

Sección VI

**Orientación/directrices por categorías de fuentes:
Categorías de fuentes de la Parte III del Anexo C**

**Categoría de fuentes (f) de la Parte III:
Procesos de producción de productos químicos
determinados que liberan sustancias químicas que
figuran en el Anexo C**

Índice

Lista de anexos.....	ii
Lista de ilustraciones.....	ii
VI.F Procesos específicos de producción de productos químicos que liberan sustancias que figuran en el Anexo C	1
1. Descripción de los procesos	1
1.1 Introducción a procesos químicos orgánicos	1
1.2 Cloruro de hidrógeno como co-producto	2
1.3 Cloración directa.....	3
1.4 Oxidación.....	3
1.5 Aislamiento del producto principal.....	6
1.6 Destrucción de subproductos	7
1.7 Resumen: Aspectos comunes de los procesos orgánicos.....	8
1.8 Procesos químicos inorgánicos	9
2. Fuentes potenciales de las sustancias químicas que figuran en el Anexo C.....	11
2.1 Proceso de oxidación	12
2.2 Otros contactos con cloro elemental	13
2.3 Dióxido de titanio, proceso de cloro	13
2.4 Destrucción de subproductos	13
2.5 Productos	13
3. Procesos alternativos que impiden la formación de las sustancias químicas que figuran en el Anexo C.....	14
3.1 Consideraciones generales	14
3.2 Dióxido de titanio, proceso con sulfato	14
4. Medidas primarias y secundarias.....	15
4.1 Métodos de producción que reducen la emisión de sustancias que figuran en el Anexo C.....	15
4.2 Medidas primarias.....	16
4.3 Medidas secundarias: Mejores técnicas disponibles para prácticas de tratamiento de desechos	18
5. Resumen de medidas	18
6. Normas y medidas de desempeño	18
6.1 Normas de desempeño	18
6.2 Medidas de desempeño	19
Referencias.....	22

Lista de anexos

Anexo I. Síntesis de productos químicos de consumo	19
----------------------------------------------------------	----

Lista de ilustraciones

Figura 1. Esquema general del proceso	2
Figura 2. Procesos de C ₁ y C ₂	4
Figura 3. Diagrama de flujo de la oxiclорación.....	5
Figura 4. Destrucción de subproductos	7
Figura 5. Diagrama de bloques del proceso orgánico genérico	9
Figura 6. Proceso del cloruro para producción de dióxido de titanio	10

VI.F Procesos específicos de producción de productos químicos que liberan sustancias que figuran en el Anexo C

Resumen

La presente sección trata de los procesos de fabricación de productos químicos industriales que teóricamente podrían generar contaminantes orgánicos persistentes (en particular las sustancias químicas que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo). La mayor parte de los procesos aquí descritos implican las mismas etapas, como cloración de materias primas orgánicas e inorgánicas, purificación de las sustancias, separación de corrientes de sustancias (generalmente por destilación), destrucción de subproductos de alto peso molecular y reciclado o comercialización de cloruro de hidrógeno. Separar y destruir con eficiencia los subproductos orgánicos clorados, que pueden contener contaminantes orgánicos persistentes, así como seguir las correspondientes orientaciones para cualquier procedimiento de incineración, son factores importantes de las mejores técnicas disponibles aplicables a estos procesos. También se describen los procesos modernos de producción de ciertos productos que reducen la formación de contaminantes orgánicos persistentes. Se presentan asimismo diversas normas de desempeño asociadas a mejores técnicas disponibles para procesos específicos.

1. Descripción de los procesos

1.1 Introducción a procesos químicos orgánicos

Esta sección se centra en los procesos de producción de productos químicos industriales que podrían, teóricamente, generar las sustancias químicas del Anexo C del Convenio de Estocolmo. Los procesos de cloración se utilizan en la síntesis de cientos de sustancias químicas industriales y de especialidad (Wiley Interscience 2000; World Chlorine Council 2002). La química del cloro también puede utilizarse en procesos cuyo producto final no contiene átomos de cloro. No obstante, en las condiciones modernas de producción, estos procesos no suelen ser una fuente importante de emisión de las sustancias químicas del Anexo C (UNEP 2003; EPA 2001).

Muchos de los principios generales aquí expuestos –incluido el uso más eficiente de materias primas y reducción de subproductos y desechos– contribuyen a un mejor rendimiento económico y desempeño ambiental, que son compatibles con los principios modernos de lo que se conoce como química e ingeniería verdes. También pueden aplicarse a la gama mucho más grande de procesos utilizados para producir muy diversas sustancias químicas finas (de especialidad, producción reducida), incluidos los plaguicidas y fármacos. Esta producción depende de las propiedades singulares del cloro que lo hacen una valiosa herramienta de síntesis.

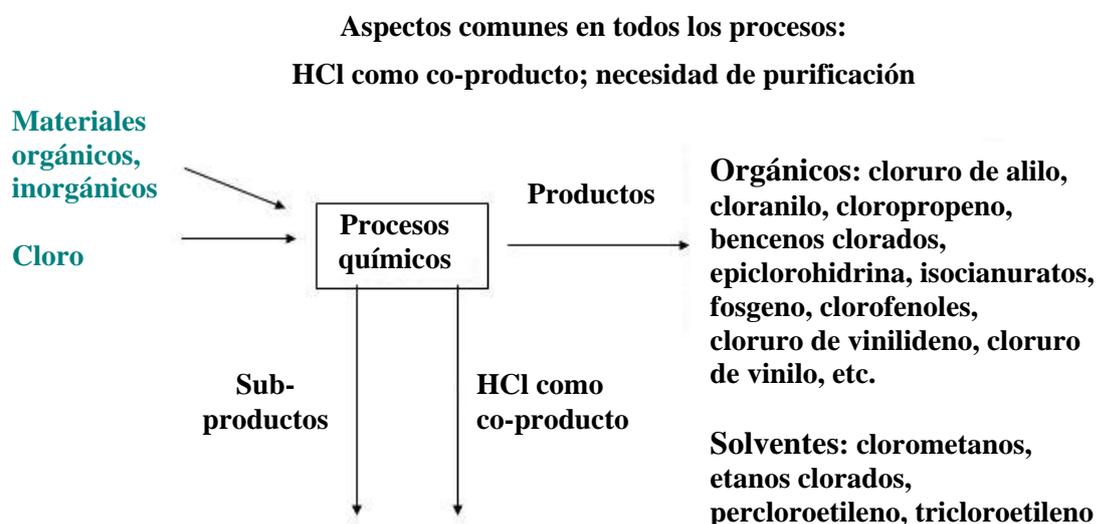
El Anexo I de la presente sección contiene la lista de algunos procesos para producir químicos industriales (Wiley Interscience 2000). Rebase el ámbito de la presente sección describir las mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales para cada uno de los procesos; así, pues, se examinarán los procesos por sus elementos comunes y se analizará cómo puede hacerse frente a estas prácticas comunes para reducir la formación y, sobre todo, la liberación de las sustancias químicas del Anexo C del Convenio de Estocolmo.

En la mayor parte de los procesos está presente un hidrocarburo, saturado o no saturado, tratado con cloro elemental y, en la mayoría, también un catalizador. Las reacciones que se pueden generar son adiciones electrofílicas a olefinas, cloración de aromáticos o ruptura homolítica de enlaces carbón-hidrógeno, con formación posterior de cloruro alifático. En muchos casos se encuentran átomos de cloro en el producto final; en otros (procesos de adición de un alcohol o amina al fosgeno para producir, por ejemplo, plásticos de policarbonato y poliuretano) no es así. Además, la mayoría de los procesos conlleva la generación de cloruro de hidrógeno (HCl) como co-producto por medio de la deshidrohalogenación o reacción de radicales libres del cloro con hidrógeno alifático (Figuras 1 y 2).

Los productos brutos de estas reacciones varían en cuanto a rendimiento general y pureza y, al igual que en prácticamente todos los procesos químicos industriales, es necesario purificar el producto final antes de su venta u otro uso interno. La purificación puede implicar la separación de una mezcla de productos comercializables –en muchos casos, un sólo tratamiento de reacción produce toda una gama de productos útiles– o la separación de los productos comercializables de los subproductos de alto peso molecular que inevitablemente se forman. En el caso de la mayoría de los compuestos orgánicos y de algunos inorgánicos, la purificación implica destilación.

Por lo general, los subproductos de alto peso molecular no son comercializables como tales. En algunos casos, son oxidados térmicamente y de este proceso se obtiene HCl, monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂). El HCl es recuperado y reutilizado como parte integrante del proceso. En algunos casos se consideran como desechos para destrucción, normalmente por medio de incineración de desechos peligrosos, aunque es común reciclar el HCl.

Figura 1. Esquema general del proceso



1.2 Cloruro de hidrógeno como co-producto

El cloruro de hidrógeno (HCl) se manipula de una o varias de las siguientes maneras. Puede ser, sencillamente, neutralizado y descargado como sal (cloruro de sodio). Sin embargo, en algunos procesos, puede constituir una parte importante del uso efectivo del aporte de cloro, de modo que su neutralización y descarga puede representar un gran costo de oportunidad por la pérdida de materia prima potencial.

El HCl puede ser recuperado, hidratado y posteriormente comercializado como ácido muriático (hidroclórico), o se puede utilizar para nivelar el pH en celdas cloroalcalinas. Por esta razón, una parte del HCl es reciclada electrolíticamente para obtener cloro. En los Estados Unidos de Norteamérica se ha analizado el ácido muriático derivado de la producción de cloruro de vinilo y se detectaron niveles de dibenzoparadioxinas policloradas (PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF) de

aproximadamente 20 pg EQT-I/L (0.004 g EQT-I/año en la producción comercial de los Estados Unidos) (Carroll *et al.* 1997).¹

El HCl puede ser secado, oxidado catalíticamente y, en presencia de materia prima orgánica, reactivarse como cloro elemental para generar más cantidad del producto deseado. Este proceso se llama oxiclорación y constituye un método de recuperación de un valioso material de cloro dentro del proceso mismo.

1.3 Cloración directa

La adición de radicales libres de cloro a hidrocarburos alifáticos, generalmente metano, y la adición electrofílica directa de un halógeno a un alqueno son procedimientos conocidos en química orgánica elemental. En la industria, el primero se cataliza por la luz y el segundo, en general, a bajas temperaturas con cloruro férrico (FeCl₃) (sitio Web de OxyVinyls). Con el primer procedimiento se procura un mecanismo de radicales libres; en el segundo los radicales libres provocan reacciones secundarias no productivas, que pueden ser inhibidas con concentraciones bajas de oxígeno.

El potencial de formación de contaminantes orgánicos persistentes como subproductos de los procesos de cloración directa de hidrocarburos alifáticos puros es bajo, o incluso nulo. Las materias primas aromáticas también pueden ser cloradas directamente con un catalizador de ácidos de Lewis. La presencia de cloruros aromáticos como productos del proceso conlleva la posibilidad de formación de contaminantes orgánicos persistentes en ciertas condiciones.

1.4 Oxiclорación

En la oxiclорación, un compuesto orgánico como el etileno reacciona con HCl seco y aire u oxígeno puro, en una reacción catalítica heterogénea (Figura 3). Un ejemplo es la reacción por la que el HCl, oxígeno y etileno forman dicloruro de etileno y agua.



Existen diversos procesos comerciales de oxiclорación y en todos ellos la reacción se efectúa en la fase gaseosa sobre un catalizador del tipo Deacon modificado. A diferencia del proceso Deacon (que utiliza aire u oxígeno para oxidar el HCl a cloro (Cl₂) y H₂O con calor y catálisis) la oxiclорación de etileno se produce fácilmente a temperaturas muy por debajo de las requeridas para la oxidación del HCl. El catalizador por lo regular contiene cloruro cúprico (CuCl₂) como ingrediente activo primario, impregnado en una base porosa como alúmina, y también puede contener muchos otros aditivos.

La reacción de oxiclорación genera calor y por lo tanto requiere enfriamiento para controlar la temperatura, indispensable para la producción efectiva de dicloruro de etileno. Si bien las reacciones necesitan una temperatura mínima efectiva, las temperaturas excesivamente elevadas del reactor provocan la formación de más subproductos, sobre todo por incremento de la oxidación de etileno a óxidos de carbono, y un mayor craqueo del dicloruro de etileno. El craqueo del dicloruro de etileno produce cloruro de vinilo monómero y las etapas posteriores de oxiclорación y craqueo pueden generar progresivamente subproductos de peso molecular más alto y con niveles más elevados de sustitución de cloro. Las temperaturas excesivas (> 300 °C) también pueden desactivar el catalizador mediante una mayor sublimación del CuCl₂. Existe un fuerte incentivo comercial para evitar estas condiciones de reacción (sobrecalentamiento) que tienen el potencial de generar subproductos policlorados.

Dos son los sistemas catalizadores que se utilizan en la oxiclорación: lecho fijo y lecho fluidizado. Ambos pueden considerarse mejores técnicas disponibles (European Commission 2003).

El uso de ciertas materias primas en un proceso de oxiclорación puede provocar una mayor formación de contaminantes orgánicos persistentes. Por ejemplo, la oxiclорación de fracciones pesadas en una planta de cloruro de vinilo puede generar cantidades importantes de PCDD/PCDF (UK Environment Agency 1997).

¹ Para más información sobre mediciones de toxicidad véase la sección I.C, subsección 3, de las presentes directrices.

Figura 2. Procesos de C₁ y C₂
(Wiley Interscience 2000)

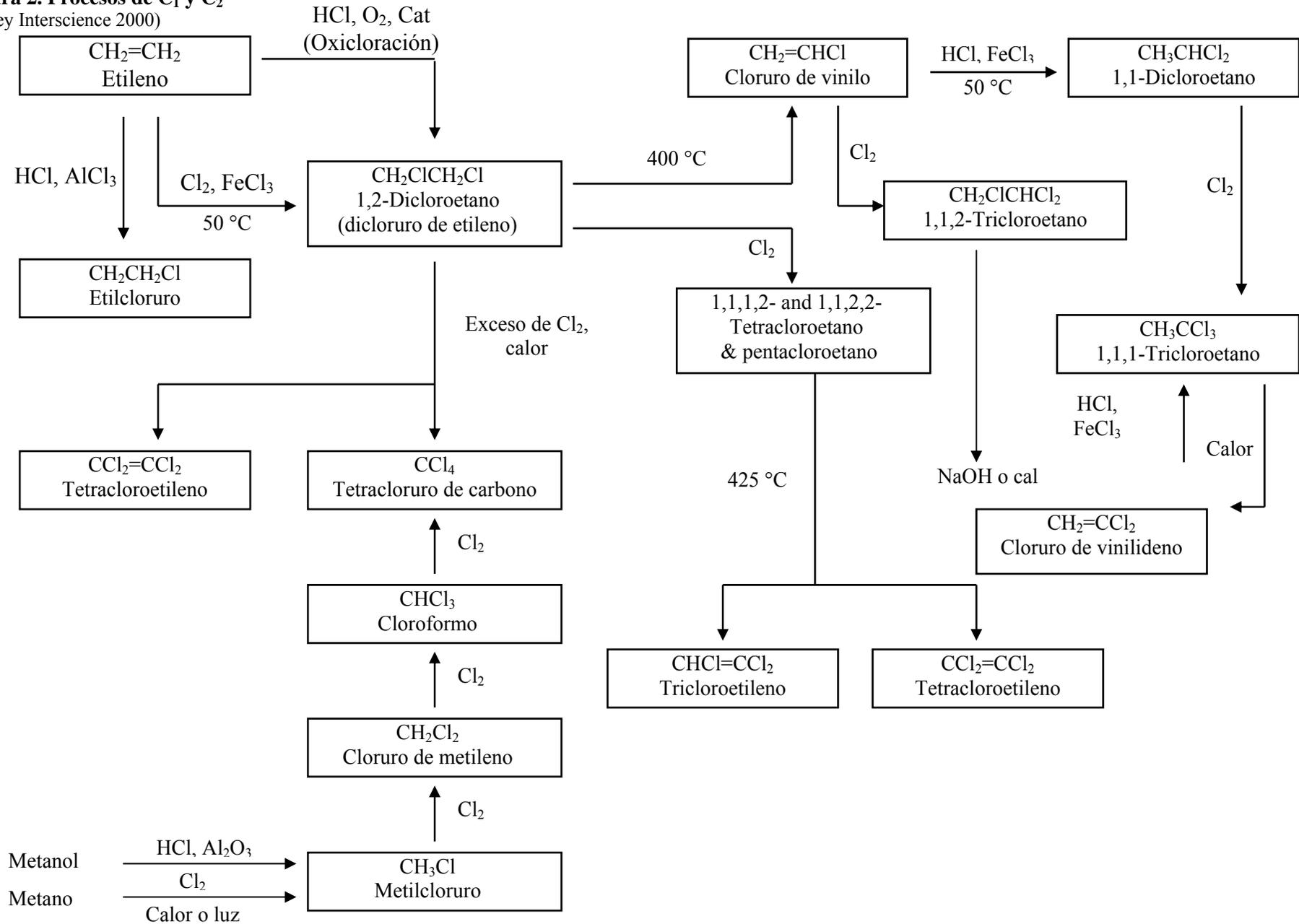
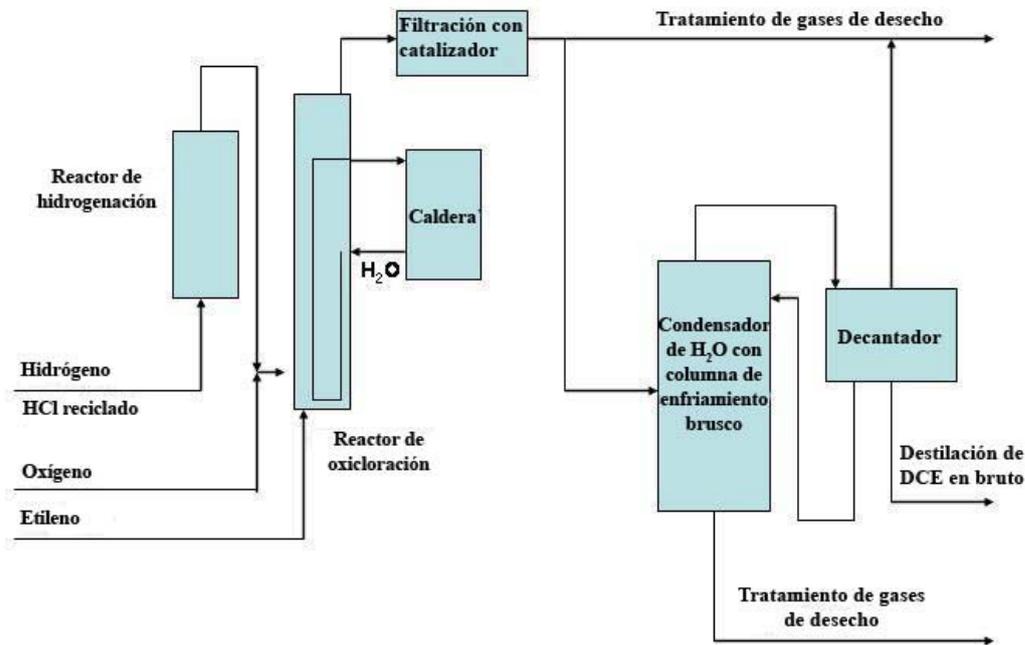


Figura 3. Diagrama de flujo de la oxícloración



Fuente: sitio Web de Vinnolit

1.4.1 Oxícloración de lecho fijo

Los reactores de lecho fijo se parecen a termointercambiadores multitubulares con el catalizador envasado en tubos verticales sujetos por una envoltura tubular en la parte superior e inferior. Es importante que el envasado del catalizador dentro de los tubos sea uniforme para que la caída de presión, el flujo y el tiempo de residencia sean iguales en cada tubo. El calor de la reacción es eliminado generando vapor en el lado de la cubierta del reactor, o haciendo pasar algún otro fluido de transferencia de calor a través de él.

En estas reacciones es importante controlar la temperatura. La tendencia a que surjan puntos calientes en el reactor de lecho fijo puede reducirse llenando los tubos con un catalizador activo y mezclas de diluyente inerte en proporciones que varíen a lo largo de los tubos, de tal manera que la actividad del catalizador sea baja en la entrada y que se incremente paulatinamente hasta alcanzar el punto máximo en la salida.

Otra alternativa es llenar los tubos con un catalizador formulado para que tenga un gradiente de actividad a lo largo de los tubos. Para la oxícloración con lecho fijo también se pueden utilizar varios reactores en serie, lo que proporciona un gradiente de actividad similar. La sustitución de aire por oxígeno puro como materia de alimentación permite operar a temperaturas más bajas, lo que reduce la formación de subproductos clorados; sin embargo, el costo de este procedimiento se debe comparar con el costo de la energía necesaria para producir oxígeno puro. Introducir el aire u oxígeno por etapas y graduar la actividad del catalizador aplanan el perfil de temperatura y permite un mejor control de la misma (sitio Web de OxyVinyls).

1.4.2 Oxidación de lecho fluidizado

Los reactores de lecho fluidizado para oxidación típicos son tubos cilíndricos verticales equipados con una rejilla de soporte y un sistema de aspersión del material de alimentación concebido para proporcionar una buena fluidización y distribución del material de alimentación. Contienen serpentines de enfriamiento para eliminar el calor y utilizan ciclones internos o externos para reducir el arrastre del catalizador. La fluidización del catalizador garantiza un contacto íntimo entre los vapores del material de alimentación y el producto, el catalizador y la superficie de transferencia de calor y produce una temperatura uniforme en el reactor. El calor de reacción se elimina generando vapor en los serpentines de enfriamiento o haciendo pasar algún otro medio de transferencia de calor a través de ellos.

Las temperaturas de 220 °C a 245 °C y una presión manométrica de 150–500 kPa (22–73 psig) son típicas de la oxidación con reactor de lecho fluidizado. La oxidación con reactor de lecho fijo por lo regular se realiza a temperaturas más elevadas (230 °C–300 °C) y presiones manométricas de 150–1,400 kPa (22–203 psig). Los subproductos clorados que comúnmente se obtienen de la oxidación de etileno son 1,1,2-tricloroetano, cloroformo, tetracloruro de carbono, cloruro de etilo, cloral, 2-cloroetanol, todos los congéneres del cloroetileno y compuestos con puntos de ebullición más elevados (sitio Web de OxyVinyls).

1.5 Aislamiento del producto principal

Otra faceta común en estos procesos es la de purificación necesaria de los productos que se comercializarán o utilizarán posteriormente. Prácticamente en todos los casos se destilan los productos orgánicos de las reacciones. La destilación fraccional separa las corrientes de productos deseados y también los aísla de los compuestos de alto peso molecular no deseados, conocidos como fracciones pesadas o alquitranes.

La Directiva sobre Control y prevención de la contaminación integrados (IPPC, por sus siglas en inglés) de la Unión Europea exige a las plantas productoras el uso de mejores técnicas disponibles para extender la autorización correspondiente. Para facilitar el cumplimiento de este requisito, y de conformidad con la Directiva, la Oficina Europea de la IPPC elabora documentos de referencia sobre mejores técnicas disponibles (BREF, por sus siglas en inglés). Varios de estos documentos son pertinentes para la aplicación de mejores técnicas disponibles para procesos que utilizan la cloración: por ejemplo, el BREF sobre procesos químicos orgánicos de grandes volúmenes, elaborado de conformidad con la Directiva IPPC, describe el proceso de destilación (European Commission 2003).

La destilación es un procedimiento de ingeniería estándar. Se basa en la evaporación y la condensación secuenciales del líquido en una columna, y por lo regular contiene empaquetamientos o bandejas para maximizar su superficie interna. El vapor que llega a la parte superior de la columna se enriquece en el material de menor punto de ebullición presente en la mezcla de destilación.

El diseño y la operación de unidades de destilación son muy conocidos, tanto en teoría de las separaciones como en la práctica. En el caso de compuestos no azeotrópicos con puntos de ebullición muy distantes entre sí –por ejemplo, cloruro de vinilo y PCDD/PCDF– se pueden obtener separaciones prácticamente completas con una columna bien diseñada y operada (sitio Web de ChEResources).

Los materiales deseados se aíslan y transportan como líquidos. Para materiales con puntos de ebullición superiores a la temperatura ambiente (ej., dicloruro de etileno), se utilizan contenedores cerrados pero no presurizados. Para materiales con puntos de ebullición inferiores a la temperatura ambiente (ej., cloruro de vinilo, cloro) se utilizan contenedores presurizados.

Algunos aislamientos de productos no se prestarán a destilación. En principio, para determinados materiales se pueden concebir técnicas igualmente útiles y rigurosas (ej., recristalización). En algunos casos, y en la medida en que puedan arrojar resultados similares, como por ejemplo aislamiento de suproducidos en una corriente separada, estas prácticas también podrán considerarse como mejores técnicas disponibles.

1.6 Destrucción de subproductos

Los compuestos no deseados, incluidas las fracciones pesadas, generalmente son destruidos por procesos térmicos, con o sin oxígeno. La Figura 4 muestra una cadena prototípica de destrucción de fracciones pesadas con recuperación de HCl.

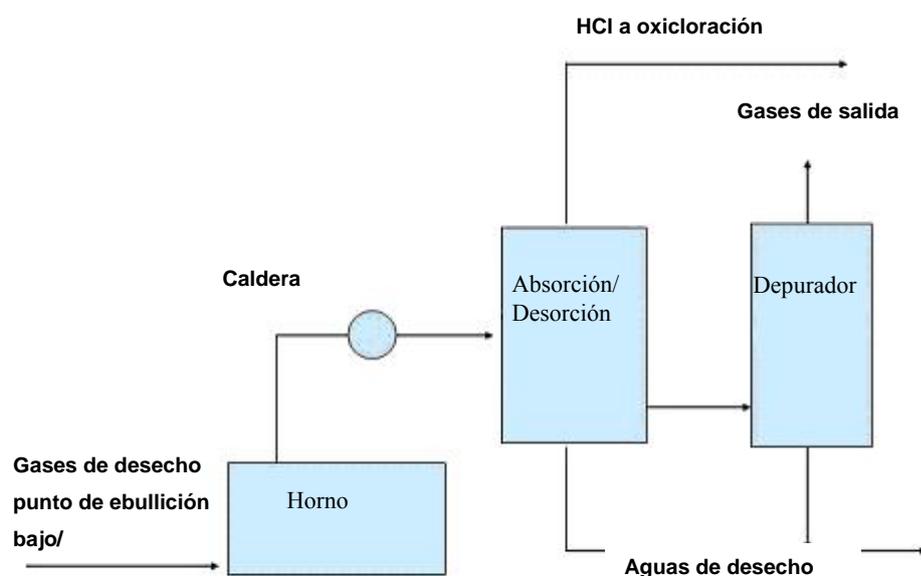
La gestión ambientalmente racional de las corrientes de subproductos y desechos generados en las operaciones químicas es un aspecto fundamental para prevenir la liberación en el medio ambiente de las sustancias del Anexo C. Esta gestión implica la destrucción efectiva y de alto rendimiento de los desechos dentro de un proceso, y la aplicación de métodos efectivos de final de proceso para impedir las liberaciones de contaminantes. Por lo regular, estos sistemas de destrucción y de final de proceso para la industria química y otras industrias están bien definidos por la reglamentación, y deberían ser objeto de monitoreo acucioso de parte de los operadores y autoridades.

Las emisiones de aire, agua y sólidos de estos procesos pueden ser analizadas para detectar sustancias del Anexo C y de este modo tratarlas como corresponda. El documento BREF de la Unión Europea contiene más información sobre procesos químicos orgánicos de grandes volúmenes y el tratamiento de aguas y gases de salida del sector químico. En la sección III.C sobre cuestiones transectoriales de las presentes directrices se presenta una reseña básica de las tecnologías para el tratamiento de aire, agua y sólidos.

En general, las mejores técnicas disponibles para corrientes de aire pueden consistir en la recuperación y reciclado de HCl, combustión de volátiles residuales, depuración con agua de las corrientes de salida del incinerador, soluciones alcalinas o álcali seco y adición de carbón activado y filtros de manga para eliminar partículas. Pueden emplearse solas o combinadas. El tratamiento de corrientes de agua puede implicar la extracción y recuperación (condensación o adsorción) de materiales volátiles del agua.

La purificación biológica posterior de las corrientes de agua con eliminación de sólidos se realiza en un sistema especial de tratamiento de aguas. Para la emisión de permisos para instalaciones que incineran fracciones pesadas, se considerarán las mejores técnicas disponibles para los dos tipos de corrientes.

Figura 4. Destrucción de subproductos



1.7 Resumen: Aspectos comunes de los procesos orgánicos

La Figura 5 resume muchos de los procesos que se han descrito, por ejemplo la cloración de materias primas orgánicas e inorgánicas, purificación de productos, separación de corrientes para reciclado (HCl, sustancias con punto de ebullición medio), destrucción de subproductos (compuestos orgánicos de alto punto de ebullición) y comercialización de productos (sustancias de bajo punto de ebullición, HCl, productos finales).

La Environmental Protection Agency, de los Estados Unidos, señala: “Se han postulado cuatro mecanismos de formación de dioxinas y furanos halogenados en la producción de sustancias químicas halogenadas: (1) halogenación directa de dioxinas y furanos ..., (2) reacción de un orto-halógeno con un fenato, (3) pérdida del halógeno (ej., cloro o bromo) de un fenato halogenado para formar furanos halogenados ... y (4) reacciones entre halógenos orto y metasustituidos” (EPA 1997).

El mecanismo (1) presupone una estructura de anillo preformada de PCDD o PCDF, posiblemente no halogenados. Los mecanismos 2, 3 y 4 describen las reacciones de haluros aromáticos o fenoles halogenados. Ciertos factores inciden en la cantidad de PCDD y PCDF que se puede formar en un proceso de manufactura determinado, como la temperatura, el pH, el catalizador, y la cinética de la reacción (EPA 1997). La influencia de estos factores puede estar modulada por la química particular del caso, por ejemplo, por la presencia de materiales orgánicos aromáticos o alifáticos.

Asimismo, Fiedler *et al.* (2000) señalan que la probabilidad de generación de PCDD/PCDF en procesos químicos de fabricación de materiales que contienen cloro generalmente disminuye en el siguiente orden: clorofenoles > clorobencenos > cloruros alifáticos > cloruros inorgánicos. Otras condiciones de reacción también pueden modular la generación de PCDD/PCDF. La generación total de PCDD/PCDF dependerá tanto de la propensión a la formación como del volumen de producto, de modo que un proceso de grandes volúmenes, como es la producción de cloro, puede generar un flujo en masa más grande que un proceso de altas concentraciones y alto rendimiento, pero de pequeño volumen.

comprender mejor la mecánica de formación; sin embargo, se cree que el contacto del cloro elemental con las estructuras preformadas de tipo furano en empaquetaduras y juntas orgánicas son una posible fuente (véase subsección 2.2). Incluso en procesos modernos se ha detectado la formación y liberación de PCDD/PCDF.

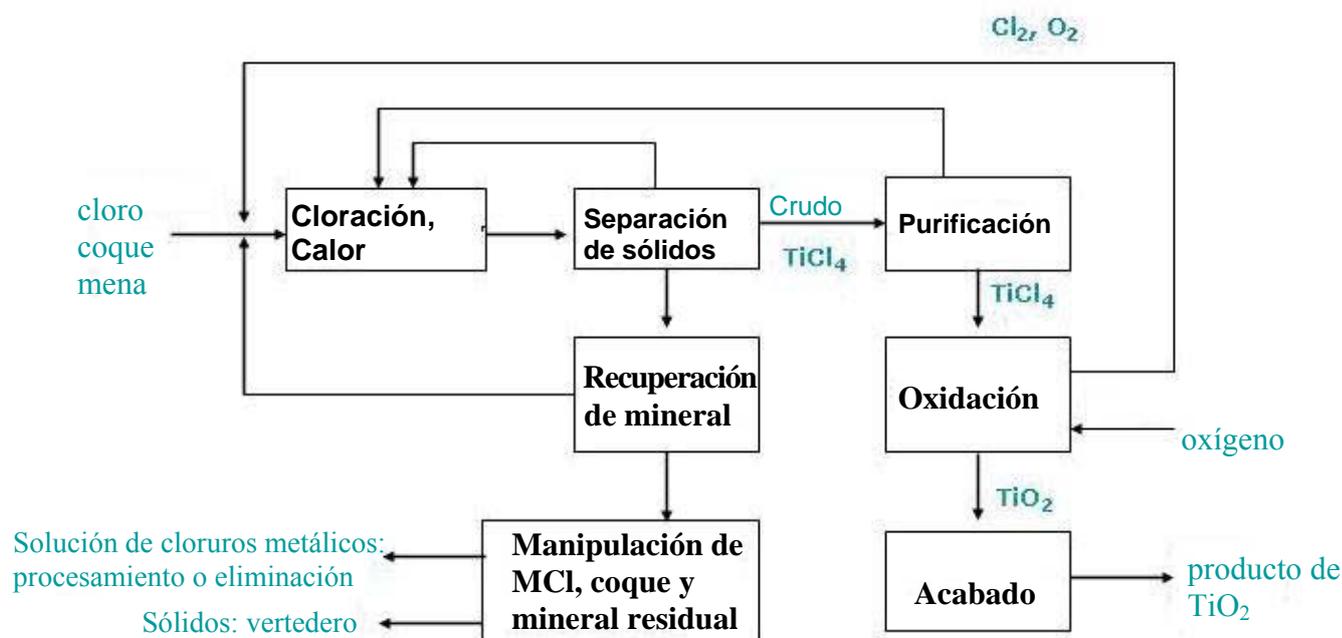
1.8.2 Dióxido de titanio

Hay dos procesos de producción de dióxido de titanio (TiO_2): el proceso con cloruro y el proceso con sulfato. Constituyen un caso interesante: el proceso del cloruro produce mucho menos desechos pero puede ser fuente de contaminantes orgánicos persistentes. El proceso de sulfato genera muchos más desechos de otros tipos, lo que representa un problema pues el dióxido de titanio es un producto químico de gran volumen.

La producción de dióxido de titanio con el proceso de sulfato genera grandes cantidades de diferentes concentraciones de ácidos usados contaminados. Anteriormente, esos ácidos usados no podían reciclarse y utilizarse en otros procesos de producción. Durante las últimas décadas se han desarrollado diversos métodos de reutilización y reciclado de ácidos usados y, actualmente, en los países industrializados son habituales en la producción de dióxido de titanio.

Durante los últimos treinta años se ha ido consolidando el uso del proceso de cloruro como alternativa al proceso de sulfato, que generaba grandes cantidades de ácidos usados. La alternativa del cloruro es un proceso relativamente compacto que permite reciclar compuestos del proceso de manera directa, sin productos secundarios, elaborando productos de mejores propiedades y generando mucho menos desechos. La mena de TiO_2 , como rutilo o ilmenita –que contiene otros óxidos de metal– es clorada a altas temperaturas para producir tetracloruro de titanio (TiCl_4), un líquido estable y destilable. Otros haluros de metal son eliminados después del enfriamiento. Luego, se purifica el TiCl_4 y se oxida con O_2 , liberando cloro que se recicla en el proceso. Este proceso de oxidación se propicia termodinámicamente a temperaturas superiores a los $600\text{ }^\circ\text{C}$. En la Figura 6 se muestra un panorama general del proceso de cloruro y en la subsección 3.1 figura una descripción más completa del proceso alternativo, de sulfato.

Figura 6. Proceso del cloruro para producción de dióxido de titanio



1.8.3 Cloruro de magnesio anhidro

Se puede producir cloruro de magnesio (MgCl_2) por la reacción de óxido de magnesio (MgO) y coque con cloro elemental a 700–800 °C. La descripción de este proceso y sus liberaciones figuran en la sección VI.B (iii) de estas directrices (producción de magnesio).

2. Fuentes potenciales de las sustancias químicas que figuran en el Anexo C

La presencia o generación de compuestos aromáticos es fundamental para la formación de la estructura básica de los PCDD, PCDF, bifenilos policlorados (PCB) y hexaclorobenceno (HCB). Estos compuestos deben clorarse en algún momento. En UNEP (2003) se indica que en los procesos químicos, la generación de PCDD/PCDF puede favorecerse en procesos que utilizan, juntos o por separado, cloro elemental, alta temperatura, condiciones alcalinas y una fuente de radicales libres.

Para que se formen los PCDD/PCDF debe haber una fuente de oxígeno o estructuras no cloradas de dioxinas/furanos o estructuras similares. Aunque resulta difícil imaginar situaciones en las que se generen PCDD/PCDF sin ninguna posibilidad de generar PCB o HCB, se facilita la producción de PCDD/PCDF como subproductos en los procesos en que los fenoles clorados son un sustrato o si los fenoles reaccionan con cloro, sobre todo tratados con álcali (véanse subsecciones 4.2.3, 4.2.4 y 4.2.5 *infra*). La combustión es una fuente probable de formación de todos estos compuestos; la formación de subproductos depende de la tecnología exacta empleada en los procesos de combustión, sobre todo los que implican la combustión no controlada. Las reacciones de carbocloración (ej., MgO a MgCl_2) también son fuentes potenciales (véase subsección 1.8 *supra*).

Se puede formar HCB sobre todo en reacciones similares a las antes mencionadas si se excluye oxígeno o materiales oxigenados. Las reacciones de electrólisis con electrodos de grafito entran en esta categoría. Se puede obtener un resultado similar cuando hay anillos alifáticos clorados y puede haber deshidrohalogenación, como en las reacciones con hexaclorociclohexano como material inicial.

En algunos casos, la fuente de carbono aromático puede ser adventicia. El benceno como impureza de la materia prima de casi todas las reacciones de cloración podría generar HCB como subproducto, incluso cuando no cabe esperarlo de la química de la reacción deseada. Algunos trabajos sobre patentes se refieren a la reducción de los aromáticos en las corrientes de alimentación de otras síntesis de sustancias químicas como medio para reducir la producción accidental de contaminantes orgánicos persistentes como subproductos (véase subsección 4.2.8). Por último, cuando el HCB es materia prima en un proceso, su arrastre hasta el producto final será causa de contaminación (véase subsección 4.2.5).

Existen muchos inventarios nacionales de estimaciones de emisiones de PCDD/PCDF y PCB. En el caso de los PCDD/PCDF, los inventarios incluyen la generación no intencional. El Instrumental del PNUMA (UNEP 2003) abarca este tipo de emisiones. En el caso de los PCB, los inventarios, si existen, son sobre todo de productos antiguos que todavía se utilizan, desechos almacenados, o producción reciente. Existen pocos datos sobre la generación accidental de PCB.

Es importante señalar que existen fuentes de emisión de todos estos subproductos que no tienen relación con procesos químicos, pero su liberación sólo puede impedirse instalando tecnologías de alto rendimiento, cerrando los ciclos e instalando controles internos y externos de las corrientes de subproductos y desechos y de las emisiones asociadas con su destrucción.

En cuanto a HCB como producto y subproducto, la situación es similar a la de los PCB; sin embargo, existen algunos inventarios de HCB como subproducto. El punto máximo de producción y liberación mundial de HCB se dio a finales de los años 1970 y principios de los años 1980. De 1978 a 1981, se produjeron aproximadamente 10,000 toneladas por año (Rippen and Frank, 1986), de las cuales el 80% se considera corresponde a Europa. Su uso como plaguicida representó un considerable ingreso al medio ambiente, sobre todo como fungicida para semillas de cebolla y sorgo, y cultivos de trigo, cebada, avena y centeno, así como fungicida para el control de la caries del trigo.

Desde entonces, gracias a diversos reglamentos y prohibiciones, la producción y liberación de HCB ha disminuido significativamente. Bailey (2001) publicó una reseña de las fuentes y emisiones mundiales de HCB a mediados de los años 1990. La emisión total mundial en este período fue de 10 a 90 toneladas por año. En los años 1990, la contribución de diferentes fuentes a las emisiones totales mundiales fue del siguiente orden: quema de combustibles, 3.7%; industria del hierro y el acero, 0.3%; industria de metales no ferrosos, 36%; industria de sustancias químicas orgánicas, 5.8%; uso de otros solventes, 0.004%; incineraciones de desechos, 26%; y uso de plaguicidas, 28%. Se observaron diferencias importantes en la distribución en Europa, los Estados Unidos y Canadá.

Recientemente se compiló una amplia reseña de publicaciones sobre emisiones de HCB con el título de Euro Chlor Science Dossier (Barber, Sweetman and Jones 2005). El documento proporciona un panorama muy exhaustivo de toda la información pertinente publicada hasta 2004. Presenta información detallada sobre la producción y liberaciones en diferentes períodos, en diversas regiones y para distintos usos, y además abarca fuentes secundarias e históricas. Una versión abreviada de este trabajo fue objeto de una publicación arbitrada (Barber *et al.* 2005).

2.1 Proceso de oxiclación

La presencia de factores como calor, cloro elemental, un catalizador de cloruro de cobre y compuestos orgánicos hacen del proceso de oxiclación una fuente potencial de sustancias químicas del Anexo C, en particular de PCDD/PCDF y HCB. En los procesos a altas temperaturas se pueden formar compuestos aromáticos, que también pueden estar presentes en materiales de alimentación, incluido el HCl o el aire. Las condiciones en un reactor de oxiclación son, hasta cierto punto, similares a las de las zonas de un incinerador posteriores a la zona de combustión, donde se pueden o no acumular cantidades similares de carbono elemental-hollín o hidrocarburos aromáticos policíclicos, que pueden contribuir a la formación *de novo* de PCDF (Lenoir *et al.* 2001; sitio Web de OxyVinyls). Sin embargo, las sustancias químicas del Anexo C que se forman en este proceso pueden ser eliminadas del producto prácticamente por completo y, con el proceso de destilación, pueden aislarse en materiales de alto puntos de ebullición (fracciones pesadas).

Algunas sustancias se adhieren a las partículas de catalizador. En el caso de los sistemas de lecho fijo, pueden quedar en el catalizador usado que se retira del proceso. Este material puede ser tratado con procedimientos térmicos para destruir orgánicos adsorbidos o puede ser depositado en rellenos sanitarios. En los reactores, las partículas del catalizador de lecho fluidizado se desgastan y pueden ser arrastradas en la corriente de vapor y, de este modo, terminar apareciendo en los desechos sólidos o en sólidos biológicos eliminados al final del tratamiento de aguas.

2.1.1 Formación de cloruro de vinilo a partir de acetileno

Durante los últimos cincuenta años, el empleo del proceso equilibrado de producción de dicloruro de etileno y el craqueo posterior en cloruro de vinilo ha sustituido mayormente, aunque no por completo, la producción de cloruro de vinilo con el proceso de acetileno. En el proceso de acetileno, se calientan óxido de calcio y coque o carbón hasta aproximadamente 2000 °C para producir carburo cálcico (CaC₂). Cuando el CaC₂ reacciona con agua, se produce acetileno. El cloruro de vinilo resulta de una adición de HCl al acetileno mediante un catalizador de mercurio. Las escasas pruebas de efluentes del proceso de cloruro de vinilo arrojan bajo o nulo contenido de las sustancias del Anexo C. No está caracterizado el proceso de producción de carburo cálcico, pero el incremento de capacidad que se ha observado recientemente en este proceso amerita más estudio.

2.1.2 Solventes clorados

Como el proceso de producción de tricloroetileno, percloroetileno y tetracloruro de carbono implica cloración, oxiclación y pirólisis, entre sus subproductos se encuentran sustancias del Anexo C. Estos subproductos pueden ser separados del producto final por destilación, y aislados en una fracción conocida como fracción pesada. Hace muchos años, las fracciones pesadas solían ser depositadas en rellenos, pero desde los años 1970 los procedimientos más comunes han sido, por mucho, la

incineración como desechos peligrosos y la destrucción térmica con recuperación y reutilización de HCl.

Hay unos pocos casos de grandes remanentes de materiales con HCB producto de los primeros procesos de producción de solventes o de prácticas deficientes de fabricación más recientes. El Anexo II de la presente sección contiene un estudio de caso de una fábrica checa (IPEN 2006a). En el expediente Euro Chlor figura una descripción de un caso antiguo en Australia (Barber, Sweetman and Jones 2005). Conviene precisar que ninguno de estos casos representa mejores técnicas disponibles ni mejores prácticas ambientales; de hecho, son ejemplos de lo contrario.

2.2 Otros contactos con cloro elemental

Hay evidencia anecdótica de que el contacto del cloro elemental con el equipo utilizado en procesos orgánicos (sellos, juntas, equipo de fibra de vidrio), que puede contener aromáticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos o carbono elemental, puede ocasionar la formación de las sustancias químicas del Anexo C, sobre todo PCDF. En ciertos casos en que el material condensado o con elevado punto de ebullición se separa del cloro elemental producido y no se recicla en el proceso, las sustancias del Anexo C pueden aparecer en efluentes sólidos o líquidos.

2.3 Dióxido de titanio, proceso de cloro

La presencia de coque, cloro, metales y una temperatura elevada pueden generar la formación de PCDD y PCDF análogos a los generados por oxiclación. Si se forman, se presume que los PCDD/PCDF se fraccionan en una corriente o corrientes que contienen coque residual. Si el coque residual se utiliza para producir energía, se debe tomar en cuenta su posible contenido de PCDD/PCDF.

Las emisiones a la atmósfera provenientes del proceso de cloración contienen trazas de $TiCl_4$, Cl_2 , HCl, CO y COS, incluso después de la condensación del $TiCl_4$. El $TiCl_4$, Cl_2 y HCl son eliminados mediante lavado ácido de gases de salida en varias fases. Los licores de lavado son reciclados en el proceso o recuperados y en parte se venden como ácido clorhídrico puro (28%).

2.4 Destrucción de subproductos

Funcionan habitualmente tres tipos de tratamiento de desechos, sobre todo para fracciones pesadas: combustión de desechos peligrosos, oxidación térmica y oxidación catalítica. En el capítulo sobre dicloruro de etileno y cloruro de vinilo de European Commission (2003) se describen ciertos aspectos de estos tratamientos. Cuando se incineran fracciones pesadas se forman algunas de las sustancias químicas del Anexo C, como en cualquier combustión de desechos peligrosos. La Oficina Europea de la IPPC está preparando un BREF sobre procesos de combustión de desechos; no obstante, en los Estados Unidos, la Unión Europea y Japón, por ejemplo, ya se están aplicando requisitos jurídicos y mejores tecnologías disponibles. Las alternativas para la incineración de desechos sólidos urbanos, desechos peligrosos y lodos de alcantarillado que se describen en la sección V.A de las presentes directrices (por ejemplo, reducción química de la fase gaseosa, descloración de base catalizada y deshalogenación mecanoquímica) también podrían emplearse para ciertos tipos de destrucción de subproductos. El proceso Catoxid[®] es un proceso catalítico con lecho fluidizado para la oxidación de orgánicos. Genera una corriente de HCl y CO_2 que se envía en su totalidad al reactor de oxiclación para reciclado interno (Randall 1994).

Las alternativas para la incineración descritas en las presentes directrices también pueden utilizarse para ciertos tipos de destrucción de subproductos.

2.5 Productos

Muchos productos de estos procesos han sido analizados para detectar sustancias del Anexo C, en particular de PCDD/PCDF. En general, los productos de la cadena cloro-álcali-cloruro de vinilo tienen un contenido muy bajo de estos contaminantes; sin embargo, la concentración de contaminantes

orgánicos persistentes en estos y otros productos puede estar en función de la eficiencia de la destilación u otro tipo de purificación.

En IPEN (2006b) y referencias en incluidas en el mismo se registra la presencia de PCDD y PCDF residuales en diversos productos. Ni *et al.* (2005) también detectaron PCDD/PCDF en cinco productos químicos clorados, entre ellos el triclosán. El contenido de HCB en plaguicidas se describe en Barber, Sweetman y Jones (2005) y las referencias que ahí figuran. Se han analizado solventes clorados preparados con técnicas modernas de purificación para detectar HCB, y se han encontrado en rangos bajos, de $\mu\text{g}/\text{kg}$ (partes por miles de millones) (< 20 para el tricloroetileno y < 10 para el perchloroetileno). En UNEP 2003 se proporciona información similar. Es evidente que la efectividad en las fases de purificación contribuye a garantizar un bajo contenido de contaminantes residuales en los productos.

3. Procesos alternativos que impiden la formación de las sustancias químicas que figuran en el Anexo C

3.1 Consideraciones generales

En muchos casos hay procesos alternativos con los que se pueden producir las sustancias químicas deseadas. En el caso de los procesos en lo que se forman sustancias químicas del Anexo C, puede haber procesos alternativos que no impliquen la generación de estos contaminantes. Siguiendo las disposiciones del Convenio, la guía de alternativas que ofrecen estas directrices y las buenas prácticas empresariales, es preciso realizar una revisión exhaustiva de los procesos y tecnologías alternativos antes de construir nuevas instalaciones de producción o de efectuar cambios importantes en ellas.

3.2 Dióxido de titanio, proceso con sulfato

En el caso del TiO_2 , existe un proceso comercial alternativo que utiliza ácido sulfúrico en vez de cloro.

En el proceso con sulfato para producir TiO_2 , el mineral se seca, pulveriza y clasifica para asegurar la sulfatación efectiva por agitación con ácido sulfúrico concentrado en una reacción de digestión exotérmica por partidas o continua. Las condiciones controladas maximizan la conversión del TiO_2 en sulfato de titanilo soluble en agua utilizando la mínima cantidad de ácido. La torta de sulfatos metálicos resultante, seca y de color marrón-verdáceo, se disuelve en agua o ácido débil, y la solución es tratada para garantizar que sólo contenga hierro en estado ferroso. Para evitar una hidrólisis prematura, se reduce la temperatura de la solución, y ésta se purifica por sedimentación y floculación química. Luego, la solución limpia se sigue enfriando para cristalizar el sulfato ferroso heptahidratado de polvo grueso (conocido como vitriolo verde, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), que durante el proceso se separa para comercializarse como producto secundario.

El “lodo” insoluble se lava para recuperar licor de sulfato de titanilo. Para eliminar las impurezas insolubles finales, el líquido se filtra y luego se evapora hasta obtener una composición precisa. Le sigue una hidrólisis para producir una suspensión (“pulpa”) compuesta principalmente de conglomerados de óxido de titanio hidratado coloidal.

La precipitación se controla cuidadosamente a fin de obtener el tamaño de partículas necesario, sobre todo mediante una técnica de nucleación o *seeding*. Luego, la pulpa es separada del licor madre y lavada para eliminar trazas residuales de impurezas metálicas utilizando, en caso necesario, agentes quelantes. La pulpa lavada es tratada con sustancias químicas que ajustan la textura física y actúan como catalizadores en la fase de calcinación. Este proceso puede producir formas cristalinas de anatasa o de rutilo, según los aditivos utilizados antes de la calcinación (sitio Web de la Millennium Chemical Corporation).

El proceso con sulfato requiere entre 2.4 y 3.5 toneladas de H_2SO_4 concentrado por tonelada de TiO_2 , según la materia prima que se utilice. El ácido sulfúrico se descarga del proceso como sulfato, sobre todo sulfato de hierro (II), o ácido sulfúrico libre, en el ácido usado. El volumen total de ácido usado

generado por este proceso es de aproximadamente 6–9 toneladas por tonelada de pigmento. La recuperación del ácido sulfúrico a partir del ácido usado se realiza en dos fases:

- Recuperación del ácido libre por evaporación
- Descomposición térmica de los sulfatos y producción de H_2SO_4 a partir del dióxido de azufre.

El ácido usado es concentrado hasta 70% aproximadamente, por evaporación, donde la solubilidad del sulfato de hierro es mínima. Luego, el ácido es enfriado. Después de su cristalización, las sales son separadas del ácido por filtración. El ácido, prácticamente libre de sales, puede reciclarse directamente o sometiéndolo a una nueva concentración. También puede utilizarse en otros procesos químicos o bien ser descompuesto en SO_2 .

Los sulfatos separados, con fuertes cargas de ácido sulfúrico, se descomponen térmicamente en dióxido de azufre y óxido de hierro en reactores de lecho fluidizado, a temperaturas de 800 °C–1,000 °C (empleando azufre, carbón o petróleo como combustibles). Después de limpiarlo, el dióxido de azufre obtenido se procesa para obtener ácido sulfúrico virgen. El óxido de hierro residual puede reutilizarse en la industria del cemento.

El proceso del cloro no genera ácidos usados, lo que implica una generación mucho menor de desechos. Sin embargo, cabe la posibilidad de que se formen algunas de las sustancias del Anexo C, en especial furanos altamente clorados (EPA 2006). La generación de desechos en el proceso con sulfato, incluido el ácido sulfúrico y otros desechos minerales, es mucho más elevada, pero no parece contener las sustancias del Anexo C. Optar por la eliminación de pequeñas cantidades de estas sustancias en lugar de generar mayores cantidades de otros materiales de desecho quizás no sea el mejor enfoque ambiental. Las mejores técnicas disponibles pueden variar de una planta a otra y pueden analizarse caso por caso.

4. Medidas primarias y secundarias

4.1 Métodos de producción que reducen la emisión de sustancias que figuran en el Anexo C

Rebasa el ámbito de esta orientación básica exponer detalladamente la concepción de los procesos y plantas que fabrican productos químicos. Sin embargo, una operación responsable implica reconocer que los procesos químicos, si bien son necesarios en la vida moderna, comportan riesgos. Para mitigar al máximo estos riesgos, los procesos deben ser diseñados siguiendo las normas de seguridad y medio ambiente más avanzadas como, por ejemplo, las expuestas en los BREF de la Unión Europea y reglamentos equivalentes de los Estados Unidos y Japón. El diseño de procesos químicos específicos debe encomendarse a ingenieros experimentados.

Un diseño adecuado debe tener en cuenta el potencial de formación de subproductos y desechos y prever su manejo y destrucción seguros. Se debe reconocer que, si el proceso implica la posibilidad de generación de las sustancias del Anexo C, las cuatro corrientes que se emitan en la planta – aire, agua, sólidos y productos– también tendrán ese potencial. Los procesos de diseño modernos toman en cuenta este potencial, verifican su concreción, lo controlan e incorporan métodos para reducir o eliminar la emisión de estos materiales, de conformidad con los requisitos del Convenio. Una gestión moderna de la seguridad implica la capacitación exhaustiva de los operarios, y los instrumentos de análisis y control necesarios para que la planta en su conjunto opere con criterios de responsabilidad.

Los principales requisitos para una producción moderna y segura de productos químicos pueden exponerse de la siguiente forma:

- Aplicación de mejores técnicas disponibles, incluidas las tecnologías de alto rendimiento, al diseñar y construir una planta.
- Ciclos cerrados efectivos para el control de subproductos y la destrucción de desechos y emisiones.

- Gestión efectiva de subproductos y desechos.
- Instalaciones especiales para la destrucción de desechos y emisiones, a cargo de la empresa misma y sujetas a control externo.
- Compromiso de respetar el nivel de referencia de 0.1 ng EQT-I/m³ en las emisiones al aire derivadas de la destrucción de todo subproducto, desecho y emisión².
- Establecimiento de un régimen claramente definido para la vigilancia interna y externa de los principales parámetros de operación.

4.2 Medidas primarias

4.2.1 Destilación y reciclado interno de subproductos

La destilación se utiliza principalmente para generar un producto con la pureza adecuada para procesamiento posterior. Por ejemplo, el cloruro de vinilo se produce por oxícloración y se purifica por destilación. Se realiza una rigurosa destilación ante el potencial de que las impurezas causen alguna perturbación en el posterior proceso de polimerización. Los compuestos no saturados que pueden actuar como co-monomeros, que compiten en la polimerización, así como los compuestos aromáticos saturados, susceptibles de reacciones de radicales libres además de la polimerización, pueden incidir negativamente en la cinética de las reacciones de polimerización.

Destilación y gran pureza son dos elementos importantes de una buena producción. Se pueden desarrollar sistemas de destilación para facilitar la separación de compuestos con puntos de ebullición poco o muy distantes. Los puntos de ebullición de los productos derivados de la cloración directa y los puntos de ebullición de las impurezas presentes facilitan su separación. Sus puntos de ebullición también son lo suficientemente diferentes de las sustancias del Anexo C, lo que permite una separación prácticamente total. La Comisión Europea (2003) señala que el dicloruro de etileno purificado no contiene cantidades importantes de PCDD/PCDF.

La destrucción de subproductos clorados permite recolectar y reutilizar el HCl (sitio Web de Vinnolit). Se considera que ello tiene un impacto mayor porque los pequeños cambios en la generación de contaminantes orgánicos persistentes antes de la destilación no se reflejan en la calidad de los productos deseados después de la destilación.

La destilación constituye una forma de separar el producto deseado de los subproductos no intencionales que se encuentran en la industria de fabricación de productos químicos, desde bienes de consumo hasta plaguicidas. Adaptar el diseño y operación del sistema de destilación es, en principio, relativamente sencillo. El subproducto residual presente en el producto comercial puede reducirse al mínimo gracias a un diseño y funcionamiento adecuados del sistema de destilación. Lograr una separación más completa de los compuestos con puntos de ebullición que no son muy diferentes, como es el caso, por ejemplo, del cloruro de vinilo y los diversos subproductos de menor peso molecular, depende, en la mayoría de los casos, de un diseño apropiado y de los costos de construcción y operación. Las diferencias de concentración de las sustancias del Anexo C residuales en los productos comerciales pueden deberse a las diferencias en la reglamentación local de estos productos.

4.2.2 Eliminación de los electrodos de carbono en la producción cloroalcalina

En las primeras tecnologías para producir cloro y sosa cáustica se empleaban ánodos de grafito. Los residuos encontrados en celdas construidas con esta tecnología contenían cantidades importantes de PCDD y en especial de PCDF (UNEP 2003). En muchas parte del mundo este problema se resolvió gracias a la invención del ánodo de titanio recubierto, de H.B. Beer, en 1965, y la posterior sustitución

² 1 ng (nanogramo) = 1 × 10⁻¹² kilogramo (1 × 10⁻⁹ gramo); Nm³ = metro cúbico normal, volumen de gases secos medido a 0° C y 101.3 kPa. La información sobre mediciones sobre toxicidad figura en la sección I.C, subsección 3, de las presentes directrices.

del grafito en estos procesos (European Commission, 2001). Aunque esta tecnología todavía se utiliza, el uso de electrodos de grafito no constituye una mejor técnica disponible.

4.2.3 Eliminación del tratamiento con álcali del 1,2,4,5-tetraclorofenol para la producción de 2,4,5-triclorofenol

El 2,4,5-triclorofenol se producía por tratamiento con álcali del 1,2,4,5-tetraclorobenceno. Este fenol clorado, en presencia de exceso de álcali, podía generar cantidades importantes de tetraclorodibenzoparadioxinas (TCDD) como subproducto. Por tal motivo, no constituye una mejor técnica disponible.

4.2.4 Eliminación del método con fenol para producir cloranilo

Este proceso se describe en UNEP 2003. El cloranilo (2,3,5,6-tetracloro-2,5-ciclohexadieno-1,4-diona) es el precursor para la producción de pigmentos de dióxazina. Cuando se prepara por cloración de fenol o anilina, mediante cloro elemental, se generan cantidades importantes de PCDD/PCDF como subproductos. Este proceso no es una mejor técnica disponible. Con la cloración de hidroquinona con HCl se obtiene un producto mucho más limpio.

4.2.5 Producción modificada de pentaclorofenol y pentaclorofenato de sodio

Estos procesos también se describen en UNEP 2003. Existen tres procesos comerciales para producir pentaclorofenol: cloración de fenol con Cl_2 sobre un catalizador, hidrólisis de HCB con hidróxido de sodio y termólisis de HCB. El más común en la actualidad es el primero. El pentaclorofenato de sodio puede producirse por hidrólisis de HCB o, con mayor frecuencia, por tratamiento de pentaclorofenol con hidróxido de sodio.

Para ambos productos, el cuidadoso control de las condiciones de reacción (ej., temperatura, velocidad de alimentación del cloro, y pureza del catalizador) permite reducciones importantes de microcontaminantes de PCDD. En los Estados Unidos, las emisiones de estos materiales pasaron de 3–4 mg EQT-I/kg, a mediados a fines de la década de 1980, a aproximadamente 1 mg EQT-I/kg a partir de 1988 (EPA 2001).

Las instalaciones que utilizan productos generados con los procesos antes descritos deberían también analizar la necesidad de adoptar medidas secundarias propias, en particular prácticas de eliminación de desechos con mejores técnicas disponibles.

4.2.6 Uso de hidrógeno en la oxiclорación

La pureza del material de alimentación en el proceso de oxiclорación puede incidir en la formación de subproductos, aunque por lo general el problema sólo se da con los niveles bajos de acetileno, que suelen estar presentes en el HCl en el proceso de craqueo del dicloruro de etileno. El acetileno introducido en el reactor de oxiclорación podría, en principio, transformarse en productos de C_2 altamente clorados, y los productos clorados de C_2 podrían llevar a la formación de aromáticos clorados mediante ciclotrimerización (sitio Web de OxyVinyls, sección Oxychlorination Technology and Hydrogenation Technology). La hidrogenación selectiva de este acetileno a etileno y etano en un reactor previa a la reacción de oxiclорación se utiliza generalmente como medida para evitar la síntesis de subproductos, sobre todo de alifáticos policlorados (ver Figura 2).

4.2.7 Mantenimiento del catalizador y control de la uniformidad de la temperatura

Los reactores de lecho fluidizado tienden a un mejor control de temperatura y un desempeño más uniforme, aunque el desgaste ante mencionado de partículas de catalizador puede permitir el arrastre hacia otras corrientes dentro de la planta. En el caso de catalizadores de oxiclорación con lecho fijo, un llenado y mantenimiento adecuados pueden reducir situaciones problemáticas, ensuciamiento del lecho, pérdida de productividad y potencial de generación de productos de elevado peso molecular. El lecho del catalizador se reemplaza regularmente para mantener el nivel de eficiencia.

4.2.8 Reducción de hidrocarburos aromáticos en la alimentación de procesos de oxiclорación

En dos patentes se especifica pretratamiento del aire o de los reactivos de HCl utilizados en la oxiclорación para eliminar aromáticos, supuestos precursores de diversos contaminantes orgánicos persistentes (Cowfer, Johnston and Popiel 1998, 2001). Esta tecnología patentada está sujeta a derechos de propiedad intelectual y, por lo tanto, puede que no sirva para cualquier aplicación necesaria de mejores técnicas disponibles, pero apunta hacia otro método de carácter primario.

Debería haber un control del material que se alimenta a los oxiclорadores para reducir o eliminar el ingreso de compuestos orgánicos y aromáticos superiores que podrían llevar a una elevada formación de sustancias del Anexo C. Como las fracciones pesadas brutas de dicloruro de etileno o corrientes de solventes pueden contener estos compuestos, deberían ser tratadas antes de utilizarlas en la producción de solventes.

4.3 Medidas secundarias: Mejores técnicas disponibles para prácticas de tratamiento de desechos

El propósito de la destilación y demás procesos de purificación es separar el producto deseado de los subproductos y concentrar las sustancias químicas del Anexo C en la corriente de subproductos. Hay diversos procesos que pueden tratar corrientes de subproductos, y muchos de ellos se describen en la sección V.A de estas directrices. En este contexto, es posible que los procesos alternativos a la incineración que se describen en esta sección sirvan también para la destrucción de las sustancias del Anexo C.

5. Resumen de medidas

Las medidas para la reducción de las sustancias químicas del Anexo C que se generan en procesos químicos pueden resumirse de la siguiente manera:

- Modificar los procesos para reducir la generación de las sustancias del Anexo C.
- Incorporar procesos de tratamiento de impurezas en la materia prima y realizar mantenimientos operativos rigurosos.
- Si sus propiedades físicas lo permiten, purificar los productos mediante destilación.
- Como parte integral del proceso, reciclar dentro de la planta los subproductos de alto peso molecular generados accidentalmente.
- Gestionar los desechos de forma adecuada tomando en cuenta la liberación potencial de las sustancias del Anexo C en aire, agua y suelo, y evitar toda formación accidental.

6. Normas y medidas de desempeño

6.1 Normas de desempeño

Se pueden establecer normas de desempeño a nivel local, en cada permiso de operación, y estas normas serán variables. La emisión de PCDD/PCDF como subproductos se menciona en la Carta del Consejo Europeo de Productores de Vinilo, y se refleja en la Decisión 98/4 de la OSPAR (Convenio Oslo-París para la protección del medio ambiente marino del Atlántico Nordeste), así como en la adopción de mejores técnicas disponibles por la Recomendación 96/2 de PARCOM (Comisión de París). Esta norma de límite de liberación al agua es de 1 µg EQT-I/tonelada anual de la capacidad de oxiclорación. Los límites de emisión al aire establecidos en la Carta del Consejo Europeo de Productores de Vinilo son de 0.1 ng EQT-I/Nm³ (sitio Web del ECVI). Este límite corresponde al límite reglamentario de la Unión Europea para emisiones de PCDD/PCDF al aire provenientes de incineradores.

En la Unión Europea, la Directiva 69/61/CE del Consejo sobre control y prevención integrados de la contaminación establece los requisitos para la industria química. Cuatro documentos BREF sobre mejores técnicas disponibles para la producción de sustancias químicas orgánicas e inorgánicas en grandes volúmenes y de especialidad describen requisitos globales para el funcionamiento ambientalmente adecuado de todas las instalaciones de la industria química, incluidas las normas de emisiones de PCDD/PCDF (European Commission 2001, 2003, 2006a, 2006b). Cualquier planta o sección de planta de combustión en la industria química dentro de la Unión Europea debe respetar el valor límite de 0.1 ng EQT-I/Nm³.

En Japón, los límites requeridos de emisiones atmosféricas provenientes de combustores dependen del tamaño de la planta y de si se trata de una planta nueva o renovada. Los grandes incineradores nuevos deben alcanzar límites de emisión por debajo de 0.1 ng EQT-I/Nm³. El límite de emisiones de estos procesos al agua es de 10 pg EQT-I/L de efluente. Los límites en otras regiones o países concordarán con la reglamentación local sobre incineradores de desechos peligrosos.

En los Estados Unidos y en otras regiones se han propuesto reglamentos basados en la Tecnología de máximo control alcanzable (MACT, por sus siglas en inglés) para el control de emisiones de HCB y otros contaminantes atmosféricos provenientes de incineradoras, incineradoras de desechos médicos, hornos de cemento y hornos de agregados livianos que incineran desechos peligrosos.

La Environmental Protection Agency de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) regula las concentraciones máximas permisibles de HCB como contaminantes en determinados plaguicidas. El nivel establecido de microcontaminantes para HCB en determinados plaguicidas es del orden de 40–50 partes por millón. Como se señala en Bailey 2001, gracias a las mejoras en el proceso, las concentraciones reales de HCB en productos plaguicidas pueden ser considerablemente más bajas.

En Canadá, al igual que en muchos países, el HCB es una sustancia prohibida. La legislación canadiense prohíbe su producción, uso, venta o importación. Sin embargo, estas restricciones no se aplican al HCB en los siguientes casos:

- Cuando es un producto generado accidentalmente en un proceso de producción, y su concentración en el producto no rebasa las 20 partes por mil millones.
- Cuando está presente en un producto controlado (plaguicidas, herbicidas, etc.), según se define en la sección 2 de la Canadian Pest Control Products Act.

6.2 Medidas de desempeño

Entre las medidas de desempeño cabe señalar la química analítica de corrientes de emisiones y, en algunas áreas, la inscripción de contaminantes orgánicos persistentes en un registro de liberaciones y transferencia de contaminantes, como el Toxics Release Inventory de los Estados Unidos (EPA 2006; sitio Web de la CCC).

Anexo I. Síntesis de productos químicos de consumo

Producto químico	Proceso	Uso del proceso	Co-productos
Cloro, sosa cáustica	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2$ Véase European Commission 2001, 2003	Más común	
Orgánicos			
Cloruro de alilo	Cloración directa de propileno > 300 °C	Más común	HCl
	Pirólisis de 1,2-dicloropropano	Menos común	Olefinas cloradas, HCl
Tinte de cloranilo	Véase UNEP 2003		

Producto químico	Proceso	Uso del proceso	Co-productos
Cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno)	$C_2H_2 + CuCl/NH_4Cl \rightarrow$ vinilacetileno + HCl \rightarrow cloropreno Fase gaseosa: butadieno + $Cl_2 \rightarrow$ 1,4- & 3,4-dicloro; isomerizado (catalizador de Cu) a 3,4-dicloro; HCl vía NaOH; destilado para separar mono-Cl de bajo punto de ebullición; 3,4-di; 1,4-di; pesados	Menos común Más común	NaCl; productos sobreclorados
Bencenos clorados	Fase gaseosa: benceno + cloro + HCl Fase líquida: $Cl_2/FeCl_3$ para obtener mezcla; controlada por la cantidad de agente (mono) clorante; otros procesos especializados para determinados isómeros; los materiales altos en Cl pueden precipitarse. Purificados por destilación y cristalización; difíciles de separar	Menos común Más común	Producto mixto HCl
Epiclorhidrina	Cloruro de alilo + HOCl (agua de cloro) \rightarrow clorhidrinas de glicerol + NaOH/(CaOH) ₂ \rightarrow epiclorhidrina Vapor extraído y luego destilado También: propileno + O ₂ (catalizador de Pd) \rightarrow acetato de alilo \rightarrow alcohol alílico + $Cl_2 \rightarrow$ cloruro de alilo	Más común	Producto hidrolizado; polímeros
Desinfectantes de isocianurato	Ácido isocinaúrico + NaOH + Cl_2		
Fosgeno	CO + Cl_2 de uso prácticamente inmediato para producir policarbonato y poliuretano		
Fenoles clorados	Fenoles menos clorados; fenol + Cl_2 ; diversos catalizadores de ácidos de Lewis; $FeCl_3$, $ZnCl_2$	Más común	
Pentaclorofenol (PCP)	Fenol + Cl_2 ; $AlCl_3$ como principal catalizador industrial; 100 °C–180 °C hexaclorobenceno (HCB) + NaOH	Más común Menos común	HCl NaCl
Pentaclorofenato de sodio	PCP + NaOH HCB + NaOH	Más común Menos común	NaCl NaCl
Cloruro de vinilideno (ViCl ₂)	1,1,2-tricloroetano + NaOH o Ca(OH) ₂ ; también puede ser un co-producto de la cloración de materiales de C ₂ a altas temperaturas	Más común	NaCl o CaCl ₂
Cloruro de vinilo (VCM)	Acetileno + HCl \rightarrow cloruro de vinilo; catalizador de Hg Etileno + $Cl_2 \rightarrow$ EDC (directo; catalizador de Fe); HCl + O ₂ + etileno \rightarrow EDC (oxicloro; catalizador de Cu) Véase European Commission 2001,	Menos común Más común	

Producto químico	Proceso	Uso del proceso	Co-productos
	2003		
Productos de C₁			
Cloruro de metilo	CH ₄ + Cl ₂ por calor o luz CH ₃ OH + HCl → CH ₃ Cl	Más común Más común	
Otros metanos clorados	CH ₃ Cl + Cl ₂ por calor o luz → CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , CCl ₄ CS ₂ + Cl ₂ → S ₂ Cl ₂ + CCl ₄ CS ₂ + S ₂ Cl ₂ → S + CCl ₄	Más común Menos común	
Productos de C₂			
<i>Etanos clorados</i>			
1,1-di	VC + HCl/FeCl ₃	Más común	
1,2-di (EDC)	Etileno + Cl ₂ → EDC (catalizador de Fe) (cloración directa) Etileno + HCl + O ₂ (catalizador de Cu) → EDC (oxiclорación)	Más común	
1,1,1-tri	1,1-di + Cl ₂ (fotoquímico)	Más común	HCl
	1,1,2-tri → 1,1,1-tri Etano + Cl ₂	Más común Menos común	
1,1,2-tri	VC + Cl ₂ EDC + Cl ₂	Más común Más común	HCl
1,1,1,2-tetra, 1,1,2,2-tetra	EDC + Cl ₂ (puede incluir oxiclорo) C ₂ H ₂ + Cl ₂ C ₂ H ₄ + Cl ₂	Más común Más común	HCl HCl
1,1,1,2,2-penta	TCE + Cl ₂ → penta		
<i>Etilenos clorados</i>			
Tricloroetileno (TCE) y perclorocloroetileno (PCE)	EDC + Cl ₂ → TCE + PCE EDC + Cl ₂ → PCE + CCl ₄ 2 CCl ₄ → PCE EDC + Cl ₂ + O ₂ → PCE/TCE Tetracloroetanos + calor → TCE Pentacloroetano + calor → PCE	Más común Más común Más común Más común Más común Menos común	HCl HCl HCl HCl
Inorgánicos			
HCl	Subproducto; sal + ácido sulfúrico; hidrógeno + cloro; recuperación de la combustión de compuestos orgánicos clorados	Más común	
TiO ₂	C, Cl ₂ , TiO ₂ ore → TiCl ₄ + O ₂ → TiO ₂ Mena de TiO ₂ + H ₂ SO ₄ → Ti(SO ₄) ₂ → TiO ₂	Más común Menos común	Cl ₂ , reciclado sulfatos

Producto químico	Proceso	Uso del proceso	Co-productos
FeCl ₃	Hierro u óxido de hierro + HCl → FeCl ₃		
Hipocloritos	Na: 2NaOH + Cl ₂ → NaOCl Ca: Ca(OH) ₂ + 2Cl ₂ → Ca(OCl) ₂ también por NaOCl utilizado como ingrediente para eliminar cloruros; recuperado y luego secado		NaCl CaCl ₂
ZnCl ₂	Zn + HCl → ZnCl ₂		
ClO ₂	Generado a partir de HClO ₂ o NaClO ₃		

Referencias

Bailey R.E. 2001. "Global Hexachlorobenzene Emissions." *Chemosphere* 43:2.

Barber J., Sweetman A. and Jones K. 2005. *Hexachlorobenzene: Sources, Environmental Fate and Risk Characterisation*. Euro Chlor. www.eurochlor.org/upload/documents/document187.pdf; annexes: www.eurochlor.org/upload/documents/document72.pdf

Barber J., Sweetman A., van Wijk D. and Jones K. 2005. "Hexachlorobenzene in the Global Environment: Emissions, Levels, Distribution, Trends and Processes." *Science of the Total Environment* 349:1–44.

Carroll W.F., Borrelli F.E., Jacobs R.A., Lewis J.W., McCreedy R.L., Tuhovak D.R. and Weston A.F. 1997. "Characterization of Emissions of Dioxins and Furans from Ethylene Dichloride (EDC), Vinyl Chloride (VCM) and Polyvinyl Chloride (PVC) Facilities in the United States: II, IIA Wastewater Treatment Solids and Aqueous Hydrochloric Acid." *Organohalogen Compd.* 32:447–450.

CCC (Chlorine Chemistry Council). *Total Releases (of PCDD/F) for 2000 and 2001*. www.trifacts.org/table.html.

ChEResources. *Distillation: ChE Links*. www.cheresources.com/l_distillation.shtml.

Cowfer J.A., Johnston V.J. and Popiel L. 1998. *Method for Reducing Formation of Polychlorinated Aromatic Compounds during Air Oxychlorination of C₁-C₃ Hydrocarbons*. US Patent 5,750,812.

Cowfer J.A., Johnston V.J. and Popiel L. 2001. *Method for Reducing Formation of Polychlorinated Aromatic Compounds during Oxychlorination of C₁-C₃ Hydrocarbons*. US Patent 6,177,599.

ECVM (European Council of Vinyl Manufacturers). *Industry Charter for the Production of VCM and PVC*. www.ecvm.org/img/db/SPVCcharter.pdf.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1997. *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Dioxins and Furans*. EPA-454/R-97-003. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Air and Radiation, Washington, D.C.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2001. *Database of Sources of Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds in the United States*. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/ncea/dioxindb.htm.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2006. *TRI Explorer*. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/triexplorer/.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing Industry*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm.

- European Commission. 2003. *Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemicals Industry*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/BAactivities.cfm.
- European Commission. 2006a. *Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals: Solid and Others*. Draft BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/BAactivities.cfm.
- European Commission. 2006b. *Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Speciality Inorganic Chemicals*. Draft BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/BAactivities.cfm.
- Fiedler H., Hutzinger O., Welsch-Paulsch K. and Schmiedinger A. 2000. *Evaluation of the Occurrence of PCDD/PCDF and POPs in Wastes and Their Potential to Enter the Foodchain*. Final Report. Study on behalf of the European Commission, DG Environment. University of Bayreuth.
- IPEN (International POPs Elimination Network). 2006a. *The Spolchemie Chlor-Alkali and Chlorine-Based Chemical Production Plant in Usti nad Labem (Czech Republic): Case Study for Hexachlorobenzene Unintentional Production*.
- IPEN (International POPs Elimination Network). 2006b. *Unintentional POPs in Pesticides*. (www.ipen.org)
- Lenoir D., Wehrmeier A., Sidhu S.S. and Taylor P.H. 2001. "Formation and Inhibition of Chloroaromatic Micropollutants Formed in Incineration Processes." *Chemosphere* 43:107–114.
- Millennium Chemical Corporation. *Titanium Dioxide Manufacturing Processes*. www.millenniumchem.com/.
- Ni Y., Zang Z., Zang Q., Chen J., Wu Y. and Liang X. 2005. Distribution Patterns of PCDD/Fs in Chlorinated Chemicals. *Chemosphere* 60(6):779-84.
- OxyVinyls. *Direct Chlorination*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/DirectChlorination.html.
- OxyVinyls. *Hydrogenation Technology*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/Hydrogenation.html.
- OxyVinyls. *Oxychlorination: Fixed Bed Technology*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/OxyFixedBed.html.
- OxyVinyls. *Oxychlorination: Fluid Bed Technology*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/OxyFluidBed.html.
- OxyVinyls. *Oxychlorination Technology*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/Oxychlorination.html.
- Randall P.M. 1994. "Pollution Prevention Strategies for Minimization of Industrial Wastes in the VCM-PVC Industry." *Environmental Progress* 13:269–277.
- Rippen G. and Frank R. 1986. "Estimation of Hexachlorobenzene Pathways from the Technosphere into the Environment." In: *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, Lyon* (eds. Morris C.R. and Cabral J.R.P.) IARC Scientific Publication No. 77. International Agency for Research on Cancer.
- UK Environment Agency. 1997. *A Review of Dioxin Releases to Land and Water in the UK*. Research and Development Publication 3. Environment Agency, Bristol, United Kingdom.
- UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2005.pdf.
- Vinnolit. *VinTec By-product Recovery Process*. www.vinnolit.de/lizenz/recover.htm.
- Vinnolit. *VinTec EDC Oxychlorination Process*. www.vinnolit.de/lizenz/oxy.htm.
- Wiley Interscience. 2000. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th Edition. John Wiley and Sons, New York.

World Chlorine Council. 2002. *Products of the Chlorine Tree*.
worldchlorine.com/publications/pdf/chlorine.pdf.