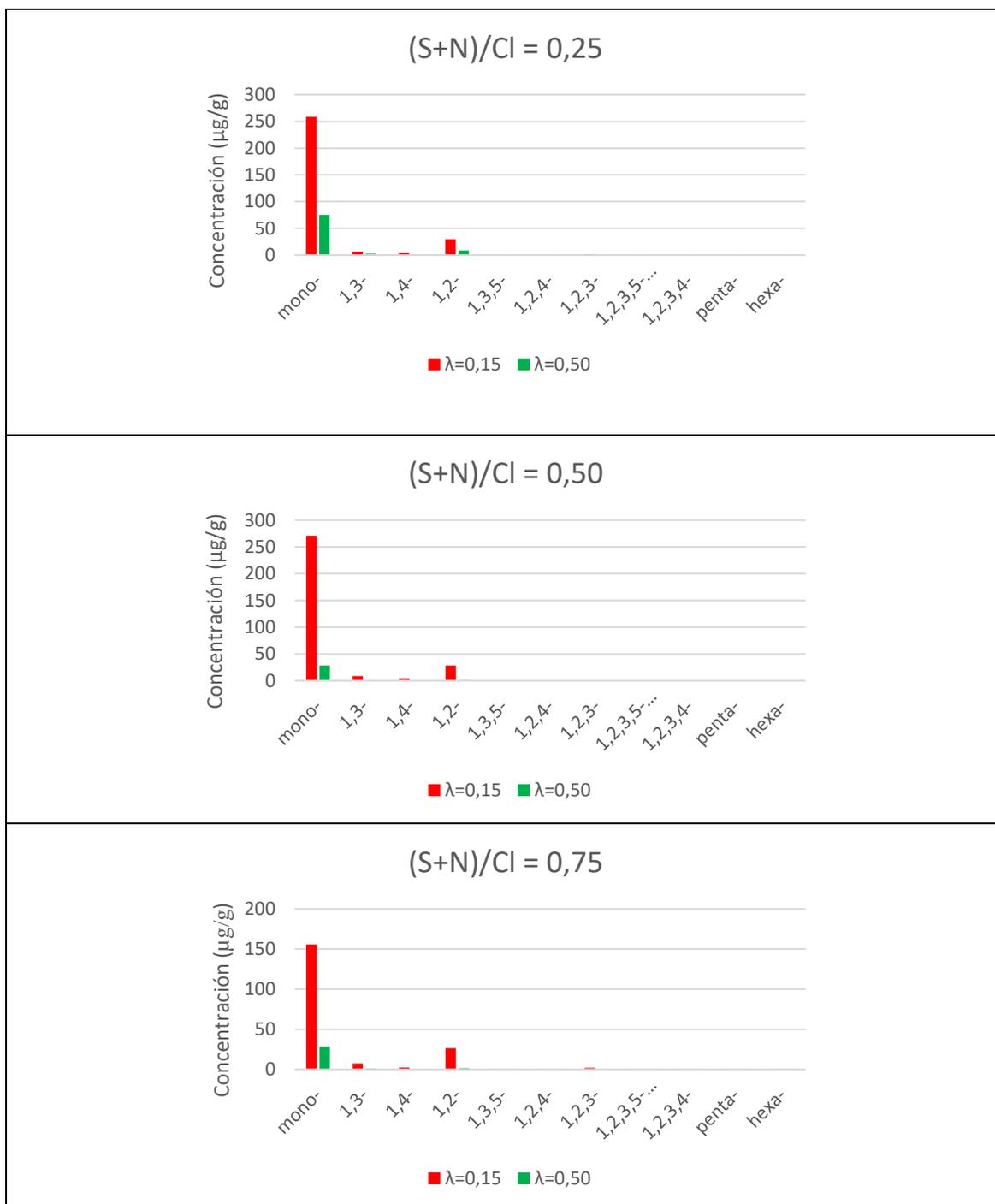
En el caso de los ClPhs, al igual que en el caso anterior de  $\lambda = 0.15$ , la concentración de todos los compuestos próxima al límite de detección, a excepción del mismo compuesto (3,5-diclorofenol), en cuyo caso las concentraciones más bajas se obtienen para la relación de inhibición de 0.75 (Gráfica 11).



Gráfica 11. Concentraciones de ClPhs para  $\lambda=0.50$  variando (S+N)/Cl.

### 4.2.3 Comparación de los resultados para distintas relaciones de oxígeno

Una vez comparados los resultados para las diferentes relaciones de inhibición se procede al estudio de las diferentes relaciones de oxígeno, empezando por los ClBzs (Gráfica 12).

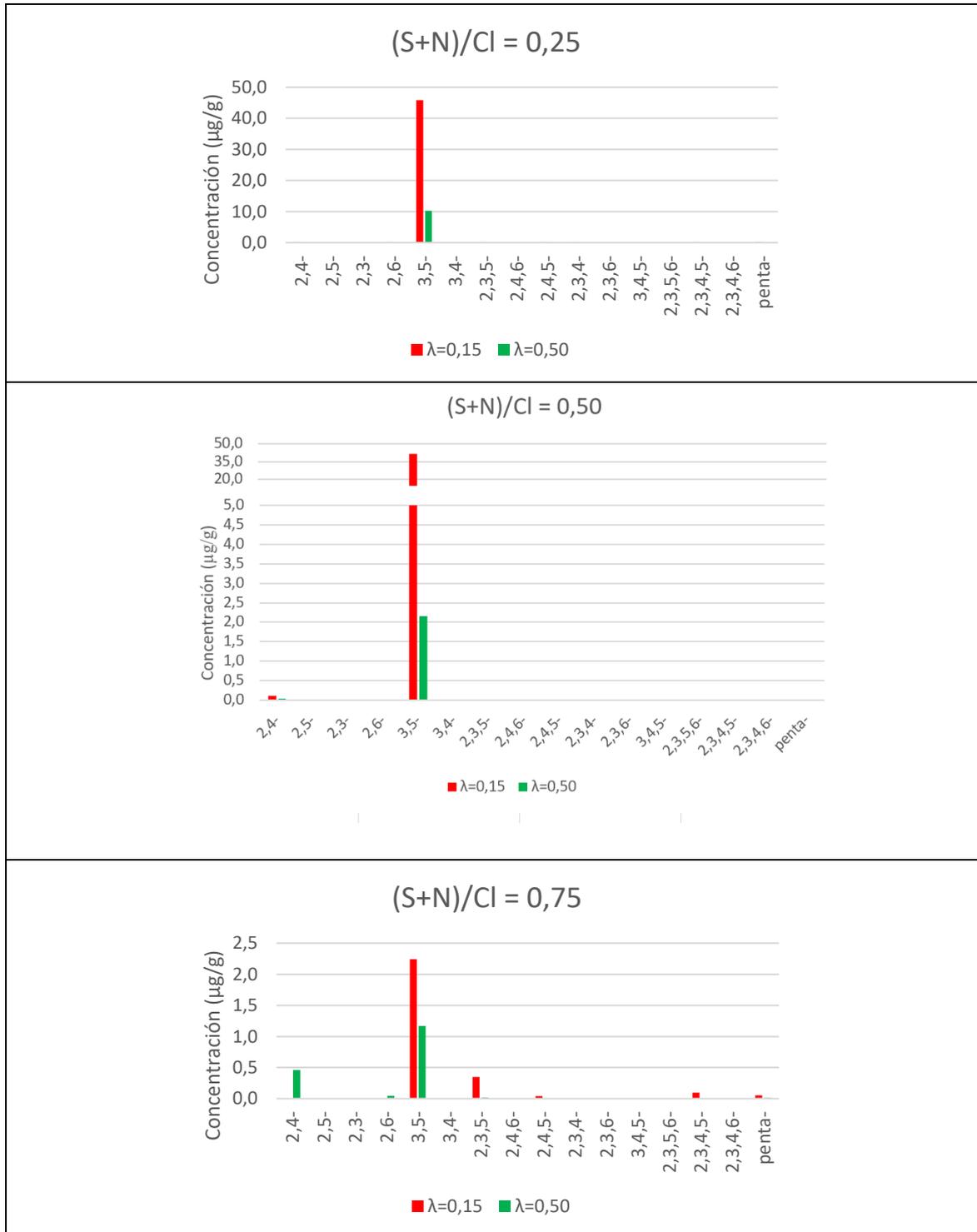


Gráfica 12. Comparación de la concentración a distintas landas para ClBzs.

Los resultados muestran que la mejor relación de oxígeno para cualquier relación de inhibición es  $\lambda = 0,5$ , donde la concentración de los compuestos es aproximadamente 6 veces menor para

todos los casos. Esto podría deberse a que predominan los mecanismos de descomposición debido a la cantidad de oxígeno. (Gráfica 12).

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para los ClPhs (Gráfica 13).



Gráfica 13. Comparación de la concentración a distintas landas para ClPhs.

Como se muestra en la Gráfica 13, de la misma manera que para los CIBzs, la mejor relación de oxígeno para las mezclas de  $(S+N)/Cl = 0.25$  y  $0.50$  es  $\lambda = 0.50$ , excepto para el 2,4-diclorofenol obtenido de la mezcla con relación de inhibición de 0.75.

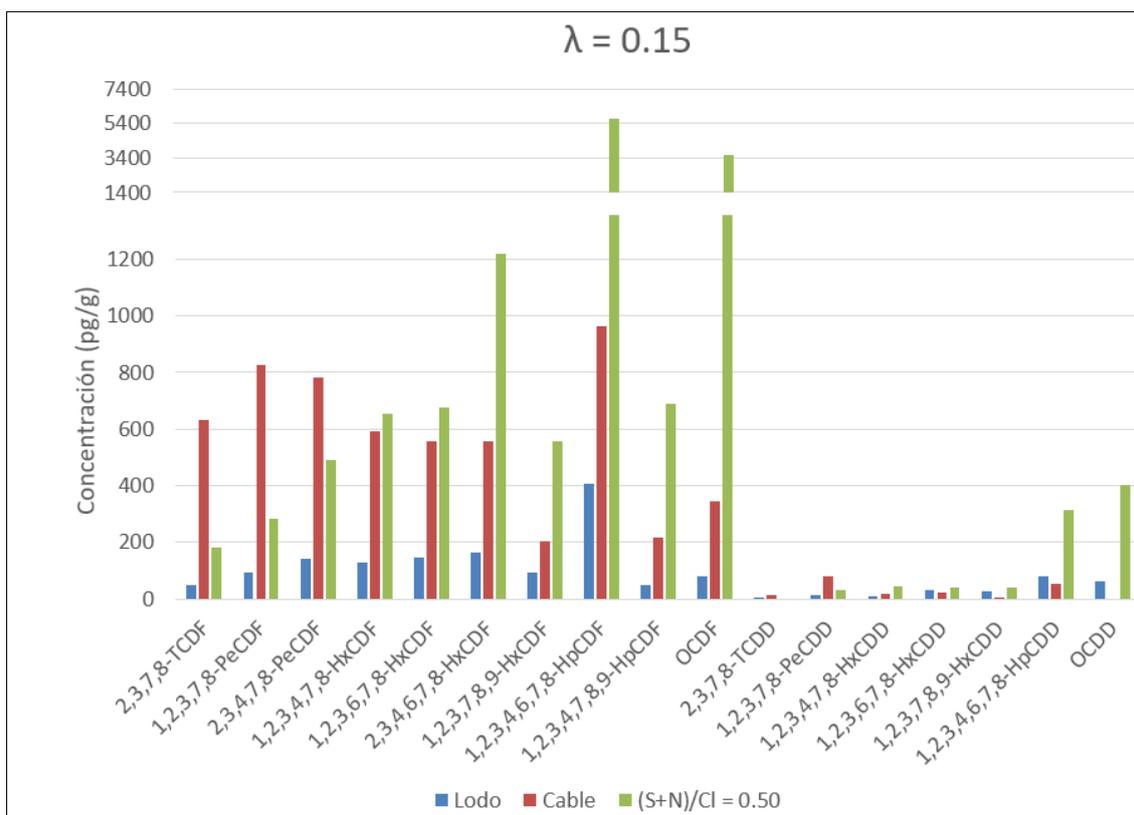
### 4.3 Análisis de PCDD/Fs

Para poder realizar un correcto análisis de la formación de estos compuestos, en primer lugar se comparan todos los resultados obtenidos para las distintas relaciones de oxígeno por separado, observando cómo afecta la variación de las proporciones lodo-PVC, y posteriormente, para cada proporción se comparan los resultados a diferentes valores de  $\lambda$ , de manera análoga a la realizada con los resultados de PAHs.

#### 4.3.1 Resultados obtenidos para $\lambda=0.15$

Los resultados obtenidos para las recuperaciones de los patrones marcados de dioxinas para todos los experimentos realizados con  $\lambda = 0.15$  se encuentran en torno al 100%, a excepción de algunos, cuyos valores se encuentran dentro de lo permitido por el método 1613 de la US EPA.

Los resultados obtenidos se representan en la Gráfica 14.

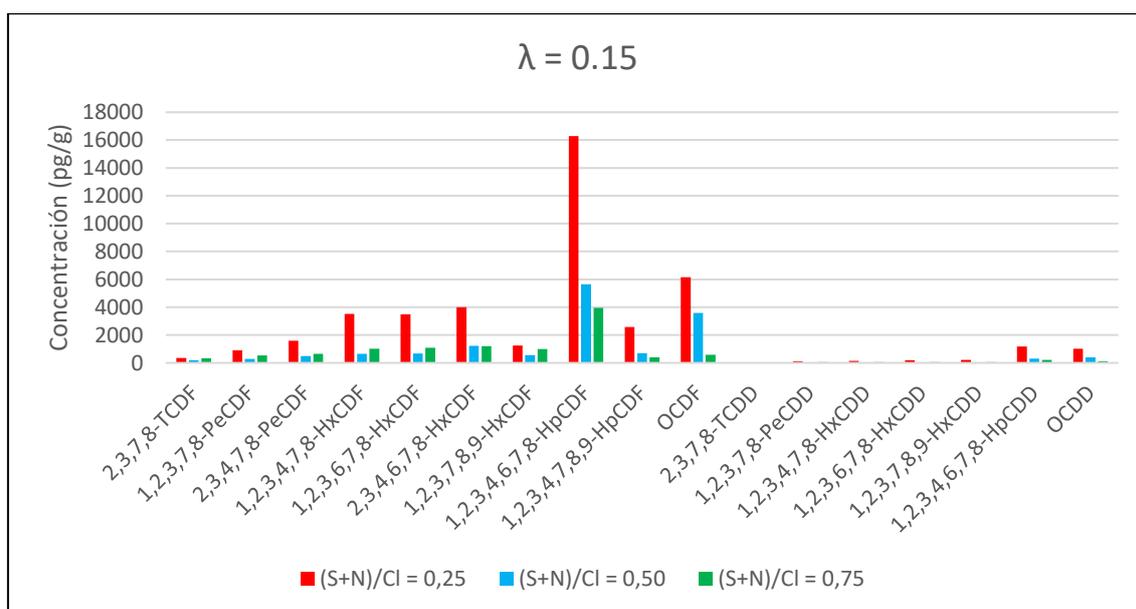


Gráfica 14. Concentración de PCDD/Fs para  $\lambda=0.15$  y  $(S+N)/Cl = 0.50$

Los resultados obtenidos para las PCDD/Fs no se corresponden con los resultados esperados, se esperaban valores intermedios entre los del lodo y el cable, por el menor contenido en cloro y el efecto inhibitor del N y S. Como se puede observar en la Gráfica 14, los valores para los congéneres tetra y pentaclorados en la muestra de cable presenta las mayores concentraciones. Sin embargo, para los hexa, hepta y octaclorados, la mezcla (S+N)/Cl = 0.50 presenta mayores factores de emisión de dioxinas.

La explicación de este fenómeno podría estar relacionada con la composición del lodo, que se muestra en la Tabla 7. Como se puede ver en esta tabla el lodo muestra en su composición en torno a un 6 % de hierro, entre otros metales en mucha menor cantidad como el cobre (0.09 %). Existen estudios previos que demuestran que la presencia de estos metales cataliza la reacción de formación de PCDDs y PCDFs. Según Fujimori y col., alguno de los catalizadores en concreto son el  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , el  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , el  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que pueden existir previamente en la muestra o formarse durante el proceso de combustión [26].

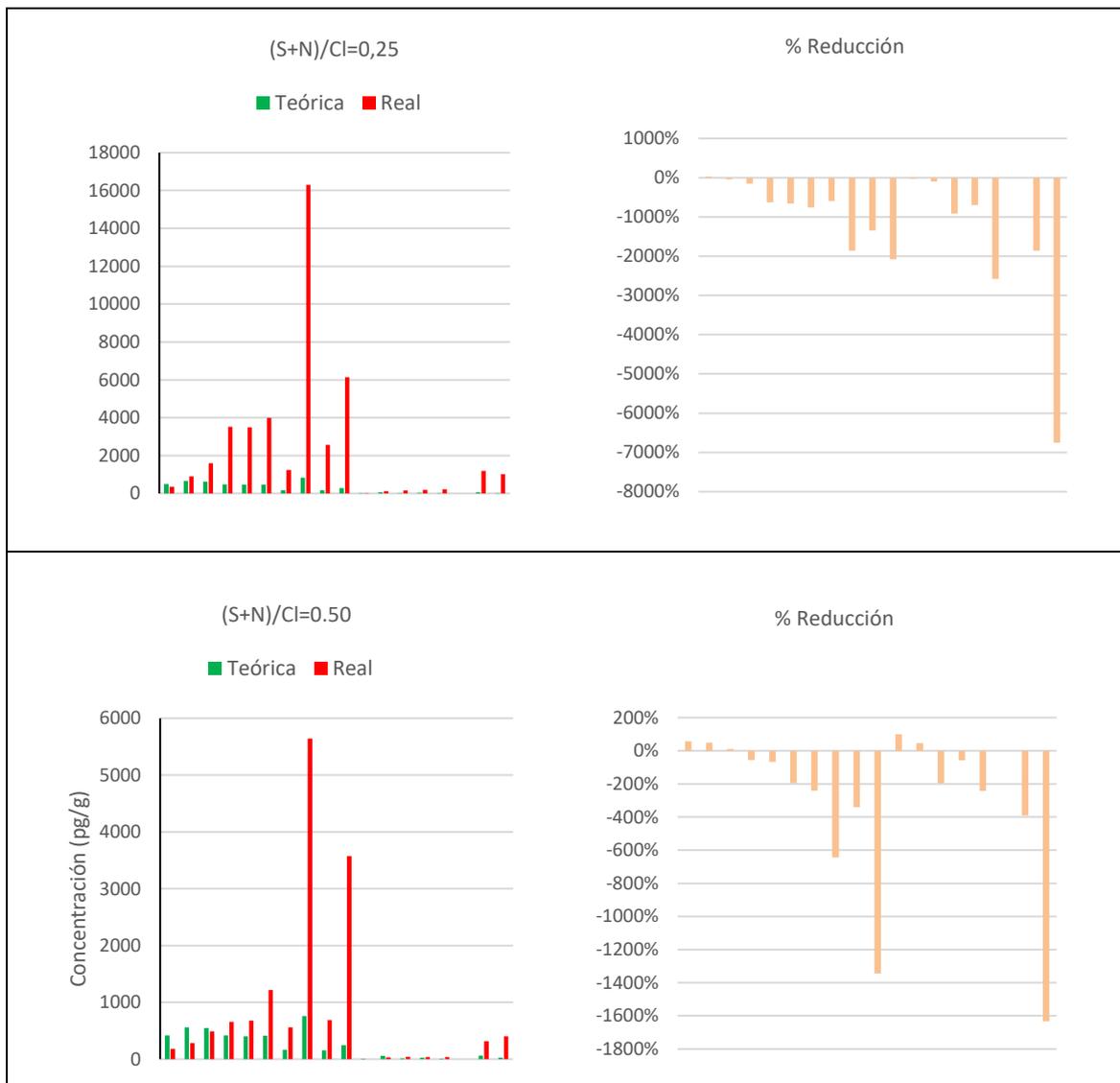
A continuación, se muestra la comparativa de las emisiones de PCDD/Fs a distintas relaciones de inhibición (Gráfica 15).

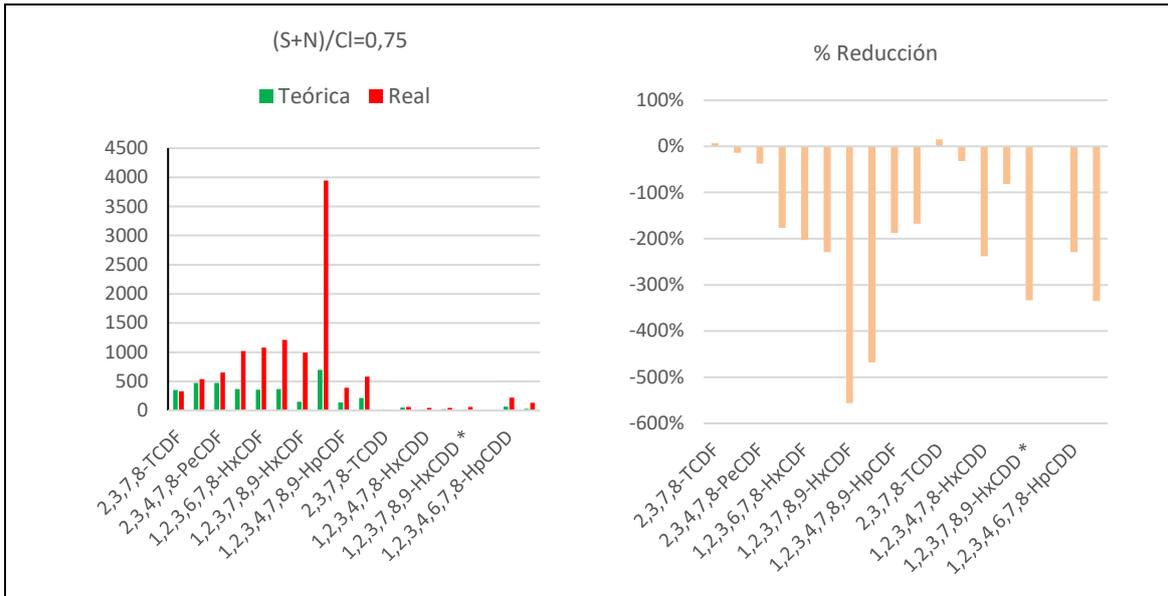


Gráfica 15. Concentraciones de PCDD/Fs para  $\lambda=0.15$  variando (S+N)/Cl.

Las emisiones más bajas se obtienen para una relación de 0.75 y las más elevadas para una relación de inhibición de 0.25. En la relación de inhibición 0.25 las concentraciones obtenidas son mucho más elevadas que en el resto de relaciones, siendo esta la muestra que contiene más cloro de todas, además de tener presente pequeñas cantidades de metales (hierro y cobre) que catalizan las reacciones de formación de dioxinas y furanos.

Para poder valorar el efecto de las mezclas se calcula el porcentaje de reducción en la formación de PCDD/Fs para las distintas relaciones de inhibición, con respecto a la cantidad teórica esperada (Gráfica 16). Se observa que, en atmósfera muy pobre en oxígeno ( $\lambda = 0.15$ ), la adición de lodo desfavorece el proceso, ocasionando que se produzca un aumento en la concentración de PCDD/Fs, probablemente a causa del efecto catalítico de los metales comentado anteriormente.

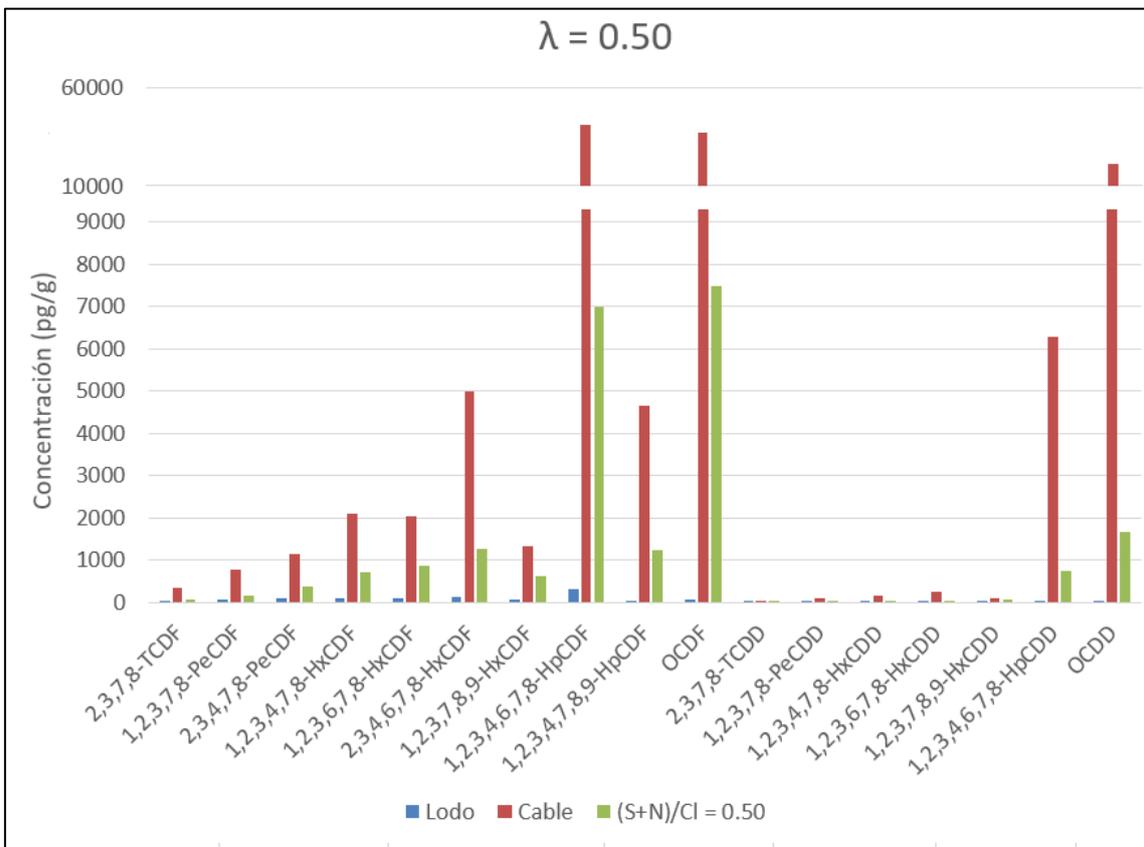




Gráfica 16. Variación de la concentración de PCDD/Fs para las diferentes mezclas con  $\lambda=0.15$ .

### 4.3.2 Resultados obtenidos para $\lambda=0.50$

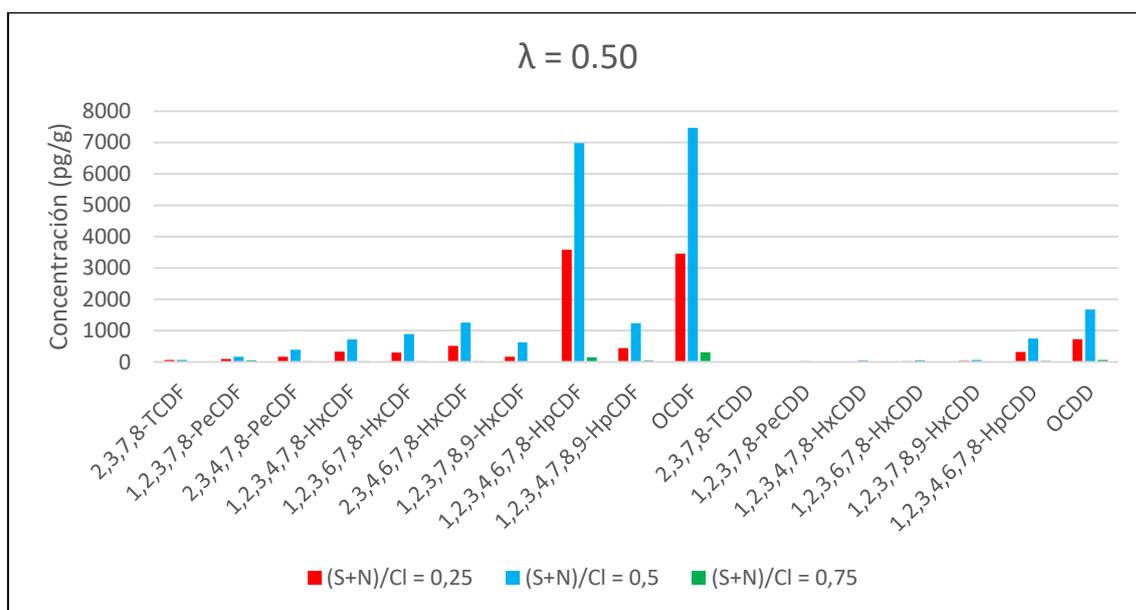
Los resultados obtenidos para las recuperaciones de los patrones marcados para todos los experimentos realizados con  $\lambda = 0.50$  se encuentran en torno al 100%, por lo que se puede proceder al análisis de los resultados obtenidos.



Gráfica 17. Concentración de PCDD/Fs para  $\lambda=0.50$  y  $(S+N)/CI = 0.50$ .

En la Gráfica 17 se comparan las emisiones de los materiales originales (lodo y cable) y la mezcla de  $(S+N)/Cl = 0.50$ ; en este caso, en mayor presencia de oxígeno, el efecto de la presencia de catalizadores de formación de dioxinas en la mezcla es menor, y no se observa lo ocurrido a  $\lambda = 0.15$  (Gráfica 14), donde la formación de PCDD/Fs en la mezcla superaba a la del cable.

Observando los resultados para distintas relaciones de inhibición y  $\lambda = 0.50$  (Gráfica 18) las emisiones más bajas se obtienen para una relación de inhibición de 0.75, al igual que para el caso de  $\lambda = 0.15$  (Gráfica 15) y de manera general los niveles de dioxinas son menores.



Gráfica 18. Concentraciones de PCDD/Fs para  $\lambda=0.50$  variando  $(S+N)/Cl$ .

Por último, se calcula el porcentaje de reducción en la formación de PCDD/Fs para las distintas relaciones de inhibición y para  $\lambda = 0.50$  (

Gráfica 19). En este caso se obtienen buenos resultados para las tres relaciones de inhibición, siendo la óptima la de 0.75, donde prácticamente la totalidad de los contaminantes llegan a una reducción del 100%. La peor relación de inhibición resulta ser la de 0.5, alcanzando reducciones de entre un 30 y un 80%.

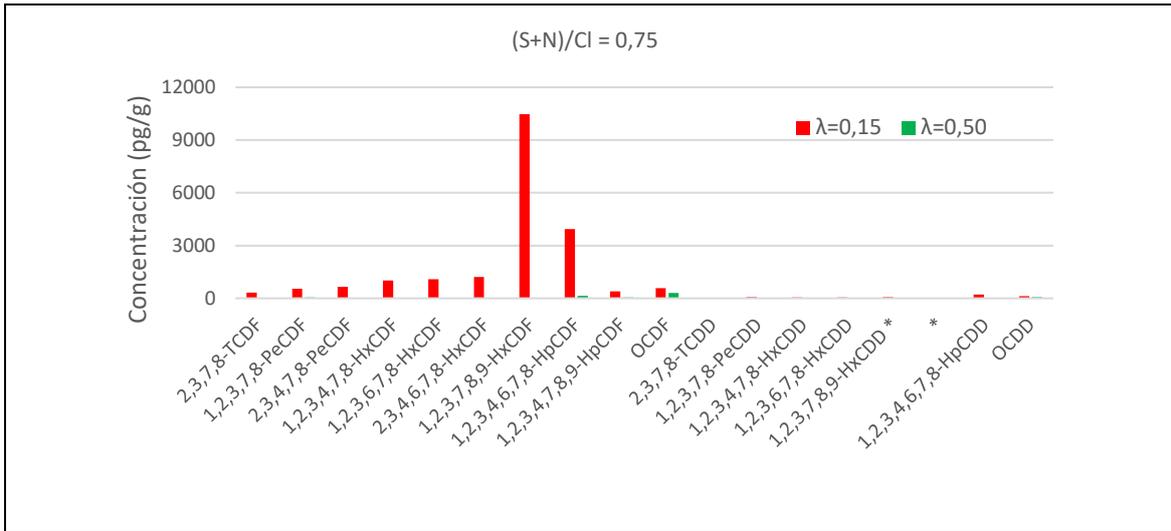


Gráfica 19. Variación de la concentración de PCDF/Fs para las diferentes mezclas con  $\lambda=0.50$ .

### 4.3.3 Comparación de los resultados para distintas relaciones de oxígeno

En las comparaciones realizadas en la Gráfica 20 se puede observar que cuando se trabaja con relaciones de inhibición pequeñas, inferiores a 0.25 o elevadas, superiores a 0.50 siempre es mejor  $\lambda = 0.50$  para reducir la concentración de PCDD/Fs, sin embargo, para relaciones de inhibición intermedias, en torno a 0.50, es mejor trabajar con una relación de oxígeno más pequeña para reducir la emisión de PCDD/Fs.





Gráfica 20. Comparación de la concentración de PCDD/Fs a distintas landas.

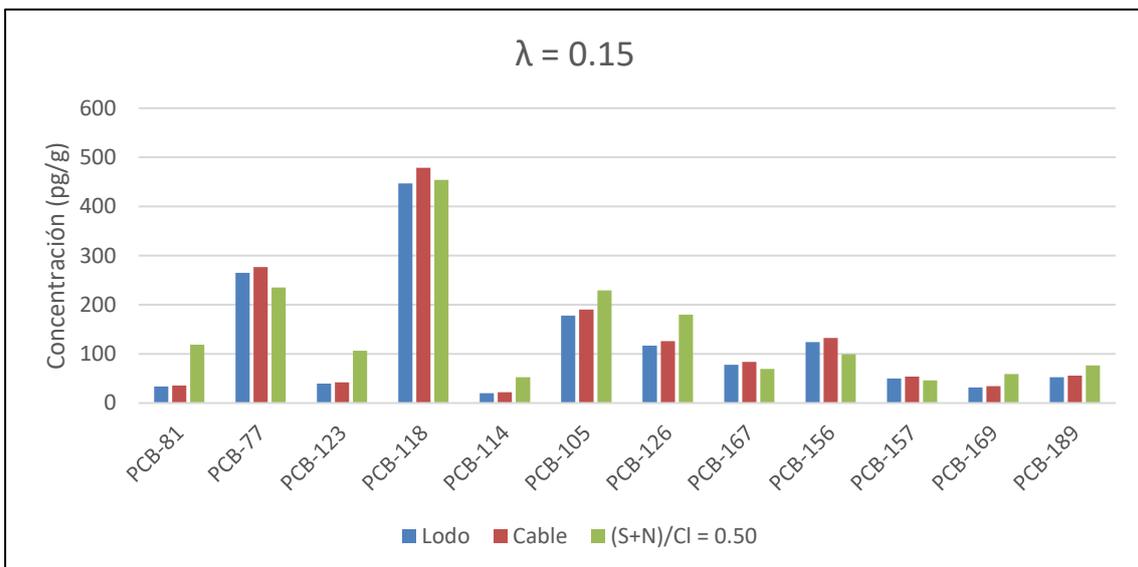
## 4.4 Análisis de PCBs

Al igual que en apartados anteriores, en primer lugar se comparan todos los resultados obtenidos para cada relación de oxígeno por separado, observando cómo afecta la variación de las proporciones lodo-PVC, y posteriormente, para cada proporción se analiza el efecto de la presencia de oxígeno en la emisión de PCBs.

### 4.4.1 Resultados obtenidos para $\lambda=0.15$

Los resultados obtenidos para las recuperaciones de los patrones marcados de PCBs para todos los experimentos realizados con  $\lambda=0.15$  se encuentran en torno al 100%, con pequeñas variaciones, pero dentro de lo permitido por el método US EPA 1668 para PCBs.

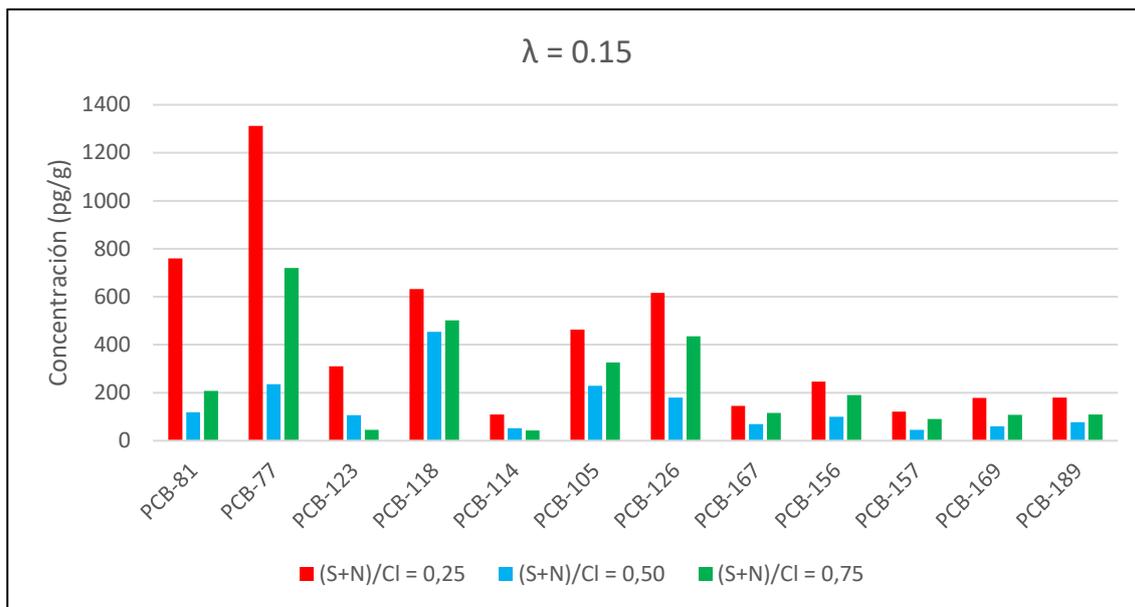
Los resultados obtenidos para los PCBs. Los resultados obtenidos para los materiales puros y la mezcla con  $(S+N)/CI = 0.50$  se representan en la Gráfica 21.



Las emisiones obtenidas de PCBs para  $\lambda = 0.15$  y una relación de inhibición de 0.50 presenta *Gráfica 21. Concentración de PCBs para  $\lambda=0.15$  y  $(S+N)/CI = 0.50$ .*

diferencias relativamente pequeñas al comparar el lodo, el cable y las mezclas.

Para continuar con el estudio de los resultados se hace una representación para distintas relaciones de inhibición y  $\lambda = 0.15$  (Gráfica 22).

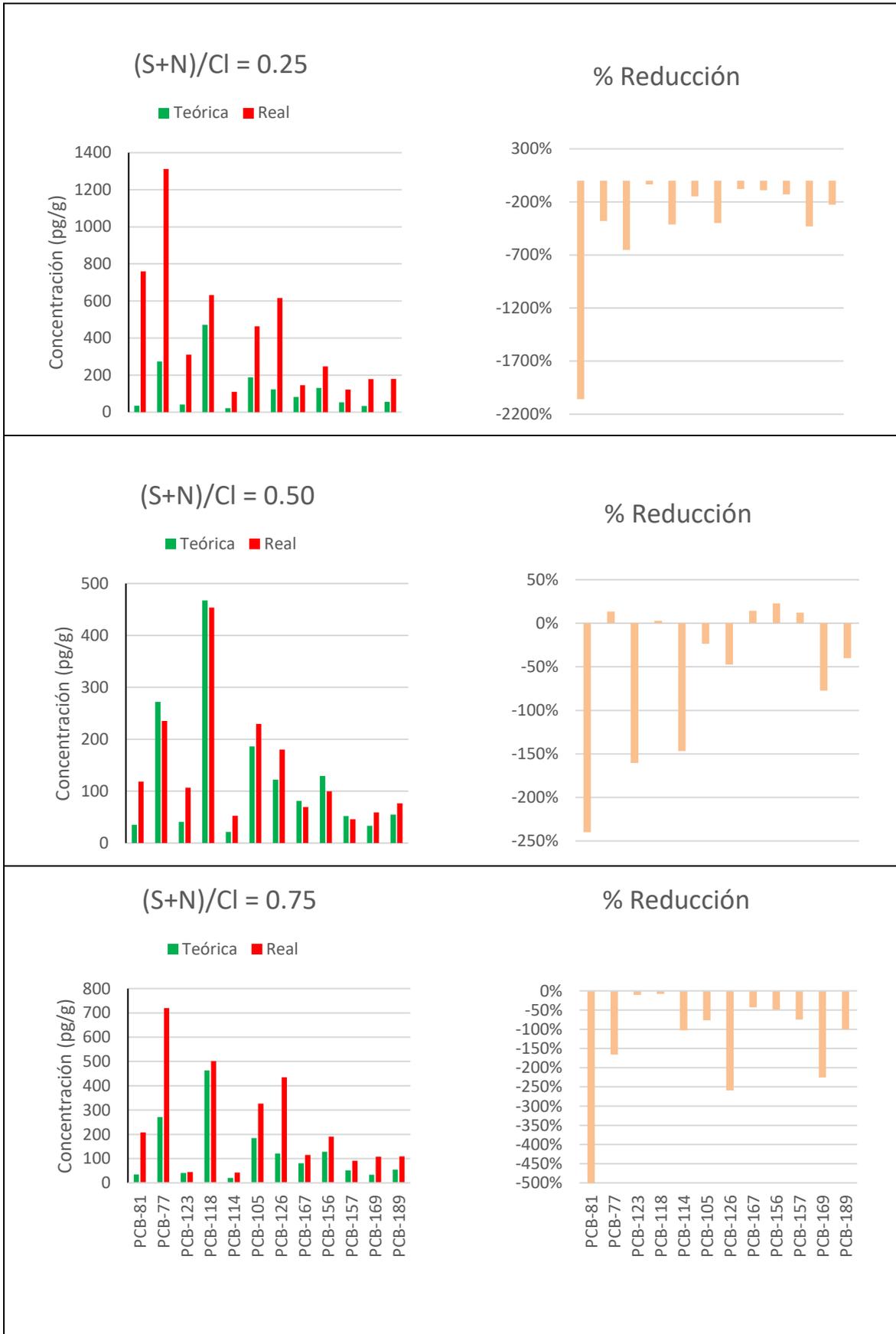


Gráfica 22. Concentraciones de PCBs para  $\lambda=0.15$  variando  $(S+N)/Cl$ .

Pese a ligeras variaciones, se puede concluir, de manera general, que las concentraciones más bajas se obtienen para una relación de inhibición de 0.50, lo que se traduce en que las mezclas lodo-PVC intermedias son las que presentan mayor reducción de PCBs. Si se trabaja en atmósfera muy pobre en oxígeno, como es el caso que se presenta, se debe evitar añadir una cantidad elevada de lodo a la mezcla para intentar inhibir la formación de PCBs porque se consigue el efecto contrario. Por todo esto es importante determinar la mezcla óptima para asegurar una reducción en la formación de PCBs, sabiendo que se encuentra comprendida entre una relación de inhibición de 0.25 y 0.75.

A continuación, se calcula el porcentaje de reducción de PCBs para las distintas relaciones de inhibición y para  $\lambda = 0.15$ , que se representa en la Gráfica 23.

Los resultados obtenidos en el estudio de la capacidad de inhibición del lodo para este caso resultan ser desfavorable para todas las mezclas ensayadas, produciéndose aumentos en la emisión de PCBs en prácticamente todos los congéneres, siendo la relación de inhibición de 0.25 la que aporta peores resultados.

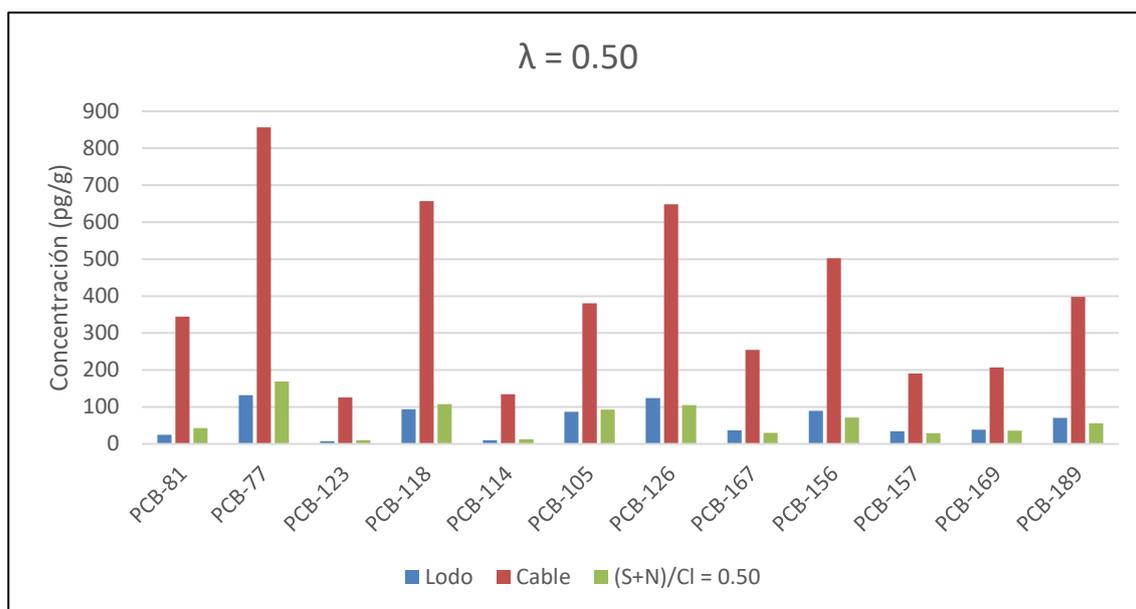


Gráfica 23. Variación de la concentración de PCBs para las diferentes mezclas con  $\lambda=0.15$ .

#### 4.4.2 Resultados obtenidos para $\lambda=0.50$

Los resultados obtenidos para las recuperaciones de los patrones marcados de PCBs para todos los experimentos realizados con  $\lambda = 0.50$  se encuentran en torno al 100%, con pequeñas variaciones, pero al igual que para  $\lambda = 0.15$  dentro de lo que se permite por el método US EPA 1668 para PCBs.

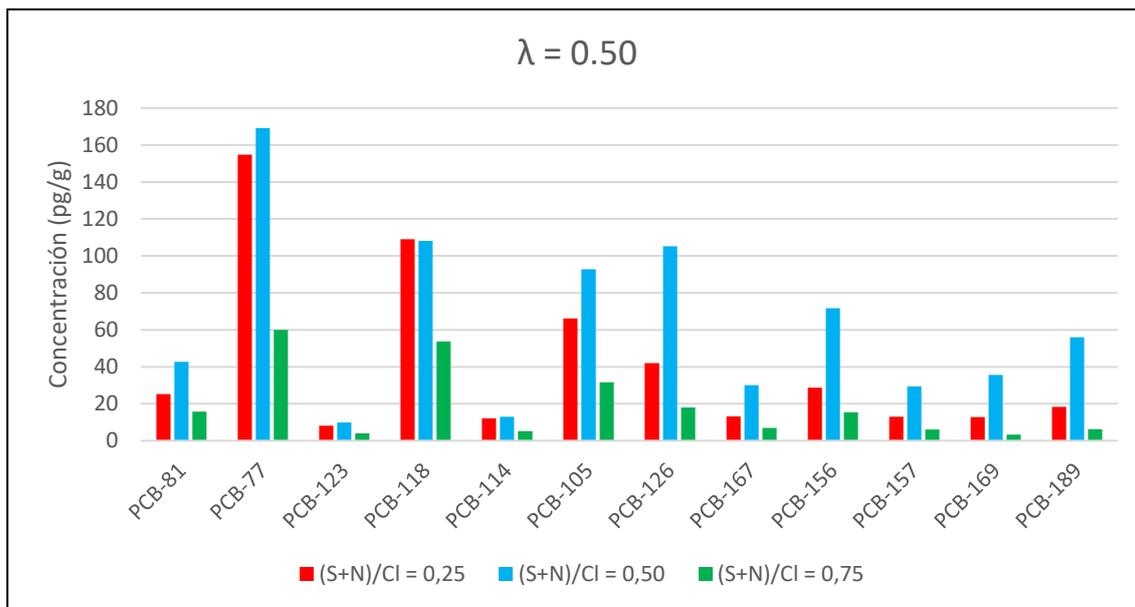
Los resultados obtenidos para los PCBs, parte de cuales se representan en la Gráfica 24.



Gráfica 24. Concentración de PCBs para  $\lambda=0.50$  y  $(S+N)/Cl = 0.50$ .

Con las concentraciones obtenidas de PCBs para  $\lambda = 0.50$  y una relación de inhibición de 0.50 se observan resultados diferentes a los obtenidos para  $\lambda = 0.15$  (Gráfica 21). Como se puede ver en la representación, para este caso las concentraciones más elevadas se obtienen para el cable, mientras que las concentraciones de PCBs en el lodo y en la mezcla lodo-PVC son del mismo orden, obteniéndose emisiones más elevadas para la mezcla en los primeros congéneres y más elevadas para los últimos. El aumento de la emisión de los PCBs para  $\lambda = 0.50$  solo es notable en el caso del cable.

A continuación, se muestra el estudio comparativo de lo que sucede para las distintas relaciones de inhibición con las que se realizaron los experimentos (Gráfica 25).

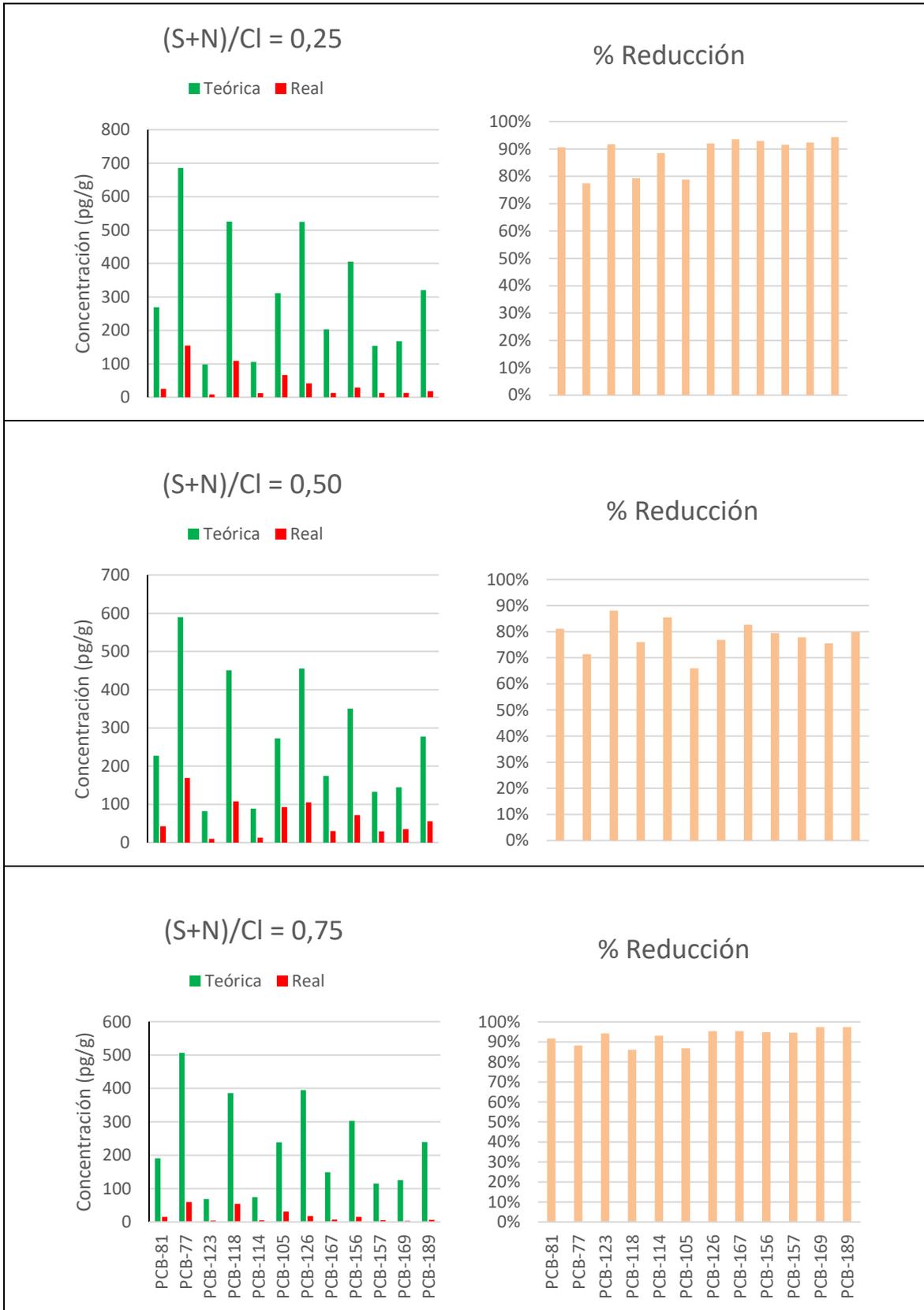


Gráfica 25. Concentraciones de PCBs para  $\lambda=0.50$  variando  $(S+N)/Cl$ .

Al aumentar el valor de la relación de oxígeno de 0.15 a 0.50 se observa una variación en los resultados a distintas relaciones de inhibición. En este caso se observa que la peor relación de inhibición en todos los casos es la de 0.50, cuando para el caso de  $\lambda = 0.15$  (Gráfica 22) era la relación para la que se obtenían mejores resultados.

Para  $\lambda= 0.50$  los mejores resultados de inhibición se obtienen cuando la relación  $(S+N)/Cl = 0.75$ . Se puede concluir que cuando se trabaja a relaciones de oxígeno más elevadas es más favorable la utilización de relaciones de inhibiciones altas, mayores de 0.50.

Finalmente, se calcula el porcentaje de reducción en las emisiones de PCBs para las distintas relaciones de inhibición y para  $\lambda = 0.50$  y se representa en la Gráfica 26. Los resultados obtenidos en el estudio de la capacidad de inhibición del lodo para esta relación de oxígeno resultan ser favorables en todos los casos, disminuyéndose la concentración de PCBs en todas las mezclas y, siendo la relación de inhibición de 0.75 la que aporta mejores resultados.

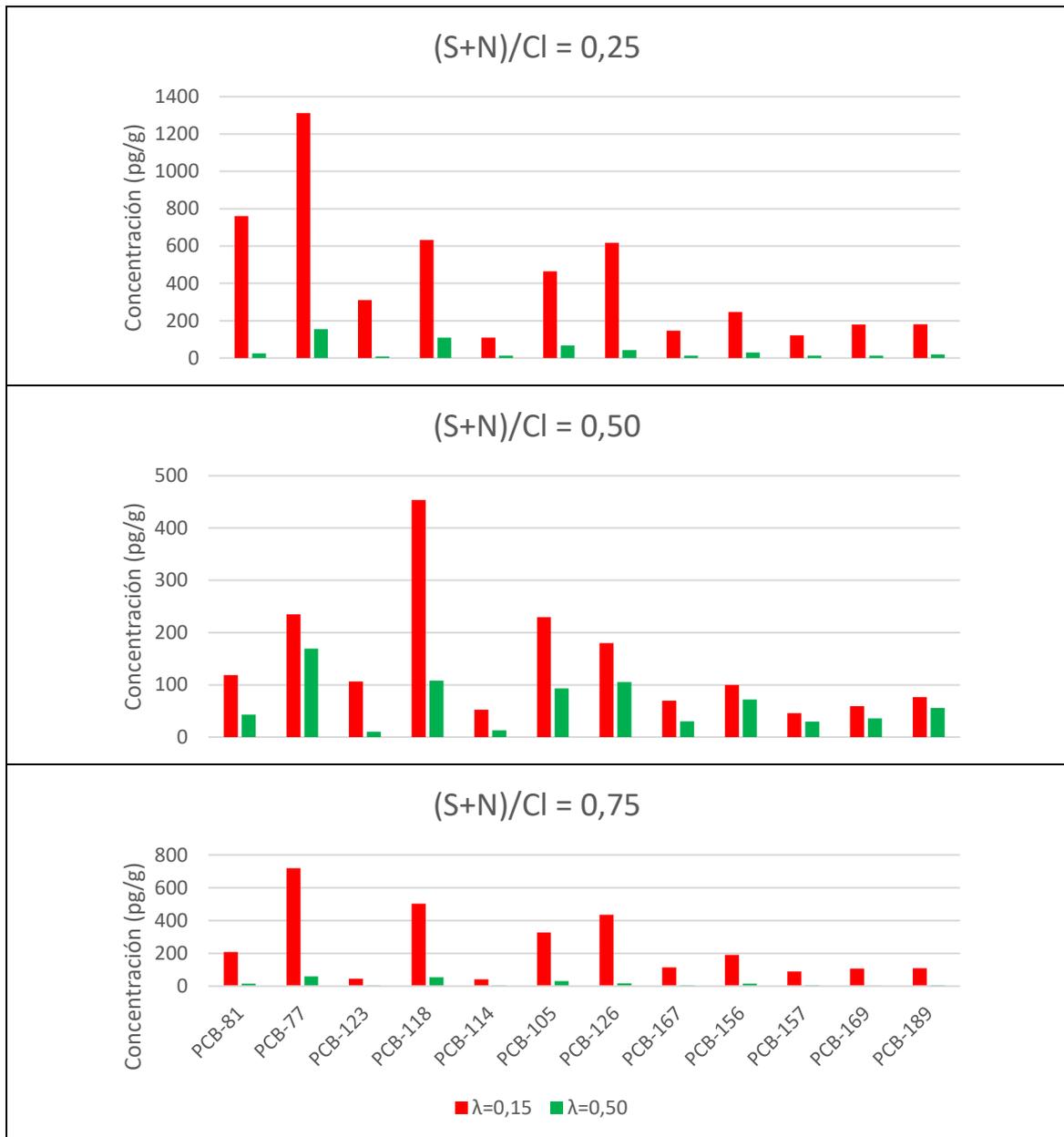


Gráfica 26. Variación de la concentración de PCBs para las diferentes mezclas con  $\lambda=0.50$ .

### 4.4.3 Comparación de resultados para distintas relaciones de oxígeno

Una vez determinadas cuáles son las mejores relaciones de inhibición que se deben emplear a cada relación de oxígeno para obtener los mejores resultados, se puede también realizar una comparativa de las emisiones de PCBs obtenidas para cada relación de inhibición tal y como se muestra en la Gráfica 27.

En las comparaciones realizadas en la Gráfica 27 se puede observar que para todas las mezclas siempre es mejor una relación de oxígeno  $\lambda = 0.50$  para reducir las emisiones de los PCBs.



Gráfica 27. Comparación de la concentración de PCBs a distintas landas.

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se han estudiado muestras de lodo, de PVC y mezclas de los anteriores, definiendo el concepto llamado relación de inhibición, que hace referencia a la proporción que existe entre la suma de nitrógeno y azufre con el cloro. Se estudiaron un total de 3 relaciones de inhibición: 0.25, 0.50, y 0.75. El motivo de la utilización de ese factor en el presente trabajo es debido a que, existen evidencias de que compuestos como el azufre y el nitrógeno inhiben la formación de contaminantes como las PCDD/Fs en los procesos de combustión.

Además de las relaciones de inhibición, se ha estudiado el efecto de la atmósfera de reacción, mediante la introducción del concepto de landa ( $\lambda$ ), que hace referencia a la cantidad de oxígeno disponible para reaccionar con la muestra en el momento de la combustión. El objetivo era evaluar en qué medida afecta el oxígeno a la formación de contaminantes. Se han estudiado dos relaciones de oxígeno distintas: 0.15 y 0.50, para recrear condiciones de combustión incompletas que se pueden dar en situaciones reales.

Los resultados se encuentran divididos en 4 familias de compuestos analizadas: El primero dedicado al estudio de PAHs, el segundo a CIBzs y CIPhs, el tercero a PCDD/Fs y, por último, el cuarto, dedicado a PCBs. A continuación, se resumen las conclusiones obtenidas en cada bloque, lo que permitirá seleccionar las mejores condiciones de operación para la reducción de emisiones de contaminantes.

Con respecto a los PAHs se ha observado que cuando se trabaja en condiciones con muy poco oxígeno ( $\lambda=0.15$ ) los mejores resultados se obtienen para una relación de inhibición de 0.75, llegando a reducir algunos de los compuestos hasta en un 60 % con respecto a la formación teórica esperada. Sin embargo, los mejores resultados se obtuvieron para  $\lambda = 0.50$ , donde se produce una reducción significativa en la formación de contaminantes para todas las relaciones de inhibición, siendo la mejor la de 0.75.

Las concentraciones obtenidas de CIBzs y CIPhs han sido en muchos casos cercanas a 0, sobre todo para CIPhs, excepto para algún compuesto como el 3,5-diclorofenol. Para estos compuestos no se han analizado todos los factores mencionados anteriormente debido a los pocos valores que se obtuvieron, ya que resultaba fácil observar una tendencia clara con la cual se pudieran obtener conclusiones definitivas. Sin embargo, se ha determinado que para los CIBzs la mejor relación de inhibición cuando se trabaja con  $\lambda = 0.15$  es la de 0.50, mientras que para relaciones de oxígeno más elevadas ( $\lambda = 0.75$ ) la mejor relación de inhibición es la de 0.75. Asimismo, las emisiones mas bajas de CIBzs se obtuvieron trabajando a  $\lambda = 0.50$ . Con lo que

respecta a los ClPhs, los resultados obtenidos fueron similares a los obtenidos para ClBzs, con la excepción de que para ambas relaciones de oxígeno la mejor relación de inhibición es de 0.75.

Respecto al análisis de las emisiones de PCDD/Fs,  $\lambda = 0.15$  se aprecia que la mejor relación de inhibición es la de 0.75. La misma conclusión se alcanza para  $\lambda = 0.50$ . Sin embargo, para relaciones de oxígeno muy bajas ( $\lambda = 0.15$ ), todas las relaciones de inhibición dieron como resultado el aumento en la formación de dioxinas y furanos clorados con respecto a la cantidad teórica esperada. En contra partida, para una relación de oxígeno mayor ( $\lambda = 0.50$ ), se observa una reducción muy significativa en la emisión de todas las PCDD/Fs para todas las mezclas, siendo la mejor...

Para finalizar, los resultados relativos a las emisiones de PCBs siguen una tendencia similar a la presentada para los demás compuestos. En primer lugar, cuando se estudian las emisiones para  $\lambda = 0.15$  se observa que la mejor relación de inhibición es la de 0.50. Sin embargo, se observa el aumento de la formación de PCBs para todas las relaciones de inhibición, con respecto a los valores teóricos esperados. En segundo lugar, para las emisiones de PCBs en mayor presencia de oxígeno ( $\lambda = 0.50$ ), la mejor relación de inhibición es la de 0.50. Además, se produce una reducción significativa en las emisiones para todas las relaciones de inhibición, reduciendo la emisión de PCBs entre un 60 % para los peores casos y un 95 % para los más favorables.

Una vez analizados los resultados obtenidos para todos los casos particulares y, como resulta interesante englobarlos a todos en las mismas condiciones, se comparan todas las condiciones óptimas para la máxima reducción de cada uno de los grupos de contaminantes estudiados y se llega a la conclusión, como norma general, de que para conseguirlo se debe trabajar en condiciones de oxigenación elevadas (en este caso,  $\lambda \geq 0.5$ ). Además, la adición de lodo a las muestras resulta favorable en los casos en que se cumple esta condición de relación de oxígeno, por lo que se puede trabajar con rangos de relaciones de inhibición de  $(S+N)/Cl \geq 0.25$ , siendo 0.75 la relación de inhibición con la cual se obtiene mejores resultados en la mayoría de los casos.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Jr., C.R. and A.J. Zattera, *Study on the recycling of waste PVC compounds from electrical wires*. AIP Conference Proceedings, 2014. **1593**(1): p. 52-55.
2. Kuehr, R., et al., *The Global E-Waste Monitor*. Bonn: United Nations University, 2015.
3. Europe, P. *Plastics - the Facts*. 2018 [08/06/2020]; Available from: [https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics\\_the\\_facts\\_2018\\_AF\\_web.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf).
4. Zhou, H., et al., *A review of dioxin-related substances during municipal solid waste incineration*. Waste management, 2015. **36**: p. 106-118.
5. Zhan, M.-X., et al., *Suppression of dioxins by SN inhibitors in pilot-scale experiments*. Environmental Science and Pollution Research, 2016. **23**(16): p. 16463-16477.
6. Ministerio de agricultura, a.y.m.a. *Real Decreto 110/2015*. 2015; Available from: <https://www.boe.es/boe/dias/2015/02/21/pdfs/BOE-A-2015-1762.pdf>.
7. Estado, J.d. *Ley 22/2011*. 2011; Available from: <https://www.boe.es/buscar/pdf/2011/BOE-A-2011-13046-consolidado.pdf>.
8. ECVM. *About PVC*. 2020 [08/06/2020]; Available from: <https://pvc.org/about-pvc/>.
9. Hagstrom, B., et al., *Disposal of cables at the "end of life"; some of the environmental considerations*. IEEE electrical insulation magazine, 2006. **22**(2): p. 21-30.
10. EUROPEA, C. *Directiva 2012/19/EU*. 2012; Available from: <https://www.boe.es/doue/2012/197/L00038-00071.pdf>.
11. Conesa, J.A., et al., *Decomposition of two types of electric wires considering the effect of the metal in the production of pollutants*. Chemosphere, 2013. **91**(2): p. 118-123.
12. Aracil, I., R. Font, and J.A. Conesa, *Semivolatile and volatile compounds from the pyrolysis and combustion of polyvinyl chloride*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2005. **74**(1-2): p. 465-478.
13. Tsydenova, O., *Environmental and Human Health Risks: Associated with the End-of-Life Treatment of Electrical and Electronic Equipment*. 2009: Institute for Global Environmental Strategies.
14. Buekens, A. and K. Cen, *Waste incineration, PVC, and dioxins*. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2011. **13**(3): p. 190-197.
15. Manders, J., *Integrated waste management of MSW across Europe: Waste to Energy as a professional route to treat residual waste*. CWEP, Belgium, 2013.
16. Giraldo, J.M. and A. Ocampo, *Determinación de precursores de dioxinas y furanos de los gases procedentes de un incinerador en un reactor fotocatalítico*. Revista EIA, 2005(3): p. 83-94.
17. Marinković, N., et al., *Dioxins and human toxicity*. Archives of Industrial Hygiene and Toxicology, 2010. **61**(4): p. 445-453.
18. Organization, W.H. *The international programme on chemical safety (IPCS)*. 2005 [02/07/2020]; Available from: [https://www.who.int/ipcs/assessment/tef\\_values.pdf](https://www.who.int/ipcs/assessment/tef_values.pdf).
19. Van den Berg, M., et al., *The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds*. Toxicological sciences, 2006. **93**(2): p. 223-241.

20. europeo, P., *REGLAMENTO (CE) N° 850/2004 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 29 de abril de 2004*. 2004.
21. Nisbet, I.C. and P.K. Lagoy, *Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*. *Regulatory toxicology and pharmacology*, 1992. **16**(3): p. 290-300.
22. Hajizadeh, Y., J.A. Onwudili, and P.T. Williams, *Effects of gaseous NH<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> on the concentration profiles of PCDD/F in flyash under post-combustion zone conditions*. *Waste management*, 2012. **32**(7): p. 1378-1386.
23. Addink, R., R.H. Paulus, and K. Olie, *Prevention of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans formation on municipal waste incinerator fly ash using nitrogen and sulfur compounds*. *Environmental science & technology*, 1996. **30**(7): p. 2350-2354.
24. LENNTECH. *Componentes de los lodos*. 2020 [01/08/2020]; Available from: <https://www.lenntech.es/lodos-componentes.htm>.
25. Unidas, N. *Objetivos de desarrollo sostenible*. 2015 [01/08/2020]; Available from: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>.
26. Fujimori, T., M. Takaoka, and N. Takeda, *Influence of Cu, Fe, Pb, and Zn chlorides and oxides on formation of chlorinated aromatic compounds in MSWI fly ash*. *Environmental science & technology*, 2009. **43**(21): p. 8053-8059.