
RESIDUOS Y SU TRATAMIENTO

DIOXINAS Y RELACIONADOS.

INCINERACIÓN EN CEMENTERAS

PLÁSTICOS Y MICROPLÁSTICOS

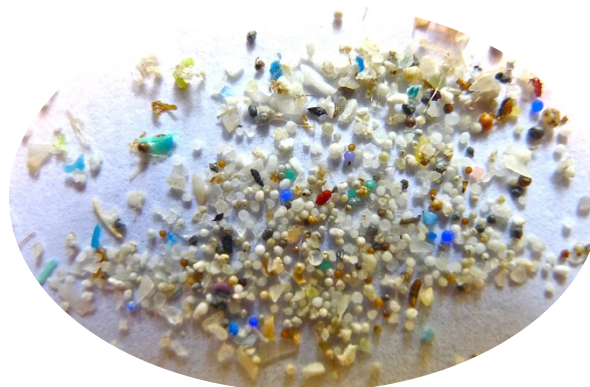


INTRODUCCIÓN

En este (largo) tema vamos a hablar de residuos. Nos centraremos principalmente en los residuos municipales, aunque hablaremos también de lodos y otros tipos de residuos. Además, veremos el tema de los residuos de plásticos, que está muy de moda, y de los microplásticos, dónde analizaremos su presencia en la alimentación. Vamos a ver cuántos nos comemos, como llegan ese alimento, y porqué.

Aunque hablaremos de otras muchas cosas, como es el tratamiento de residuos en Europa y en España, con datos actualizados; cuántos residuos plásticos se generan;

qué son los microplásticos y cómo se analizan, contaré la experiencia que tenemos en la UA; cómo se pueden eliminar y haremos una estimación de cuántos nos comemos a lo largo de un año. Además, me meteré un poco con los periodistas, que muchas veces no saben qué dicen, y con los ecologistas, que, aunque saben (a veces), nos pretenden engañar llevando las cosas y las cifras a su terreno.



En muchas cosas los periodistas no saben qué dicen, y cuando preguntan en ocasiones no quieren aprender... Veremos algunos titulares de prensa muy llamativos y poco fiables.

Antes de empezar, vamos a nombrar las conclusiones que sacaremos, para que no se diga que no concluimos nada. Por centrar el tema. La primera conclusión es que los residuos en Europa no se tratan adecuadamente, especialmente los plásticos. La degradación de estos plásticos mal tratados produce microplásticos en todos los ambientes, no solo en el marino que parece ser el más famoso. Y la tercera es que, de momento, la cantidad de microplásticos que ingerimos no es demasiado grande, ni preocupante.

Otra de las razones que me impulsan a escribir este informe es el caos que existe entre productores, grupos ecologistas, periodistas y población. El ecologismo dice que los plásticos son malos, el productor dice que no tanto, que salvan vidas y tiene usos médicos...; luego el ecologismo afirma que el destino final no tiene que ser quemar el plástico por no ser energía renovable... pero ¿Qué dice la Ciencia a este respecto?

TRATAMIENTO DE RESIDUOS

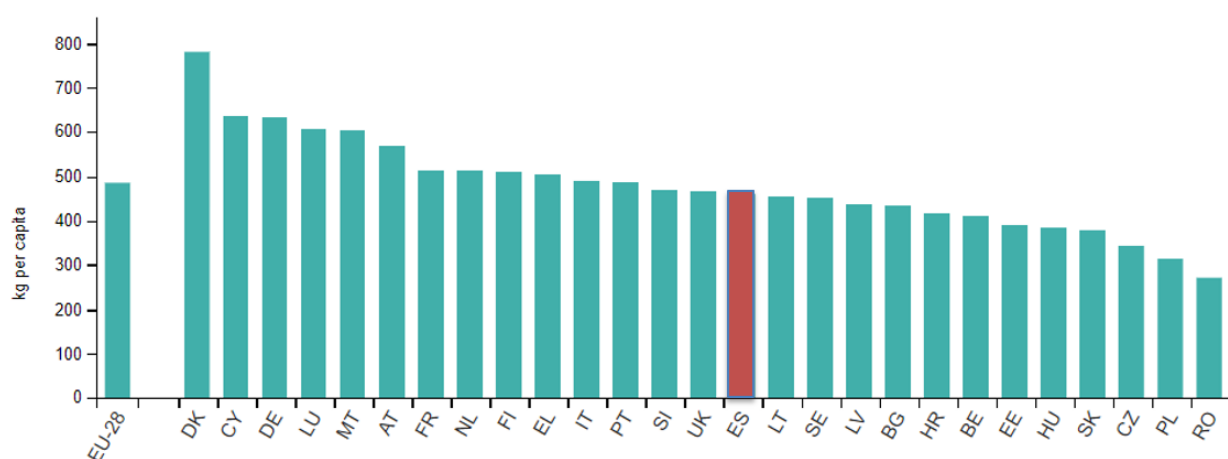
Comencemos viendo la composición de un residuo municipal. En la Figura podemos ver algunas cifras acerca de la composición media de estos residuos en España. Vemos que estamos hablando de un residuo con

	%
MATERIA ORGÁNICA	44,00
PAPEL Y CARTÓN	21,20
PLÁSTICOS	10,59
VIDRIOS	6,90
METALES FÉRREOS	3,43
METALES NO FÉRREOS	0,68
MADERA	0,96
TEXTILES	4,81
GOMAS Y CAUCHO	1,01
PILAS Y BATERIAS	0,20
OTROS	6,22

Total:
28.895.105 Tn/a

un 45 % prácticamente de materia orgánica. En el argot de los residuos, esta fracción son los restos de comidas y de podas, no se incluye la fracción de polímeros o plásticos, que también son orgánicos pero se contabilizan a parte. Luego también tenemos papel y cartón (20 %), plásticos, vidrios, que llaman la atención pues tienen un sistema de recolección a parte pero aún así aparecen muchos en los residuos municipales. Son de destacar también los residuos de textiles, que van aumentando a lo largo del tiempo pues cada vez la ropa es de menor calidad y no es posible su reutilización. También aumenta la fracción electrónica (pilas, baterías...) por razones obvias. Como resultado total, tenemos una generación de aproximadamente 30 millones de toneladas de residuos municipales en España; esto supone unos 480-500 kg de residuos municipales por persona. En la siguiente figura vemos las cifras comparativas con otros países cercanos de la UE.

Municipal waste generated, 2017 (kg per capita)



Así, con los datos disponibles en Eurostat se estima que la cantidad anual media de residuos generados, per cápita, en Europa es 486 kg. Justo en la media se sitúa España, que luego compararemos con los residuos plásticos. Los grandes productores, per cápita serían Dinamarca, Chipre, Alemania, Luxemburgo, Montenegro y Austria. Los que menos generan (per cápita) son Rumania, Polonia y República Checa.

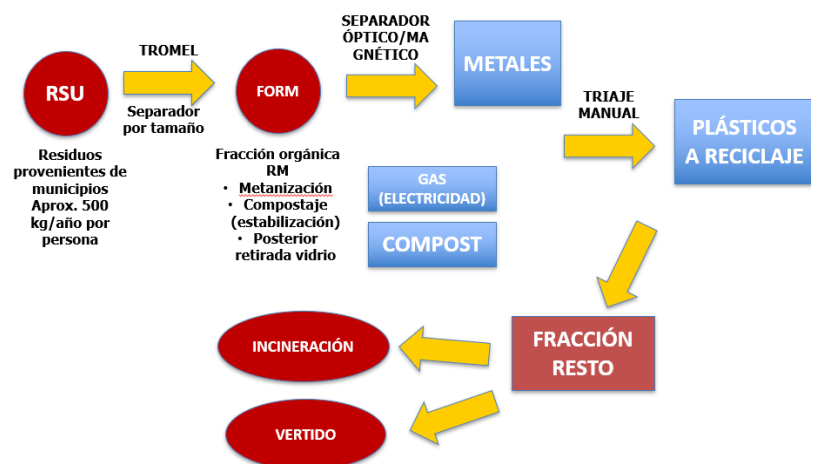
¿Qué se hace con los residuos municipales?

En general en Europa, en los centros de tratamiento, se sigue un patrón que estaría dado por el esquema de la Figura. Por supuesto, estamos hablando de residuos que se tratan; otra cosa es la existencia de vertederos ilegales que, como su propio nombre indica, son ilegales y por tanto incontrolables. En algún titular de prensa he llegado a

ver una cifra de 1582 (!) vertederos ilegales. Me pregunto yo como el periodista los ha contado puesto que si son ilegales no están contabilizados en ningún sitio.

En principio, en estas plantas de tratamiento el residuo pasa primero por un selector de tamaño, que selecciona lo que se denominará fracción orgánica. Esta fracción se lleva a biometanizadores y/o compostaje. Luego se separa el vidrio y como productos estarían el gas (que se puede utilizar para generar electricidad), y el compost ("sólido estabilizado" más propiamente dicho) que sirve para enmienda agrícola.

Destino residuos municipales



Luego, la fracción no orgánica sigue un proceso de selección, manual y con ayuda de lectores ópticos, de forma que se separan varios plásticos y metales. Finalmente, con lo que se denomina "fracción resto", se debe optar bien por la incineración o su vertido. Luego veremos en qué porcentajes se lleva a cabo cada uno de estos fines.

¿Qué nos dice la directiva europea sobre los residuos?

Hay una normativa de 2008, aún vigente, que dice que lo primero que tenemos que hacer es reducir la producción de residuos, por eso está más grande en la pirámide (Figura). Después, si se produce el residuo se debe reutilizar (dándole el mismo uso que el original). Si no se puede reutilizar, se debe reciclar, que implica operaciones más complejas que dan una nueva utilidad al residuo. Y finalmente, si no se puede reciclar se deben valorizar, incluso energéticamente que es lo que tiene lugar en las incineradoras. Y finalmente lo que no se pueda valorizar se debe enterrar en los vertederos.

¿Qué ocurre en España?

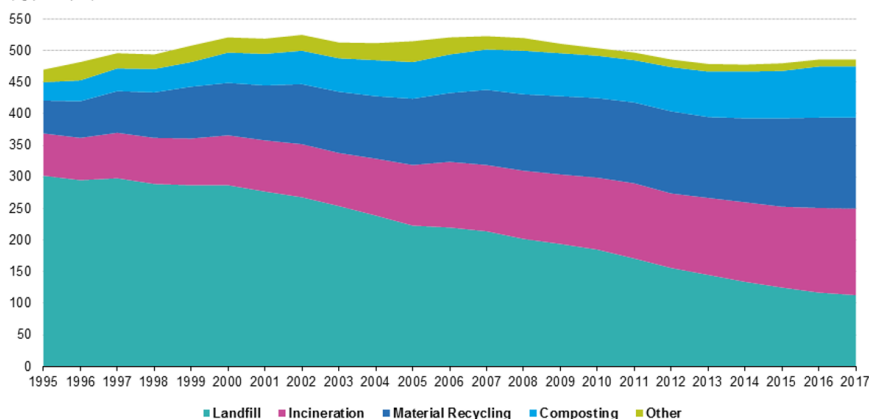
En España y también en otros países de Europa, la pirámide está, de alguna forma, invertida, de manera que casi lo primero que se hace con un residuo



es llevarlo al vertedero (veremos ahora las cifras), hay poca valorización, algo de reciclado, bastante poca reutilización y muy poca prevención en la generación de residuos. Ejemplo es el uso indiscriminado de plásticos para envasar incluso frutas individualizadas.

¿Cómo ha evolucionado el tratamiento de residuos en Europa?

Municipal waste treatment, EU-28, 1995-2017 (kg per capita)



Source: Eurostat (online data code: env_wasmun)

eurostat

En general, en Europa contada como un todo, se puede comprobar que ha habido, en el periodo 1995-2017, un decrecimiento en el vertido, y aumento de compostaje (y metanización), incineración y reciclado. Viéndolo por países tenemos algunos con más del 58 % de reciclado, y España, por ejemplo, está en la zona de menos de 28 %.

La UE ha marcado unos objetivos, que son la reutilización y reciclado de al menos el

Residuos municipales: objetivos de la UE y situación en los Estados miembros

Objetivo de reutilización y reciclado de residuos domésticos para 2025: **≥55%**

Objetivo sobre el vertido de residuos urbanos en 2035: **≤10%**

Datos de 2016	Residuos municipales generados (kg/capita)	Proporción de reciclaje y compostaje	Parte de la eliminación de vertederos
UE28	482	47%	25%
Dinamarca	777	48%	1%
Malta	647	8%	92%
Chipre	640	19%	81%
Alemania	626	66%	1%
Luxemburgo	614	48%	17%
Irlanda*	567	42%	22%
Austria	564	59%	3%
Países Bajos	520	53%	1%
Francia	510	42%	22%
Finlandia	504	42%	3%
Grecia	497	17%	82%
Italia	497	51%	28%

Reino Unido	482	45%	28%
Portugal*	453	30%	49%
Eslovenia**	449	58%	24%
Lituania	444	50%	31%
España	443	30%	57%
Suecia	443	49%	1%
Bélgica	420	54%	1%
Letonia	410	28%	72%
Bulgaria	404	32%	64%
Croacia	403	21%	78%
Hungría	379	35%	51%
Estonia	376	32%	12%
Eslovaquia	348	23%	66%
Chequia	339	34%	50%
Polonia	307	44%	37%
Rumania	261	15%	80%

* Datos de 2014 ** Datos de 2015 Otros métodos de eliminación de residuos como la incineración llevan el total al 100%

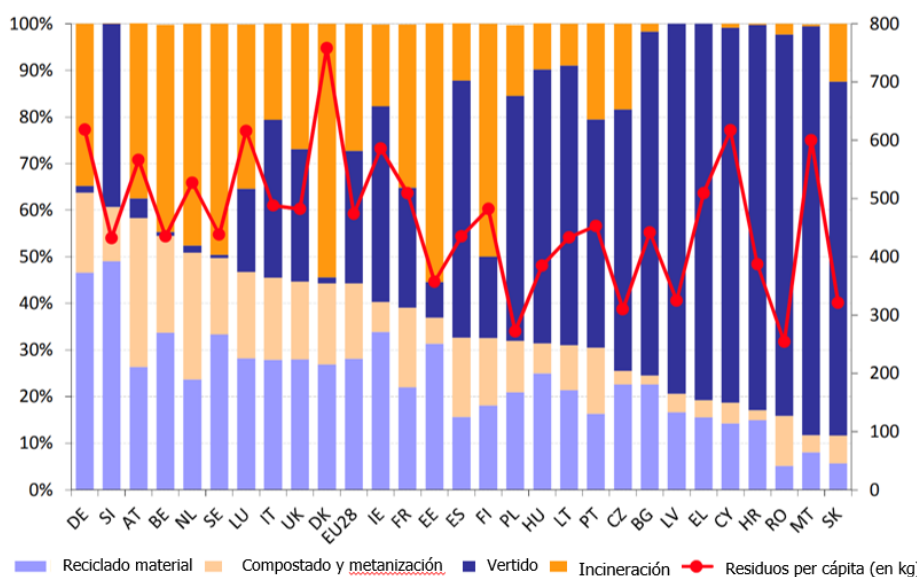
Fuentes: Eurostat, EPBS, Comisión Europea

europarl.eu

55 % de los residuos domésticos, para 2025, y reducir a menos del 10 % el vertido, en 2035. La situación actual en España es de un 30 % de reciclado incluyendo el compostaje y la metanización (o sea, no es comparable al objetivo del 55 %), ya que se habla de procesos de reutilización de residuos. El objetivo de vertido es menor del 10 %, estando España ahora mismo en el 58 %.

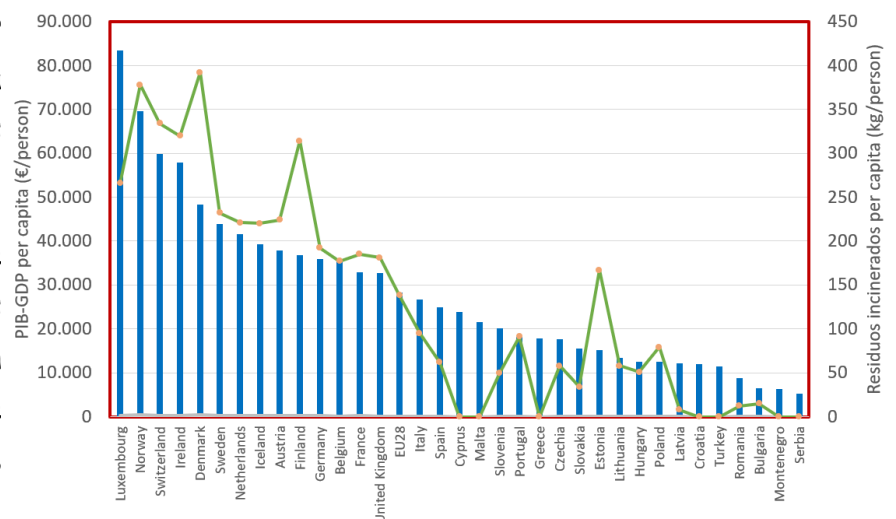
En la Figura se muestran los métodos de tratamiento de los residuos y la generación de basura doméstica per cápita en distintos países de la UE. Si intentamos hacer correlación entre los países más productores de basura con la incineración, vemos que en muchos casos no concuerda. Este es un argumento que el sector ecologista suele utilizar, alegando que los países que más incineran tienen menos cuidado de

producir pocos residuos, pero vemos que no es cierto. Hay países que sí, pero otros muchos que no. Vemos que existen países con alta tasa de generación de residuos (línea roja) que tienen altos porcentajes de vertido, y otros que presentan altos índices de incineración. No hay correlación.



Donde sí que se presenta correlación es entre la renta per cápita de un país, y la cantidad de residuos que incinera, con algunas excepciones (Figura). Vemos que son los países con más renta per cápita los que tienden a una gestión óptima de sus residuos introduciendo la incineración.

Como resumen de este bloque de tratamiento de residuos, los porcentajes que se podrían presentar como sistemas de tratamiento en España son 15 % de reciclaje (metal y plásticos),



18 % de metanización o compostaje, 9 % de incineración y 58 % de vertido.

Pero... ¿por qué la política europea es de vertido cero? Es decir, ¿por qué es tan peligroso el vertido? En primer lugar, el olor y la contaminación visual que sería casi lo de menos, aunque los vecinos de estos vertederos tengan que sufrirlo. En segundo lugar, está el tema de los lixiviados, que son las aguas de lluvia que se recogen en las zonas más profundas (impermeabilizadas). Por su naturaleza, estas aguas tienen muchísimo contenido en metales pesados y ácidos orgánicos, lo que las hace muy peligrosas. En la legislación actual, el destino de este lixiviado debe ser regar de nuevo las capas superiores del vaso de vertido.

También existe el problema de las aves adictas a comer basura. Se ha relacionado la disminución del tamaño de huevos de aves y de sus polluelos con la cercanía a zonas de vertido. Se ha comprobado que los niveles de dioxinas y furanos y otros compuestos relacionados son muy superiores en aves que viven en zonas de influencia de vertederos. Hemos de tener en cuenta que comen cosas que están contaminadas.



También debemos tener presente que en los vertederos se produce un gas altamente inflamable, compuesto por metano en su mayor parte. Este metano desde luego si hay una chispa se va a incendiar, y producirá una llama muy difícil de apagar. Además, en ocasiones (no muy raras) se puede producir la autocombustión de los materiales que constituyen el vertedero, ya que se puede producir en determinadas concentraciones de materia orgánica y el aumento de temperatura que se produce debido a la fermentación natural. Como sabemos, además, el aporte de oxígeno en estas condiciones y el control de temperatura son muy deficientes, por no decir inexistentes. Estas son las condiciones ideales para que se produzca una mala combustión con producción de altos contenidos de contaminantes orgánicos, incluidas dioxinas y furanos.

Otras noticias relacionadas con vertidos intentan contar los vertederos ilegales. Estos sí que representan un problema mayor. Si ya los legales presentan grandes problemas, el simple hecho de arrojar un residuo a determinados sitios es un gran atentado medioambiental.

Llegados a este punto nos preguntamos, ¿por qué la incineración es el sistema recomendado por la UE para tratar la fracción resto? Fijémonos que en la pirámide que hemos visto anteriormente, se prefiere la incineración al vertido. Esto se debe a que existen la tecnología necesaria para el tratamiento del gas que se produce en la incineradora, y que existe un control de la temperatura y condiciones en que se produce la combustión. Es cierto que la incineración produce un residuo sólido final,



que hay que darle un destino, y que probablemente será la fabricación de ladrillos cerámicos. El elemento más peligroso de una incineradora, aunque el público en general no lo conozca, son las cenizas volantes. Estas son cenizas muy finas que han sido arrastradas por el gas, luego recogidas, y que

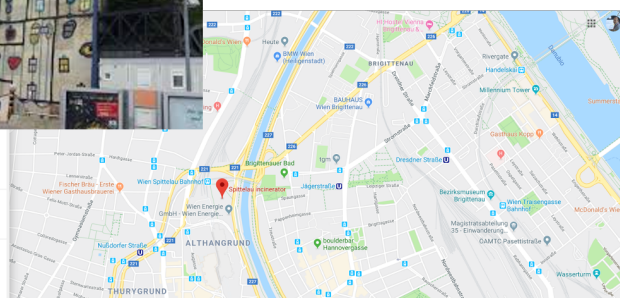
presentan muy alto contenido en dioxinas y furanos. Lo más lógico es inmovilizar cuanto antes estas cenizas, en matrices como morteros o cementos, de manera que pierden por completo su peligrosidad. Finalmente, indicar que las incineradoras presentan un rendimiento en producción eléctrica muy interesante.



El caso de la incineradora de Viena es muy conocido, por ser una instalación que está en medio de la ciudad y

lleva funcionando muchos años. No ha habido ningún problema con esta instalación, donde se han hecho estudios epidemiológicos y seguimiento de la población a fin de

comprobar si existe un peligro, y donde no se han detectado más incidencia de cánceres o demás enfermedades. Por supuesto, estas instalaciones están sometidas a controles periódicos de contaminantes, que deben cumplir para tranquilidad de la población.



Veremos un poco más adelante que los puntos importantes en la incineración no van a ser otros que exista un aporte efectivo de oxígeno y un control de la temperatura del proceso, lo cual no se produce en una quema incontrolada. Insistiremos que una

incineradora no es una hoguera incontrolada. La EPA americana ha mostrado que el llamado 'backyard barrel burning' (quema incontrolada de basuras en barriles) es la actividad que más dioxinas aporta al medio ambiente en EEUU.

Para terminar este bloque general vemos en la Figura dónde hay plantas de incineración en Europa, donde vemos que en España hay solo 11, centradas en Cataluña, Galicia, País Vasco, Madrid y las Islas... Spain is different !!!



Sistemas de conversión energética

Dentro de estos sistemas, en general se distinguen:

- Combustión, incineración, oxidación

- ✧ Agente: oxígeno
- ✧ Aire en exceso
- ✧ Aire en defecto "gasificación"

- Pirólisis

- ✧ Agente: calor

- Hidrólisis

- ✧ Agente: agua

La pirólisis.

El proceso de pirólisis es un tratamiento térmico en ausencia de aire, estrictamente hablando, en el que el residuo se transforma en fracciones sólida residual, líquida y gaseosa. En función de cómo se produzca el proceso, el peso relativo de cada fracción va a ir variando, principalmente en función de la temperatura, velocidad de calentamiento y el tipo del residuo que se trate.

La pirólisis se realiza en nitrógeno o gas inerte, o en muchas ocasiones en vacío (o, simplemente, condiciones de no introducción de aire). Es un proceso endotérmico que en determinadas ocasiones puede ser autónomo desde un punto de vista energético. Así, se produce un gas muy energético (no se ha consumido su energía química), compuesto por hidrocarburos como metano, etano, etileno..., CO e H₂. Algunos compuestos pueden aparecer oxidados por efecto del oxígeno presente en el residuo, pero no aparecerán grandes cantidades de compuestos de combustión completa.

En la Tabla vemos las distintas reacciones que se producen cuando se somete un material a un proceso de pirólisis.

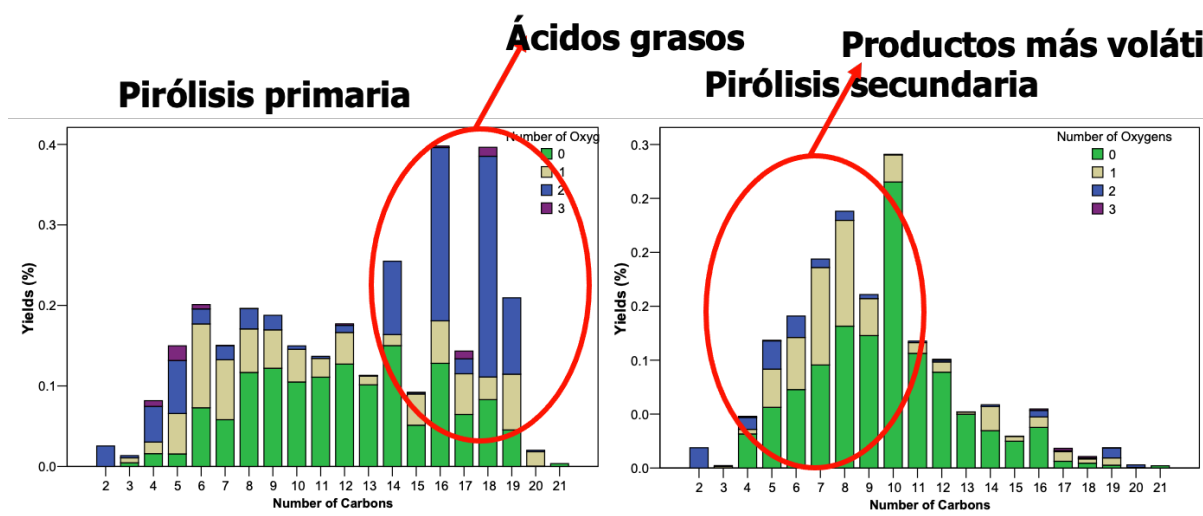
Rango de temperatura (°C)	Reacciones
100-120	Deshidratación, secado térmico.
250	Desoxidación, desulfuración. Explosión de la molécula orgánica generando agua y otros compuestos de carbono. Generación de sulfuros.
340	Rotura de los enlaces de los compuestos alifáticos produciendo metano y otros compuestos alifáticos más sencillos.
380	Carbonización. Fase de concentración del carbón en la materia más mineralizada.
400	Rotura de los enlaces carbono-oxígeno y carbono-nitrógeno.
400-600	Descomposición de los compuestos bituminosos en materiales de baja temperatura de carbonatación, como aceites y alquitranes.

600	Craqueo de materiales bituminosos en otros materiales resistentes a elevadas temperaturas (gases, hidrocarburos de cadena corta), formación de aromáticos (benceno y derivados).
>600	«Aromatización térmica» del benceno a otros aromáticos más volátiles, reacción del etileno a ciclohexano, deshidrogenación de olefinas, etc.

En función de las condiciones de operación, se va a producir un tipo de pirólisis, que se indica en la siguiente Tabla:

Tipo	Tiempo de residencia	Velocidad de calentamiento	Temperatura (°C)	Productos predominantes
Carbonización convencional	Horas o días	Muy baja	300-500	Carbón
Carbonización presurizada	15 min-2 h	Media	450	Carbón
Pirólisis convencional	Horas	Baja	400-600	Char. líquidos y gases
	5-30 min	Media	700-900	Char. líquidos y gases
	0.1-2 s	Alta	400-650	Líquidos
Flash pirólisis	<1 s	Alta	650-900	Líquidos y gases
	<1 s	Muy alta	1000-3000	Gases
Pirólisis a vacío	2-30 s	Media	350-450	Líquidos
Hidropirólisis presurizada	< 10 s	Alta	< 500	Líquidos

En la siguiente gráfica vemos el efecto del craqueo de volátiles en la pirólisis de fangos de depuradora. Se llama pirólisis primaria a la que se realiza en un equipo en el que no existe la posibilidad de que los volátiles producidos se descompongan, es decir, donde los productos obtenidos no reaccionan para dar otras especies.



En la pirólisis de plásticos, podemos distinguir:

- Polímeros que producen gran cantidad de monómero: PMMA, PE, PP
- Polímeros que no producen monómero: PVC, ABS, cauchos

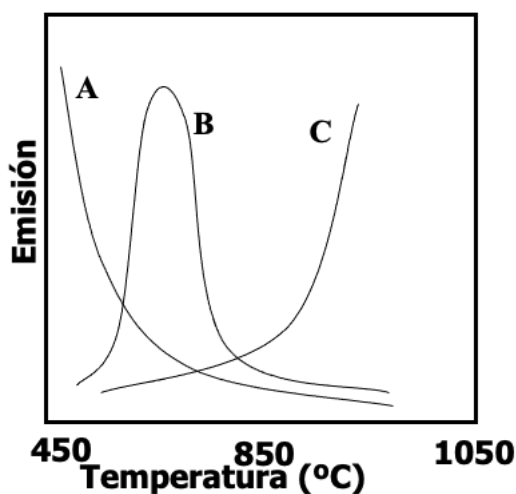
Y por otra parte:

- Polímeros que funden al calentarse (termoplásticos).
- Polímeros que no funden (termoestables).

Evolución de la naturaleza de los gases con la temperatura en pirólisis

De todos los residuos estudiados, se puede deducir un comportamiento más o menos general en cuanto a la evolución de las emisiones de semivolátiles con la temperatura, tanto en pirólisis como en combustión, y la evolución con la proporción de oxígeno presente.

En cuanto al comportamiento con la temperatura (entre 450 y 1050 °C) en atmósfera inerte (pirólisis), se han observado:



A) Compuestos poco estables térmicamente, que disminuyen su rendimiento con la temperatura. Esto es debido a que las altas temperaturas favorecen dos tipos de reacciones: las reacciones de craqueo térmico (hacia metano, C e H_2) y las reacciones de pirosíntesis (hacia grafito), con lo que estos compuestos se transforman tanto en compuestos de peso molecular menor como mayor. Ejemplos: estireno, propileno, tolueno.

B) Compuestos que no se generan en cantidades importantes a bajas temperaturas y en torno a 850 °C presentan máximos en sus rendimientos. Es un grupo formado fundamentalmente por compuestos aromáticos policíclicos que tienen una estabilidad térmica importante y que aumentan su rendimiento a temperaturas intermedias porque son producto de las reacciones de craqueo y pirosíntesis de los compuestos tipo A. Cuando se trabaja en condiciones de temperatura lo suficientemente alta, estos compuestos se convierten a su vez en reactivo de estas mismas reacciones, por lo que su rendimiento decrece a temperaturas mayores de 850 °C. Ejemplos: naftaleno, bifenilo, antraceno, criseno, pireno.

C) Sólo el metano se ha determinado que aumenta con la temperatura, por ser el producto final de las reacciones de craqueo.

Gasificación

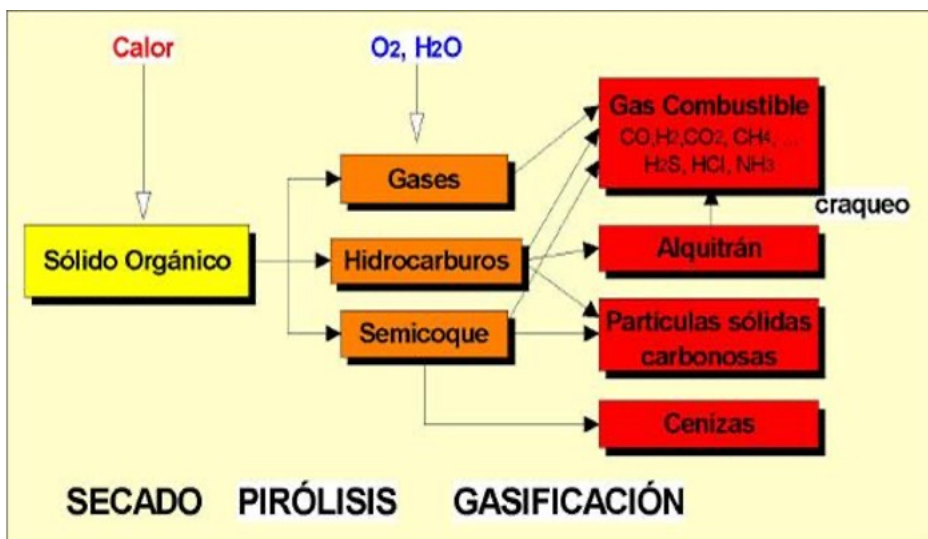
La gasificación es un proceso en el que se produce una oxidación parcial a elevada temperatura, y cuyo objetivo es generalmente producir un gas de moderado poder calorífico.

El gas obtenido, llamado biogas o gas de síntesis:

-Tras una exhaustiva limpieza puede generar otros compuestos (metanol) (destino poco común)

-Más común uso como combustible: PCI moderado entorno a 5 MJ/m³

-Se puede destinar a producción eléctrica, bien utilizando un motor de gas (previo enfriamiento) o una cámara de combustión.



Los procesos que tienen lugar en la gasificación son muy complejos y dependen de muchísimos factores. En la Figura vemos algún detalle.

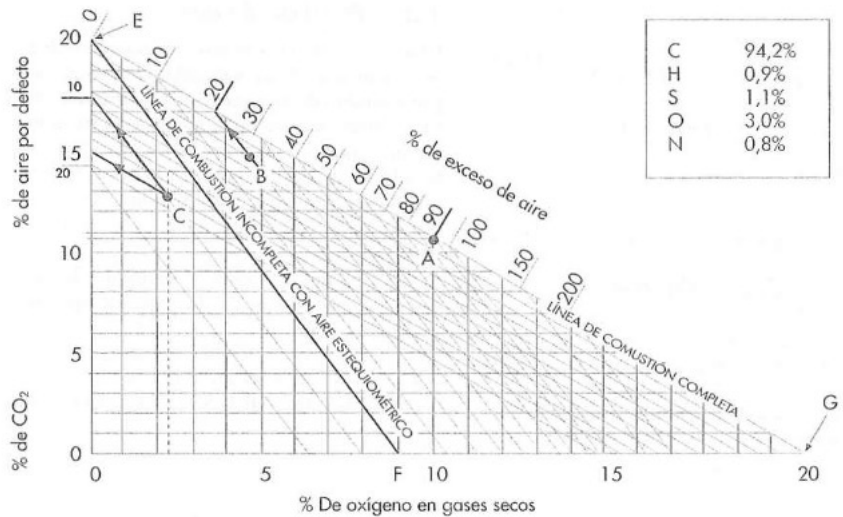
Diagrama de Ostwald o de combustión

A partir del análisis de cada combustible se puede construir el diagrama de combustión que representa todas las posibilidades de combustión de este.

Para la construcción del diagrama de combustión se precisa conocer el análisis elemental del combustible. La Figura muestra el diagrama que reproduce la combustión de un coque de la siguiente composición: C 94,2%, H 0,9%, O 3%, N 0,8% y S 1,1 %. A partir de la ecuación anterior se deduce que la cantidad máxima de CO₂

es 20,7%. Lógicamente este valor será tanto más grande cuanto mayor sea la cantidad de carbono del combustible.

El eje de abscisas indica la cantidad de O₂ que permanece en los gases de combustión. Así, en el caso de combustión estequiométrica (punto E) la cantidad de CO₂ es la máxima, no existe oxígeno libre y la temperatura alcanzada es también la máxima.



En el otro extremo, el punto G de 20,9% de O₂, supone una combustión con dilución de aire infinita (es aire ambiente).

Uniendo el punto E con el G por la «línea de combustión completa» se define el triángulo de combustión que da todas las posibilidades de combustión. Cualquier combustión situada sobre esta línea es completa (sin inquemados) pero con exceso de aire. Toda combustión por debajo de esta línea será incompleta, es decir, con presencia de inquemados.

Otro punto singular a determinar es el contenido máximo de oxígeno en los gases de combustión, punto F. Si esta es estequiométrica O₂=0%, la cantidad de oxígeno preciso, en volumen, será:

$$V(O_2) = 22,4 \left(\frac{C}{12} + \frac{S}{32} + \frac{8H - O}{32} \right)$$

La última relación de la ecuación se sustituiría por H/4 si el combustible no tuviese oxígeno. Ahora bien, cuando no hay exceso de aire y todo el carbono se oxida a CO la cantidad máxima de O₂ en los gases será:

$$(O'_2)_{\max} = \frac{21}{2 \left(100 + 79 \frac{3 \left(H - \frac{O}{8} \right)}{C} \right)} \quad [2.37]$$

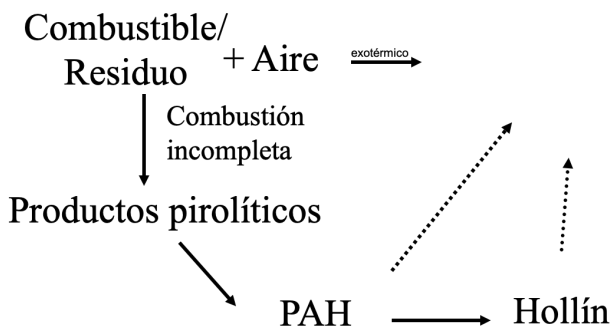
Que, para el ejemplo anterior equivale a $O_2 = 9,64\%$. De hecho, esto se produce en la realidad utilizando aire estequiométrico y debido, básicamente, a problemas de mezcla defectuosa que generan inquemados.

La recta EG que une ambos puntos define las combustiones completas con exceso de aire.

Toda combustión por debajo de la recta AE tiene inquemados, cuyo valor puede leerse en las isóneas paralelas a la recta de combustión completa.

La línea EF representa la sucesión de combustiones incompletas con aire estequiométrico. Esta línea divide el diagrama en dos grandes áreas: las combustiones con exceso de aire (como suelen ser las incineraciones) y las gasificaciones, o aquellas combustiones que se realizan con defecto de aire.

Incineración



Si no se produce la combustión completa quedan moléculas parcialmente destruidas (P.C.I.):
CO y micropoluentes (PAHs, dioxinas...)

CO₂, HCl, HF, SO₂: Su formación no se puede reducir por optimización de las condiciones de trabajo: tratamiento de los gases de salida.

Es el sistema térmico más empleado, también el más sencillo, en el que se produce una combustión rápida con desprendimiento de calor. Para que se produzca esta combustión se debe:

-Disponer de residuos con C, H y N, que son los elementos que combinados con el oxígeno producen calor.

-Realizar una mezcla óptima del

material con el oxígeno (o aire).

- Disponer de un punto de ignición (arranque de la reacción).

Como resultado del proceso de incineración, se produce un gas con NULO poder calorífico, pero que tiene gran cantidad de CALOR SENSIBLE que servirá para la generación energía eléctrica (caldera de vapor + turbina).

El proceso no es tan sencillo como podría parecer, sino que cuando se produce la combustión de un residuo, se va a producir esa combustión completa (CO_2 , H_2O ...) pero mucha parte se va a quedar en una combustión incompleta que producirá PAHs (hidrocarburos aromáticos policíclicos), hollín, compuestos parcialmente destruidos, ... que van a ser los compuestos contaminantes que se tendrán que controlar.

¿Qué se puede quemar en una incineradora? Pues en principio todo, pero hemos de tener en cuenta algunas propiedades:

-PCI = cantidad de calor que puede entregar un material al ser quemado

-Presencia de: productos tóxicos, metales pesados (arsénico, cadmio, mercurio, antimonio), disolventes clorados, elementos con características de inflamabilidad, reactividad, toxicidad o cualidades cancerígenas, mutagénicas, etc...

Dentro de los PCIs de los residuos vamos a trabajar con la siguiente escala:

Residuo hospital	600
Residuos de comidas	700
Papel y cartón	2500
Textiles	3400
Madera	4300
Plásticos	5000
Neumáticos	6600
Gas natural	12700

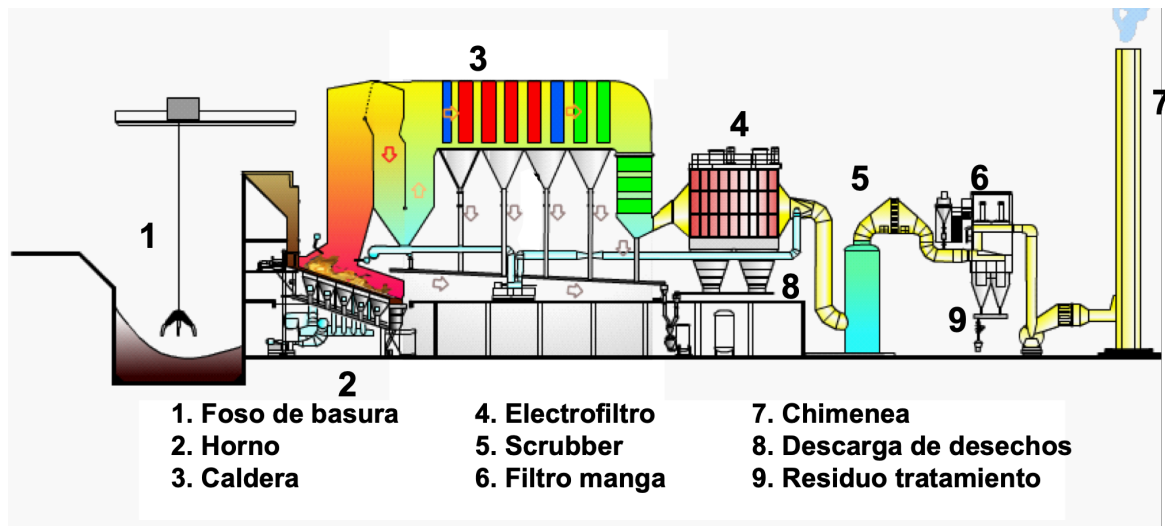
El proceso de combustión en una incineradora

La tecnología de incineración con aprovechamiento energético, se compone de una combustión con generación de vapor y la posterior expansión de éste en una turbina de compensación acoplada a un generador eléctrico. Se trata de una combustión clásica en la que la cámara de combustión está adaptada al combustible utilizado.

Las grandes diferencias existentes entre las plantas de incineración suelen deberse a las tecnologías empleadas en la combustión y en el proceso de limpieza de humos. Otras diferencias substanciales vienen dadas por los procesos previos a la

incineración (reciclaje, compostaje o ambos) y por los tratamientos que se dan a las escorias, cenizas y lodos antes de enviarlas a su destino final.

En la Figura se muestra un esquema del sistema general de una planta de incineración con recuperación de energía.



Para presentar de forma general la configuración de las distintas plantas de incineración se describirá el proceso de forma lineal, es decir, desde el momento en que los residuos entran en la planta de tratamiento hasta la salida de los productos resultantes.

Así, una instalación de incineración consta de forma genérica de las siguientes partes:

- la fosa de almacenaje y la zona de alimentación,
- el horno por el que va pasando el residuo, insertado dentro de una cámara primaria donde un ventilador va a suministrar aire primario subestequiométrico (por debajo del necesario para una combustión total) que circulará a través de la gradilla con la basura encima (tiempo de residencia 30-45 minutos) y que va a permitir mantener la temperatura de combustión controlada y no muy alta para evitar la sinterización de las cenizas que produciría la formación de grandes bloques de escoria y que impedirían el avance de la basura a través de la gradilla; en esta cámara, el residuo va a sufrir una descomposición pirolítica en una atmósfera pobre de oxígeno, donde se va a producir un residuo carbonoso que a medida que avanza a través de la gradilla, va a continuar quemándose para formar las cenizas de fondo. Puede haber un gradiente

considerable de temperatura desde la entrada hasta el final próximo a 800-900 °C.

- la cámara secundaria del horno donde se insuflará el aire secundario (hasta un exceso total con el primario del 160-180 %) para conseguir una destrucción de los compuestos orgánicos volátiles que se han formado de la basura; en esta cámara secundaria el tiempo de residencia debe ser superior a 2 s, la temperatura mayor de 850 °C en cualquier caso y un buen mezclado del aire donde el porcentaje de oxígeno sea como mínimo del 6 % en base seca, para conseguir una destrucción prácticamente total de todos los compuestos orgánicos.
- la caldera con las instalaciones de cambiadores de calor,
- y un sistema de recogida de partículas con ciclones, lavado de gases por métodos secos o semi-secos con CaO o Ca(OH)₂, filtro de mangas o electrofiltro, donde pueden haber importantes gradientes de temperatura desde la temperatura de salida de la cámara secundaria hasta 120-150 °C.

Tipos de horno primario

•Condiciones típicas:

- Horno primario 50-100 % exceso de aire. 1000 °C.
- Horno secundario 100-200 % exceso de aire. 850 °C.

•Hornos disponibles:

- De parrilla (mass burn waterwall)
- Rotatorio (rotary kiln)
- Lecho fluidizado (fluidized-bed)

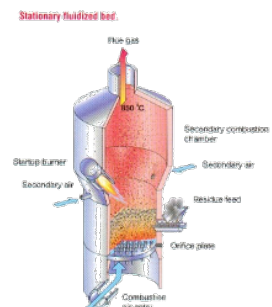
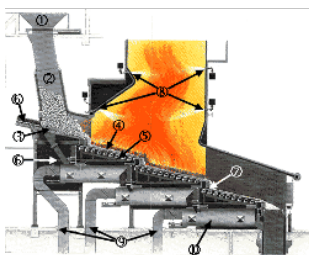
•Elección de horno en función de las características del residuo.

Los hornos se dividen, de manera general, en tres tipos: de parrillas, de lechos fluidos (o fluidizados) y rotativos (véase, por ejemplo, <http://www.vonrollinova.ch/>).

Hornos de parrillas. Se emplean normalmente para la incineración de los residuos en bruto, sin selección o tratamiento previo. Las parrillas sirven para distintas funciones, a saber: el movimiento de los residuos dentro de la cámara de combustión, la mezcla de los residuos y la penetración de aire en la cámara de combustión con

creación de turbulencias. Las parrillas pueden ser de barras, fijas o móviles, de rodillos o parrillas móviles por medio de cintas.

Hornos de lecho fluidizado. Se emplean normalmente para la incineración de residuos procesados previamente. El sistema de lecho fluidizado se fundamenta en la transmisión de calor entre un material inerte, que suele ser arena de sílice, y el combustible. Este horno consiste en un cilindro vertical de acero forrado de material refractario, un lecho de arena, una rejilla de apoyo, unas toberas para inyección de aire a presión y unos quemadores. Cuando las toberas inyectan el aire, el lecho de arena se fluidifica expandiéndose su volumen hasta unas dos veces con respecto a su volumen inicial en reposo. En estas condiciones, a través de quemadores que actúan como combustible auxiliar, se calienta la arena hasta la temperatura operacional, iniciándose la carga de los residuos.

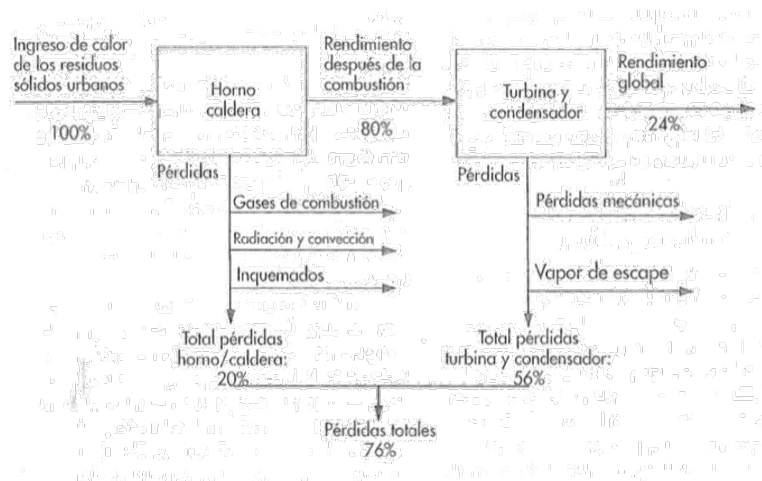


Hornos rotativos. Se emplean para la incineración de residuos muy heterogéneos y con amplios márgenes operativos. En este tipo de horno se puede variar la velocidad del horno y también el tiempo de permanencia del combustible y, debido a eso, el control del combustible es eficiente.

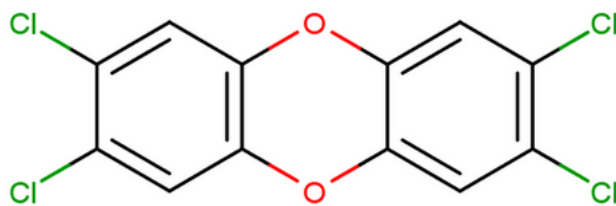
Si la planta tiene el objetivo de generar energía eléctrica para su venta a la red general, se hace pasar el vapor, una vez tratado, por una turbina. La turbina recibe vapor de alta presión, deriva para otros usos de la planta vapor de media y devuelve el vapor en baja presión. La turbina entrega la energía mecánica a un generador.

Rendimiento energético global de un incinerador

En cuanto al rendimiento de un incinerador, es de un 24 % aprox. El peor sistema es el de recuperación energética en la turbina.

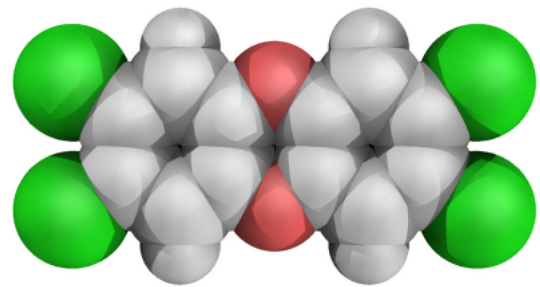


Dioxinas, PCBs, PAHs...



Antes de entrar en más detalles vamos a comentar por tener claro qué son las dioxinas, y también sus inseparables furanos. Cuando en general se habla de dioxinas,

realmente son dos tipos de compuestos, las dioxinas y los furanos, que están muy relacionados estructuralmente.



En las Figuras vemos su estructura general.

Son compuestos que solo tienen carbono, hidrógeno y cloro. Originan 210 estructuras distintas de las cuales solo 17 son tóxicas, por lo que comentaré ahora luego. El más tóxico es el 2378 tetracloro dibenzo dioxinas (2378-TCDD) y tóxicos son todos aquellos que presentan al menos los cloros en las posiciones 2, 3, 7 y 8 que son las que vemos ocupados en esta imagen. La diferencia entre las dioxinas y los furanos es que estos últimos presentan solo un oxígeno entre los anillos benzénicos. Para hablar de la toxicidad de las dioxinas y los furanos, se expresa esta toxicidad en unidades que son unidades tóxicas equivalentes internacionales (ITEQ) de forma que cada compuesto 2378 tiene un factor de equivalencia con la dioxina más tóxica.

Dioxin Congener	TEF	PCB ¹	TEF
TCDD (2.3.7.8-tetra-cdd)	1	3,3',4,4'-TCB (77)	0.00010
1.2.3.7.8.-Penta-CDD	1	3,4,4',5-TCB (81)	0.00030
1.2.3.4.7.8-Hexa-CDD	0.1	3,3',4,4',5-PeCB (126)	0.10000
1.2.3.6.7.8-Hexa-CDD	0.1	3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	0.03000
1.2.3.7.8.9-Hexa-CDD	0.1	2,3,3',4,4'-PeCB (105)	0.00003
1.2.3.4.6.7.8-Hepta-CDD	0.01	2,3,4,4',5-PeCB (114)	0.00003
OCDD	0.0003	2,3',4,4',5-PeCB (118)	0.00003
2.3.7.8-Tetra-CDF	0.1	2',3,4,4',5-PeCB (123)	0.00003
1.2.3.7.8-Penta-CDF	0.03	2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	0.00003
2.3.4.7.8.-Penta-CDF	0.3	2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	0.00003
1.2.3.4.7.8-Hexa-CDF	0.1	2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	0.00003
1.2.3.6.7.8-Hexa-CDF	0.1	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	0.00003
1.2.3.7.8.9-Hexa-CDF	0.1		
2.3.4.6.7.8-Hexa-CDF	0.1		
1.2.3.4.6.7.8-Hepta-CDF	0.01		
1.2.3.4.7.8.9-Hepta-CDF	0.01		
OCDF	0.0003		

¹ PolyChlorinated Biphenyl

Lo que se hace es multiplicar las concentraciones de cada uno de estos congéneres por su factor de equivalencia tóxico y hacer la suma, de forma que cuando hablamos de la emisión de dioxinas debe estar por debajo de 0,1 ng por metro cúbico nos referimos a la suma ponderada todos los 17 congéneres tóxicos con sus correspondientes factores de equivalencia. Vemos que la tendencia es que los compuestos más clorados tienen factores de equivalencia tóxico mucho más bajos que los de menos, de manera que 1000 gr de dioxina octaclorada tiene la misma toxicidad que 1 gr de TCDD.

Existen distintos factores de equivalencia tóxicos estos son los que se llaman ITEQ pero también existe lo que se llaman WHO-TEF que están recomendados por la organización mundial de la salud. Los distintos valores son revisiones de los factores, y estos últimos incluyen también los llamados PCB similares a dioxinas.

Las dioxinas y relacionados son compuestos altamente tóxicos, liposolubles, poco volátiles, que se depositan rápidamente puesto que son compuestos pesados. Se sabe que todos los procesos térmicos son responsables del mayor aporte de oxígeno al medio ambiente. Además, se ha comprobado una disminución efectiva del nivel de dioxinas en la población desde 1989 hasta nuestros días. Se ha comprobado también en distintos países, entre ellos España, que no aumenta el nivel de dioxinas de la población por la implantación de un incinerador.

Son los compuestos químicos conocidos más tóxicos, se acumulan en las grasas por tanto en la leche en el pescado y las carnes, y las dosis letales son de tan solo 0,022

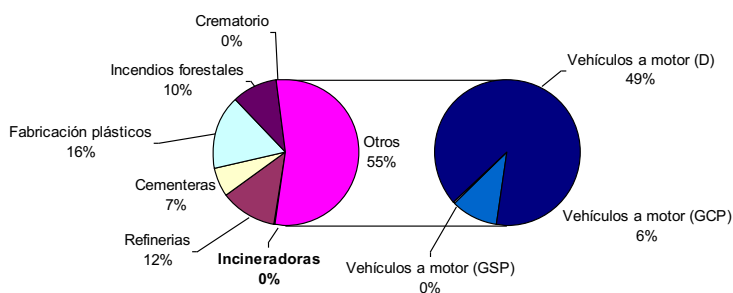
mg por kilo en las ratas. Debido a su toxicidad, los límites legales en alimentos son muy bajos son extremadamente bajos y rondan los 3 pg/gr grasa. En la emisión por chimenea hemos dicho que el límite es de 0.1 ng/m³.

Origen de las dioxinas

En cuanto a los orígenes, son principalmente los procesos de combustión de todo tipo:

- Incineración de todo tipo de residuos
- Cementeras
- Centrales térmicas
- Incendios forestales y de vertederos
- Tubos de escape de automóviles
- Combustión de cigarrillos
- Erupciones volcánicas

También hay otros procesos industriales que producen dioxinas como son la fabricación de plaguicidas, retardantes de llama, electrodos de grafito, sistemas de limpieza en seco, producción de metales y según se ha investigado en el departamento nuestro también se producen dioxinas durante el compostaje de residuos.



Hace unos años realizó un inventario de dioxinas en Tarragona (zona industrializada) y estos fueron los de la Figura.

Las fuentes principales son los vehículos diésel. Y en el momento que se realizó este inventario con los vehículos a motor con gasolina con plomo, ahora ya sabemos que estos vehículos o prácticamente no existen, pero vemos que la fuente principal son los vehículos a motor.

¿Cómo llegan a nosotros las dioxinas?

Pues realmente se hallan en cualquier sitio: en el aire, en el agua, en los alimentos, en la ropa, el papel, el polvo... pero bueno la fuente más importante de llegar a nosotros son los alimentos.

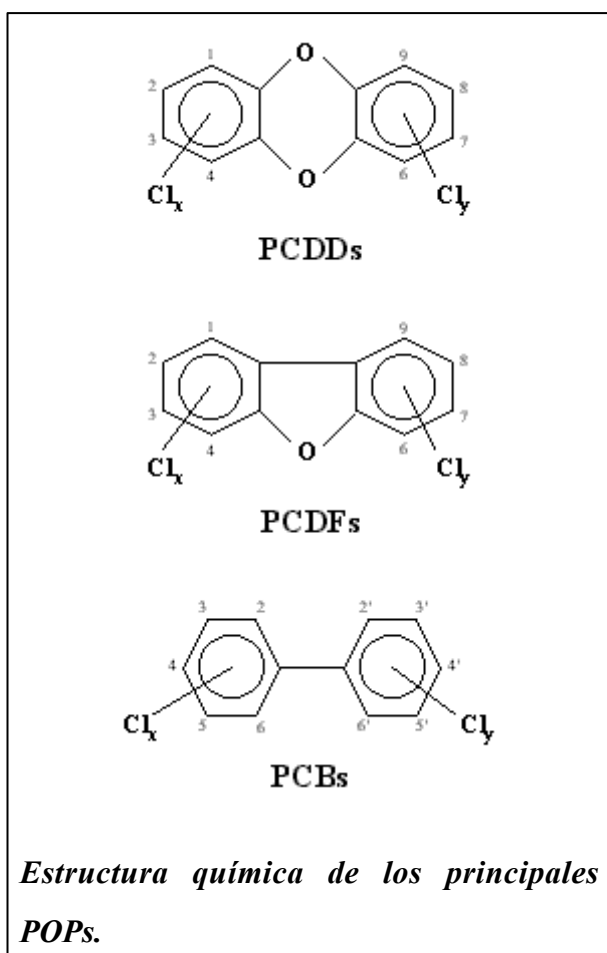
Además contribuimos nosotros también en su formación cuando viajamos en coche, como hemos visto, cuando fumamos un cigarrillo, que estamos directamente tragando esos compuestos de combustión incompleta, o cuando preparamos una barbacoa.

Control de la formación de dioxinas

No es fácil medir las dioxinas. Se tardan de dos a tres semanas en obtener un solo dato. No se puede hacer continuamente. Aunque llegan a nosotros a través de los alimentos, su origen último está en los procesos químicos, que hay que controlar. Desde 1989 hasta nuestros días se ha reducido de forma importante el nivel de dioxinas emitidas/en sangre.

Las dioxinas cloradas (policloro-para-dibenzodioxinas PCDDs) y furanos clorados

(policlorodibenzofuranos PCDFs), policlorobifenilos (PCBs) y los hidrocarburos poliaromáticos (PAHs) se forman en los procesos de combustión. Todos ellos están considerados como POPs (Persistent Organic Pollutants) en el Protocolo de Estocolmo. La Unión Europea y los entonces 15 miembros ratificaron el 30 de Abril de 2004 este protocolo, cuya finalidad es proteger la salud humana y el medio ambiente de los POPs. A los dos años de entrada en vigor de esta normativa, los Estados Miembros se comprometieron a realizar inventarios sobre la emisión de PCDD/Fs (dioxinas), HCB (hexaclorobenceno), PCBs (policlorobifenilos) y PAHs (hidrocarburos policíclicos aromáticos) al aire, agua y tierra, y a realizar planes de actuación para minimizar su emisión.



El término general dioxina se aplica a un conjunto de sustancias aromáticas, y normalmente se refiere a los derivados policlorodibenzodioxinas y policlorodibenzofuranos. Hay 75 congéneres químicos para las policlorodibenzodioxinas y 135 congéneres para los policlorodibenzofuranos. De todos estos compuestos, hay 17 que desarrollan efectos tóxicos, y son aquellos que tienen átomos de cloro en las posiciones 2, 3, 7 y 8. Estos compuestos no tienen

interés industrial, y solamente se obtienen como subproductos no deseados. La toxicidad de los 17 compuestos se mide con un factor de toxicidad equivalente con respecto al más tóxico (2,3,7,8- TetraCloroDibenzoDioxina o 2378-TCDD).

Los PCBs (PoliCloro Bifenilos) son una familia de 209 compuestos de los que unos 130 se han identificado en las mezclas comerciales que se fabricaron industrialmente con distintos nombres (Aroclor, Clophen, Pyralene...). Su comercialización y uso quedó restringido en Europa desde que entró en vigor la normativa 85/467/EC. A ciertos PCBs, los denominados congéneres coplanares o mono-ortocoplanares, se les considera compuestos muy relacionados con dioxinas y furanos ya que presentan toxicidades parecidas.

Los PAHs (hidrocarburos poliaromáticos) representan un conjunto de compuestos aromáticos desde el naftaleno hasta el hollín y algunos de ellos son también cancerígenos. Su presencia favorece la formación de los compuestos clorados comentados anteriormente.

Emisión de contaminantes en la incineradora

Desde el punto de vista medioambiental, el proceso de incineración, conduce a la formación de:

- un material sólido que puede provenir de tres zonas: cenizas de fondo ("bottom ash") que son el producto final de la combustión, cenizas volantes ("fly ash") que son partículas muy pequeñas que escapan del equipo, y los residuos provenientes de los tratamientos de gases, como se verá detalladamente más adelante.
- una corriente gaseosa con formación mayoritaria de dióxido de carbono y vapor de agua, que puede ir acompañada de monóxido de carbono, dependiendo de las condiciones de operación, y de otros inquemados. También aparecen en la corriente gaseosa otros productos de combustión como el HCl o los óxidos de azufre y compuestos procedentes de una combustión excesiva como los óxidos de nitrógeno.

La composición típica del flujo de gas puede ser la siguiente: O₂ (6-15%), H₂O (8-20%), CO₂ (5-10%), CO (10-200 ppm), HCl (10-1500 ppm), Cl₂ (5-50 ppm). La normativa referente a los procesos de incineración de residuos municipales y tóxicos y peligrosos (Real Decreto 1217/1997, de 18 de julio) limita el contenido en sustancias orgánicas en estado gaseoso expresado en carbono orgánico total en 10 miligramos/Nm³ y la emisión de dioxinas y furanos a 0.1 ng I-TEQ /Nm³ (a 11% de oxígeno sobre base seca). Entre los productos que se pueden emitir, cabe citar los

característicos de descomposición del material de partida, los PAHs (hidrocarburos policíclicos aromáticos) y las mencionadas dioxinas y furanos, cuyo límite de emisión es extremadamente más bajo que para el resto de los compuestos orgánicos.

En la corriente gaseosa también aparecerán ciertas cantidades de metales pesados (tales como Pb, Hg o Tl) procedentes generalmente del residuo alimentado. El destino de los diferentes metales esta condicionado por el tipo de horno utilizado. En los hornos rotatorios y en los de parrilla, en los que el tiempo de residencia del sólido puede estar entre 30 minutos y una hora, se alcanza el equilibrio entre las fases para cada metal pesado presente. En un lecho fluidizado burbujeante, el tiempo de residencia de las partículas sólidas es varios órdenes de magnitud inferior al necesario para el equilibrio, por lo que no se produce; de esta forma, la mayor parte de los metales pesados no tienen tiempo para difundirse fuera de las partículas de ceniza, y permanecen en la partícula.

Así, en la planta de incineración se producen contaminantes en distintos puntos:

* Emisiones a la atmósfera: Gases y "acompañantes", los más conocidos.

- Gases ácidos (HCl, SO₂, HF, CO₂)
- Metales pesados (Hg, Cd, Pb)
- CO y productos de combustión incompleta

* Producción de un residuo acuoso con diversos contaminantes procedente de los sistemas de limpieza de gases (algunos sistemas). Precipitación.

* Cenizas: "Fly ash" y "Bottom ash".

Las cantidades en que se producen se discutirán a continuación.

Dentro de los gases se distinguen los productos de combustión completa y los de combustión incompleta, y también los productos de combustión excesiva, como los NO_x, que se producen cuando las combustiones de las condiciones de combustión son tan tan extremos que se produce la oxidación del nitrógeno del aire.

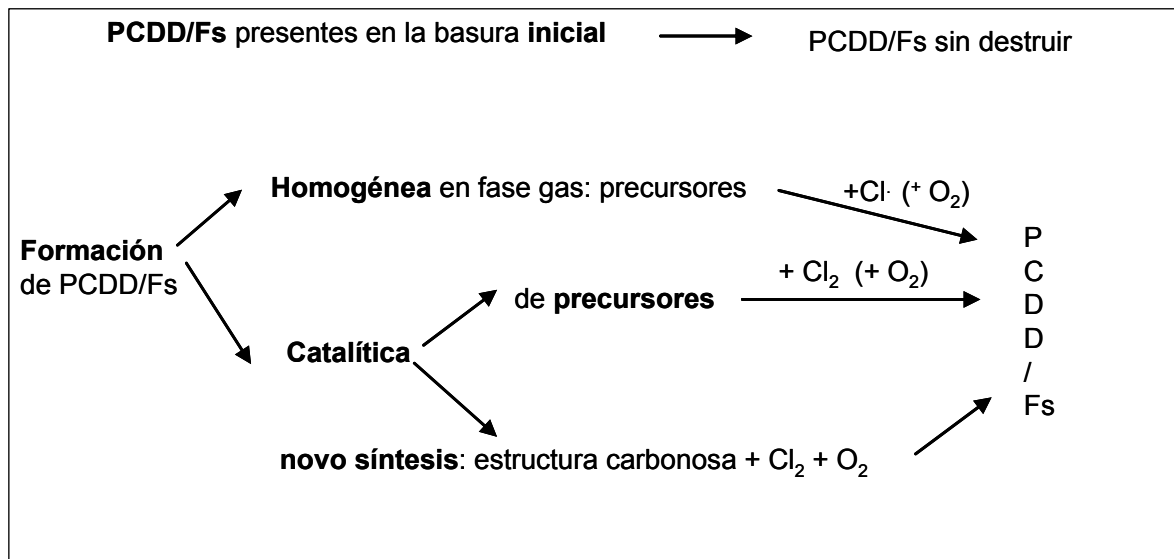
En cuanto a los porcentajes en que se produce en cada uno de estos compuestos lógicamente los gases ácidos son mayoritarios. El tema de los productos de combustión incompleta es complejo, pero en principio se va a producir en el en el orden de partes por millón o partes por billón. También destacar que es curioso que se produzcan este tipo de contaminantes, por ejemplo de las dioxinas, que se sabe

que son muy inestables térmicamente, de manera que a las temperaturas que se produce la combustión no van a sobrevivir. Esto indica que algo deben estar pasando en el sistema del horno para que se emita; veremos que son debidas a lo que se llama síntesis "de novo".

Balance global de dioxinas en un horno de incineración

En este apartado, se va analizar fundamentalmente la formación de las policloro-para-dibenzodioxinas PCDDs y los policlorodibenzofuranos PCDFs, ya que son los compuestos más tóxicos, si bien muchas de las conclusiones que se establezcan pueden ser válidas o similares para la formación de PCBs y otros compuestos clorados.

Existen varias teorías acerca de los mecanismos moleculares por los cuales se forman las PCDDs y los PCDFs y posteriormente se emiten desde las fuentes de combustión. Estas teorías se basan en observaciones hechas en incineradoras de residuos sólidos urbanos y en estudios de laboratorio. De los estudios y revisiones realizados, cabría considerar cuatro grandes vías, si bien la importancia relativa puede ser muy diferente. Esto se muestra en el esquema de la Figura.

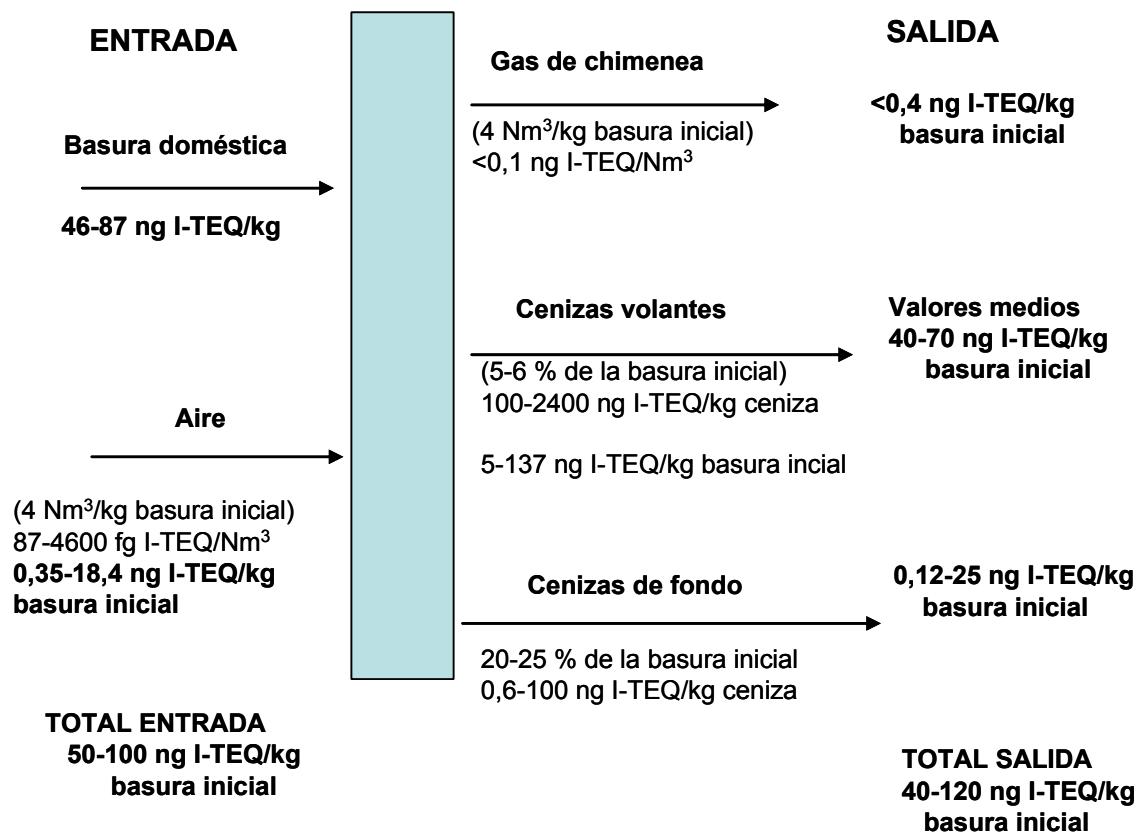


Esquemáticamente, se puede decir que puede suceder que las dioxinas que salgan por el gas de chimenea, las cenizas volantes y las cenizas de fondo, procedan de la materia prima inicial, o se formen, ya sea en fase gas homogénea o heterogénea catalítica. En fase homogénea, se pueden formar a partir de compuestos orgánicos más pequeños que las dioxinas /furanos, denominados precursores que serán derivados clorados, o podrán ser clorados por el radical $\text{Cl}\cdot$. En fase catalítica, la

cloración se realiza principalmente por medio de Cl_2 , a partir de precursores o a partir de estructuras carbonosas (síntesis de-novo). El oxígeno puede estar incorporado en los precursores, mientras que en novo síntesis se debe proceder a la oxidación de la estructura carbonosa.

En la primera vía considerada en la Figura, las dioxinas y furanos se encuentran presentes como contaminantes en el material orgánico utilizado como combustible. Los trabajos realizados en esta área con incineradoras que tienen unas buenas condiciones de operación y un buen tren de limpieza de los gases, indican que hay una destrucción neta de dioxinas. Los 17 congéneres tóxicos tienen puntos de fusión entre 196 a 305 °C y puntos de ebullición a presión atmosférica entre 438 y 537 °C. Son estables térmicamente y se descomponen por encima de los 750 °C (en el caso de la 2,3,7,8-TCDD). No obstante, unas condiciones oxidantes fuertes con una temperatura alta en la cámara secundaria pueden conseguir que la destrucción sea superior al 99,99 %.

Las cenizas volantes no deberían contener elevados niveles de dioxinas de las inicialmente contenidas en la materia prima. Las cenizas de fondo pueden contener parte de las dioxinas iniciales si el proceso de combustión no ha sido adecuado. En la siguiente Figura se presenta unos valores de referencia de contenidos de dioxinas, obtenidos de la bibliografía (McKay, 2002; Fiedler, 1998).



Puede observarse, que el balance neto de dioxinas puede ser positivo o negativo. Hay una salida importante de dioxinas con las cenizas volantes, que presumiblemente se han formado por las vías catalíticas de precursores y novo síntesis, ya que las cenizas volantes pasan por zonas muy calientes donde los PCDD/Fs que estuviesen presentes en las partículas de basura arrastradas se destruyen.

La formación homogénea de dioxinas/furanos (vía 2 considerada) se produce en un intervalo de temperatura entre 500 y 800 °C. En los procesos implicados pueden estar presentes cuatro rutas:

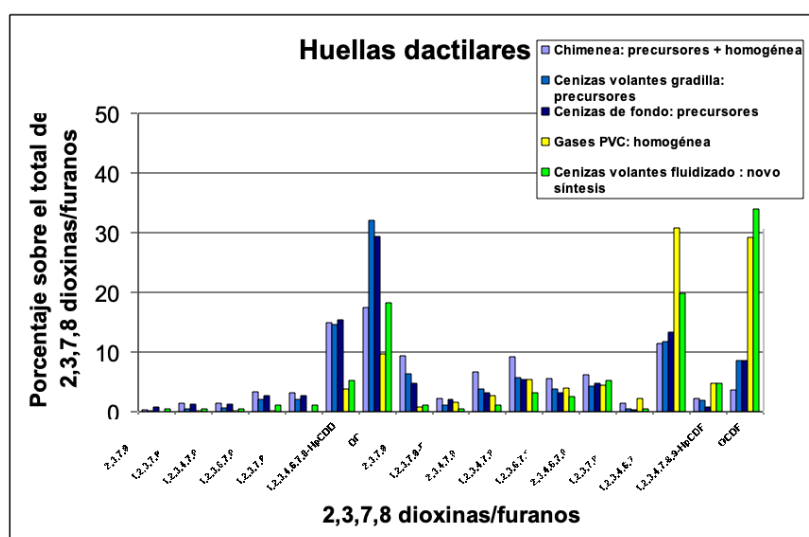
- la ciclación de policlorobifenilos
- la ciclación de éteres de policlorodifenilo
- la cloración de dibenzofurano
- la dechloración del octaclorodibenzofurano

Existe una correlación entre los clorofenoles y clorobencenos (penta y hexaclorobencenos) y la formación de dioxinas y furanos clorados (Shin y Chang, 1999). Por otra parte se ha deducido que la formación de dioxinas cloradas tiene

lugar a partir de orto-fenoxi-fenil intermedios, mientras que la de furanos clorados a partir de dihidroxibifenilos. En fase gas, la cloración tiene lugar debido átomos libres de Cl, procedentes del Cl₂ y del HCl. Cabe considerar las reacciones de destrucción de las dioxinas/furanos formados. A 500-600 °C todos estos compuestos se destruyen, si bien los furanos son más estables que las dioxinas. Cabe diferenciar las reacciones de dechloración que pueden tener lugar a 220-240 °C, mientras que por encima de 300 °C predominan las reacciones de destrucción.

Entre los catalizadores con mayor actividad de cloración en los procesos considerados (vías 3 y 4) cabe citar al CuCl₂, si bien otros cloruros como el de hierro o de níquel pueden tener actividad aunque sensiblemente meno.

La vía catalítica por precursores (tercera vía considerada anteriormente) plantea la posibilidad de que las PCDD/Fs se formen por ruptura térmica y reordenación de compuestos precursores, en general hidrocarburos aromáticos clorados sobre



partículas catalíticas depositadas en las cenizas volantes y/o en las paredes de los conductos, a temperaturas entre 200 y 400 °C. Las combinaciones de formación que pueden darse son infinitas, pero quizás se podrían resumir de la siguiente forma:

- La formación de dioxinas/furanos puede tener lugar a partir de clorofenoles y clorobencenos, si bien parece estar demostrado que a partir de clorofenoles se produce fundamentalmente dioxinas, y a partir de clorobencenos la formación de estructuras PCDD/Fs es menor.
- Estos compuestos precursores, clorobencenos y clorofenoles, pueden haberse formado por descomposición de algún material orgánico clorado, del tipo PVC, o pueden haberse formado por cloración de bencenos y fenoles.
- Se ha comprobado la formación de furanos clorados a partir de bifenilos, si bien este caso la formación de dioxinas cloradas ha sido muy pequeña.

- Otra posible vía indica la posibilidad de que la formación de las dioxinas y furanos clorados y PCBs tenga lugar por la cloración en la última o en las últimas etapas de estructuras dioxinas, furanos y bifenilos no clorados.
- También existe evidencia de la formación de dioxinas/furanos a partir de antraceno y antracenos clorados, proponiéndose que los productos de degradación térmica de estos compuestos participan en las reacciones de formación.

La cuarta vía consiste en la formación de PCDD/F por "síntesis de novo" a partir de compuestos que químicamente no están relacionados con la estructura DD/F, tales como estructuras carbonosas como la del hollín generado. La reacción de-novo la definen Iino y col. (1999) como la reacción de ruptura de una matriz carbonosa, que puede ser residual en la ceniza. Un hollín representa una estructura carbonosa con muchos anillos bencénicos, y por tanto próximo a un PAH de elevado peso molecular y con pocos átomos de hidrógeno. El contenido carbonoso de una ceniza volante de un incinerador que opera de forma correcta está en el rango del 2 al 5 % en masa; su contenido en cobre es de alrededor de 500-1500 $\mu\text{g/g}$ y de cloro sería 500 $\mu\text{g/g}$.

En las incineradoras de residuos urbanos, tiene más importancia la formación de dioxinas por las rutas catalíticas. Esta afirmación está basada en las simulaciones y cálculos realizados:

- En los conductos de gas, se generan por reacción heterogénea del orden de 150-15000 ng dioxinas y furanos clorados/gramo ceniza/segundo. Un valor típico de la concentración de ceniza volante es de 0,5 g/Nm³, por lo que se generan de 75 a 7500 ng dioxinas/furanos clorados/Nm³ s.
- Por el contrario en reacciones homogéneas, los valores sugeridos varían entre 6 y 80 ng de dioxinas y furanos clorados/Nm³ s, por lo que es mucho menor. Las concentraciones típicas en instalaciones grandes de residuos sólidos urbanos es de 3 $\mu\text{g/Nm}^3$ para clorobencenos y 20 $\mu\text{g/Nm}^3$ para clorofenoles. La constante cinética de formación de dioxinas/furanos a partir de clorofenol y 700-800 °C es del orden de $0,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, por lo que con tiempos del orden de 5 segundos o algo mayores, se estaría en el rango de producción indicados anteriormente.

Otro aspecto que puede ser interesante a analizar la formación de dioxinas en las incineradoras es la distribución de congéneres o lo que también se conoce como la

huella dactilar. Por el proceso de novo-síntesis se obtiene una distribución donde el ratio entre furanos y dioxinas es mayor que la unidad. Fiedler y col. observan que la distribución de congéneres emitidos en las incineradoras de residuos municipales y las de residuos peligrosos son indistinguibles. El congéner tóxico más representativo en ambos casos es el 23478-PeCDF, que contribuye en más de un 30%. Figura se muestra esta distribución para cuatro ejemplos, correspondientes a gases de chimenea, cenizas volantes una incineradora de gradilla, ceniza de fondo, gases procedentes de una combustión de PVC en atmósfera rica de fuel obtenida en nuestro laboratorio, y otro ejemplo de cenizas volantes de una incineradora de lecho fluidizado. Los tres primeros ejemplos corresponden a una distribución donde la vía de formación de dioxinas/furanos lo es presumiblemente vía precursores, probablemente del tipo de clorofenoles, ya que predomina la formación de dioxinas sobre furanos. En las cenizas volantes de la incineradora de lecho fluidizado predomina la novo-síntesis ya que se encuentran más furanos que dioxinas. En la formación en fase homogénea, la composición de la materia prima, como es el caso de PVC, tiene lógicamente una gran incidencia.

Control de las emisiones de contaminantes en una incineradora

En cuanto a los procesos de eliminación de los contaminantes, existen varios procesos específicos para dioxinas.

A lo largo de los años se han utilizado diferentes técnicas aplicadas al control de las emisiones de PCDD/Fs y COVs, siendo la adsorción en carbón activo (desde 1980) y la oxidación térmica a altas temperaturas los métodos más utilizados. Pero estas técnicas tienen inconvenientes, por un lado con la adsorción en carbón activo se consigue cambiar de fase el contaminante pero no se elimina sino que se obtiene un nuevo residuo que hay que tratar y gestionar, y por otro lado la oxidación térmica necesita alcanzar muy altas temperaturas por lo que el aporte energético es considerable y con él la economía del proceso. Debido a estos inconvenientes se precisa de técnicas nuevas, más económicas y con capacidad de eliminar los contaminantes, este es el caso de la oxidación catalítica.

Se pueden distinguir al menos tres tipos de procesos basados en distintas propiedades:

1. Procesos de adsorción. Son sistemas en los que se utiliza el carbón activado o lignito para eliminar por adsorción las dioxinas y el mercurio. Generalmente se

basan en los sistemas seco y semi-seco, pero con la inyección del carbón, seguida de un filtro de mangas para recoger el sólido. Las dosis con que se trabaja son de pocos miligramos por metro cúbico de gas a tratar. También se está estudiando la posibilidad de utilizar monolitos de estructura fibrosa que contiene carbón activo incorporado en su interior e incluso el uso de nanotubos de carbón. En todos estos equipos hay que cuidar el control de la temperatura, pues se podría producir el fenómeno "de-novo".

2. Procesos de inhibición. Como inhibidores, se han ensayado diferentes sustancias: EDTA (etilendiamina tetracético ácido), NTA (ácido nitriloacético), sulfuro de sodio, aminas, urea, amoníaco, amidas de ácido sulfúrico. Las aminas parece ser que desactivan el cobre superficial. Entre otros inhibidores cabe considerar el SO_2 por su reacción con el cloro molecular y por los posibles efectos del azufre sobre el catalizador de cobre. La adición de Ca(OH)_2 en experimentos de novo-síntesis disminuye la formación de dioxinas/furanos clorados por su carácter básico. Por otra parte también retiene el HCl, y en este sentido se está investigando el CaCO_3 , que aunque menos efectivo que el Ca(OH)_2 también retiene el HCl.
3. Procesos catalíticos. Son procesos en los que las dioxinas quedan retenidas y descompuestas.

En estos procesos y en general, la destrucción de los compuestos volátiles (VOCs) en general es más efectiva que la de los compuestos clorados (Cl-VOCs). Los catalizadores utilizados para la destrucción de contaminantes, especialmente dioxinas, pueden clasificarse en base a distintos criterios. Si nos centramos en su composición química, se pueden distinguir:

- (1) Catalizadores con base Pt/Pd. Se ha demostrado que estos catalizadores son muy eficaces tanto en forma de esferas como de monolitos. Se ha comprobado que no son tan eficaces como los basados en cromo o vanadio, pero su vida útil es muy grande, por lo que pueden recomendarse en ciertos casos. Debido al alto precio de los componentes activos, se recomienda su uso en forma de depósito en la zona externa de las partículas, lo que produce que la cantidad de catalizador activo por kg de catalizador sea bastante bajo.
- (2) Catalizadores con base $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ sobre TiO_2 . Son catalizadores muy activos, pero se ha observado que se desactivan a altas temperaturas

(aprox. 330 °C) en presencia de cloro, lo que restringe mucho su uso. Por ello deben utilizarse a temperaturas en el rango 220-300 °C, lo que implica un alto tiempo de residencia .

- (3)Catalizadores con base cromo. En estos catalizadores muy a menudo se encuentran también algunos óxidos de cobre o de cobalto. Estos catalizadores son muy activos pero se desactivan por la formación de CrO_2Cl_2 en presencia de corrientes gaseosas con alto contenido en cloro.

Se han desarrollado sistemas en los que la eliminación de los NO_x es simultánea con la de dioxinas. Estos sistemas se basan en el uso de catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ que se sitúan en un reactor en serie con el incinerador, en el que se produce la reducción catalítica con NH_3 (proceso SCR). Uno de los problemas que se podría presentar es la desactivación de estos catalizadores con los metales pesados que contiene la corriente gaseosa. El uso de estos catalizadores (denominados SCR) muestra que es fácil reducir las emisiones de dioxinas por debajo de 0.1 ng/Nm^3 , trabajando en ausencia de amoníaco.

Existen estudios donde se consigue este poder catalítico de manera muy efectiva con el uso de metales nobles (Pt, Pd, Rh...) y óxidos de metales de transición, pero son catalizadores caros y fácilmente desactivables con Cl_2 y HCl . También se han estudiado óxidos de cromo, cobre, manganeso, etc. soportados sobre zeolitas y TiO_2 pero tienen baja actividad a temperaturas bajas (200-300°C). A comienzos de 1990, distintos trabajos dedujeron que un catalizador de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ soportado en TiO_2 producía una disminución de contaminantes organoclorados como PCDDs/Fs a bajas temperaturas. Su eficacia radica en el alto poder de oxidación que tiene el óxido de vanadio y su alta actividad y selectividad frente a los COV y una muy elevada estabilidad frente al Cl_2 y HCl .

El catalizador que generalmente se utiliza está soportado sobre TiO_2 que no es una fase del todo inactiva por lo que ayuda en la función del V_2O_5 y además suele añadirse WO_3 que impide la pronta desactivación del catalizador por envenenamiento con SO_2 . Este catalizador comercialmente suele denominarse DeNOx y tiene la formulación $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ en distintas proporciones según las casas comerciales.

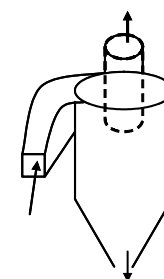
El efecto combinado del catalizador de óxido de vanadio lo ha convertido en un método muy útil para el control de emisiones en los procesos de combustión, porque además de las dos funciones expuestas también consigue disminuir la cantidad de emisiones de CO. Hay diferentes vertientes de estudios donde se investiga la

eficacia para la eliminación de distintos tipos de compuestos orgánicos, principalmente organoclorados y precursores de las dioxinas para así extrapolar los resultados al comportamiento de las dioxinas. Se ha estudiado la oxidación catalítica del 1,2-diclorobenceno sobre catalizadores basados en V_2O_5/TiO_2 añadiendo distintos aditivos (como el WO_3).

Los gases generados en la combustión (independientemente que se produzca en exclusiva con residuos o como resultado de una co-incineración) deben depurarse antes de su lanzamiento a la atmósfera. La mayor preocupación está en los organoclorados de la familia de las dioxinas y furanos, pues son compuestos químicos tóxicos y bioacumulativos. Además hay otros contaminantes de gran relevancia como el monóxido de carbono, las partículas en suspensión (se incluye los metales pesados Pb y Cd y trazas de Hg), los acidulantes (HCl, HF, SO_2 , NO_x), los metales pesados en forma gaseosa (principalmente el Hg) y los hidrocarburos policíclicos clorados (en partícula y gases).

Un parámetro muy importante a tener en cuenta en una planta de incineración es la configuración de los sistemas de limpieza de gases. Estos sistemas disminuirán los posibles contaminantes producidos y las partículas. Existen muchos dispositivos para una adecuada limpieza de los gases que veremos a continuación:

Ciclones. Son equipos para la eliminación de partículas grandes. Trabajan generalmente en frío y se basan en proporcionar a los sólidos un recorrido con diversos obstáculos, (Figura).



Salida gas limpio

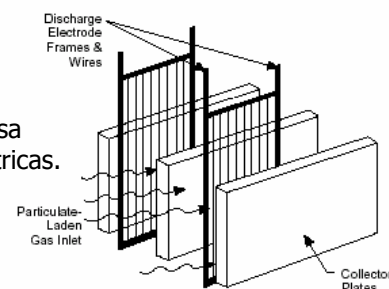
Partículas chocan con paredes, disminuyen su velocidad y caen por gravedad

Salida partículas

Filtros de manga: para la eliminación de partículas más pequeñas. Se trata de un filtro de tela que retiene el polvo y también trabajan en frío. Las telas deben limpiarse y reemplazarse a lo largo del tiempo.

Precipitador electrostático (EST).

Mediante un gran voltaje se produce la recogida de partículas finas. Existen EST que trabajan en frío y otros en caliente. Es en estos últimos donde se ha observado el

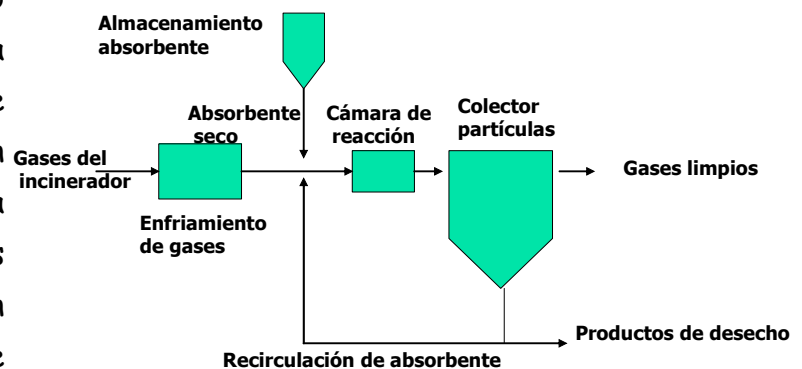


Las partículas se cargan eléctricamente y se adhieren a las placas. Caen por gravedad.

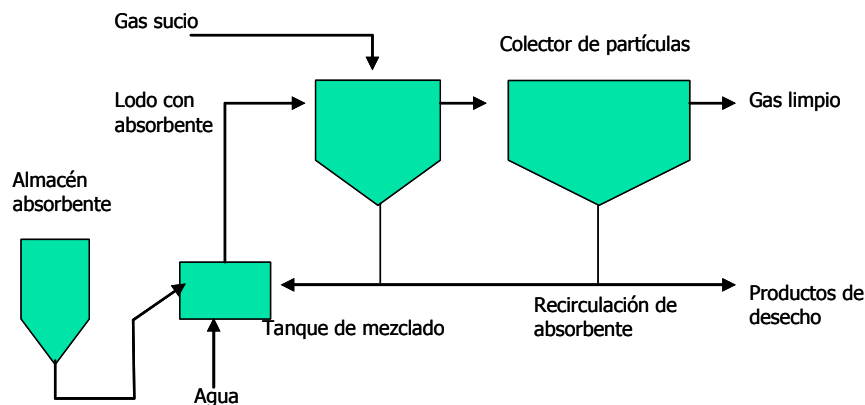
fenómeno de "síntesis de-novo" por lo que hoy en día prácticamente no existen los EST calientes. Los EST fríos no presentan este problema.

Sistemas de depuración de gases por lavado básico. Son sistemas que sirven para recoger diversos contaminantes. Existen tres posibilidades, que son:

1. Inyección de reactivo seco (sistema seco). En la Figura se presenta un esquema de este sistema. Se basa en inyectar cal (CaO) en la corriente gaseosa. Los contaminantes ácidos son atrapados por la cal, que se retira por medio de un precipitador o filtro de mangas.



2. Pulverización y secado del reactivo (sistema semiseco). Se basa en dispersar lechada de cal (Ca(OH)_2) ente gaseosa. El agua se evapora y se recoge el sólido en un sistema apropiado. Existen otros sistemas que utilizan bicarbonato sódico en lugar de cal como reactivo en el proceso.



en un sistema apropiado. Existen otros sistemas que utilizan bicarbonato sódico en lugar de cal como reactivo en el proceso.

3. Lavado mediante scrubber (sistema húmedo).

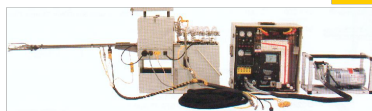
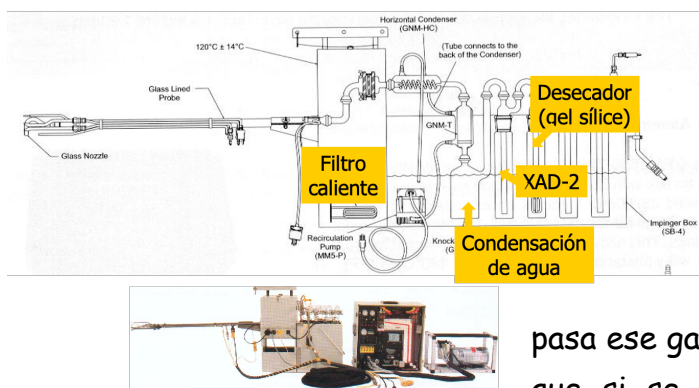
Generalmente implica dos torres de lavado en serie. El lavado se efectúa con soluciones acuosas neutralizantes (hidróxido de calcio o sodio) de los gases ácidos, y en una segunda etapa con sosa, para eliminar el SO_2 . Suele ser eficiente en la condensación de los vapores de mercurio. Es muy eficaz para la eliminación de gases ácidos, pero ineficiente para la eliminación de volátiles orgánicos o dioxinas. El inconveniente es que genera unas aguas que deben tratarse.

Existen otros procesos de tratamiento de gases más específicos de dioxinas y compuestos clorados, que serán comentados con detalle en la segunda parte del presente proyecto.

Para concluir este apartado, es importante resaltar que la EPA (Agencia de protección medioambiental de EE.UU.) considera la incineración controlada una fuente menor de dioxinas. Este organismo aboga por un control más eficiente de los fuegos espontáneos o no controlados, además de las emisiones en vehículos diesel, y consideran éstas las fuentes principales en lo que al nivel de dioxinas se refiere. A una conclusión similar se llega en el estudio realizado en nuestro país acerca de la emisión de dioxinas en sistemas de incineración de residuos municipales (Fabrellas y col., 2001)

Muestreo de contaminantes en fuentes estacionarias

Otro punto interesante que quería mostrar es cómo se hace el muestreo de contaminantes en fuentes estacionarias: dioxinas, metales pesados, etc.



En las chimeneas de la industria y en general en lo que se llaman fuentes estacionarias, la legislación marca que el muestreo de dioxinas y metales pesados debe hacerse de forma isocinética. Esto quiere decir que la captación debe realizarse a la misma velocidad a la que

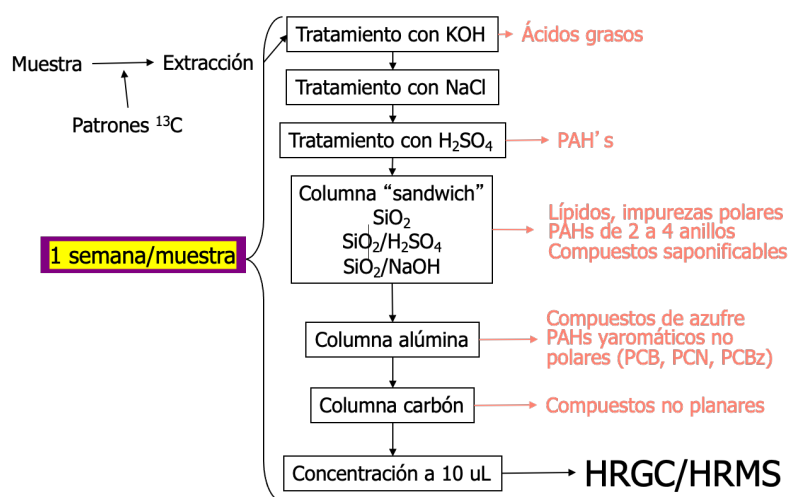
pasa ese gas a través de la chimenea. Esto es debido a que si se realizara a mayor o menor velocidad se podría producir una concentración o una dilución de los

contaminantes emitidos. Este muestreo isocinético se realiza con un equipo como el que podemos ver en la imagen, en el que hay una boquilla (que puede cambiarse), de las que se dispone de varios tamaños. La boquilla da acceso a la sonda calefactada en la que está también dispuesto un tubo de Pitot (medida de la velocidad). También hay una sonda de temperatura puesto que luego necesitaremos saber a qué temperatura se está muestreando. La sonda está a unos 200° y el gas que pasa por el interior de este tubo se hace pasar luego a una zona de filtro caliente que se mantiene a 120°. Este gas se hace pasar por un sistema de enfriamiento con agua y hielo. En ese momento condensa la humedad que pueda tener el gas y posteriormente se hace pasar por una resina tipo XAD-2 que es capaz de absorber los compuestos orgánicos.

La disposición vertical permite que el agua condensada pueda recogerse en un frasco que se dispone en la parte inferior, y el gas, ya sin contaminantes orgánicos, va pasando por distintos desecadores de forma que el sistema de impulsión recoge el gas seco y se mide la cantidad de gases.

El muestreo sigue la norma europea 1948-1 de 1996. Esta norma indica, además de que debe ser isocinético, indica que el volumen necesario que es de 10 m³ en un periodo de entre cinco y ocho horas para el caso de dioxinas. Se debe analizar por separado la resina XAD2, el agua recogida en frasco, el disolvente de limpieza de la zona antes de la resina y el disolvente de la limpieza de la zona posterior a la resina.

Análisis de dioxinas



El análisis de dioxinas se realiza en varias etapas. Una vez recogidas las muestras hay que hacer una extracción en un equipo tipo Soxhlet o equivalente. Se utilizan patrones de análisis marcados isotópicamente para determinar las cantidades de contaminantes.

Esa limpieza tiene lugar en muchas etapas y es realmente muy laborioso. Cada muestra puede llevar entre dos y tres semanas para poder dar el dato final.

El análisis instrumental se realiza con un equipo de masas de alta resolución en el que se cuantifica todos los distintos congéneres atendiendo a la señal que producen los compuestos marcados introducidos antes, después de la extracción etc.

También existe un método de muestreo en continuo (atención: no es análisis en continuo, solo muestreo). Este es equivalente al muestreo isocinético que hemos comentado. Estos sistemas presentan una serie de ventajas como son que la muestra se recoge durante 2 semanas a 3 meses, con lo que es muy representativa. La



muestra posteriormente se debe llevar al laboratorio y realizar el análisis que hemos comentado.

Valorización de escorias y cenizas volantes

Probablemente las escorias de una incineradora de RSU, así como su análisis da una perfecta pauta del funcionamiento de la misma. La cantidad generada dependerá de la caracterización del RSU, en particular de su fracción inerte. En términos generales y para el RSU medio generado en España, la cantidad de escoria oscila sobre el 22% del residuo entrante, en peso.

Las escorias de RSU son una mezcla heterogénea de metales, vidrios, piedras, cerámica, escombros, material sin quemar, etc., con una distribución granulométrica de:

- 20% en peso de tamaño mayor de 10 μm .
- 10% en peso de tamaño inferior a 60 μm .

La escoria es un material básicamente alcalino, los óxidos de Si, Ca, Na, Al, Fe, Mg y K, superan el 75% en peso. Otros elementos están también presentes en las escorias de RSU, como el Cl, S, Pb, Sn, As, Cd, Hg, Cu y Ni, los cuales se encuentran en traza, pero en cantidades superiores a los materiales geológicos naturales.

El material orgánico puede oscilar entre el 3- 20%. La densidad se halla entre 0,8 y 2,5 g/cm³.

Más significativa parece la calidad de la escoria, ya que ello es un síntoma de la eficacia de la combustión. Los principales componentes de las escorias son:

- Vidrios, cerámicas y similares.
- Materiales férricos y no-férricos.
- Materiales combustibles y materia orgánica.

Escorias bien quemadas: proceden de las grandes instalaciones de incineración en continuo. Suelen representar el 10% del residuo respecto al RSU entrante en volumen o entre el 20% y el 30% del residuo en peso.

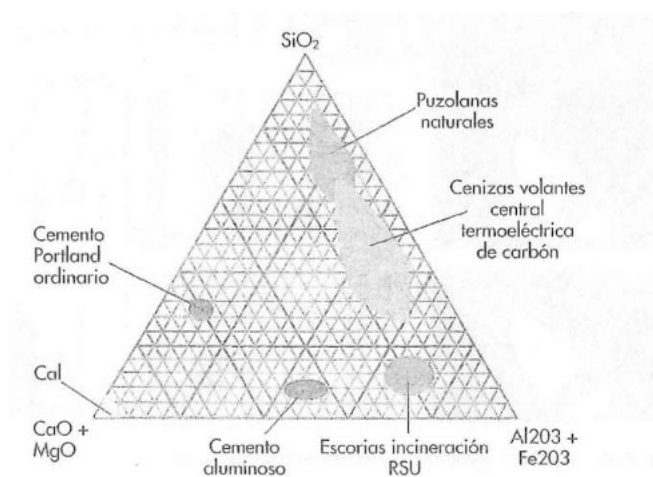
Escorias intermedias: corresponden a aquellos hornos que generan el 20% de residuo en volumen o bien del 25% al 35% del residuo entrante en peso.

Escorias mal quemadas: se producen en procesos intermitentes de alimentación muy deficiente. Su cantidad supone entre el 30% y el 40% en volumen respecto al total de residuo entrante.

Para que las escorias puedan ser valorizadas es necesario separar los metales como medida fundamental. La legislación española impone que las escorias no lleven cenizas volantes procedentes de la caldera ni del lavado de gases para que se puedan valorizar, esta condición se consigue enviando las cenizas volantes de la caldera hacia el silo de residuos de la depuración de gases. Esta legislación impone también un seguimiento exhaustivo el destino final de las escorias y condiciones muy estrictas para su utilización.

Las escorias se desferrizan por medios magnéticos; en general debe mejorarse la calidad de la chatarra limpiándola por medio de una criba vibrante o bien por trituración y cribado.

Las escorias procedentes de la incineración de RSU, en particular las que proceden de hornos equipados con solera de parrilla, se caracterizan por tener una carga orgánica importante. Como indica el diagrama ternario de la Figura, la situación de las escorias es próxima a la de las arcillas, por lo que su ceramización no presenta problemas especiales (hay que mencionar que la escoria que aparece en el diagrama es genérica, o sea que incluye también escorias metalúrgicas).



Por otra parte, las cenizas volantes suponen un 1 a 3.5 % del material de entrada. Las cenizas volantes contienen la mayor parte de los metales contenidos en los gases y partículas en suspensión. Ello les confiere un carácter de residuo peligroso en la mayoría de las reglamentaciones internacionales. Su carácter volátil las hace muy

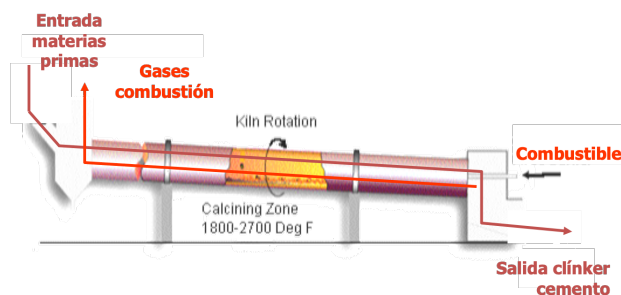
difíciles de tratar y generalmente se mezclan con morteros o cementos para su inmovilización. La mayoría de países, sino todos, prohíben su vertido.

Incineración de residuos en cementeras

Otro tema interesante en cuanto al tratamiento de residuos es la incineración de residuos en cementeras, esto es, el uso de residuos como combustible alternativo en plantas de cemento. Existen otras industrias que también utilizan residuos, pero el caso de las cementeras es el más importante. Se pueden utilizar muchos tipos de residuos, como son neumáticos, lodos de depuradoras, residuos tóxicos y peligrosos ... luego veremos algunos datos. En la tabla tenemos las condiciones típicas en un horno de cemento y el horno de una incineradora.

Parámetro	Horno cemento	Incinerador
Temperatura máxima del gas	> 2200 °C	£ 1300 °C
Temperatura máxima del sólido	1420-1480 °C	1200 °C
Tiempo resid. gas a > 1100 °C	6-10 s.	0-3 s.
Tiempo resid. sólido a > 1100 °C	20-30 min.	<2 min.
Turbulencia (Número Reynolds)	>100000	>10000
Tipo de flujo	En contracorriente	En paralelo

Si comparamos los dos los dos condiciones vemos que el horno de cemento puede ser igual o incluso mejor desde el punto de vista de destrucción térmica que un horno de incineración, por lo que se puede concluir que el horno de cemento proporciona suficiente tiempo de reacción concentración oxígeno y temperatura para destruir todos los productos compuesto presentes en el residuo con una eficiencia mayor del 99,9999 %.



El horno de cemento consiste en un horno rotatorio, como conoceréis, en el que las materias primas se introducen por un lado (llamado cabeza del horno) y en la cola se introduce el combustible. En un horno de cemento típicamente coque de petróleo, que es el residuo final de la destilación del petróleo.

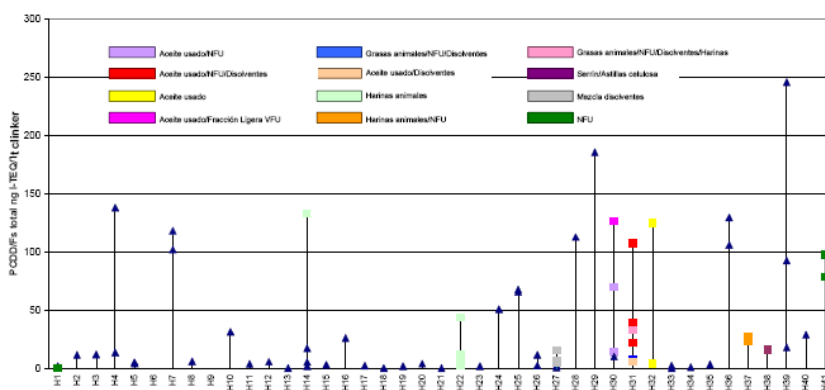
En la parte final en la cola del horno hay un quemador que está quemando continuamente ese combustible de manera que el movimiento del sólido y del gas es en contracorriente. Las temperaturas a las que se llevan en el horno de cemento son de 2200°C más o menos como hemos comentado anteriormente.

El proceso del cemento se caracteriza por la descarbonatación de la materia prima utilizada, esto es, la mayor parte del CO2 emitido no tendrá nada que ver con el uso de residuos. Además, el % de retención de metales muy alta, excepto los más volátiles (Cd, Hg) por lo que para el uso de residuos, se restringe el uso de materiales con alto contenido en metales volátiles.

Emisiones de dioxinas.



Se realizó en España un inventario de emisiones en el sector cementero en el caso de las dioxinas y furanos. Se evaluaron el 70 % de los hornos de cemento que existían en aquel momento (2000-2003) en el país. Se realizaron muestreos en condiciones de operación reales y en sistemas con instalaciones con y sin utilización de residuos. En aquellas pruebas se utilizaron 12 tipos de combustibles que podemos ver aquí: aceites usados, disolventes, neumáticos fuera de uso, grasas animales, ...



Se utilizaron 12 tipos de combustibles que podemos ver aquí: aceites usados, disolventes, neumáticos fuera de uso, grasas animales, ...

Los resultados de los muestreos indican que utilizando combustible convencionales las emisiones están en el rango de que podemos ver ahí entre 0,0002 y 0,054 ng/m³ y con combustible alternativo los rangos son similares. El valor medio de emisiones fue de 0,01 ng/m³.

Rango de emisiones (ng I-TEQ/Nm3)	
Combustible Convencional	0,0002-0,054
Combustible Alternativo	0,0004-0,049
Valor medio (n= 89)	0,0113

En la gráfica vemos las emisiones por tonelada el Clinker utilizando distintos residuos. Podemos comprobar que las emisiones no siguen un patrón definido por tipo de residuo y que con combustibles tradicionales las emisiones son incluso más alto de forma que no existe una relación directa de la utilización de un tipo determinado tipo de residuos y el contenido en dioxinas emitido, sino que más bien una función de las condiciones de operación y características del horno.

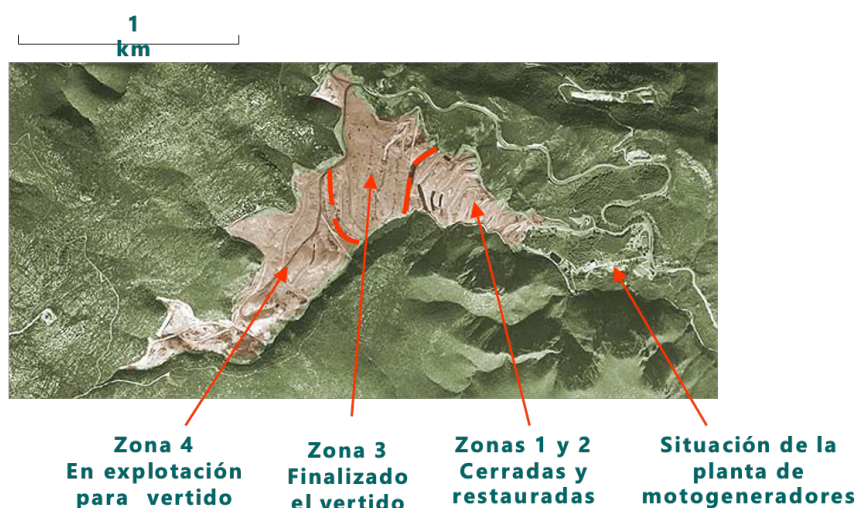
Uno de los residuos que más utilizan las cementeras son los neumáticos fuera de uso (NFU) cuyos constituyentes orgánicos se queman completamente en el horno mientras que la parte metálica de los neumáticos se incorpora al clinker. Los NFU no contienen cloro por lo que no deben dar problemas de dioxinas, ahora si el control es necesario las condiciones y las emisiones.

Como ya hemos comentado los fuegos no controlados son la fuente principal de dioxinas en Estados Unidos según la EPA, que indica que la quema de residuos en cementeras es la mejor tecnología disponible demostrado de forma que en el horno de cemento las emisiones de dioxinas y otros compuestos peligrosos son muy bajas.

Vertederos

Para terminar quería describir cómo funciona un vertedero. Utilizaremos como ejemplo el vertedero del Garraf, que está cerca de la de Barcelona.

En un vertedero lo que se realiza es una deposición de residuos en distintas capas. Aquí tenemos distintas zonas de vertido, que fueron por supuestos estudiadas geológicamente a fin de construir el vertedero en la mejor ubicación posible. Se hace un estudio del terreno de ver donde se pueden situar cada uno de los de los vasos de vertidos y la zona de generación eléctrica.



En el vaso de vertido se van introduciendo esas capas de residuos y entre capa y capa de residuos se introduce una capa de arena o de tierra de forma que lo que se produce dentro del vertido es una descomposición anaerobia de la materia orgánica.

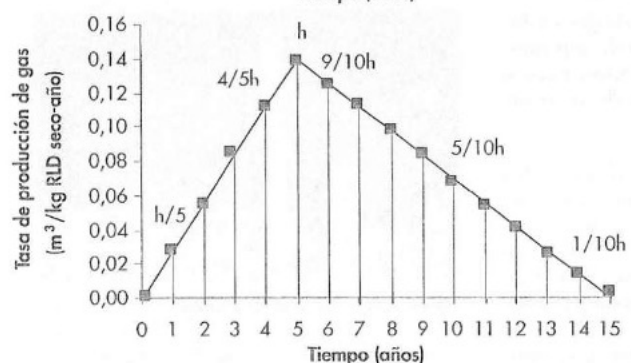
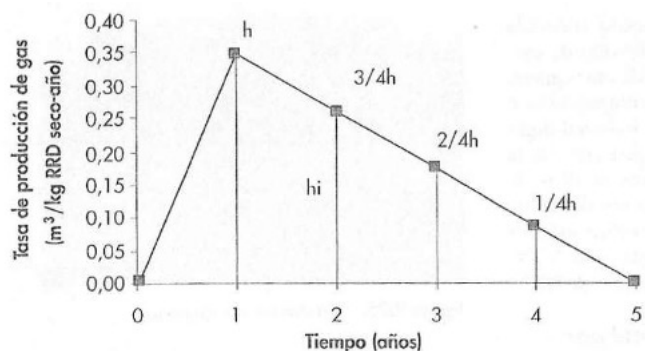
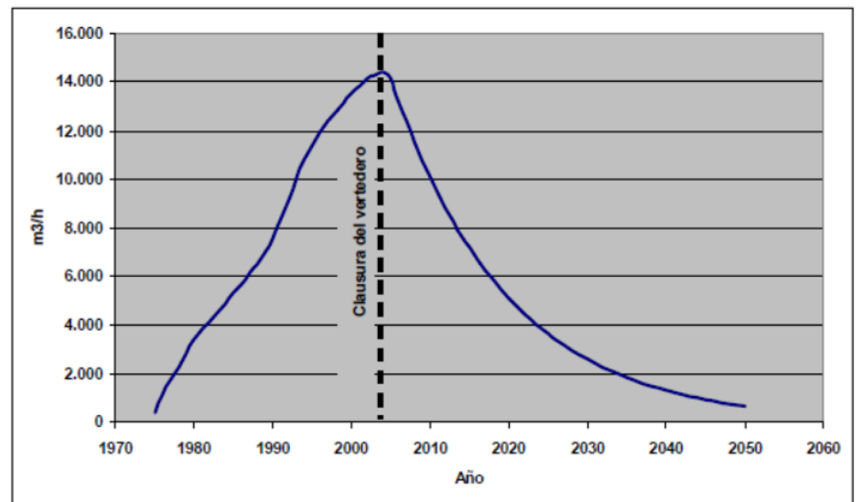
Esta descomposición anaerobia va generando biogás a lo largo del tiempo, produciendo un aumento de temperatura.

Tenemos en la Figura datos sobre la emisión de biogás del vertedero. El pico más alto se produjo alrededor de 2005, y ahora estarán por generando en torno a 6000 m³/hora de gas. La descomposición en el vertedero es tan lenta que la producción de biogás tiene lugar a lo largo de casi 100 años !!

Usualmente, para estimar la generación de biogás se dividen los materiales en fácilmente biodegradables (residuos de jardín, alimentos, etc.), y difícil o moderadamente biodegradables (papel, textiles, madera, etc.). Los residuos fácilmente biodegradables presentan un contenido de humedad más alto, lo que posibilita la actividad biológica inicial.

Uno de los métodos está basado en la estequiometría de la conversión. Se basa en la composición elemental de la mezcla de residuos, obteniendo una fórmula empírica típica.

Curva de generación de biogás de un vertedero



Cuando en el vertedero se depositan las distintas capas, se va introduciendo lo que se llaman 'pozos de captación' que no son más que tubos de PVC principalmente con agujeros que permiten recoger a través de estos tubos el gas. Estos tubos se reúnen todos en uno (colector principal) y se llevan a un centro a una central de aspiración. El destino más general de este gas es la generación eléctrica con motogeneradores, pero siempre disponemos de una antorcha por si algún problema.



Como ya hemos comentado, uno de los problemas principales de los vertederos es la presencia de lixiviados que se llevan a una balsa, de donde se recogen con camiones para proceder a regar el vaso de vertido con estos lixiviados.

RESIDUOS DE PLÁSTICO

Los residuos de plástico son especialmente problemáticos. Hay estimaciones que dicen que alrededor de 10 millones de toneladas de plástico llegan al mar cada año. Esto, si tenemos en cuenta la población mundial y haciendo una simple división, corresponde a 1.5 kg de plástico por persona de este planeta al año. Para hacernos una idea, esto supone que de los 500 kg de basura que generamos por persona en España al año, 1.5 kg son plásticos que llegan al mar. ¿Es mucho? ¿Es poco? Bueno, es un tema de reflexión. Las cifras están ahí.



¿Por qué llega el plástico al mar? Primero, los plásticos son casi indestructibles. Hace poco me comentó mi hijo, 5º de primaria, que su profesora les dijo que un plástico no se descompone hasta que pasan 100 años. No es así, la cifra es muy superior y lo peor es que la destrucción, como veremos, no hace que desaparezca el plástico, sino que se van a producir partículas cada vez

más pequeñas, invisibles, que persisten muchos siglos.

Segunda razón, son livianos, no pesan. Esto hace que el aire o las corrientes de agua los lleven al sumidero natural de todo el mundo que es el mar. Veremos a continuación algunos mecanismos de transporte.

Otra razón que se suele esgrimir es que se produce mucho plástico, pero ¿realmente se produce mucho plástico? Y la última cuestión es la ya mencionada sobre el deficiente tratamiento de los residuos.

Veamos algunas cifras en la Figura. Si hay algo en este mundo que se produzca mucho es cemento. 4000 millones de toneladas al año. Madera en fibras, alrededor de 500 ton/año... La cifra global de plásticos es de aprox. 350 ton. Vemos que se produce más madera... pero claro, esta es biodegradable y es "amiga".



Segunda cuestión, ¿se trata el plástico adecuadamente? Bueno hemos visto que no, pero además es que ni siquiera se deposita adecuadamente. Todos tenemos en mente contenedores en nuestras ciudades rodeados por plásticos que ni siquiera han sido depositados dentro. También es verdad que el tema no es exclusivo de los plásticos.

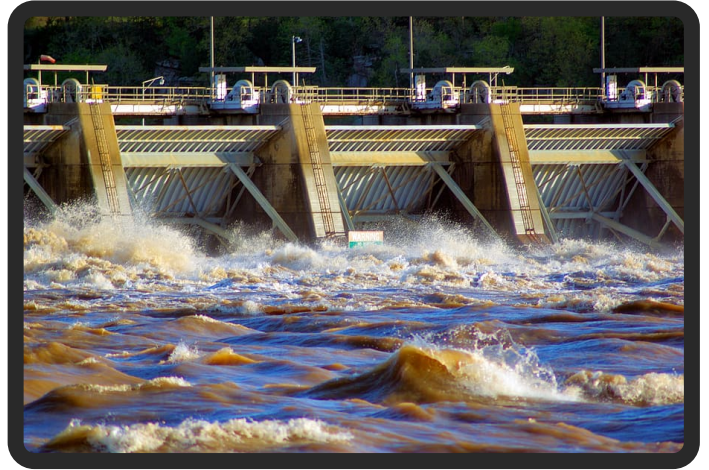
Es verdad que la tasa de reciclado de los plásticos ha ido aumentando, con cifras que se mueven desde el 24 % en 2005 al 43% en 2016, pero aun así queda mucho por hacer. Además, estas cifras hay que tomarlas con mucho cuidado porque dependiendo de la fuente que se trate (productores, ecologistas, grupos de presión, ...) vamos a encontrar cifras muy distintas.

Este deficiente tratamiento lo que produce es que llegue al mar ese residuo por varios mecanismos como comentaremos: por acción humana, por ríos, vientos, pérdida

"accidental". formando lo que se llaman "desechos marinos" que contienen muchos plásticos, pero también madera y otros componentes.

Los mecanismos por los que llegan al mar estos residuos plásticos están bien estudiados. Hay muchísimas vías de entrada, entre las que destacaría lo que se denomina "urban runoff" que sería la

escorrentía urbana. Esto consiste simplemente en aguas de lluvia que transportan plásticos y otros residuos. Pensemos en episodios de lluvias abundantes como está ocurriendo, lamentablemente, en muchas ocasiones. Algunos organismos, ayuntamientos y comunidades de regantes, están intentando implementar algunos dispositivos que permitan evitar que los sólidos arrastrados lleguen al mar. Se introducen en aliviaderos por los que el agua se dirige al mar.

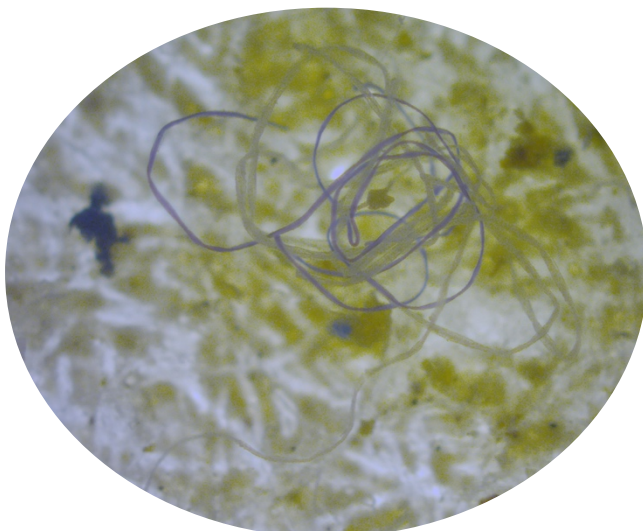


MICROPLÁSTICOS

El problema del plástico ya no es el del "macroplástico" sino que éste se va a ir degradando, se va haciendo más pequeño, hasta que forma lo que se llama "microplástico" que son partículas muy pequeñas. Ya hemos dicho que son prácticamente indestructibles...

Pero ¿qué son los microplásticos? No hay consenso final en la definición. Está claro que son plásticos muy pequeños, pero el límite no está demasiado consensuado. En general se admite que son partículas de plástico cuyo tamaño está entre 5 mm y 100

micras. Si son mayores se trataría de macroplásticos y si está por debajo se habla de nanoplásticos. Fijémonos que una mota de polvo tiene aprox. 500 micras. O sea, que estamos hablando de partículas prácticamente invisibles.

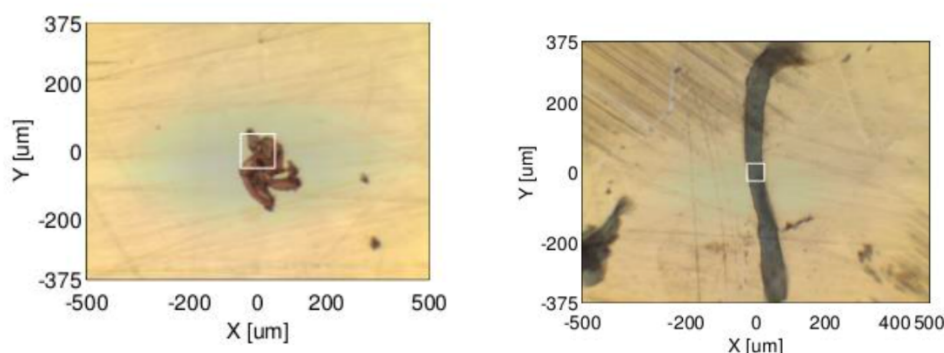


Algunos titulares en prensa producen confusión más que nada. Es fácil encontrar titulares del tipo "Recogida de microplásticos en la playa" o similares. El

periodismo se empeña en que los microplásticos pueden recogerse sin mucho esfuerzo, pero dada la definición que acabamos de comentar, vemos que es muy probable que lo que se recojan en la playa no sean microplásticos, pero esto contribuye al caos general en este tipo de temas. Desde luego en este caso, la iniciativa es buena pero no se recogen microplásticos.

Aparte de por el polímero que los constituyen, si es PE, PVC... los microplásticos se clasifican en primarios y secundarios. Los primarios serían los que se fabrican ya como microplástico. Ahora hay más restricciones para su fabricación, pero se han utilizado generalmente en productos de higiene (cremas exfoliantes, pasta de dientes, geles, ...). Los microplásticos secundarios son los que hemos comentado se derivan del desgaste o degradación de los plásticos grandes (calor, UV, degradación mecánica o biológica).

También se clasifican por la forma que tienen. Estarían los fragmentos (más grandes, casi diríamos que son macroplásticos), las microfibras (con forma alargada, vistas al microscopio), microesferas y microperlas que son pequeñas esferas, también hay espumas y pellets. Entre pellets, microesferas y microperlas las diferencias son muy sutiles. Diríamos pues que hay microfibras, alargadas, y micropartículas de forma esférica o no definida. Tenemos un ejemplo en la Figura.

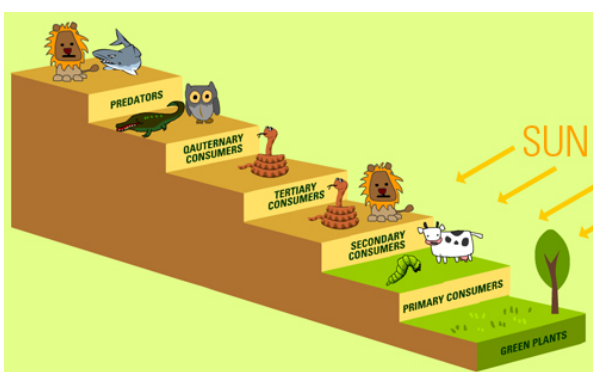


Ya hemos hablado de cuáles son las fuentes, pero por comentar alguna cosa más sería posible la descarga accidental de microplásticos primarios, y otra posible fuente de la que cada vez se habla más son las aguas de lavado de prendas. Si la ropa es de poliéster, este es exactamente lo mismo que el PET y ya está en forma de fibras con lo que se comprueba que pueden ser un gran problema. Ya hay fabricantes de lavadoras que indican que disponen de filtros para evitar la descarga de microplásticos.

Veamos qué le pasa a los microplásticos en los sistemas de tratamiento de aguas residuales. Se ha visto en un estudio (Corea del Sur) que en un sistema convencional se elimina un 75 % de los microplásticos en el tratamiento primario. Además, se aumenta al 95 % en el tratamiento secundario. Se necesitaría un tratamiento de terciario avanzado para aumentarlo al 98 %. Dentro de este tratamiento destacan la filtración con arena (que es caro), electrocoagulación (mucho más caro). Así en general en las plantas no hay un sistema específico de tratamiento de los microplásticos, pero sí que se produce una cierta reducción de los mismos. Aunque estas cifras seguramente serán muy poco reproducibles en otros sistemas. Así el agua depurada va a contener una cantidad (importante o no) de microplásticos, que se van a usar en riego de cultivos, o se van a llevar directamente al mar.



Más adelante hablaremos de la presencia de microplásticos en alimentos, pero veamos qué efectos puede tener su presencia en el mar. El primero sería el bloqueo del tracto intestinal de los peces, pero esto estaría restringido más bien a macroplásticos. Se ha comprobado que la presencia de nanoplasticos en agua disminuye la eficacia de la fotosíntesis de las algas, pero en sistemas en que se añaden estas partículas en cantidades importantes. Lo que sí es cierto es que, aparte de por su existencia en sí, las micropartículas de plástico, debido a su tensión superficial y propiedades de superficie, atraen a otras moléculas que muy probablemente estén formadas por contaminantes. Así se ha visto que la concentración de PAHs y PCBs en microplásticos de un agua son 1 millón de veces mayor que la del agua de mar; como veremos, los peces pueden eliminar parte de los plásticos que ingieren, pero no esos contaminantes.



De hecho, se ha observado un aumento de los niveles de microplásticos en la cadena trófica, o sea que tampoco se eliminan fácilmente. Esto es, que los peces más grandes tienen mayores niveles de microplásticos que los pequeños, ...

En cuanto a efecto de los microplásticos en los humanos, no existe aún evidencia de

efectos biológicos. No hay conclusiones. Es verdad que, si los plásticos llevan adheridos otros contaminantes, representaría un problema añadido. El plástico como tal probablemente pasará por el tracto digestivo y se excrete, de hecho, se han encontrado en heces humanas.

¿Cómo se analizan los microplásticos? Se lleva a cabo un procedimiento que incluye la preparación de la muestra, el aislamiento de los microplásticos, su conteo y la determinación de su naturaleza (identificación).



En cuanto a la preparación de la muestra, depende mucho de ésta. Para aguas y sustancias solubles, se dispone simplemente de un filtro, de tamaño de poro adecuado, en el que se retendrán las partículas. Otros líquidos como aceites, cerveza, vinos, zumos, ... también se analizarían así. Otros métodos similares serían la flotación y la sedimentación. Cuando la matriz no es soluble, o bien se disecciona al animal buscando los plásticos y separarlos, o bien se digieren con tratamientos básicos, ácidos o enzimáticos. Estos tratamientos pueden eliminar algunos plásticos, dependiendo de su naturaleza, y hay que tenerlo en cuenta.

Uno de los problemas que se plantean es la existencia de fibras naturales que con la mayoría de los métodos se van a aislar igualmente, se darían falsos positivos. Por ejemplo, en mieles y azúcares es muy común, y se realizaría un tratamiento con peróxido de hidrógeno para decolorar las fibras naturales y saberlo a la hora de la identificación. También existen tintes selectivos como el rojo Nilo o el rosa de Bengala que permiten distinguir lo natural de lo sintético.

Lo siguiente es, una vez que tenemos la fibra o plástico aislada, proceder a su identificación con alguna técnica. En la UA hemos utilizado micro FTIR que permite hacer un espectro de la fibra, una por una (si no se mezclarían las señales) y comparar con patrones de plásticos. Otra técnica similar es la micro RAMAN, muy utilizada también, que presenta inconvenientes por la posible señal de fluorescencia de otros elementos que no permiten la identificación adecuada.

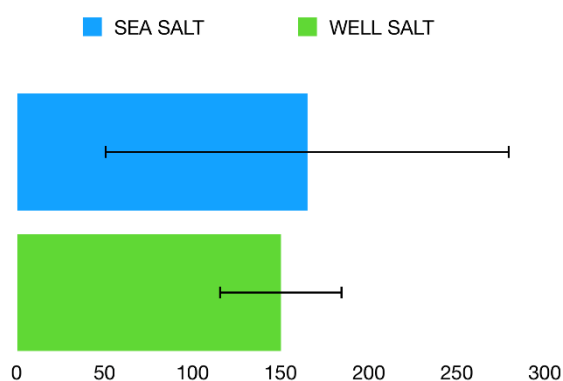
Otras técnicas de identificación serían el análisis térmico, combinando pirólisis con la cromatografía de gases, pero la muestra en este caso se destruye y no se obtiene

información sobre el número de microplásticos, solo sobre su naturaleza. Hay otras muchas técnicas bastante complejas para intentar analizar mezcla de partículas.

En la UA hemos hecho un análisis de los microplásticos contenidos en muchas muestras de sal, escogidas de forma que tuviéramos muestras de sal marina y sal de interior, con distintos tamaños de partícula y antes y después del envasado. La finalidad era obtener información sobre el origen de estos microplásticos. Para ello, como he comentado, se disolvía una cierta cantidad de sal en agua ultrapura, se filtra con un tamaño de 5 micras y se lleva al infrarrojo.

Los resultados muestran que la mayoría de los plásticos son microfibras, de hecho, no hemos llegado a ver microesferas. Además, los colores predominantes eran rojo, negro, transparente... y en cuanto a su naturaleza, prácticamente el 80 % de las analizadas eran PET, seguido de PE y PP. Esto es normal, ya que son los plásticos más utilizados a nivel global, además de que el PET puede provenir, como hemos dicho, de fibras de tejidos.

En este estudio lo que encontramos es que no hay diferencias significativas entre la cantidad de microplásticos contenidos en sal marina y en sal de interior (Figura). Esto puede llamar mucho la atención pues esperaríamos más de la sal de agua de mar. Los números indican que no, habiendo encontrado niveles de entre 50 y 280 en sal marina y de entre 115 y 185 Microplásticos/kg. También comprobamos que el empaquetado no tiene efecto en el nivel de plásticos, y tampoco la molienda.



Hemos analizado otros alimentos más (zumos, cervezas, leche, azúcar)... (ver Tabla) donde comprobamos que la cantidad no es alarmante en ningún caso. En sales del mar muerto también encontramos un nivel grande, similar al encontrado en todas las sales españolas. Llegaron a nuestro laboratorio sales "grado farma", que se utilizan para hacer sueros para hospitales, comprobando que los niveles son muy inferiores a las demás, de incluso solo 4 partículas por kg. Estas sales se producen en un proceso térmico, a vacío en el que prácticamente se trata como un reactivo químico con un sistema muy elaborado.

Tabla.

Muestra	Concentración unitaria (ítems/L) o (ítems/kg)
Zumo de manzana	21
Vino blanco	36
Vino tinto	15
Cerveza	45
Azúcar	230
Leche entera	21
Leche semidesnatada	15
Leche desnatada	4
Gaseosa	4
Vinagre	15
Aceite de girasol	6
Sangría	5
Tónica	2
Sal vacuum (grado farma)	4
Sal vacuum (en pellets)	35-45
Sal del mar muerto	225

Comparando nuestros análisis con sales de otros países, que han sido publicados en literatura científica, vemos que mucha variedad. Tenemos estudios de sales procedentes de China, con niveles en torno a 600-800 partículas por kg, y sales de la zona de Croacia, donde se han encontrado miles de microplásticos por kg, incluso 20000.

Todo esto lo que indica es que hay: sitios muy contaminados, como podría ser la sal de Croacia o de China, con niveles por encima de 600 microplásticos/kg; sistemas intermedios con niveles en torno a 200 microplásticos/kg; y sistemas muy poco contaminados que estaría correlacionado con sales químicas.

Tuvimos la oportunidad de analizar distintos tipos de sal de un conocido productor que quería estimar el peso que representan estas partículas en la sal. No es posible aislar suficiente cantidad para poder pesarlas, por lo que lo más lógico es estimar su peso a través de sus dimensiones y su densidad. Para ello, realizamos unas medidas

más precisas y supusimos el peor de los casos, el PET, que tiene la mayor densidad. Con ello, llegamos a la conclusión de que el peso de las fibras es como máximo 100 microgramos por gramo de sal.

También pudimos recoger agua de las distintas etapas en que la sal se va concentrando en la salmuera, y procedimos a su análisis. Se pudo comprobar que existe un aumento de la cantidad de microplásticos conforme el agua tiene mayor contenido en sal. Esto puede deberse a una mayor exposición al ambiente, ya que si estas micropartículas vienen del aire el tiempo de deposición será mayor, pero también puede ser que la cantidad inicial se va concentrando de forma que por litro de agua la concentración sea mayor.

Hay un estudio de 2019, que estima cuántos microplásticos podemos estar consumiendo a lo largo de un año. Con los datos publicados en cuanto a la cantidad de microplásticos que contienen la sal, agua, en azúcar, vino, cerveza, pescado y demás, y teniendo en cuenta la cantidad que se ingiere de cada alimento anualmente, se hace el cálculo correspondiente. En este estudio se distingue entre sexos, y se llega a la conclusión de que si se toma únicamente agua de grifo los niveles máximos son muy inferiores (alrededor de 20000 partículas/año) a si se toma agua embotellada (llegando a 120000 partículas/año). Esto, lógicamente no gustó a los productores de agua embotellada, al igual que nuestro estudio en la UA no gustó a los productores de sal españoles, ya que, de alguna manera, se les pone en el punto de mira. Con estas cifras, podemos hacer una estimación del peso de plástico que comemos al año.

Así, podemos ver que la ingesta media global que menciona el estudio es de 74000 partículas por año. Con el método mencionado, se puede estimar que una fibra media pesa 0.3 microgramos, que darían un total de 20-40 miligramos al año.

En una campaña promovida por WWF se dice que cada humano comemos una tarjeta de crédito (5 g) a la semana con los alimentos que ingerimos. Esto ha sido reproducido, y sigue siendo, en multitud de medios. Este titular es para mí absurdo, pero impactante, es decir, iperiodísticamente perfecto! El periodista quiere que lo leamos, y si vemos un titular que dice esto, es imposible no "picar". Si 74000 partículas/año suponen 5 gramos



semanales se llega a la barbaridad que una micropartícula pesa 3.54 miligramos. Esto es absurdo. Cada partícula pesa microgramos, no miligramos... un error de 1000 órdenes de magnitud. Esto muestra que el mero hecho de encontrar algo en internet no significa que sea cierto... entre otras cosas.

Otros titulares relacionados con el tema: "En 2050 habrá más plásticos que peces en el mar", en esta ocasión podemos estar de acuerdo, pero tenemos en cuenta que una sola partícula de plástico, por ejemplo 1 g, puede romperse en varias, y éstas en otras, y otras, y otras, de forma que solo 1 g puede contabilizar como muchas partículas. En el titular de prensa no se dice que vaya a pesar más el plástico, solo habla del número de plástico y de peces. También es cierto que esto nos da otra lección: una sola partícula de plástico que no se trate bien puede contaminar millones de microplásticos que la naturaleza nos devolverá con la sal, o los peces....

En la UA seguimos trabajando con los microplásticos en dos frentes. Por una parte, estamos intentando extraer de esos microplásticos y determinar contaminantes asociados a microplásticos, ya que disponemos de las técnicas adecuadas. Y por otra, estamos investigando la eficacia de distintos lechos de arena con distintos tamaños y tipos de plásticos.

Para terminar, dado que las conclusiones ya las dije al principio, insiste con unos mensajes de llevar a casa. El primero es que España es muy deficiente en el tratamiento de residuos. Segundo, la incineración no es el peor sistema de tratamiento. Tercero, hay microplásticos hasta en la sopa, literalmente. También es verdad que la cantidad no es importante, de momento, y que no se sabe el efecto que puede tener en los humanos. También hemos visto que la contaminación por microplásticos en alimentos puede ser grande en zonas muy contaminadas, medio en las poco contaminadas, pero que el cero absoluto en microplásticos es inalcanzable.

Bibliografía

- Abad, E.; Rivera, J. "Dioxinas y furanos", Monografías del Ministerio de Medio Ambiente, 2001
- Altwickler, E.R. "Formation of PCDD/F in municipal solid waste incinerators: Laboratory and modeling studies" *Journal of Hazardous Materials* 47 (1996) 137–161
- Baker, J.I.; Hites, R.A. "Is Combustion the Major Source of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans to the Environment? A Mass Balance Investigation" *Environmental Science & Technology* 34 (2000) 2879–2888
- Ballschmiter, K.; Zoller, W.; Buchert, H.; Class, T. "Correlation between substitution pattern and reaction pathway in the formation of polychlorodibenzofurans" *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 322 (1985) 587–594
- Brevik, P. "Waste utilization within Norwegian cement industry" *Jornadas sobre valorización de residuos en cementeras*. Organizador: Recoletos, Conferencias e Información. Alicante, Octubre 2002
- Bruce, K.R.; Beach, L.O.; Gullett, B.K. "The role of gas-phase Cl₂ in the formation of PCDD/PCDF during waste combustion" *Waste Management* 11 (1991) 97–102
- Choudry, G.G.; Hutzinger, O.; "Mechanistic Aspects of the Thermal Formation of Halogenated Organic Compounds Including Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins" Gordon and Breach, New York, 1983
- Cox, K. D.; Covernton, G. A.; Davies, H. L.; Dower, J. F.; Juanes, F.; Dudas, S. E. Human Consumption of Microplastics. *Environ. Sci. Technol.* 2019, *acs.est.9b01517*, doi:10.1021/acs.est.9b01517.
- Elías, X. "Tratamiento y valorización energética de residuos", Ed. Diaz de Santos, 2005
- European Parliament and of the Council Directive 2008/98/EC. *Off. J. Eur. Union* 2008, L 312, 3–30.
- EUROSTAT Municipal waste statistics.
- Everaert, K.; Baeyens, J. "Catalytic combustion of volatile organic compounds" *Journal of Hazardous Materials*, B109 (2004) 113-139
- Fabrellas, B., Sanz, P., Abad, E.; Rivera, J. "The Spanish dioxin inventory Part I: incineration as municipal waste management system" *Chemosphere*, 43 (2001) 683-688
- Fabrellas, B.; Larrazabal, D.; Martínez, M.A.; Sanz, P.; Ruiz, M.L.; Abad, E.; Rivera, J. "Global Assessment of PCDD/F emissions from the Spanish cement sector. Effect of conventional /alternative fuels" *Organohalogen Compounds* 66 (2004) 905-911
- Fiedler, H.; Lau, C.; Eduljee, G. "Statistical analysis of patterns of PCDDs and PCDFs in stack emission samples and identification of a marker congener" *Waste Manage. Res.* 18 (2000) 283–292
- Gilbert, N. I.; Correia, R. A.; Silva, J. P.; Pacheco, C.; Catry, I.; Atkinson, P. W.; Gill, J. A.; Aldina, A. M. Are white storks addicted to junk food? Impacts of landfill use on the movement and behaviour of resident white storks (*Ciconia ciconia*) from a partially migratory population. *Mov. Ecol.* 2015, 4, 1–13, doi:10.1186/s40462-016-0070-0.
- Guigueno, M. F.; Fernie, K. J. Birds and flame retardants: A review of the toxic effects on birds of historical and novel flame retardants. *Environ. Res.* 2017, 154, 398–424, doi:10.1016/j.envres.2016.12.033.
- Huang, H.; Buekens, A. "Chemical kinetic modeling of the *de novo* synthesis of PCDD/F in municipal waste incinerators" *Chemosphere* 44 (2000) 1505-1510
- Huang, H.; Buekens, A. "De novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Proposal of a mechanistic scheme" *The Science of the Total Environment* 193 (1996) 121-141
- Huang, H.; Buekens, A. "On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes" *Chemosphere* 31 (1995) 4099-4117
- IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía): "Incineración de residuos sólidos urbanos" *Manuales de energías renovables*. Edición especial Cinco Días. Madrid, 1986
- Iñiguez, M. E.; Conesa, J. A.; Fullana, A. Microplastics in Spanish Table Salt. *Sci. Rep.* 2017, 7, 1–7, doi:10.1038/s41598-017-09128-x.
- Jay, K.; Stieglitz, L. "Identification and Quantification of Volatile Organic Components in Emissions of Waste Incineration Plants in Emissions of Waste Incineration" *Chemosphere* 30 (1995) 1249– 1260
- Krishnamoorthy, S.; Baker, J.P.; Amiridis, M.D. "Catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene over V₂O₅/TiO₂-based catalysts" *Catalysis Today* 40 (1998) 39-46
- Lv, X.; Dong, Q.; Zuo, Z.; Liu, Y.; Huang, X.; Wu, W. M. Microplastics in a municipal wastewater treatment plant: Fate, dynamic distribution, removal efficiencies, and control strategies. *J. Clean. Prod.* 2019, 225, 579–586, doi:10.1016/j.jclepro.2019.03.321.
- Nestrick, T. J.; Lamparski, L. L.; Crummett, W. B. "Thermolytic Surface-reaction of Benzene and Iron(III) Chloride to form Chlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans" *Chemosphere* 16 (1987) 777-790

Packaging waste statistics - Statistics Explained Available online: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Packaging_waste_statistics (accessed on Mar 12, 2020).

Renzi, M.; Blašković, A. Litter & microplastics features in table salts from marine origin: Italian versus Croatian brands. *Mar. Pollut. Bull.* 2018, 135, 62–68, doi:10.1016/j.marpolbul.2018.06.065.

Stanmore, B. R. The formation of dioxins in combustion systems. *Combust. Flame* 2004, 136, 398–427.

Stieglitz, L.; Beck, J.; Zwick, G.; Roth, W.; Vogg, H. “On the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators” *Chemosphere* 18 (1989a) 1219–1226

Stieglitz, L.; Zwick, G.; Beck, J.; Bautz, H.; Roth, W. “Carbonaceous particles in fly ash. A source for the de-novo-synthesis of organochloro compounds” *Chemosphere* 19 (1989b) 283-290

Tongue, A. D. W.; Reynolds, S. J.; Fernie, K. J.; Harrad, S. Flame retardant concentrations and profiles in wild birds associated with landfill: A critical review. *Environ. Pollut.* 2019, 248, 646–658, doi:10.1016/j.envpol.2019.01.103.

Yang, D.; Shi, H.; Li, L.; Li, J.; Jabeen, K.; Kolandhasamy, P. Microplastic Pollution in Table Salts from China. *Environ. Sci. Technol.* 2015, doi:10.1021/acs.est.5b03163.