

## **Dioxinas y furanos derivados de la combustión**

**Alberto José Sarra<sup>1</sup>**

### **Resumen**

Las dioxinas y furanos, son compuestos químicos organoclorados (con diferentes grados de cloración) que aparecen en procesos de incineración de desechos con compuestos aromáticos. Se forman en combustiones donde están presentes dichos compuestos y el cloro. Otras fuentes son los vehículos y los procesos industriales: las incineradoras de residuos y procesos industriales térmicos. Las dioxinas y furanos se forman en la quema de madera, por reacción entre compuestos fenólicos producidos por la combustión incompleta de la lignina presente en la madera, papel, cartón, etc.; con el ácido clorhídrico producido principalmente en la combustión de plásticos que contienen cloro, como el PVC.

### **Palabras Clave**

Dioxinas, Furanos, Combustión, Incineración, Cloro.

### **Abstract**

Dioxins and furans are organochlorine chemical compounds (with different degrees of chlorination) that appear in processes of incineration of waste with aromatic compounds. They are formed in combustions where said compounds and chlorine are present. Other sources are vehicles and industrial processes: waste incinerators and thermal industrial processes. Dioxins and furans are formed in the burning of wood, by reaction between phenolic compounds produced by incomplete combustion of the lignin present in wood, paper, cardboard, etc.; with hydrochloric acid produced mainly in the combustion of chlorine-containing plastics, such as PVC.

<sup>1</sup> Ingeniero Civil graduado en la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires en 1995. Realizó una Especialización en Seguridad, Higiene y Protección Ambiental en la Universidad Católica Argentina en 2006. Docente de la Universidad de Buenos Aires, Universidad del Salvador y la Universidad de Belgrano.

## Introducción

Las dioxinas y los furanos son compuestos tóxicos formados por anillos bencénicos en cuyos radicales se insertan oxígenos y cloros. Ello da lugar a un sinnúmero de isómeros de los cuales unos pocos son extremadamente tóxicos.

Dioxinas es un término comúnmente usado para referirse a un grupo de compuestos orgánicos llamados Dibenzodioxinas Policloradas y Dibenzofuranos Policlorados (PCDD y PCDF). Estos compuestos están formados por dos anillos bencénicos unidos por uno o dos átomos de oxígeno. Estos también contienen entre uno y ocho átomos de cloro en la molécula.

Estos átomos de carbono pueden ocupar de una a ocho posiciones en la molécula. La propiedad del compuesto dependerá de la posición ocupada por cada átomo de cloro. Cada compuesto es denominado un congénere, por ejemplo una dibenzodioxina con cuatro átomos de cloro es posible que exista en 22 diferentes formas congéneres y una dioxina con 5 átomos de cloro en 14 formas congéneres.

Son compuestos térmicamente estables hasta una temperatura aproximada de 600°C y de características liposolubles y muy poco solubles en agua. Es debido a ello que son muy estables y de ahí su persistencia en el medio (se han encontrado dioxinas en muestras históricas). La figura N°1 del esquema siguiente reproduce la dioxina más tóxica: la "Toxina de Seveso".

Nota: El 9 de julio 1976 en Seveso (Milán, Italia), la planta de I.C.M.E.S.A. (de la firma Hoffmann La Roche) realizó un error operacional generando una reacción exotérmica, que produjo el venteo de entre 0,5 y 2 kg de dioxina. Se debió evacuar a casi 2.000 personas por la contaminación del aire y del suelo, las cuales fueron afectadas de cloracné, abortos espontáneos, sin pérdida directa de vidas.



Figura N°1 – 2,3,7,8 TCDD (2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-dioxina) llamada también la “Toxina de Seveso”.

Un nivel térmico que asegure una temperatura de 800°C durante un tiempo de residencia de al menos 2 segundos garantiza la destrucción de estos compuestos. Sin embargo se da la paradoja de que la propia instalación térmica, en la zona de baja temperatura, puede ser la generadora de dioxinas y furanos. Su origen radica en la degradación térmica de agentes clorados en presencia de abundante exceso de aire. Si estos compuestos no son destruidos, pasan a las escorias.

Otra fuente de generación de dioxinas, en las incineradoras, es la llamada síntesis “de novo”. Durante el enfriamiento de los gases se reforman las dioxinas entre 500°C y 250°C (de hecho es el mismo proceso anterior), por ello se recomienda acelerar la velocidad de enfriamiento de los gases. La normativa aplicable de la CEE es la Directiva 89/369/CE.

*Existe una formación natural de dioxinas en los fangos y en el compost. Los incendios naturales, al igual que numerosos procesos industriales y sobre todo las quemas de residuos a cielo abierto en los llamados “basurales”, generan muchas más dioxinas que las incineradoras.*

#### ▪ Composición química

Las dioxinas son miembros de la familia de los compuestos orgánicos conocida con el nombre de policloro-dibenzo-dioxina (PCDD). Esta familia está formada químicamente por una estructura de anillo triple, donde los dos anillos bencénicos de los extremos están unidos por dos átomos de oxígenos, a estos anillos bencénicos se unen uno o mas átomos de cloro, dando todos los distintos compuestos de la familia, (llamados isómeros).

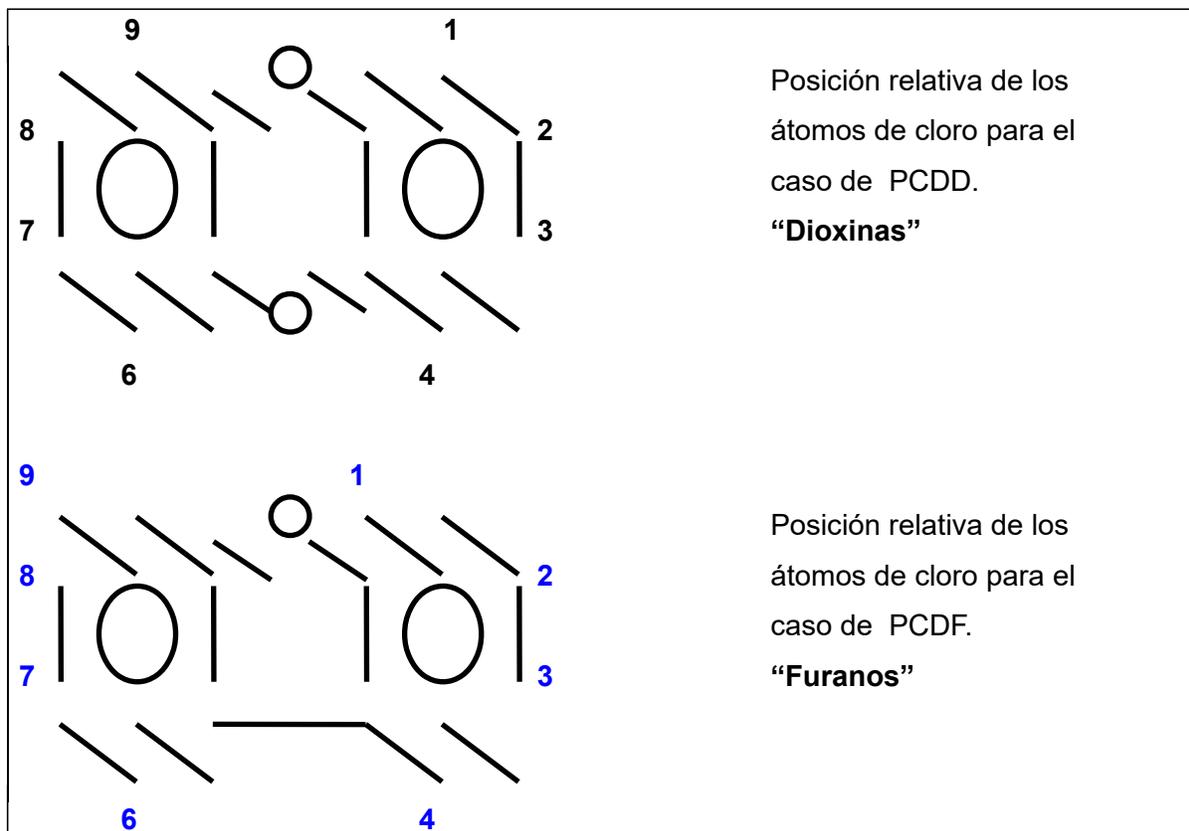


Figura N°2 – Representación de las moléculas de PCDD y de PCDF

Los furanos son miembros de la familia de los policloro-dibenzo-furanos (PCDF), tienen una estructura similar a la anterior, solo que en lugar de tener un par de átomos de oxígeno que une los anillos, existe un solo átomo. Como las posibles posiciones de unión para los átomos de cloro son ocho tanto para los PCDD como los PCDF, esto origina que existan 75 isómeros posibles de PCDD y 135 isómeros de PCDF.

En la nomenclatura química se refiere para identificar a los distintos isómeros por medio de la utilización de números que indican la posición relativa de los átomos de cloro. Esta numeración tiene una secuencia determinada, así por ejemplo el 2,3,7,8- TCDD es el 2,3,7,8-tetracloro-p-dibenzo-dioxina, es un compuesto de la familia de los PCDD que contiene cuatro átomos de cloro localizados en las posiciones 2,3,7 y 8.

Los números indican las distintas posiciones que pueden ser ocupadas por los átomos de cloro.

#### ▪ Dosis y toxicidad

El tema de las dioxinas y furanos es muy importante desde el punto de vista de la contaminación y esto se debe a que algunos de sus compuestos o miembros, (llamados isómeros) son sustancias altamente tóxicas.

En total, para las PCDD/PCDF hay 210 posibles formas congéneres. Sin embargo sólo 17 de estas formas congéneres son consideradas tóxicas, ya que estos son bioacumulados en los tejidos grasos. Estos son los compuestos con los átomos de cloro en las posiciones moleculares 2, 3, 7 y 8. De hecho, el 2,3,7,8 tetracloro dibenzo dioxina (frecuentemente referida como Dioxina) es el más tóxico de todos los grupos de compuestos.

Animales de laboratorio	Valor de la LD50
Cobayos	0,6 ug / kg.
Conejillo de Indias	1 ug / kg = 0,0001 mg / kg.
Rata (Sprague Dawley o Long-Evans)	0,022 - 0.045 mg / kg.
Rata (Han / Wistar)	> 3 mg / kg.
Ratón	0,114 mg / kg
Conejo	0,115 mg / kg
Hámster	5 mg / kg.

*Tabla N°1 - Valores de la LD50 para animales inoculados con 2,3,7,8-TCDD.*

De los valores anteriores se puede observar que para el caso de este isómero que es el de mayor toxicidad, el valor de la DL50 (dosis letal 50 ó sea la dosis, habitualmente

reflejada en miligramos por kilogramo de peso corporal, que suministrada por 30 días provoca la muerte del 50% de los animales), va aumentando a medida que se aumenta en la escala biológica animal.

De todas maneras en el grado de respuesta tóxica influyen varios factores. Aparentemente la dosis es el principal factor determinante de la gravedad de la respuesta tóxica, ya que existe una relación entre su mayor cantidad y una consecuencia más aguda.

Pero la dosis no solamente es la causa de una respuesta tóxica y de su severidad sino también la susceptibilidad del individuo expuesto. Dicha susceptibilidad está en función de la edad, el sexo, el estado de salud, la genética, las exposiciones previas a esa o a otras sustancias y a la respuesta individual.

Otro factor que debe ser considerado, es que resulta más importante tomar en cuenta la relación de la concentración y la toxicidad específica para un determinado contaminante, que estos valores en forma individuales. Basados sobre el principio de este criterio es que la 2,3,7,8- TCDD (la más tóxicas de las dioxinas) se encuentra en la posición 84°, debajo de sustancias menos tóxicas pero mucho más difusas. "Toxic Organic Chemical Destruction and Waste Treatment" Año 1978. Noyes Data Corp. U.S.A.

Aunque existe la evidencia que los PCDD y los PCDF tienen propiedades cancerígenas en animales (Czuczwa, J. M. y Hites, R. A. Airborne Dioxins and Dibenzofurans: Sources and Fates, 1986), recientemente se ha cuestionado su carcinogenicidad potencial en humanos. Según V. N. Houk, del centro para el control de enfermedades de los EE.UU. las dioxinas en altas dosis tienen un bajo riesgo cancerígeno (por ejemplos en accidentes industriales), pero no son un riesgo cancerígeno en bajas dosis, tal como puede producirse en el aire ambiental cerca de una incineradora de residuos sólidos urbanos. (Houk, V. "Dioxin: Risk Assessment for Human Health". 1991)

## **Hipótesis**

Se supone a un individuo viviendo en las proximidades de una fuente de dioxinas. Tomando un individuo de peso aproximado de 100 kg. y considerando la misma DL50 que para los conejillos de india se obtiene que la dosis total sería:

**Dosis: 1 microgramo por kg. x 100 kg. de peso = 100 ug**

Teniendo en cuenta que la intercambio respiratorio elevado para de un hombre en actividad de 40 lt/min y un coeficiente de dispersión de los humos de la chimenea en la atmósfera prudencial igual a 3000 (generalmente se considera 100.000) para el punto de mayor concentración a nivel suelo. Nuestra Ley 24.051 de Residuos Peligrosos y su Decreto reglamentario N°831/93, establecen como límite máximo de emisión para TCDD en plantas de termodestrucción la cantidad de 0,1 ng/Nm<sup>3</sup> (0,0001 ug/m<sup>3</sup> de gas normalizado). Con todas estas hipótesis (todas ellas conservativas), se puede calcular el tiempo que esta persona debe vivir en esta situación para alcanzar a ingerir el valor de la DL50:

Ejemplo de Cálculo:

$$T = \frac{100 \text{ ug}}{\frac{0.0001 \text{ ug/Nm}^3}{3000} \times \frac{40 \text{ l/min}}{1000 \text{ l/m}^3} \times 60 \text{ min/h} \times 24 \text{ h/d} \times 365 \text{ d/año}} = 142.694 \text{ años}$$

Por lo tanto, una persona expuesta a dicha dosis de TCDD, alcanzaría a ingerir la LD50 en un período de más de 2.000 vidas...

El siguiente cuadro muestra los valores porcentuales indicativos de las causas de muerte por tumores en los países industrializados.

Actividad industrial	%
Alimentación	35 %
Tabaco	30 %
Infecciones	10 %
Actividades sexuales	7 %

Actividades laborales	4 %
Alcoholismo	3 %
Factores geofísicos	3 %
Contaminación	2 %
Medicina	1%
Aditivos alimenticios	<1 %
Productos industriales	<1 %

*Tabla N°2 – Incidencia de muerte por cáncer en países industrializados.*

En cualquier caso las agencias estatales y EPA han dado una gran prioridad al control de las dioxinas y furanos. Tanto que se han colocados límites de emisión muy bajos.

Los límites establecidos son:

- USEPA (para nuevas plantas incineradoras de RSU).

**Dioxinas + Furanos: 30 ng / Nm<sup>3</sup> (seco y a 7% O<sub>2</sub>).**

- USEPA (para incineradoras existentes de RSU).

**Dioxinas + Furanos: 60 ng / Nm<sup>3</sup> (seco y a 7% O<sub>2</sub>).**

#### ▪ **Riesgo de las PCDD'S para la salud**

El congénere biológicamente más activo y que ha sido confirmado por innumerables estudios y ensayos, es la 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD) para la cual existe infinidad de bibliografía. Sin embargo el Prof. Neubert opina que este compuesto no debería figurar entre las sustancias de mayor preocupación desde el punto de vista de la toxicología medioambiental. No existe, hasta la fecha, un síntoma característico de intoxicación aguda o crónica por TCDD. Por suerte el hombre no pertenece a una especie de mayor sensibilidad o susceptibilidad a la exposición a TCDD como son los roedores. Las estimaciones hechas para la población de los EE.UU sobre riesgos de muerte o acortamiento de las expectativas de vida se resumen en la tabla siguiente.

#### CAUSAS PRIMARIAS

Enfermedades cardiovasculares	1 en 2
Cáncer	1 en 2
<b>CAUSAS QUE ACORTAN LAS EXPECTATIVAS DE VIDA</b>	
Accidente de tránsito	1 en 100
Incendios	1 en 800
Electrocución	1 en 5.000
Accidentes aéreos	1 en 20.000
Mordeduras o picaduras venenosas	1 en 20.000
Botulismo	1 en 3.000.000
Ingestión del límite máximo adaptado por la U.S.E.P.A. para el tricloroetileno en el agua potable.	1 en 10.000.000

*Tabla N°3 – Estimación del riesgo de muerte o pérdida de la expectativa de vida en individuos en los EE.UU.*

Los diversos estudios consultados por este autor concluyen que el límite de emisión, al menos por lo que hace referencia a las incineradoras, es más que suficiente para garantizar la salud pública de los ciudadanos que habitan en las proximidades de estas instalaciones (supone un riesgo semejante al tricloroetileno). La propia U.S.E.P.A., el P.N.U.M.A. y el investigador Kees Olie (descubridor de las dioxinas) confirman que mayoritariamente la presencia de PCDD procede de diversas fuentes difusas y que la ingesta es MAYORITARIAMENTE A TRAVES DE LOS ALIMENTOS.

Teniendo en cuenta que la fuente de exposición de PCDD's es la dieta (en la actualidad se cifra en el 95%) la solución pasa por una reducción de sus niveles en los alimentos y ello sobrepasa la acción nacional ya que la procedencia de los alimentos es universal.

En el reciente Congreso científico "Dioxin 2002" celebrado en Barcelona, en la Universidad "Rovira i Virgili", se afirmó que el pescado y los mariscos aportan el 45,5% de las dioxinas a la dieta, mientras los derivados de la leche contribuyen en un 21,5%.

### **Toxicidad de compuestos relacionados con los PCDD's**

Existen muchos compuestos que se usan en la industria que se distinguen por:

- Tener una toxicidad semejante a las dioxinas y furanos.

- Algunos de ellos tienen ya valores de Factor de Equivalencia Tóxica (TEF) para humanos como: Hexaclorobenceno, Bifenilos coplanares y PCN's

Los compuestos que se citan a continuación presentan toxicidad por sí mismos y por ser precursores de dioxinas y furanos (por ejemplo en el caso de combustión incontrolada). Algunos de estos compuestos se han comentado a lo largo de este trabajo, sin embargo una lista más exhaustiva sería:

- PCB's: 11 de los 209 isómeros. Se hallan en fluidos dieléctricos, disolventes, lubricantes, aditivos, pinturas y colorantes.
- PCN's: 75 variedades. Mismo tipo de aplicación que los PCB's a lo que hay que añadir los conservantes de madera.
- PBB's: Usados en plastificantes y retardantes de llama.
- PBDE's: Empleados en circuitos eléctricos y aparatos de televisión.
- CP's: En plastificantes, lubricantes de sistemas mecánicos y retardantes de llama.

En otro orden conceptual, también deben citarse compuestos que por diversas razones contienen compuestos tóxicos como las cenizas volantes y las escorias de las incineradoras que, por el momento las incineradoras no están obligadas a llevar a cabo un control de la presencia de dioxinas y furanos en estos residuos secundarios.

Cenizas volantes: En ellas, por adsorción, quedan retenidas buena parte de las dioxinas y furanos producidas en la síntesis "de novo". Por ello se considera un residuo tóxico y peligroso. Por lo general las cenizas junto con el polvo del filtro de mangas se lo encapsula en una matriz de cemento, se encierra en bolsas de plástico y se deposita en depósitos de seguridad.

Escorias: La problemática es diferente. En los hornos de incineración de RSU (u otro residuo) que use la tecnología de parrillas, esta zona se halla a baja temperatura (debido a la necesidad de refrigeración de las partes metálicas de las parrillas) y esta es la causa de que se sinteticen dioxinas y furanos, la mayoría de ellas van a parar, obviamente, a las escorias.

### **Formación y fuentes de dioxinas y furanos**

Se encuentran en compuestos utilizados en la producción de aceites dieléctricos, lubricantes, pinturas, preservantes de la madera, pesticidas, retardantes de llama, aislantes para circuitos eléctricos, etc.

Los mayores emisores: La industria siderúrgica, metalúrgica, fabricación de cemento, calderas y calefactores, tráfico, plantas termoeléctricas, químicas, fabricación de vidrio y cerámica, industria textil, petroquímica, vertederos e incineradoras.

Destino de las dioxinas: La gráfica siguiente muestra, en el caso de las incineradoras de residuos que no son, con mucha diferencia, las mayores productoras de dioxinas y furanos un promedio, a partir de 130 ensayos de casos estudiados, de donde se encuentran las dioxinas y furanos.

<b>Destino de las dioxinas y furanos</b>	<b>%</b>
A la ceniza	60
Al particulado	32
A la atmósfera	8

*Tabla N°4 – Dioxinas y furanos en las emisiones de una planta de incineración de residuos en Europa.*

### **Inventario de PCDD's**

El inventario de dioxinas y furanos llevado a cabo en España por el CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) y el CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas), indica que en los tres últimos años las emisiones de dioxinas y furanos generadas por el conjunto de las incineradoras españolas (8 operativas) ha pasado de 20 gramos a 1,2 gramos al año y figuran entre las **más** eficientes del mundo.

Solo hay 16 países, de los 190 del mundo, que tengan confeccionado un inventario de dioxinas y furanos. El inventario que se expone en la tabla siguiente corresponde a Alemania. El primero lo realizó en el año 1994-1995 y el siguiente en 1999-2000.

Los valores anuales están expresados en g I-TEQ/año (valor equivalente internacional de toxicidad de las diversas dioxinas y furanos).

<b>Actividad industrial</b>	<b>Valor</b>	<b>Estimado</b>
	<b>Año 1994-1995</b>	<b>Año 1999-2000</b>
Incineración de residuos	32	< 4
Industria metalúrgica	220	< 40
- Fundición secundaria de aluminio	18	< 1
- Fundiciones	2	< 2
- "Sintering"	158	< 20
- Acero. Plantas O <sub>2</sub>	4	< 3
- Acero. H. Eléctrico	5	< 2
- Otros	33	< 12
Generación energía eléctrica	3	< 3
Calderas industriales y comerciales	15	< 10
Otros procesos térmicos	< 1	< 1
Crematorios	2	< 1
Tránsito vehicular	4	< 1
Calefactores urbanos	15	< 10
<b>TOTAL</b>	<b>291</b>	<b>&lt;&lt; 70</b>

*Tabla N°5 – Inventario de Dioxinas y furanos de Alemania.*

Todavía no se ha determinado el mecanismo exacto de la formación de PCDD y PCDF en los procesos térmicos. Recientemente se han propuesto tres métodos de formación de dioxinas y furanos en las emisiones de las plantas de termodestrucción:

- La presencia de dioxinas y furanos en los residuos mismos.
- Su formación durante la combustión (incineración) debido a la presencia de los compuestos precursores aromáticos clorados (difenílos y trifenílos policlorados).
- Su formación durante la combustión procediendo de los hidrocarburos y el cloro.

Se ha supuesto también la formación de dioxinas y furanos durante la combustión de madera y papel (lignina) y los compuestos de cloro derivados del policloruro de vinilo PCV

o de compuestos inorgánicos como el cloruro de sodio. También se ha sugerido que el clorofenol podría actuar como compuesto precursor en la formación de PSDD y PCDF. Con respecto a estas hipótesis, se han hecho algunos ensayos de combustión de residuos conteniendo distintas cantidades de PCV, a distintas temperaturas. (Modern Plastic International, 1987, oct, 6). Trazando gráficos se deduce que la concentración de PCDD y PCDF no depende de la cantidad de PCV, pero si de la temperatura de incineración, a menos temperatura se generan más dioxinas.

Se han hecho otras correlaciones, como la concentración de monóxido de carbono (CO) versus las dioxinas y furanos presentes en los humos de una planta de termodestrucción de residuos sólidos urbanos (R.S.U.), y se concluye que a medida que aumenta la concentración de CO, también se incrementa la de PCDD & PCDF.

Existen algunas evidencias de que se producen PCDD y PCDF en todos los procesos de combustión, incluso en los hogares domésticos. La EPA en Septiembre de 1994, publicó un artículo sobre las posibles fuentes de dioxinas en el medio ambiente.

La siguiente tabla indica los porcentajes estimados anualmente de las varias fuentes en las emisiones totales de dioxina para los EE.UU.

Fuentes de emisión de dioxinas	Porcentaje
Naturales y Otras	60,9 %
Automotores	20,5 %
Metalúrgicas	5,2 %
Pesticidas y Herbicidas	4,2 %
Residuos Urbanos	3,1 %
Generación de electricidad	2,0 %
Combustión de madera	1,3 %
Producción. de papel	1,1 %
Incineración de patológicos	1,0 %
Producción de cemento	0,4 %
Incineración de residuos peligrosos	0,3%

*Tabla N°6 – Emisiones anuales de dioxinas en U.S.A. según el tipo de industria.*

## **Técnicas de control**

Teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente, y tomando en cuenta que sobre el tema dioxinas y furanos queda aún mucho por investigar, es que las plantas de termodestrucción de residuos deben tomar todas las precauciones del caso para evitar su posible formación. Las técnicas de control para evitar la formación de dioxinas y furanos son aquellas que trabajan en el control de la combustión y en la separación y dosificación de los residuos en origen.

- Técnicas de control de la combustión: Se basan en el control de la temperatura, el tiempo de residencia y la eficiencia de combustión (controlando la cantidad de CO producido).
- Técnicas de separación y dosificación en origen: estas se basan en la identificación de aquellos compuestos con alto contenido en cloro orgánico y la dosificación de los mismos de manera tal de no superar un cierto porcentaje al ingreso en la carga del sistema de termodestrucción. Estas cantidades deben estar correctamente relacionadas en el balance de masas.

### **Efectos tóxicos de la emisión de dioxinas y furanos**

- Efectos en la piel: Cloracné, hiperpigmentación, hiperqueratosis.
- Efectos neurológicos: Neuropatías, disfunciones sexuales, neuritis, etc.
- Efectos en el cuerpo: Fibrosis hepática, problemas digestivos, dolores musculares, disfunciones en el sistema inmunológico, etc.

### **Bibliografía**

La Gestión Integral de los Residuos Sólidos: Tecnologías para el Tratamiento de los Residuos Industriales por Termodestrucción. (2000). Seminario para la Asociación para el Estudio de los Residuos Sólidos (ARS, Buenos Aires, Argentina) International Solid Waste Association (ISWA). Alvear Palace Hotel Buenos Aires, Argentina. Ing. F. Bonato.

La incineración de residuos y su adecuación a la Resolución C.E.E. 0058. (2003). Prof. Ing. Xavier Elías - Director de la Bolsa de Subproductos de Cataluña. Bogotá, Colombia. Agosto 2003.

La Incineración de residuos sólidos, inertes y peligrosos. (2002). Prof. Ing. Xavier Elías - Medellín, Colombia. Julio 2002.

Waste Incineration CEE - PJ/EIPPCB/WI\_Draft\_2 - Version March 2004. (The BREF outline, available in <http://eippcb.jrc.es> give an indication of what shall be included in 7th section).

American Conference Of Governmental Industrial Hygienists 2002. TLVs and Beis. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. ACHIH, Cincinnati, 2002.

Organización Mundial de la Salud. Guidelines for Air Quality. WHO, Ginebra, Suiza. 2000.  
U.S. Environmental Protection Agency - National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) Research Triangle Park, North Carolina, USA. 1984.