

# El control de emisiones de contaminantes persistentes en la utilización de combustibles alternativos en la industria del cemento.

Joan Rivera-Austrui, Karell Martinez, Esteban Abad, Josep Rivera.

Laboratorio de Dioxinas, IDAEA, CSIC.

Elena Guede. Jefe de control de calidad y medio ambiente Lemona Industrial, S.A.

Jordi Mostajo. Jefe de Medio Ambiente Cementos Molins Industrial, S.A.

*En la actualidad la medida del nivel de dioxinas emitido por una chimenea se efectúa en Europa por aplicación de la Norma EN 1948 que contemplaba hasta hace poco un tiempo máximo de captación de ocho horas (aproximadamente 10m<sup>3</sup>). No obstante, existen hoy día nuevos sistemas de captación que recogen muestra en la chimenea de forma ininterrumpida. Estos sistemas permiten, al integrar un período más largo de captación, obtener muestras más representativas, avanzar en el estudio de la relación entre las condiciones de la planta y los niveles de emisión y adaptarse al futuro desarrollo de la Norma cuya parte 5 relativa a las captaciones en continuo se halla en curso de redacción por el Comité Europeo de Normalización.*

*En este estudio se presenta la primera experiencia del sector cementero en España con captadores en continuo para el control de las emisiones de dioxinas. Los equipos se instalaron en dos hornos de clínker alimentados con coque de petróleo, al tiempo que en uno de ellos se utilizan combustibles alternativos. Los resultados, obtenidos a partir de muestreos entre 7 y 56 días de duración, permiten confirmar que ambas plantas tienen niveles de emisión por debajo del límite legal establecido en el Real Decreto 653/2003 de 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>.*

## 1. Introducción

Ha sido ampliamente argumentado el interés del uso de combustibles alternativos en la fabricación del cemento, y al mismo tiempo la preocupación por asegurar que, en cualquier circunstancia, los niveles de contaminantes emitidos a la atmósfera no superan los estrictos niveles requeridos por las legislaciones actuales.

Al mismo tiempo, la mayoría de países han ratificado su adhesión a los Convenios de Estocolmo y Aarhus y así se está procediendo a la confección o revisión de los inventarios de emisiones por las instalaciones industriales.

Estos convenios consideran una serie de contaminantes orgánicos persistentes entre los cuales se encuentran las dioxinas y furanos como paradigma del compuesto no deseable.

Al mismo tiempo que las limitaciones se han hecho más exigentes en la legislación, las metodologías para efectuar las mediciones de estos contaminantes se han ido desa-

rollando y las cifras de los inventarios se corresponden cada vez más con la realidad. Sin embargo algunos compuestos, y éste es el caso de las dioxinas y furanos, dependen de estándares de desarrollo reciente que están evolucionando.

En la actualidad, la medida del nivel de dioxinas y furanos emitido por una chimenea, se efectúa por aplicación (en Europa) de la Norma EN 1948 (1). Esta Norma contemplaba hasta hace poco un tiempo máximo de captación de ocho horas, con una cantidad total de gases captados del orden de 10 m<sup>3</sup>. El límite establecido en la Directiva 2000/76/CE (2), sobre incineración de residuos es de 0,1 nanogramos/Nm<sup>3</sup>, y por ello ha sido cada vez más urgente desarrollar nuevos métodos de captación de estos contaminantes para obtener muestras más representativas, recogidas durante un período más largo de captación.

El Comité Europeo de Normalización (CEN), después de finalizar una extensión a la Norma EN 1948-1/2/3 como Norma EN 1948-4 para la medida de DL-PCBs (bifenilos policlorados similares a las dioxinas), ha iniciado la redacción de la parte EN 1948-5: muestreo de larga duración de dioxinas, furanos y dl-PCBs.

La industria del cemento, ha demostrado a través de múltiples estudios (3) que los niveles de emisión de dioxinas y furanos se encuentran por debajo de los requerimientos de la directiva y que, también en el caso de la utilización de combustibles alternativos, "los resultados de las emisiones de dioxinas en estos hornos no difieren estadísticamente de los de hornos que no usan residuos como combustible".

Algunos sectores, como el de la valorización energética de residuos urbanos, ha emprendido a nivel europeo y desde hace algún tiempo la tarea de equipar sus instalaciones con captadores en continuo, con lo cual consiguen un conocimiento más ajustado de las cantidades emitidas sobre períodos prolongados. En España, bajo un acuerdo de colaboración entre Oficemen, el Consejo Superior de Investigaciones Científicas y de las plantas cementeras de Lemona Industrial S.A. y Cementos Molins Industrial S.A., con

el soporte del Ministerio de Medio Ambiente, Marino y Rural (Proyecto 314/2006/3-11.5) y el Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto CTM2006-04608), se está procediendo a efectuar medidas en ambas plantas equipadas con captadores de larga duración.

## 2. Marco normativo medioambiental

Las mediciones para el control de las emisiones de dioxinas y furanos en las plantas cementeras se enmarcan en dos frentes diferenciados del marco normativo ambiental.

Por un lado, la Directiva IPPC 96/61/CE (4) relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación, establece entre otros requisitos la obligatoriedad de realizar Inventarios de emisión por contaminantes y sectores industriales. En este marco, las plantas cementeras con una producción mayor de 500 toneladas al día deben realizar mediciones de autocontrol (Real Decreto 508/2007, de 20 de abril, por el que se regula el suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR y de las autorizaciones ambientales integradas) (5) debiendo suministrar la información cuando se exceda el valor umbral de información pública (0,0001 kg/año para dioxinas y furanos).

En cuanto a la existencia de un límite legal para la concentración en los puntos de emisión a la atmósfera, sólo algunos países (Italia, Luxemburgo, Holanda, Portugal y Suecia) (ref. IPPC 2001 BREF, 107) (6) establecen un límite para las emisiones de dioxinas y furanos en plantas cementeras que utilicen combustibles tradicionales (carbón, hulla, coque) siendo en todos los casos este límite de 0,1 ng/Nm<sup>3</sup>.

Para las empresas que han adoptado la co-incineración de residuos, las exigencias legales son más estrictas y abarcan un mayor número de contaminantes, de acuerdo con la Directiva 2000/76/CE, transpuesta al ordenamiento jurídico nacional a través del Real Decreto 653/2003. Dicho Real Decreto obliga a realizar un control de las emisiones de dioxinas cuatro veces al año mediante un muestreo manual de un mínimo de 6 horas siguiendo para ello las pautas descritas en la Norma Europea EN 1948, si bien en caso de que los valores sean inferiores al 50% del valor límite de emisión se podrá reducir este control a dos medidas anuales. La Directiva de la que emana este Real Decreto, menciona en su artículo 11.13 la conveniencia de desarrollar la Norma en cuanto sea posible con el objetivo de efectuar las medidas en continuo. No existe la tecnología que permite la determinación 'in situ' en emisiones para este tipo de compuestos, pero existe la posibilidad de llevar a cabo el muestreo en continuo y realizar posteriormente la determinación en el laboratorio.

Si bien es cierto que el muestreo en continuo no es obligatorio, el Comité de Normalización Europeo ha comenzado a discutir la futura parte 5 de la Norma que sentará sus bases. Por otra parte, algunos países (Bélgica) obligan desde el año 2000 a realizar el muestreo en continuo de dioxinas y furanos a las incineradoras y los sectores productivos apuestan claramente por esta tecno-

logía ya que las medidas integradas ofrecen una información más representativa que los muestreos puntuales.

## 3. Metodología

A continuación se describen las diferentes etapas llevadas a cabo para la confección del estudio. Una vez instalados los captadores en continuo en las chimeneas de las dos líneas de producción objeto de estudio, se ha procedido a realizar campañas de muestreos de una duración entre quince y cuarenta días. Al finalizar el período de muestreo se ha enviado el cartucho al Laboratorio de Dioxinas del CSIC en Barcelona para la posterior determinación de su contenido en dioxinas.

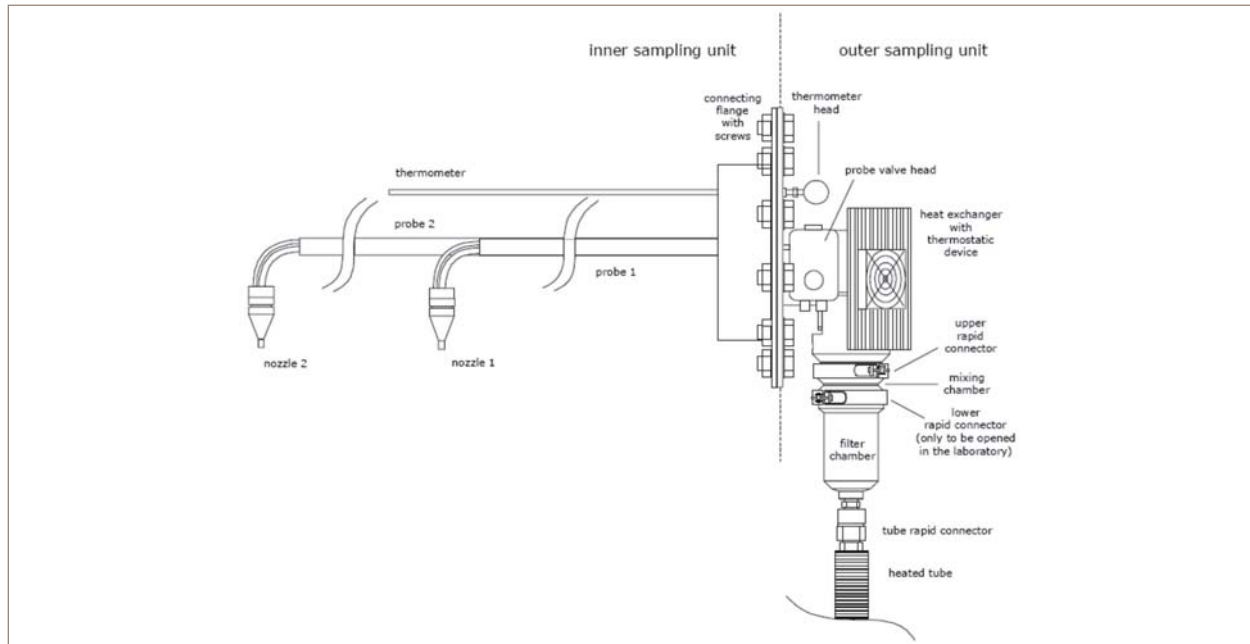
### 3.1 Captación en chimenea

Para la toma de muestras en continuo se ha instalado el sistema DioxinMonitoringSystem® (MonitoringSystems, Viena, Austria) (Figura 1 y 2) atendiendo al grado de cumplimiento de los requisitos estipulados a la Norma EN 1948:2007 y a la existencia de experiencias satisfactorias anteriores en la industria del cemento. Este dispositivo responde a las características de uno de los métodos contemplados en la norma: el método de dilución. Dicho método permite la recolección de las dioxinas me-

■ Figura 1. Unidad de Control.



■ **Figura 2. Esquema de la Unidad de Muestreo.**



diante un muestreo seco, y por tanto no genera condensados (que la Norma obliga a analizar y que en un muestreo de larga duración supone una gran cantidad imposible de incluir en el análisis). Este sistema permite trabajar en un rango amplio de contenido de partículas y realiza el muestreo mediante dos sondas, consiguiendo por lo tanto mayor representatividad en la muestra.

El sistema consta del siguiente equipamiento:

- Una unidad de control (Figura 1).
- Una unidad de muestreo con 2 sondas (Figura 2).
- Un cartucho porta-filtros para su transporte al laboratorio (Figura 3).

La unidad de muestreo consta de dos sondas de titanio por las que se realiza alternadamente la aspiración isocinética de los

■ **Figura 3. Cartucho porta-filtros: contiene filtro de partículas (eficiencia >99,5%) y PUF.**



gases de chimenea. El gas muestreado es llevado a la cámara de mezcla en la que es diluido con aire comprimido permitiendo así la recolección de la muestra en ausencia de condensados. El gas mezclado pasa a través de una etapa de adsorción sólida formada por un filtro corrugado en el que quedan retenidas las partículas (eficiencia >99,5%). Posteriormente el gas pasa a través de una espuma de poliuretano (PUF) donde quedan retenidas las dioxinas y furanos. Al finalizar el período de muestreo el porta-filtro (filtro+PUF) ha sido enviado al laboratorio de dioxinas para su posterior análisis.

La unidad de control contiene el procesador que permite realizar el control de la captación isocinética de forma automatizada, y realiza los ajustes necesarios para mantener los parámetros de la captación en su rango óptimo: temperatura del filtro, ratio de dilución, velocidad de aspiración, medición de la humedad relativa de los gases para la corrección del volumen, contadores del gas de dilución y del gas de mezcla, control de las válvulas de aspiración, etc).

Al finalizar cada período de muestreo, se ha enviado el cartucho que contiene el filtro de partículas y el PUF al Laboratorio de Dioxinas del CSIC en Barcelona, para su posterior análisis y se ha procedido a instalar el cartucho correspondiente al siguiente muestreo. El cartucho 'nuevo' contiene una cantidad conocida de dioxinas y furanos marcados isotópicamente para el control de la calidad del muestreo.

Paralelamente a las campañas de muestreos llevadas a cabo en una línea de producción en cada planta, también se ha realizado una medición comparativa de aproximadamente 6 horas en la que se ha muestreado simultáneamente con el equipo de muestreo automático por un lado y mediante método manual, filtro-condensador por el otro.

## 3.2 Determinación analítica en el laboratorio

La metodología analítica para la determinación de los 17 congéneres 2,3,7,8 cloro sustituidos (los más tóxicos entre la familia de PCDD/PCDFs) sigue unas pautas muy definidas en las partes 2 y 3 de la Norma EN1948. La complejidad del análisis radica en los bajos niveles a determinar que, sumados a la presencia de una gran variedad de compuestos interferentes a niveles significativamente superiores, condicionan en gran medida la metodología utilizada. Se puede dividir la metodología analítica en las siguientes partes:

### Extracción

En primer lugar se procede a la adición de los patrones de extracción (dioxinas marcadas con  $^{13}C$ ) y se realiza una extracción con tolueno en Soxhlet de 24 horas del filtro de partículas y los 2 PUF (Figura 4). Una vez extraídas las dioxinas (junto a otros compuestos, impurezas, etc) del soporte, se lleva el extracto a un volumen conocido mediante el uso de un rotavapor del cual se usa una alícuota para continuar con el análisis.

■ Figura 4. Extracción de filtro + PUF en Soxhlet.

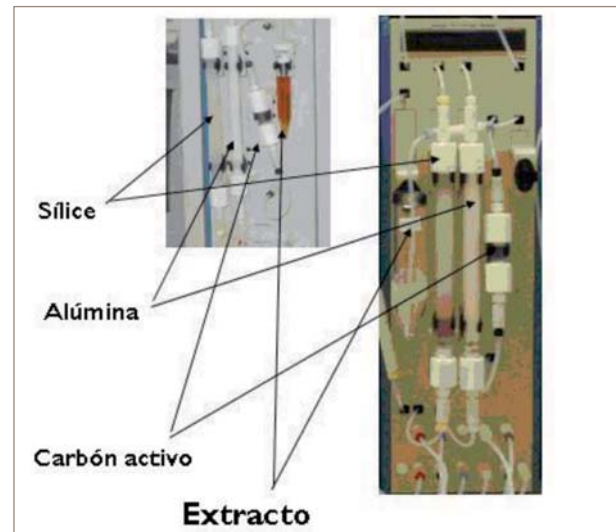


### Purificación y fraccionamiento

La purificación y el fraccionamiento (clean-up) tienen por objetivo eliminar la presencia en el extracto de compuestos interferentes que puedan complicar la posterior detección y cuantificación de las dioxinas y aislar de este modo el analito de interés a un nivel aceptable.

Para estas etapas de purificación y fraccionamiento se han utilizado técnicas cromatográficas de adsorción sólido-líquido basadas en el uso de diferentes adsorbentes como sílice modificada (ácido sulfúrico, sosa, etc), florisil, alúmina básica y carbón activo, en columnas de vidrio abiertas a presión atmosférica. Estos procedimientos manuales se han complementado con el uso de un sistema de gestión de fluidos automatizado Power PrepTM (Figura 5, Fluid Management Systems Inc. Watertown, MA, USA) de uso en el Laboratorio de Dioxinas.

■ Figura 5: Sistema automático de purificación y fraccionamiento (FMS).



Este equipo está basado en el uso de columnas cromatográficas presurizadas. El sistema automatizado utiliza los mismos adsorbentes (sílice modificada, alúmina básica y carbón PX-21), empaquetados previamente en columnas de teflón y herméticamente selladas. El extracto recogido previamente en n-hexano es filtrado y bombeado posteriormente a través de las columnas de sílice modificada, seguidas de columnas de alúmina básica y carbón PX-21. Este sistema automatizado para el análisis de PCDDs/PCDFs y DL-PCBs se utiliza en varias muestras como: emisiones gaseosas, cenizas, escorias, aire ambiente, suelos y otras matrices biológicas (7).

## Análisis y cuantificación

Con el extracto purificado se procede a la determinación mediante cromatografía de gases de alta resolución acoplada a espectrometría de masas de alta resolución (HRGC/HRMS).

La sensibilidad, selectividad y especificidad que es capaz de alcanzar la convierten hoy en día en la técnica más adecuada para el análisis de PCDD/PCDF y DL-PCBs.

La HRGC/HRMS permite no sólo la separación de los analitos por grupos homólogos de grados de cloración (ventanas cromatográficas), sino que permite además una buena separación de los isómeros de interés. Esta separación se realiza mediante el uso de columnas capilares de carácter apolar. El uso de fases apolares presenta múltiples ventajas frente a las de mayor polaridad, como por ejemplo un tiempo de análisis relativamente corto, una vida media superior de las columnas y la ausencia de fenómenos de descomposición de los congéneres de mayor grado de cloración. La vida media de una columna viene determinada por un gran número de factores entre los cuales la eficiencia del proceso de purificación es especialmente importante.

La aplicación de la espectrometría de masas en las determinaciones de dioxinas y furanos aporta la selectividad y sensibilidad necesarias para este tipo de determinaciones, ya que por un lado es capaz de diferenciar entre masas muy similares y por otro lado se obtienen límites de detección muy bajos, incluso del orden de los femtogramos. En este sentido, la norma EN 1948:2007 indica la necesidad de utilizar instrumentos capaces de alcanzar un poder de resolución de 10.000 (8).

La única técnica aceptada que permite la determinación de concentraciones específicas de los congéneres del orden de partes por trillón o cuatrillón, ha sido el acoplamiento de la cromatografía de gases de alta resolución con la espectrometría de masas de alta resolución (HRGC/HRMS). La HRMS es necesaria ya que posee la sensibilidad, resolución y especificidad requerida

■ **Figura 6. Cromatógrafo de gases de alta resolución acoplado a un espectrómetro de masas de alta resolución (HRGC / HRMS).**



para discriminar entre masas muy similares. En la Figura 6 se observa un equipo acoplado HRGC/HRMS.

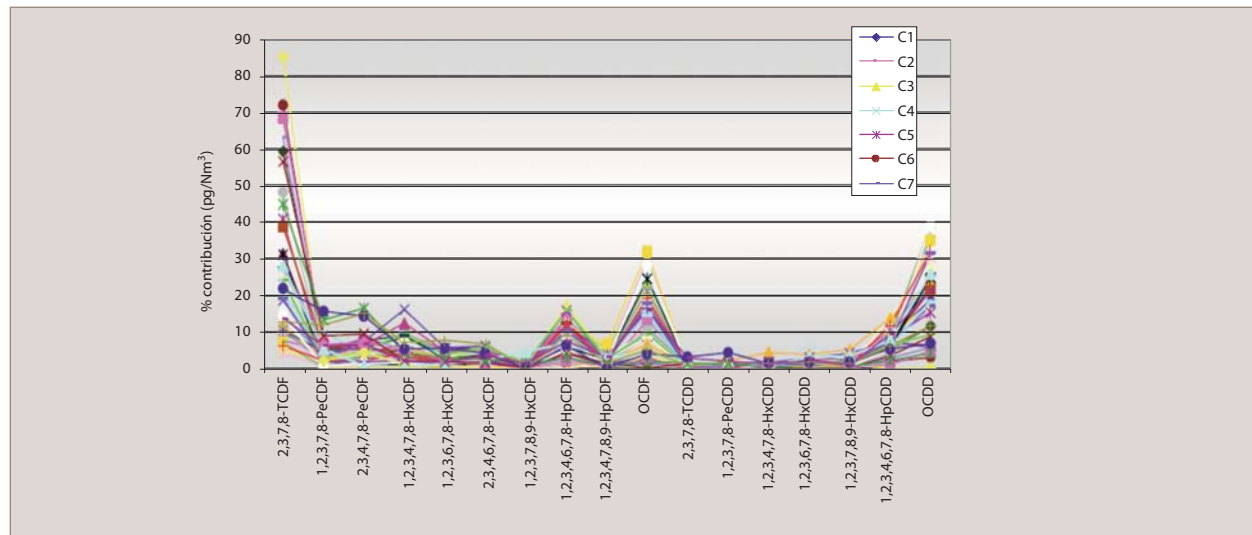
## 4. Resultados

Los resultados que se presentan a continuación se han obtenido en campañas de muestreos con una duración variable, entre 7 y 56 días llevadas a cabo en las dos líneas de producción de clínker. En un caso, se trata de un horno alimentado con combustibles tradicionales que dispone de una torre de ciclones dobles de 4 etapas, con una capacidad de producción de 2.600 t/día. En el otro caso se trata de un horno con torre de 4 ciclones y precalcinador de largo tiempo de residencia y una capacidad de producción de 2.250 t/día que utiliza junto con el combustible tradicional residuos como combustibles alternativos con un porcentaje de sustitución en torno al 25%.

### Dioxinas y furanos

Los resultados corresponden a 7 campañas de muestreo realizadas en cada planta y varían para las PCDD/PCDF desde 0,0004

■ **Figura 7. Contribución de los congéneres tóxicos en hornos de vía seca (3).**



hasta 0,070 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, con un promedio de 0,0138 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, aproximadamente 10 veces inferior al valor límite. Tanto las recuperaciones de muestreo como las recuperaciones analíticas cumplen con los requisitos de la Norma EN 1948.

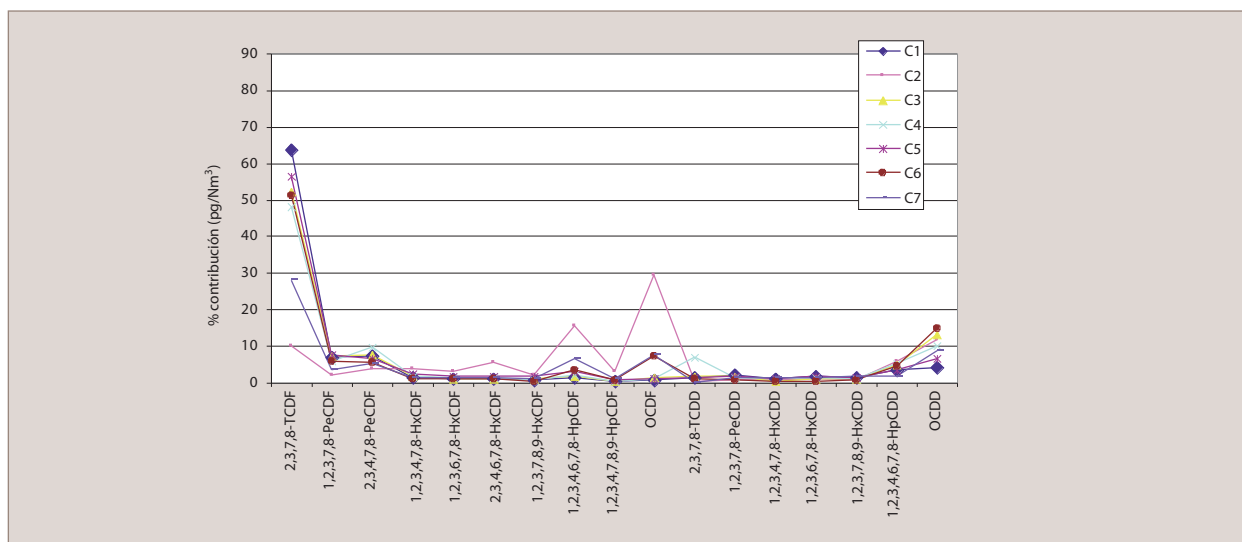
La distribución específica de los diferentes congéneres (las 17 diferentes dioxinas y furanos 2, 3, 7, 8 sustituidos) en una determinación de dioxinas y furanos es característica del proceso que las origina. Esta propiedad ha sido ampliamente estudiada y en el marco del último inventario de las aportaciones de dioxinas en el sector cementero se publicaron los perfiles de 44 determinaciones en hornos de clínker de vía seca con combustibles convencionales (Figura 7). Los resultados obtenidos en este estudio (Figura 8 y 9) presentan un perfil muy homogéneo, y la misma tendencia observada en las mediciones del inventario: predominan de forma general los furanos (especialmente el TCDF) juntamente con la hepta y octa-dioxinas. Dicha homogeneidad entre los diferentes períodos cubiertos

demuestra que la combustión en el proceso de producción de clínker es constante y la alimentación del combustible homogénea.

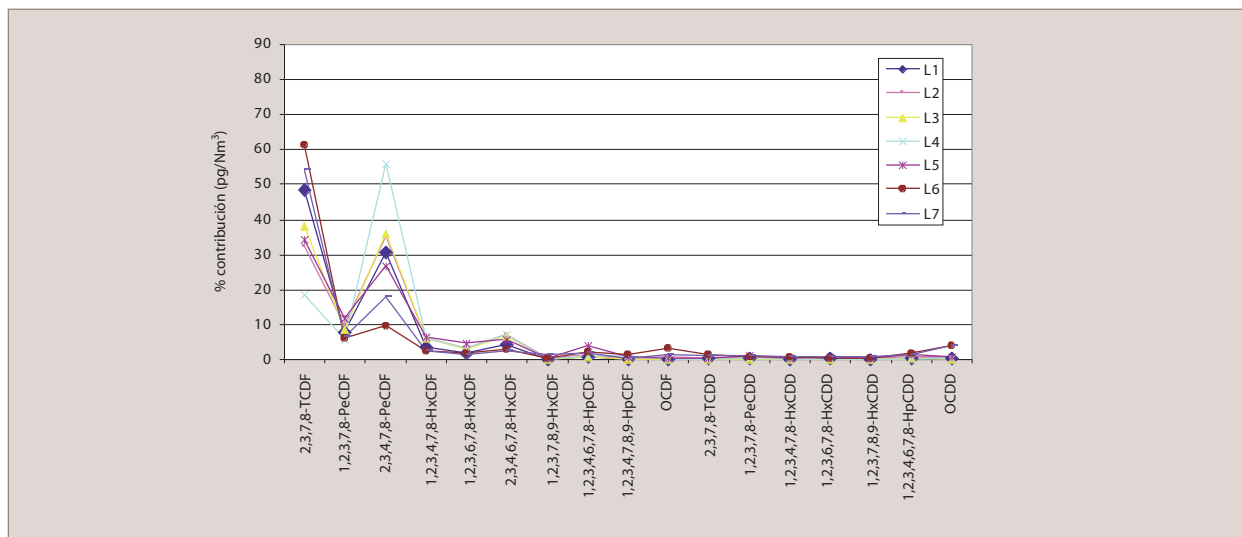
La muestra correspondiente al período C2 muestra un perfil diferente. Esto se debe a que una incidencia durante la captación hizo que éste muestreara durante 20 horas únicamente. Es por ello que para esta muestra los niveles de algunos congéneres se hallan bajo el límite de detección, afectando ello al resultado final. Lo mismo ocurre con las muestras puntuales, en las que al muestrearse un volumen pequeño de gases, el valor de algunos congéneres son inferiores al límite de detección del método, perdiendo así la información proporcionada por el perfil ya que dichos congéneres están sobrestimados.

La distribución presenta un perfil homogéneo en las 7 muestras con predominancia de tetra y penta furanos. Como en el caso anterior los perfiles son reproducibles presentando una predo-

■ **Figura 8.** Contribución de los congéneres tóxicos en la campaña de muestras en continuo en CM.



■ **Figura 9:** Contribución de los congéneres tóxicos en la campaña de muestras en continuo en LE.



minancia del furano tetraclorado (TCDF) y del segundo penta-furano (2, 3, 4, 7, 8-TeCDF).

Asimismo, se presentan los resultados obtenidos en una medición de 6 horas realizada simultáneamente con método manual (método filtro-condensador de la Norma) y con el captador en continuo en una de las plantas. Dicha medición representa una comparación inter-método e inter-laboratorio ya que el análisis de los soportes de muestreo se realizaron en un Laboratorio distinto al que analizó las muestras del estudio.

#### Bifenilos Policlorados tipo dioxina (dl-PCBs)

Con vistas a una futura Directiva que incluirá el análisis de los bifenilos policlorados tipo dioxina (dl-PCBs) se ha efectuado la determinación sistemática de estos compuestos en los extractos que se conservan de las 6 primeras muestras analizadas en una de las dos plantas objeto de estudio, obteniéndose unos resultados en un rango de 0,00014 a 0,00073 pg WHO-TEQ/Nm<sup>3</sup> con un promedio de 0,00037 pg WHO-TEQ/Nm<sup>3</sup>.

#### Control de calidad

Como principales medidas para el control de calidad se ha realizado el análisis de 2 blancos que incluyen un nuevo juego de filtros (filtro de partículas corrugado y dos espumas de poliuretano, PUFs). Los resultados obtenidos (9,97 y 9,64 pg I-TEQ totales) demuestran que la aportación analítica a la cantidad determinada es inferior al 0,1% del nivel determinado. En cuanto al blanco, la Norma exige que el valor obtenido no supere el 10% del valor límite de emisión asumiendo el mismo volumen que el muestreado.

En todos los resultados se verificó el cumplimiento de los requisitos de la Norma en cuanto a las recuperaciones de los patrones de muestreo (que deben ser superiores a 50%) y de cuantificación (50 a 130% para tetra a hexa, y 40 a 130% para hepta y octa dioxinas y furanos). También se ha verificado para todos los congéneres el cumplimiento de las relaciones isotópicas que aseguran la correcta asignación del pico cuantificado.

#### Comparativa del método manual y la captación en continuo

Con objeto de comparar ambos métodos y validar de este modo el método de captación de dioxinas y furanos mediante el sistema automático, se ha realizado una medición simultánea. Para ello, se preparó un cartucho nuevo en el captador en continuo y se comenzó el muestreo en el mismo instante en el que la entidad muestreadora comenzó su muestreo mediante una sonda manual (filtro condensador) y finalizó simultáneamente unas 6 horas y media más tarde. La muestra obtenida con el captador en continuo se analizó en el Laboratorio de Dioxinas del CSIC en Barcelona, pero la muestra captada con método manual se envió a un tercer laboratorio. Es por ello que los resultados obtenidos presentan el interés de no comparar exclusivamente los métodos sino también el laboratorio. Los resultados de la Tabla 1 muestran que, incluso en el rango de niveles tan bajos como los obtenidos, los datos no muestran una diferencia significativa.

■ **Tabla 1. Resultado de la medición comparativa simultánea con método puntual y captador DMS.**

Método de Muestreo	Resultados (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> )
Manual (EN1948-1:2006, filtro-condensador)	0.0079
Captador en Continuo (segun EN1948, dilución)	0.0085

## 5. Conclusiones

El estudio ha permitido establecer una metodología analítica para la determinación de las emisiones de dioxinas y furanos mediante el uso de captadores en continuo. Estos sistemas de captación en continuo, al extender el período de muestreo desde unas horas hasta unas semanas ininterrumpidamente, permiten obtener datos más fiables y reales de las emisiones totales de una planta, resultando más homogéneos y con una mayor representatividad. En el caso concreto de las plantas cementeras estudiadas, se ha podido confirmar el cumplimiento del límite legal impuesto por el Real Decreto 653/2003 a las plantas que realizan co-incineración de residuos, en ambos casos, tanto utilizando combustibles convencionales como combustibles alternativos, obteniéndose valores aproximadamente 10 veces inferiores a dicho valor límite.

Asimismo, dentro del mismo estudio, se han iniciado las determinaciones de PCBs tipo dioxina obteniéndose también buenas recuperaciones de muestreo y analíticas y se prevé incluir sucesivamente otros contaminantes orgánicos persistentes en previsión al futuro desarrollo de la normativa.

## 6. Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a Oficemen, especialmente a Pedro Mora, y a los operadores de las plantas por la cooperación en la adquisición de los datos. El estudio ha sido co-financiado por el Ministerio de Medio Ambiente, Marino y Rural (Proyecto 314/2006/3-11.5) y por el Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto CTM2006-04608).

## Bibliografía

- (1) EN-1948-1,2,3:2006- European Standard, Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDD/PCDFs. European Committee for Standardisation, Brussels (2007).
- (2) Directiva 2000/76/CE sobre incineración de residuos. BOE 14 de junio de 2003.
- (3) M.Luisa Ruiz et al. Estudio y resultados de la participación del Sector Cementero Español en el Inventario Nacional de Dioxinas y Furanos (2000-2003).

(4) Directiva 2008/61/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de enero de 2008, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación.

(5) Real Decreto 508/2007, de 20 de Abril, por el que se regula el suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR y de las autorizaciones ambientales integrada (BOE nº96 de 21 de abril de 2007)

(6) BREF (2001b): Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries. December.

(7) Abad, E., Caixach, J., Rivera, J. "Application of an automated cleanup system for the analysis of PCDD/PCDF in environmental samples" J. Chromatogr. A 893, 383–391. (2000).

(8) Abad,E., Caixach J., Rivera J., 1997b Application of DB-5ms gas chromatography column for the complete assignment of 2,3,7,8-substituted polychlorodibenzo-p-dioxins and polychlorodibenzofurans in samples from municipal waste incinerator emissions. J.Chromatog,A 786, 125-134.