

FORMACIÓ DE DIOXINES EN PROCESSOS DE COMBUSTIÓ

Les dioxines i els furans (PCDD i PCDF), són compostos aromàtics clorats, amb propietats físiques i químiques semblants. Tenen una estructura formada per dos anells de benzé units per àtoms d'oxigen (dos en el cas de les dioxines i un en el cas dels furans), i que poden contindre entre un i vuit àtoms de clor. Aquests compostos poden formar múltiples isòmers, tots ells molt tòxics en el medi ambient, i amb efectes cancerígens per als éssers vius.

Els processos de combustió, com plantes incineradores de residus sòlids urbans, crema de biomassa, vehicles que utilitzen combustibles amb additius de plom, etc... estan considerats com els generadors de la major part de dioxines que hi ha al medi ambient.

Per aquest motiu, cada cop s'inverteixen més diners i esforç en el desenvolupament de noves tecnologies que ens permetin reduir aquestes emissions. Com per exemple la creació de nous combustibles més respectuosos amb el medi ambient o el reciclatge i tractament de deixalles que evitin incinerar grans quantitats de residus.

Un dels problemes que plantegen les dioxines, és que el seu procés de formació ens és en part desconegut. Hi ha diverses teories formulades a partir d'estudis realitzats en plantes incineradores i laboratoris, però encara no es coneixen completament les reaccions implicades. Les dioxines es formen durant la combustió de matèries orgàniques en presència d'alguna font de clor, i gràcies a aquests estudis, s'han pogut determinar tres vies de formació:

- La primera d'elles, ens diu que les dioxines i furans es troben presents com a contaminants en la matèria combustible. Tot i que en un principi es pensava que aquest fet podia influir parcialment, finalment s'ha demostrat que no té rellevància, i que la emissió final de dioxines és constant i independent de les dioxines de la entrada.
- La segona, exposa que les dioxines es formen a partir d'una ruptura i reordenació dels compostos degudes a la energia tèrmica del procés. Aquests compostos serien hidrocarburs clorats. De fet, ja existia una teoria semblant a aquesta, formulada el 1982 per els científics italians Liberti i Brocco. Argumentaven que aquesta reordenació es produïa a partir d'espècies aromàtiques fenòliques, i espècies donadores d'àtoms de clor (PVC, HCl, entre altres). Aquesta segona via contribueix de forma més apreciable en el resultat final que no pas la primera.
- La tercera, però, és la que s'ha demostrat com la principal causant de la formació de dioxines. Planteja que les dioxines i furans es formen per un procés de

post-combustió anomenat Síntesi de Novo, la qual consisteix en la combinació de compostos que químicament no estan relacionats amb l'estructura PCDD/F. Aquest procés té lloc a la sortida dels forns i a les xemeneies, quan la temperatura és relativament baixa (300°–350° C).

Els experiments en laboratoris han demostrat que les cendres en suspensió dels fums produïts per incineració no són inerts, i que la matriu pot combinar-se i formar compostos perillosos. L'experiment revelava que tractant les cendres durant dues hores a 300°C, la concentració de PCDD/F, augmentava en un 15%.

L'eficiència del procés de la Síntesi de Novo, depèn de diversos factors, com la composició de les cendres, la concentració d'oxigen, la presència de catalitzadors o la temperatura en que es treballa.

La morfologia del carboni que forma les cendres determina la formació de PCDD/F.

Si les cendres provenen de carbó de sucre, carbó vegetal, sutge o coc actiu, la producció de dioxines serà alta. Per contra si les cendres provenen de carbó grafit, poliestiré, carbó amorf ^{13}C no actiu, la quantitat de dioxines formades serà petita.

També és important la catàlisi. Normalment els catalitzadors són ions metàl·lics, entre els quals destaca el Cu^{2+} , i en menor mesura Fe^{3+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} . Els metalls alcalino-terris, i Fe^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , no tenen cap efecte catalític observable.

La concentració d'oxigen, és un dels factors que més importància té en la Síntesi de Novo. De fet, sense oxigen molecular a la corrent de gas, la producció de dioxines seria molt inferior. La concentració d' O_2 , influeix en un ordre de reacció de 0.5, en la producció de PCDD/F.

Un altre factor que té molta importància, és l'escala de temperatures en la que s'està treballant. S'ha observat en laboratoris que la producció màxima de dioxines és produeix entre $300^{\circ}\text{--}325^{\circ}\text{C}$. Per sota de 250°C o per sobre de 450°C , la formació de PCDD/F, és molt petita.

Pel que fa a la presència de diferents compostos en la corrent de sortida de les incineradores, com ara SO_2 , HCl , CO , CO_2 o aigua, s'ha comprovat que no tenen efectes rellevants en la producció de dioxines, tot i que l'aigua podria afectar l'estructura d'alguns dels compostos formats. Cal dir també, que en el procés de Síntesi de Novo es formen més furans que no pas dioxines, i que aquests solen anar acompanyats d'un gran nombre de compostos organoclorats, tals com fenols, naftalens, bifenils o benzens policlorats.

El mecanisme de la Síntesi de Novo, consta de diversos passos: gasificació del carboni, formació de PCDD/F a partir de compostos oxigenats i halogenació.

En el primer pas, els reactius gasosos són adsorbits pel sòlid carbonós que forma la matriu de les cendres. Els experiments de laboratori han descobert que la tendència del HCl i del Cl_2 a ésser adsorbits, és molt similar a la del oxigen molecular, així que la quantitat de clor adsorbit dependrà de la concentració d'aquests dos components. En aquests mateixos experiments, s'ha determinat que concentracions de clor i clorur d'hidrogen en parts per milió, no tenen un efecte significatiu en la producció de dioxines i furans. Pel que fa a altres elements que componen el corrent gasós com diòxid de carboni o aigua, se sap que la seva tendència a ésser adsorbits és relativament baixa, però que les seves concentracions en els corrents de sortida de les incineradores són tant

altes com la de l'oxigen, la qual cosa provoca que també influeixin en la formació dels compostos.

El segon pas consisteix en la formació de les estructures DD/F, com a conseqüència de la gasificació del carboni. Sobre la superfície del carboni, el nombre d'anells aromàtics és reduït, tot i que es van formant a partir del primer pas. Aquests compostos són generalment benzé, fenol i naftalens. Durant aquests segon pas, alguns d'aquests anells aromàtics poden patir reaccions d'acoblament entre ells, o reaccions de tancament d'anells, formant així les estructures DD/F. Recordem que una molècula de dioxina consta de dos anells aromàtics units per un o dos àtoms d'oxigen. Aquestes molècules, generalment encara no estan clorades, tot i que alguns anells poden contindre ja algun àtom de clor. És en el tercer pas, quan es produeix majoritàriament l'halogenació de la estructura, la qual sol produir-se per la substitució d'un àtom d'hidrogen per un de clor.

En aquest moment, és quan el catalitzador entra en joc, accelerant aquest procés de substitució. Tal com s'ha dit anteriorment, el Cu^{2+} és el catalitzador més actiu per a l'halogenació dels aromàtics.

S'ha demostrat, que la Síntesi de Novo no és irreversible, i que un cop formades les PCDD/F, aquestes també es poden descompondre. Aquesta descomposició, pot estar representada per una dechloració de l'estructura, o per una descomposició dels anells que formen la mol·lecula, donant lloc a subproductes com PCB. Aquestes reaccions estan incentivades pel mateix catalitzador d'abans, el Cu^{2+} , per la qual cosa un excés de catalitzador

en el flux de sortida dels gasos, disminuiria la quantitat de dioxines a la sortida.