



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PATAGONIA SAN JUAN BOSCO

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES y CIENCIAS DE LA SALUD
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
Sede Comodoro Rivadavia-Chubut

TRABAJO FINAL

**“Generación de CO, NO_x, SO₂ y material
particulado (PM) en la fabricación del
cemento”**

Alumno: Lic. Mónica Gabriela Rack

Director: Dra. Ofelia Katusich

AÑO 2018

ÍNDICE

Índice	2
1. Resumen	3
2. Introducción	5
3. Procesos y Procedimientos	10
4. Principales Contaminantes	17
<i>Material particulado (PM)</i>	17
<i>Óxidos de nitrógeno (NOx)</i>	18
<i>Dióxido de azufre (SO₂)</i>	19
<i>Monóxido de carbono (CO)</i>	20
5. Efectos	22
<i>Material particulado (PM)</i>	22
<i>Óxidos de nitrógeno (NOx)</i>	25
<i>Dióxido de azufre (SO₂)</i>	27
<i>Monóxido de carbono (CO)</i>	29
6. Legislación	32
<i>Legislación Nacional</i>	32
<i>Legislación Provincial</i>	33
<i>Legislación Municipal</i>	34
<i>Límites admisibles</i>	34
7. Metodologías Analíticas	38
<i>Métodos empleados para realizar la medición directa</i>	38
<i>Métodos de medición automática</i>	46
8. Metodologías de Tratamiento de emisiones gaseosas	48
<i>Metodologías de tratamiento para Material Particulado (PM)</i>	48
<i>Metodologías de tratamiento para Emisiones de NOx</i>	57
<i>Metodologías de tratamiento para Emisiones de SO₂</i>	60
<i>Metodologías de tratamiento para Emisiones de CO</i>	63
9. Técnicas aplicadas al Análisis Forense	65
<i>Factores de emisión</i>	65
<i>Tipos de modelos</i>	66
<i>Aplicación de la teledetección satelital</i>	74
<i>Uso de isótopos</i>	76
10. Conclusiones	81
11. Bibliografía	84
12. Agradecimientos	88
13. Anexo I	89



1. RESUMEN

La contaminación atmosférica es una problemática a nivel mundial, ya que los contaminantes atmosféricos pueden desplazarse a grandes distancias, es decir que no se limita su presencia exclusivamente a la zona donde se ha producido la emisión por lo que origina inconvenientes a niveles internacionales. Basándose en ese concepto y la presencia de plantas cementeras próximas a la ciudad de Comodoro Rivadavia, se ha determinado como objeto de estudio en el presente trabajo la generación de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO₂) y material particulado (PM) en la fabricación del cemento dado que son los principales contaminantes emitidos a la atmósfera durante la producción de cemento.

El principal foco de emisión a la atmósfera en esta industria es la chimenea del horno de clínker, por lo que estas emisiones están asociadas a las reacciones físicas y químicas de las materias primas procesadas y de los combustibles empleados para la cocción, siendo diversas las variables que afectan al régimen de emisión. Dentro de estas variables se destacan, entre otras, las propiedades de la materia prima (humedad, contenido de compuestos orgánicos y azufre, dificultad de cocción, resistividad, etc.) y la topología de sistema de horno utilizado (húmedo, semihúmedo o seco).

A lo largo del trabajo se efectúa una caracterización genérica de la industria del cemento con énfasis en las emisiones que tienen origen en la fabricación del mismo, determinándose los principales contaminantes que se generan en el proceso mencionado. Para esto, se encuentra inicialmente una breve descripción de los procesos y procedimientos implicados en su fabricación indicándose el origen de cada contaminante en su correspondiente etapa. Posteriormente se diagnostica el impacto asociado a CO, NO_x, SO₂ y PM describiéndose los efectos que cada uno de estos contaminantes origina en los humanos, biota, animales y el ecosistema. Se realiza una revisión legislativa compilándose las leyes que regulan esta actividad desde las esferas nacional, provincial y municipal indicándose un pequeño análisis sobre la aplicabilidad de las diferentes normativas específicas. Teniendo presente la legislación, se determinan las metodologías analíticas que permiten efectuar un monitoreo o control de estos cuatro elementos contaminantes existiendo métodos puntuales como así también continuos.

Se describen las metodologías de control y tratamiento existentes específicamente para la industria del cemento en la actualidad y para cada uno de los contaminantes, destacándose que se encuentran tanto medidas de reducción enfocadas principalmente en la composición de los combustibles de los hornos o las condiciones de quema de los mismos y también medidas de control sobre los contaminantes una vez que estos están próximos a su emisión a la atmósfera.

Por último, se efectúa un detalle de las diferentes metodologías forenses que se pueden aplicar en esta industria en particular utilizando casos ejemplos que han sucedido alrededor del mundo, destacándose que algunas de las metodologías determinan exactamente a la industria cementera como fuente de contaminación, mientras que otras metodologías permiten determinar la fuente contaminación de una manera global indicando si provienen de una fuente antropogénica o natural.

Luego de la confección de esta monografía se ha concluido que en la actualidad la necesidad más urgente en esta temática es la adecuación de la legislación, ya que permitirá regular las emisiones



gaseosas vertidas a la atmósfera, y a su vez esta herramienta promoverá la modificación del proceso de fabricación del cemento lo cual conllevará al empleo de las metodologías más adecuadas para el tratamiento del efluente previo a su emisión a la atmósfera.

Esta problemática ambiental durante mucho tiempo fue de gran interés para la ciudad de Comodoro Rivadavia, ya que se realizaba la fabricación de cemento en una Planta ubicada en el norte del ejido de nuestra localidad, cercana a viviendas familiares. Si bien en la actualidad en las instalaciones de dicha Planta, el horno de cocción está fuera de funcionamiento y solo se efectúa dosificación de productos en el clínker previamente elaborado, es de interés el diagnóstico ambiental de la actividad, sobre todo si en el futuro se reactivara la fabricación de cemento en nuestra localidad.



2. INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica se define como la presencia en la atmósfera de elementos contaminantes que alteran su composición y que afectan a cualquier componente del ecosistema. Desde un punto de vista antropocéntrico la contaminación atmosférica se refiere a los contaminantes que afectan la salud o el bienestar humano (Morales, 2006).

Los contaminantes atmosféricos se clasifican en antropogénicos cuando son derivados de la actividad humana, o naturales cuando son resultantes de procesos de la naturaleza, como por ejemplo erupciones volcánicas o polen en suspensión. De acuerdo a su estado físico los contaminantes pueden ser gases como los óxidos de azufre (SO_x), de nitrógeno (NO_x), el monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos y el ozono (O₃) o partículas generalmente denominadas material particulado (PM). Se consideran primarios cuando están presentes tal como fueron emitidos y secundarios, cuando se forman a partir de los primarios por una reacción química, como es el caso de los ácidos sulfúrico y nítrico.

Se debe tener en cuenta que los contaminantes atmosféricos pueden desplazarse a grandes distancias, es decir, no se limita su presencia exclusivamente a la zona donde se ha producido la emisión, por lo tanto, es de gran interés conocer su composición. Mediante este trabajo se pretende realizar una caracterización genérica de la industria del cemento con énfasis en las emisiones que tienen origen en la fabricación del mismo, determinando los principales contaminantes que se generan en el proceso de manera tal de poder diagnosticar el impacto asociado a cada uno de ellos, determinar también las medidas de control que se pueden emplear para la mitigación de estos impactos de carácter negativo, verificar la normativa legal aplicable como así también las metodologías que existen en la actualidad para la medición de los principales contaminantes y por último, detectar las diferentes metodologías forenses que se pueden aplicar en esta industria en particular.

Se define al cemento como un conglomerante hidráulico que se presenta en forma de polvo muy fino que convenientemente amasado con agua forma pastas que fraguan y endurecen a causa de las reacciones de hidrólisis e hidratación de sus constituyentes, dando lugar a productos hidratados (Etringita) mecánicamente resistentes y estables, tanto al aire como al agua hasta llegar a sus resistencias finales en función al tipo de cemento empleado, el diseño del hormigón y su aplicación final en la obra civil. El principal componente del cemento es el clínker, este material se produce a partir de materias primas naturales, como la caliza y la arcilla, que se muelen, homogeneizan y se introducen en un horno rotatorio, donde se cuecen a una temperatura de 1.450°C, necesaria para formar el nuevo compuesto. En base a la materia prima, los principales componentes de este clínker son los óxidos de calcio, silicio, aluminio y hierro mientras que en forma posterior al clínker se le añade yeso y otros materiales (escoria de alto horno, cenizas volantes, puzolanas, caliza, etc...) variando su composición de acuerdo al cemento que se desea obtener (Cembreau.eu).



El primer agente contaminador percibido por los vecinos de las plantas de cemento es el polvo, el segundo es el nivel del ruido y el tercero, el impacto visual que las plantas producen en el paisaje. Sin embargo, los principales agentes contaminantes son los que producen otros efectos, entre ellos la emisión de gases de combustión (NO_x, SO_x, CO_x, etc) debida al proceso de combustión del clínker y al secado del material (Leal, 2005).

En Comodoro Rivadavia la actividad de producción de cemento comienza a principios de 1950, a partir de la puesta en operaciones de una fábrica de Cemento Portland conocida como Petroquímica (Petroquímica Comodoro S.A.). Durante el 2008, la misma fábrica inicia su actividad en la localidad de Pico Truncado, provincia de Santa Cruz, para la producción de clínker y cemento (PCR, 2018). En el Anexo I se esquematiza la ubicación de ambas Plantas cementeras.

La planta cementera de Comodoro Rivadavia en la actualidad no opera el horno de cocción, solo desarrolla los procesos de producción de cemento de acuerdo al tipo de producto que solicita el cliente, es decir que solo se dosifica el clínker para conferirle las propiedades deseadas.

Si bien el horno de cocción se encuentra fuera de servicio desde el año 2010, en este trabajo se contemplan todas las etapas involucradas en la fabricación del cemento, en vistas a una posible reactivación de esta planta.

Dentro del ejido de la ciudad de Comodoro Rivadavia dicha cementera desarrolló su actividad emitiendo como contaminantes: gases de combustión y material particulado (PM) los cuales eran monitoreados en forma semestral. En la Tabla 2.1 se presentan los valores encontrados para el último monitoreo realizado en la chimenea del horno de cocción:

Tabla 2.1 Resultados de emisión de gases de combustión y material particulado (PM).

	CO (mg/m ³)	SO ₂ (mg/m ³)	Óxidos de nitrógeno	Material particulado total
Concentración en chimenea a 0°C 1 atm (mg/Nm ³)	577	ND(*)	92	149,9

(*) ND: No determinado

Notación N: Condiciones Estándares (N), 760 mmHg y 273 °K, expresado como gas seco.

Fuente: Municipalidad de Comodoro Rivadavia. Subsecretaría de Ambiente, (2016).

Existen dos formas esenciales para la fabricación del cemento, que se denominan vía húmeda o vía seca lo cual se refiere puntualmente al momento en el cual las materias primas se muelen ya que en el primero de los procesos las materias primas son molidas y se mezclan con agua para obtener una pasta mientras que en el segundo de ellos las materias primas solo se muelen hasta su pulverización sin adición de agua. Se debe destacar que el proceso por vía húmeda está prácticamente inutilizado ya que conlleva altos costos energéticos debido al proceso de evaporización que requiere para la eliminación de agua.



Tanto el cemento como el hormigón (una mezcla de cemento, agregados, arena y agua) son materiales básicos para la construcción de edificios y para la ingeniería civil, tal es así que la producción de la industria del cemento está directamente relacionada con el estado del comercio de la construcción y por consiguiente sigue el mismo camino, o muy cercano, al de la situación económica general.

De acuerdo a la Asociación de Fabricante del Cemento Portland de la República Argentina, en el año 2015 el consumo de cemento por habitante en nuestro país alcanzó los 289 kg, mientras que específicamente para la provincia de Chubut el consumo en kg/habitante en el año citado fue de 499, lo cual es cercano al doble del consumo promedio en el país. En la Patagonia, la tendencia de consumo de cemento es coincidente con lo que sucede en nuestra Provincia, detallándose en la Tabla 2.2. que se encuentra a continuación el consumo por regiones en el país:

Tabla 2.2 Consumo de cemento por regiones del país

Región	Kg/habitante
Buenos Aires	241
Cuyo	378
NEA (Corrientes, Chaco, Formosa, Misiones)	226
NOA (Catamarca, Jujuy, La Rioja, Salta, Santiago del Estero, Tucumán)	290
Pampeana	305
Patagonia	465
PAIS	289

Fuente: Asociación de Fabricante del Cemento Portland de la República Argentina. (2016).

La fabricación de cemento es un proceso continuo que solamente se interrumpe para realizar mantenimiento en los hornos o ante alguna eventualidad que suceda en la fábrica. Dada la continuidad del proceso es necesario que la contaminación asociada a esta industria sea controlada y minimizada, para lo cual se necesita supervisar los procesos de manera continua con sistemas de análisis, además se deben controlar que los valores de emisión no superen los límites impuestos por las normas medioambientales.

En los diferentes estadios de fabricación se presentan problemas de contaminación, debido a las partículas sólidas principalmente, ya que se desprende polvo que llega a las zonas próximas afectándolas. De acuerdo al tipo de combustible y el proceso empleado durante la calcinación en el horno se genera la emisión de contaminantes al aire como CO, NO_x, SO₂ y MP. Respecto al término NO_x, se debe indicar que engloba bajo el mismo, al monóxido de nitrógeno y el dióxido de nitrógeno. De todos los posibles óxidos que pueden formar el nitrógeno, únicamente se detectan en la atmósfera N₂O, NO y NO₂ ya que el resto son inestables y se disocian conduciendo a la formación de los mencionados anteriormente. A continuación se detalla en la Tabla 2.3 la importancia que tienen como



contaminante en el aire cada uno de los compuestos elegidos como objeto de estudio en el presente trabajo:

Tabla 2.3 Contaminantes gaseosos del aire elegidos como objeto de estudio.

Nombre	Fórmula	Propiedades destacadas	Significancia como contaminante del aire
Dióxido de azufre	SO ₂	Gas incoloro, olor agrio intenso, forma H ₂ SO ₃ con el agua.	Genera daños en la vegetación, en los materiales de construcción y en el sistema respiratorio.
Óxido nitroso	N ₂ O	Gas incoloro, usado como gas cargador de aerosol.	Relativamente inerte, no es un producto de la combustión.
Óxido nítrico	NO	Gas incoloro, algunas veces utilizado como anestesia.	Se produce durante la combustión y por oxidación a altas temperaturas. En el aire se oxida a NO ₂ .
Dióxido de nitrógeno	NO ₂	Gas tóxico, irritante y precursor de la formación de partículas de nitrato.	Componente de la formación fotoquímica del smog, tóxico a concentraciones altas
Monóxido de carbono	CO	Incoloro e inodoro	Es un producto de la combustión incompleta, tóxico a altas concentraciones

Fuente: elaborado en base a Pierce et. al., (1997).

Para la fabricación de 1 tonelada de cemento, se sabe que el producto obtenido del horno (800 kg de clínker) representa, aproximadamente el 25% del total de masa que ingresa al mismo (3,290 kg de crudo, combustible y aire). Los principales contaminantes (705 kg de CO₂, NO_x y SO₂) representan el 21% del total de masa que entra, por lo que es de consideración la cantidad de contaminantes que se generan en la etapa de calcinación e incineración. En la Figura 2.1 se presenta el balance de masas para una tonelada de cemento.

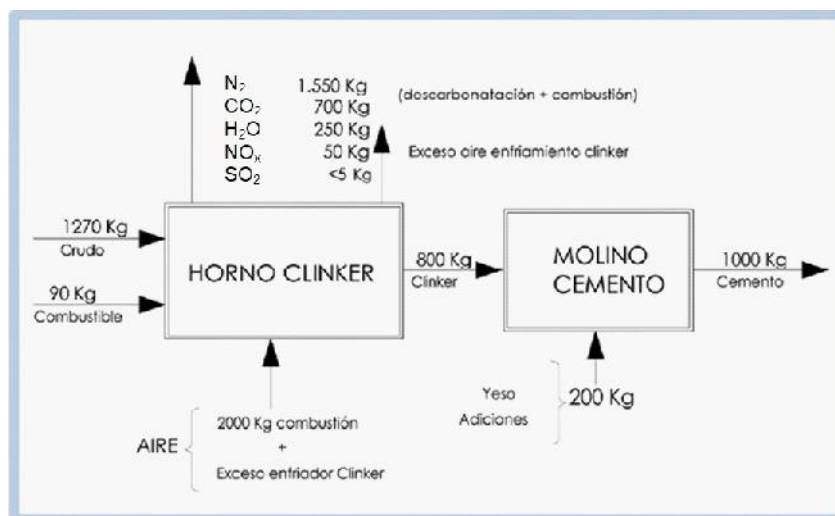


Figura 2.1 Balance de masa para la producción de una tonelada de cemento

Fuente: Sanjuan Barbudo y Chinchón Yepes, (2014).

Se tiene conocimiento que en los hornos de calcinación, el consumo calórico por cada kilogramo de clínker producido, se ha reducido de manera importante en las últimas décadas. El consumo específico teórico en los hornos es aproximadamente de 420 kcal/kg de clínker, por lo que se considera que para esta fecha el rendimiento térmico de cocción es del 50 %. Esta mejora en el



rendimiento térmico se logró mediante el uso de los hornos Lepol, los cuales cuentan con un sistema de doble circulación de gases y un intercambiador de calor por suspensión de crudo en los gases.



3. PROCESOS Y PROCEDIMIENTOS

En la Figura 3.1 se expone un esquema genérico de las tres vías por las cuales se puede obtener el cemento, destacándose que posteriormente nos referiremos al proceso en seco dado que es el más utilizado en la actualidad, como se ha mencionado previamente.

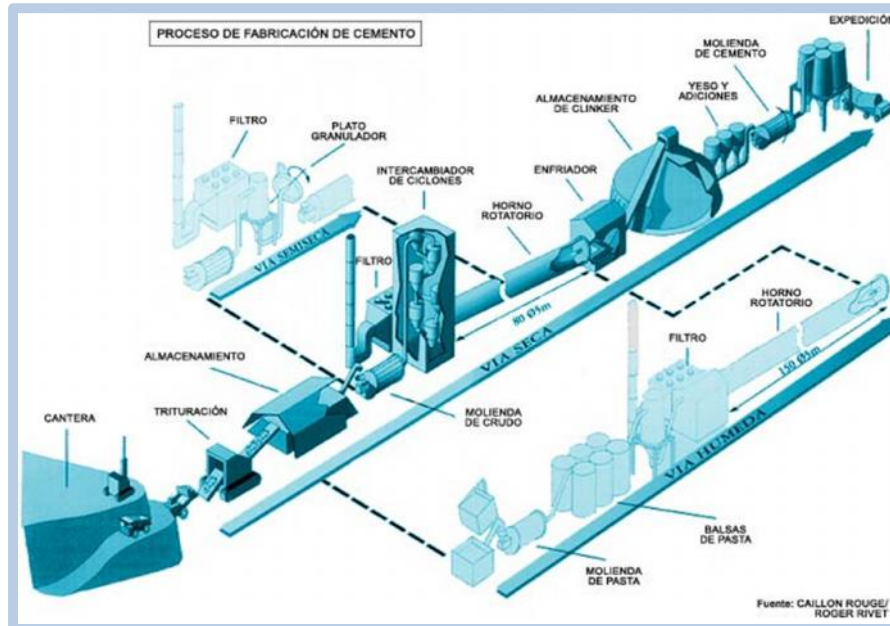


Figura 3.1 Detalle de las tres vías que pueden ser usadas para la fabricación del cemento.

Fuente: Rouge, C. y Rivet, R., (1999).

La fabricación del cemento por vía seca se puede dividir en seis etapas, las cuales implican las siguientes actividades:

a) *Extracción y molienda*

El proceso industrial comienza con la extracción de las materias primas, que se efectúa mediante explotaciones a cielo abierto y posteriores voladuras. El material así extraído es cargado mediante palas de gran capacidad que depositan las rocas en camiones los que transportan la materia prima hasta la planta de trituración. Este material explotado en canteras es transportado hasta los predios de las plantas mediante camiones volquetas y es depositado en un parque de almacenamiento.

Posteriormente la piedra almacenada y previamente seleccionada es transportada al área de trituración.



Figura 3.2 Voladura en cantera de caliza ubicada en Teta de Pineda, Chubut

Las plantas de trituración utilizan trituradoras que permiten reducir el material con volumen de hasta $1,2 \text{ m}^3$ hasta un tamaño final máximo de 25 mm. La materia prima que sale de aquí es transportada por medio de una cinta transportadora a la criba vibratoria, su función principal es aprovechar todo el material y no desperdiciarlo.



Figura 3.3 Trituradora de mandíbulas-trituración primaria

b) Prehomogeinización

La materia prima que sale de la trituradora de mandíbulas cae a una montaña, que en su fondo posee la criba, la cual al vibrar sustrae material. La materia prima sigue su viaje por la cinta transportadora cayendo a un sistema de 3 tamices, llamados zarandas. En el primero de los tamices se retienen las materias primas mayores a los 7 cm, pasando entonces todo el material que posee un diámetro menor a 7 cm. Este material continúa hacia un segundo tamiz en donde son retenidos todos aquellos materiales que poseen un tamaño mayor a 3 cm, quedando en el colector de partículas todo el material cuyo diámetro es menor a los 3 cm. Estas últimas partículas caen por una salida que tiene el colector y son transportados por camiones a depósitos (Figura 3.4), ya que una vez en la Planta se



colocan en la trituradora secundaria (Figura 3.5). En caso de estar ésta última en reparación, la materia prima se envía al molino de bolas. En cuanto a la materia prima retenida en el tamiz de 7 cm se envían directamente a la trituradora de martillo hasta reducirlas a un tamaño de 2 cm, ideal para el molino de bolas (Figura 3.6).



Figura 3.4. Transporte de materia prima a Planta.



Figura 3.5. Trituradora de martillo – trituración secundaria



Figura 3.6. Molino de bolas en Planta.



c) Molienda de crudo - Homogenización

La harina cruda es una mezcla de las materias principales (caliza, arcilla, sílice, magnetita) corregidas eventualmente con aditivos y que tiene una composición química tal que permite que se produzcan las reacciones de clinkerización en el horno y además que el cemento resultante del clinker sea de buena calidad.

Los estudios de composición de los materiales en las distintas zonas de cantera y los análisis que se realizan en fábrica de los existentes permiten dosificar la mezcla precisa de materias primas para obtener la composición final deseada.

Es conveniente definir que el índice de Hidraulicidad constituye la relación en peso de los silicatos, aluminatos y óxidos de hierro respecto al óxido de cal y de magnesio, mientras que el módulo hidráulico es la relación inversa. Ambos índices son utilizados para determinar la cantidad de producto que se deberá dosificar para obtener el clinker deseado.

A partir de los cuatro compuestos (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) que conforman la mezcla, se calculan la saturación, el módulo de hidraulicidad del SiO_2 y el módulo de hidraulicidad de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que, como se mencionó previamente, definen las propiedades de la mezcla.

d) Cocción. Producción de clinker

La harina generada se transfiere al horno rotatorio continuo (Figura 3.7), el cual es un tubo de chapa, cuyo interior está revestido de ladrillos refractarios y gira muy lentamente. Debido a la pendiente, la mezcla desciende del extremo superior al inferior. Un quemador de fuel oil (Figura 3.8) y aire primario a presión, o bien de gas natural, genera una larga llama cuya temperatura se eleva a 1.500°C .



Figura 3.7.

Horno rotatorio.



Figura 3.8.

Quemador.

Por lo tanto, como primer paso en el horno se deseca la mezcla y luego los carbonatos se calcinan mientras que en el último paso reaccionan los distintos óxidos. El producto obtenido, cae caliente dentro de un sistema enfriador que corresponde a otro cilindro rotatorio por el que circula aire frío a contracorriente (Figura 3.9). El aire así calentado actúa como aire secundario de combustión.

La mezcla perfectamente homogénea debe someterse a cocción para transformarla en clínker. Durante esa operación ocurre la expulsión del agua, que se verifica a diversas temperaturas para cada componente, quedando la masa completamente anhidra. Hacia los 908°C, se descompone el carbonato cálcico que libera su CO y tan pronto como este ha sido expulsado, empieza la reacción entre el CaO resultante y la arcilla formándose a partir de los 1.000°C, silicatos y aluminatos de calcio. A temperaturas mayores a 1.400°C se inicia el reblandecimiento de la masa que a 1.450°C experimenta un principio de fusión y se convierte en clínker.



Figura 3.9.

Interior del enfriador.



En la Tabla 3.1. se mencionan las diferentes zonas identificadas en el horno de acuerdo a las temperaturas que alcanzan, lo cual presenta una íntima relación con la cocción de la materia prima para obtener como producto final el clínker.

Zona de secado	Hasta 100° C
Zona de precalentamiento	100° C – 500° C
Zona de calcinación	550° C – 1.000° C
Zona sinterización	1.000° C – 1.450° C

En la denominada zona de secado que comprende hasta los 100°C, se evapora el agua libre. Posteriormente entre los 100 °C y los 500 °C se verá eliminada el agua combinada con la arcilla distinguiéndose además que entre los 400 °C y los 500 °C sucede la disociación de los carbonatos, el magnésico en la primer temperatura y cálcico en la segunda temperatura indicada.

En el rango siguiente de temperatura que corresponde a la calcinación comienzan las reacciones entre los carbonatos y los óxidos como se detalla a continuación:



Por último, en la etapa de sinterización se ha determinado que entre los 1.000 °C a 1.300 °C existe una combinación de la cal y la arcilla generando la formación de silicatos y aluminatos tricálcicos (clínker).



e) Molienda del clínker

El clínker se estaciona de 15 a 20 días en un lugar cubierto y luego se muele finamente en molinos de bolas (Figura 3.10). Durante la molienda se le agrega yeso como retardador de fraguado y la puzolana natural que es un material volcánico la cual contribuye a la resistencia del cemento.

El cemento molido se conserva dentro de enormes silos, protegido de la humedad ambiente.

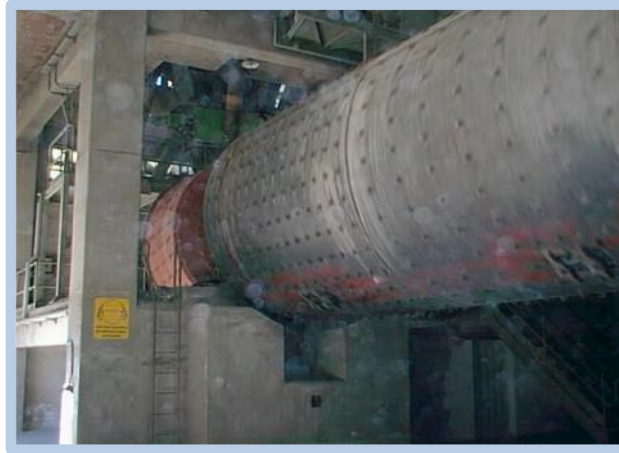


Figura 3.10. Molienda del clínker.

f) Envase y embarque

De los silos que almacenan los diferentes tipos de cemento parten unos ductos para sacar el producto a granel cuando alguna empresa constructora abocada a la realización de una obra importante demanda el producto en toneladas y los almacena en sus propios silos, o bien para embolsar y ser vendido al usuario de pequeño consumo. Las bolsas son de papel impermeable conteniendo 50 Kg neto. En la Figura 3.11. se exponen las diferentes formas de almacenamiento del cemento.



Figura 3.11.

Diferentes envasados de cemento. De izquierda a derecha, silos de cemento, a granel y en bolsas.



4. PRINCIPALES CONTAMINANTES

En la siguiente Tabla se describen los contaminantes bajo estudio, segregados de acuerdo a su estado de agregación y al compartimento en el cual se pueden encontrar al ser emitidos desde las chimeneas de un horno de cocción de clínker.

Tabla 4.1 Contaminantes en los compartimentos aire, agua, suelo y biota.

Compartimento	Estado de agregación del contaminante		
	Sólido	Líquido	Gas
Aire	Partículas	H ₂ SO ₄ y HNO ₃ *	NO _x , SO ₂ y CO
Agua	Partículas	SO ₄ ⁻² , NO ₃ ⁻ y H ₃ O ⁺	
Suelo	Partículas Sales de SO ₄ ⁻² y NO ₃ ⁻		
Biota	Partículas	H ₂ SO ₄ y HNO ₃ *	NO _x , SO _x , CO y N ₂ O ₅ el hombre también respira estos gases
Hombre	Partículas PM ₁₀ y PM _{2,5}		NO _x , SO _x , CO y N ₂ O ₅

* Si bien se trata de contaminantes secundarios, ya que no se emiten a la atmósfera como tal en el proceso de fabricación del cemento, se considera como contaminantes principales dado que son los causantes de la lluvia ácida, cuya problemática es global. Se forman en el aire por oxidación de los contaminantes primarios y posterior combinación con el agua atmosférica.

a) *Material particulado (PM)*

La composición genérica del cemento corresponde a óxido de magnesio, óxido de silicio, óxido de calcio, óxidos de azufre y sulfato de calcio, siendo éstos los compuestos de los procesos de producción causantes de las partículas descargadas a la atmósfera. Las partículas sólidas totales y polvos son producto de las operaciones de carga y acarreo, homogenización, trituración, clinkerización y molienda (Ávila, 2009). Dentro de la composición del cemento, se debe mencionar que pueden encontrarse metales traza asociados al material particulado emitido, los mismos se pueden consultar en la Tabla 9.3 del presente trabajo. Esta Tabla se desprende de un ejemplo práctico asociado a un caso de contaminación proveniente de una fábrica de cemento (Ebel y Davitashvile, 2005).

En función de su tamaño, las partículas se clasifican como partículas medias y partículas sedimentables o gruesas. Las partículas medias se encuentran en suspensión ya que su diámetro está comprendido entre 0,1 y 10 µm; mientras que las partículas sedimentables son aquellas cuyo diámetro es superior a 10 µm, siendo éstas últimas las que permanecen en el aire por periodos relativamente cortos. De acuerdo a la bibliografía, el diámetro de los polvos de cemento varían entre un diámetro de 3 µm (desde 1 µm a 4 µm son partículas medias) hasta 100 µm (partículas gruesas o sedimentables).



Dentro de las partículas medias se tiende a distinguir entre las denominadas $PM_{2,5}$ y PM_{10} , las primeras corresponden a las partículas con diámetro inferior a $2,5 \mu m$ y las PM_{10} a partículas con diámetro inferior a $10 \mu m$. Esta diferenciación se debe principalmente a que generan efectos diferentes en la salud, siendo de mayor peligrosidad las partículas cuyo diámetro es menor a $2,5 \mu m$. En este caso, la afectación es en los cuatro compartimentos estudiados, en el aire por encontrarse disponibles para ser inhaladas por los seres vivos, en el agua y el suelo porque tanto las partículas medias por coagulación como las partículas sedimentables, eventualmente se depositarán sobre las superficie de la corteza terrestre llegando a cualquiera de los dos compartimentos mencionados, y de la misma manera, por mecanismos de sedimentación, la biota se verá afectada.

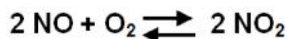
b) Óxidos de nitrógeno (NO_x)

Más del 95% de las emisiones de NO_x en hornos cementeros corresponden a óxido nítrico. Los dos principales mecanismos de formación son:

El NO térmico que resulta de la fijación térmica del nitrógeno (N_2) del aire de combustión y depende de la concentración de oxígeno y nitrógeno, tipo de quema del combustible, relación entre el aire primario y secundario, tipo de combustible, forma de la llama, la temperatura máxima en la zona de combustión y tiempo de residencia de los gases a alta temperatura.

El NO_x del combustible resulta de la oxidación de compuestos nitrogenados en el combustible. También los compuestos nitrogenados orgánicos e inorgánicos en la materia prima pueden incrementar las emisiones de NO_x .

En la zona de combustión de un horno cementero, la temperatura es mayor de $1.500 \text{ }^\circ C$. Por encima de esta temperatura, el mecanismo de formación de NO_x es básicamente térmico y se describe por las siguientes ecuaciones:



Esta segunda reacción no tiene lugar en extensión importante en las condiciones de combustión ordinarias, debido a la inestabilidad del NO_2 a temperaturas elevadas.

El nitrógeno del combustible o de la materia prima predomina en las zonas de quema secundaria para los casos de los hornos con precalcinador y precalentador, dado que en estos modelos se da una combustión secundaria a temperaturas inferiores a $1.200 \text{ }^\circ C$.

La afectación en el compartimento aire por la emisión de NO_x se debe a que los mismos evolucionan a formas más complejas una vez que han sido emitidos a la atmósfera. Además, la relación de NO_2/NO que existe en la atmósfera se ve alterada por la emisión de ambos como contaminantes. Si bien el NO_2 emitido es de baja estabilidad, el NO que se incorpora a la atmósfera experimenta una



lenta pero constante oxidación a NO_2 . Ambos óxidos están implicados en el ciclo fotolítico de los óxidos de nitrógeno el cual es el causante de la aparición del ozono como un contaminante secundario de gran poder oxidante. En la Figura 4.1. se sintetiza este ciclo mencionado previamente.

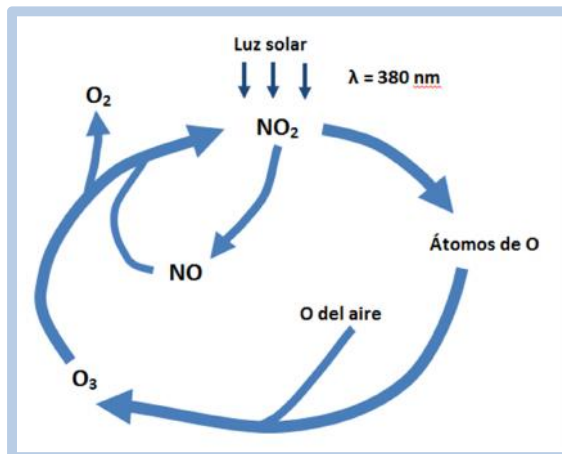


Figura 4.1 Ciclo fotolítico de los óxidos de nitrógeno.

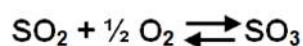
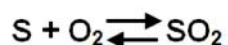
Fuente: elaborado en base a Orozco Barrenetxea, et. al., (2008).

Si en el ciclo fotolítico no se introdujera ningún tipo de perturbación, las concentraciones de NO y NO_2 serían constantes en sus valores de equilibrio, según la tasa de emisión y la intensidad de la radiación existente.

c) Dióxido de azufre (SO_2)

Las emisiones de SO_x en hornos cementeros corresponden en un 99% a SO_2 (Somary y Viet, 1999), generadas por la combustión de sulfuros volátiles (sulfuros de origen orgánico y pirita) en la materia prima a temperaturas entre 370 y 420 °C dentro del horno, donde la cantidad de óxido de calcio no es suficiente para absorber el SO_2 generado. Cuando se usan materias primas con poco o sin ningún contenido de sulfuros volátiles, las emisiones de SO_2 disminuyen notablemente.

Las reacciones para la formación de SO_2 son:



Debido a que el SO_3 a temperaturas elevadas es inestable, en la segunda reacción el equilibrio estaría desplazado hacia el SO_2 y el O_2 en dichas condiciones. Si bien una vez que los gases abandonan la zona de combustión las temperaturas descienden notablemente, se debe aclarar que no se produce la oxidación de SO_2 a SO_3 dada la baja tasa de reacción.

Como en el caso de los NO_x , la afectación en el compartimento aire por la emisión de SO_2 se debe a que los mismos evolucionan a formas más complejas una vez que han sido emitidos a la atmósfera, ya que una vez que el SO_2 se emite a la atmósfera, en pocas horas sufre una oxidación paulatina a



SO₃. La oxidación atmosférica del SO₂ transcurre a través de procesos de naturaleza catalítica o fotoquímica como se resume en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1		Oxidación atmosférica del SO₂	
Oxidación catalítica		Oxidación fotoquímica	
Este proceso tiene mayor eficacia si hay gotitas de agua que contienen Fe ⁺³ , Mn ⁺² o NH ₃		A humedades bajas. Primero sucede la fotoexcitación del SO ₂	
$2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{SO}_4$		$\text{SO}_2 + h\nu \rightleftharpoons \text{SO}_2^*$	
		La molécula excitada reacciona con facilidad con el O ₂ para dar SO ₃	
		$\text{SO}_2^* + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{O}$	
		El SO ₃ es muy higroscópico por lo que se convierte rápidamente en H ₂ SO ₄	
		$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$	

Fuente: elaborado en base a Orozco Barrenetxea, et. al., (2008).

El resultado final de cualquiera de las dos reacciones es el ácido sulfúrico como se ve en las reacciones detalladas previamente. Debido al aspecto de niebla que adquiere el aire en estas circunstancias, esta contaminación se conoce como smog.

d) Monóxido de carbono (CO)

En la industria cementera el CO se produce en un 60 % por la descarbonatación de la caliza, mientras que el 40 % restante se le atribuye a la combustión.

En el horno de cocción sucede la descomposición de los carbonatos, ya que el CaO se descarbonatiza a temperaturas entre 500 y 1000°C, generándose las siguientes reacciones durante el quemado, teniendo presente que se encuentran también las arcillas en el horno junto a los carbonatos:



De esta manera el CO se pierde en los gases de escape, quedando dentro del horno CaO (cal viva). Por otra parte, debido a las altas temperaturas que requiere este proceso industrial, se favorece la disociación del CO₂ de carbono ya que por más que exista suficiente oxígeno para la combustión completa y las condiciones de mezcla sean buenas, cuando se trabaja a altas temperaturas se genera CO, porque la constante de equilibrio del producto de descomposición del CO₂ aumenta con



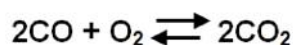
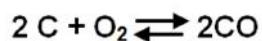
la temperatura, de tal forma que, a temperaturas de 2000 °C la descomposición, según la siguiente reacción, es mayor a un 5%.



La emisión de CO en esta industria también está relacionada con el combustible a utilizar, ya que si en el mismo hay presencia de carbono se darán las siguientes reacciones:

Combustión incompleta de compuestos que tengan carbono:

Esta reacción consta de dos etapas, en la primera de ellas se forma monóxido de carbono como producto intermedio mientras que en la segunda se completa la reacción hasta CO₂:



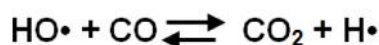
La velocidad de la primera reacción es 10 veces superior a la segunda, por lo que si la proporción de oxígeno es pequeña, o bien incluso siendo el oxígeno suficiente pero con una mezcla ineficiente de combustible y oxígeno, la emisión del CO será elevada.

Reacción entre el CO₂ formado en la combustión y el carbono del combustible aun no quemado:

Esta reacción sucede a temperaturas elevadas, las cuales se dan en la industria cementera por el horno de cocción.



En cuanto a la afectación del compartimento aire, la emisión del CO como tal genera toxicidad en los humanos variando de acuerdo a la dosis y exposición. Adicionalmente, una vez que el CO ingresa en la atmósfera se produce una oxidación del mismo, aunque no es debido a la presencia de oxígeno en la atmósfera sino por la acción de radicales hidroxilo. De esta manera se genera el CO₂.



Esta reacción sucede en la estratósfera, en la tropósfera sucede en una baja proporción.

Los radicales hidroxilo se originan por la descomposición fotoquímica del ozono y posterior reacción con el oxígeno atómico.



5. EFECTOS

La exposición ambiental a un contaminante se caracteriza por la ruta de administración y la dosis recibida, que depende de la concentración del contaminante, la frecuencia y la duración del contacto con el mismo.

A nivel mundial, se han elaborado Las Guías de Calidad del Aire por la Organización Mundial de la Salud (OMS), en las cuales se determinan directrices en pos de la protección de la salud de las personas a nivel global. Estas directrices se basan en el conjunto de pruebas científicas relativas a la contaminación del aire y sus consecuencias para la salud. Hay que señalar que los valores guía que establece la OMS no pueden proteger plenamente la salud humana, porque en las investigaciones no se han identificado los umbrales por debajo de los cuales no se producen efectos adversos (Organización Mundial de la Salud, 2016). En la Tabla 5.1. se indican los umbrales fijados por la OMS para NO₂, SO₂, PM_{2,5} y PM₁₀.

Tabla 5.1 Valores fijados por la Organización Mundial de la Salud.

Valores fijados en las Directrices de la OMS			
NO ₂	SO ₂	PM _{2,5}	PM ₁₀
40 µg/m ³ de media anual	20 µg/m ³ de media en 24h	10 µg/m ³ de media anual	20 µg/m ³ de media anual
200 µg/m ³ de media en 1h	500 µg/m ³ de media en 10 min	25 µg/m ³ de media en 24h	50 µg/m ³ de media en 24h

Fuente: elaborado en base a Organización Mundial de la Salud. (2016).

En el caso particular de la contaminación con partículas conlleva efectos sanitarios incluso en muy bajas concentraciones; de hecho, no se ha podido identificar ningún umbral por debajo del cual no se hayan observado daños para la salud. Por consiguiente, los límites de la directriz de 2005 de la OMS se orientan a lograr las concentraciones de partículas más bajas posibles.

a) Material particulado

Efectos sobre los humanos

La inhalación de partículas de cemento es nocivo para la salud, causando principalmente problemas respiratorios, alergias (sinusitis, rinitis), amigdalitis, tos crónica, pérdida de peso, hipoxia, efectos tóxicos para la espermatogénesis, ovogénesis, cáncer pulmonar, disnea, hiperreactividad bronquial, asma bronquial y cansancio (Ávila, 2009).

Primeramente se debe indicar que en el caso del PM, los efectos que generará dependerá de dos factores ya que se debe tener en cuenta tanto la composición química de la partícula como su tamaño (Orozco Barrenetxea et. al., 2008). Las partículas emitidas por las cementeras varían su composición de acuerdo a las materias primas que se empleen, ya que de acuerdo al tipo de cemento que se quiera obtener los aditivos a colocar serán variables. De esta manera, la posibilidad de causar efectos



perjudiciales dependerá de la mayor o menor toxicidad de cada una de las sustancias que constituyan las partículas.

De acuerdo a lo estudios de caracterización de las partículas realizados en numerosas partes del mundo, se puede generalizar la composición de las partículas PM_{10} y $PM_{2,5}$ como se indica en la Figura 5.1 siguiente (Sistema Nacional de Información de la calidad del aire, 2012):

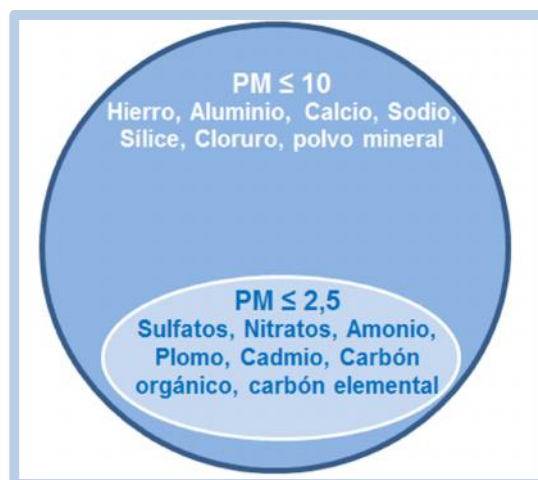


Figura 5.1 Composición del material particulado.

Fuente: elaborado en base a Manzanares Papayanopoulos et. al., (2012).

Según su tamaño, las partículas se depositan cerca o a cierta distancia de la fuente de emisión, si son muy pequeñas pueden mantenerse suspendidas y ser transportadas a grandes distancias. Los efectos nocivos en los humanos derivan principalmente de su afectación al sistema respiratorio, el mayor o menor poder de penetración en el mismo viene determinado por su tamaño. De esta manera, las partículas suspendidas se denominan "respirables" y son aquellas que poseen un diámetro menor o igual a $10 \mu m$ (PM_{10}). Estas partículas consideradas gruesas no alcanzan los pulmones, ya que son captadas por las partes altas del aparato respiratorio que comprenden los pelos nasales, las mucosas que cubren las cavidades nasales y la tráquea. Estas partículas causan alergias u otro tipo de afecciones (Orozco Barrenetxea et. al., 2008).

Las partículas finas son aquellas cuyo diámetro aerodinámico es $2,5 \mu m$, estas alcanzan fácilmente los bronquiolos terminales y los alvéolos, desde donde pueden ser fagocitadas por los macrófagos alveolares y atravesar la barrera alvéolo-capilar para ser transportadas hacia otros órganos por la circulación sanguínea. En la Figura 5.2 se explica gráficamente el ingreso del PM al cuerpo humano, de acuerdo a su tamaño:

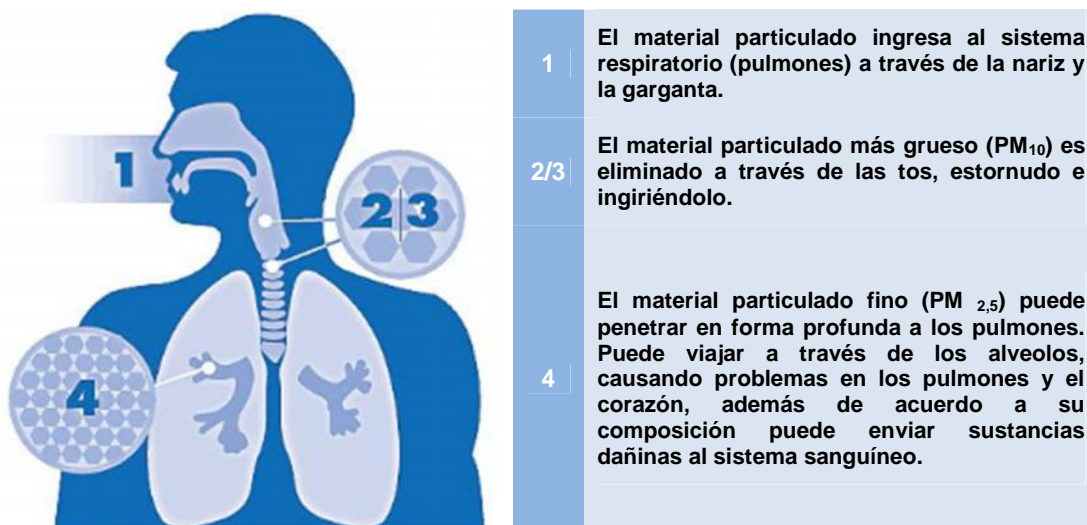


Figura 5.2 Ingreso del material particulado (PM) al cuerpo humano.
Fuente: Elaborado en base a BC Air Quality, (2017).

Efectos sobre la biota

Las partículas se depositan recubriendo las hojas de árboles y plantas, impidiendo que reciban toda la energía luminosa del sol necesaria para la fotosíntesis, interviniendo también en el intercambio gaseoso de las plantas al bloquear los estomas, además, su alcalinidad provoca alteraciones químicas en los órganos externos de los vegetales. (Ávila, J. 2009)

Al igual que en los humanos, los efectos nocivos sobre los animales derivan principalmente de su afectación al sistema respiratorio relacionados principalmente al tamaño de la partícula ingresando a los bronquiolos terminales y alvéolos en el caso de las partículas cuyo diámetro es $2,5 \mu\text{m}$ (Orozco Barrenetxea et. al., 2008).

Afectación sobre los materiales

Genera un aumento en la corrosión de los materiales. Esta corrosión puede originarse a partir de las partículas ya que las mismas sirven como base para que se absorban sustancias corrosivas como el SO_2 los cuales actuarán sobre el material (Orozco Barrenetxea et. al., 2008).

Afectaciones globales

Las partículas generan un efecto óptico importante, ya que pueden causar una disminución de la visibilidad, provocada por los fenómenos de absorción originados a causa de la presencia en la atmósfera en forma de dispersiones coloidales. Se debe tener presente que las partículas pueden sufrir importantes fenómenos de condensación con lo cual pueden generar nieblas y brumas que causan graves problemas de disminución de visibilidad (Orozco Barrenetxea et. al., 2008).



b) Óxidos de nitrógeno (NOx)

Efectos sobre los humanos

El óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂) son las formas más importantes de NOx desde el punto de vista toxicológico. El efecto tóxico del NO₂ se debe a su actividad como agente irritante del pulmón, provocando a concentraciones altas broncoconstricción siendo capaz de causar edema pulmonar también. Niveles de exposición del rango 75-100 ppm producen falta de aliento, seguido de edema y síntomas de lesiones pulmonares. En forma genérica, el NO₂ aumenta la susceptibilidad humana a las infecciones bacterianas y víricas. Se han detectado efectos inmunosupresores en concentraciones superiores a 5 ppm. La principal interacción del NO con el organismo tiene lugar en la sangre. El NO inhalado pasa al torrente sanguíneo donde forma la nitrosilhemoglobina lo que genera un fuerte descenso en la capacidad de transporte de oxígeno, ya que la hemoglobina tiene afinidad mucho mayor por el NO que por el oxígeno (Moreno Grau, 2003).

Efectos sobre la biota

En animales el NO₂ penetra en la totalidad de las vías respiratorias, absorbiéndose principalmente en los bronquiolos terminales y si la dosis aumenta también alcanzan los alvéolos (Moreno Grau, 2003). Se consideran concentraciones letales para la mayor parte de las especies animales aquellas superiores a los 100 ppm de NO₂ (Orozco Barrenetxea et. al., 2008).

En las plantas una exposición de 4.700 µg/m³ durante 4 horas genera daños irregulares que se exponen a través de manchas de color blanco y café, adicionándose el rompimiento del tejido de las plantas (Moragues y Galán, 2000).

La exposición a 10 ppm de NO causa un decrecimiento reversible en la tasa de fotosíntesis (Manahan, 2000).

Cuando existe la formación de lluvia ácida, la vegetación expuesta en forma directa sufre importantes daños ya que se extraen los nutrientes de las plantas a una mayor velocidad de la que son aportados a través de las raíces. Los efectos varían desde pérdida de coloración en las hojas, caída temprana de las mismas, muerte de las copas, deterioro de la corteza, falta de rejuvenecimiento natural e incluso la muerte de individuo. En la actualidad, la lluvia ácida posee un papel importante en la deforestación (Orozco Barrenetxea et. al., 2008).

Además, existe una reducción en las cosechas, pérdida de especies sensibles lo que origina la reducción de la diversidad en las comunidades vegetales. Existe documentación en la cual se indica que las exposiciones de las plantas a dosis pequeñas o medias de SO₂ y/o NO₂ da lugar a aumentos del crecimiento de la población de áfidos que se alimentan de las plantas lo cual genera un daño mayor producido en las plantas por favorecer la aparición de plagas (Harrison, 1999).

Efectos sobre los ecosistemas

Los efectos sobre los ecosistemas y los materiales se dan exclusivamente por la formación de la lluvia ácida, a la cual contribuye también la formación de H₂SO₄ a partir de la formación SO₂,



es por esto que en la sección correspondiente a los óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre se describirán ocasionalmente los dos contaminantes juntos.

Cuando NO_x y SO₂ son emitidos a la atmósfera se oxidan por la presencia del O₂ u otros oxidantes atmosféricos, dando lugar a contaminantes secundarios de carácter ácido que se depositan en medios receptores a los que alterarán de algún modo. Las reacciones químicas que ocurren son las siguientes:



La formación de ambos ácidos genera la lluvia ácida, la cual incide de manera negativa en los ecosistemas, de hecho existen ríos de cabecera y lagos de grandes latitudes que son especialmente susceptibles a los efectos de la lluvia ácida, u han sufrido la pérdida de peces y otras especies acuáticas. Otro efecto de la lluvia ácida es la reducción en los bosques y la pérdida de producción en los cultivos (Manahan, 2000).

En el caso del suelo, la sensibilidad del mismo a la precipitación ácida puede estimarse a partir de la capacidad de intercambio catiónico que posee. El suelo es generalmente insensible si presentan carbonatos libres o si se inunda en forma frecuente. Los suelos con una capacidad de intercambio catiónico superior a 15,4 miliequivalentes/100 g también son insensibles (Manahan, 2006).

Las formas de precipitación que no son la lluvia, como por ejemplo las nieblas ácidas, pueden tener un exceso de acidez y ser dañinas en los suelos por su capacidad de penetración. Por ejemplo, a principios de 1982, en la ciudad de Los Ángeles se experimentó un severo episodio en el cual sucedieron dos días de niebla ácida. Esta niebla consistió en una fuerte concentración de partículas de neblina ácida a nivel del suelo que redujeron la visibilidad y eran muy irritantes al respirar. El pH del agua en estas partículas fue de 1,7, lo cual es mucho menor que los valores registrados en forma anterior para la precipitación ácida (Manahan, 2006).

Otra fuente de precipitación fuerte, son los iones amonio, sulfato y nitrato asociados con el ácido atmosférico, presentes en la escarcha ácida. La escarcha es agua de nubes congeladas que puede condensarse en copos de nieve o sobre superficies expuestas. La escarcha constituye hasta un 60 % de nieve en algunas áreas montañosas y la depositación de constituyentes ácidos con la escarcha puede ser un vector significativo para el traslado de constituyentes atmosféricos ácidos a la superficie de la tierra en algunos casos (Manahan, 2006).



c) Dióxido de azufre (SO₂)

Efectos sobre los humanos

En el caso del SO₂ puede afectar al sistema respiratorio y las funciones pulmonares, y causa irritación ocular. La inflamación del sistema respiratorio provoca tos, secreción mucosa y agravamiento del asma y la bronquitis crónica; asimismo, aumenta la propensión de las personas a contraer infecciones del sistema respiratorio (Organización Mundial de la Salud, 2016). La exposición crónica a concentraciones bajas, inferiores a 1 ppm, similares a las encontradas en zonas industrializadas y aglomeraciones urbanas, produce un aumento en la incidencia de bronquitis en la población (Moreno Grau, 2003).

La concentración de SO₂ en períodos promedio de 10 minutos no debería superar los 500 µg/m³. Los estudios indican que un porcentaje de las personas con asma experimenta cambios en la función pulmonar y síntomas respiratorios tras períodos de exposición al SO₂ de tan solo 10 minutos. Como efecto agudo de la exposición al H₂SO₄ es la broncoconstricción. (Organización Mundial de la Salud, 2016).

Por otra parte, en combinación con el agua y según puede observarse en la Tabla 4.1., el SO₂ se convierte en H₂SO₄ que es el principal componente de la lluvia ácida (Organización Mundial de la Salud, 2016). Este componente actúa como agente irritante de los tejidos del sistema respiratorio generando lesiones en las membranas del mismo y activando reflejos sensoriales que inician como respuesta la inflamación (Moreno Grau, 2003).

Afectación sobre la biota

La vegetación puede verse afectada por la exposición a emisiones de SO₂ durante períodos cortos y elevadas concentraciones puede originar en las plantas áreas muertas en las hojas (Orozco Barrenetxea et. al., 2008). De todas maneras, aunque las concentraciones no sean elevadas, si el período de exposición es largo pueden originarse lesiones crónicas.

A modo de ejemplo, se puede citar que a una concentración de 785 µg/m³ en un tiempo de exposición de 8 horas se observa clorosis (manchas) en las hojas que tengan igual sensibilidad (Moragues y Galán, 2000).

El SO₂ atmosférico es dañino para las plantas, algunas de las cuales son más afectadas que otras. La exposición aguda a altos niveles de gas mata el tejido foliar, lo que se conoce como necrosis foliar. Los bordes de las hojas y las áreas entre las venas de las hojas muestran un daño característico. Exposición crónica de las plantas al SO₂ causa clorosis, un blanqueo o amarillamiento de las porciones normalmente verdes de la hoja.

La lesión de las plantas aumenta con el aumento de la humedad relativa. Las plantas sufren la mayoría de las lesiones cuando sus estomas están abiertos. Para la mayoría de las plantas los estomas están abiertos durante las horas de luz del día, y la mayoría de los daños causados por SO₂ ocurren entonces.



El SO_2 en la atmósfera se convierte en H_2SO_4 , de modo que en las zonas con niveles elevados de contaminación por SO_2 , las plantas pueden ser dañadas por aerosoles de H_2SO_4 . Esta clase de daño aparece como pequeñas manchas justo en donde las gotas de H_2SO_4 alcanzan las hojas (Manahan, 2000).

Afectación sobre los ecosistemas

Los efectos sobre los ecosistemas y los materiales se dan exclusivamente por la formación de la lluvia ácida, a la cual contribuye también la formación del HNO_3 a partir de la formación NO_x .

La disminución del pH en las aguas de lluvia, derivan en el descenso de pH del agua de ríos y lagos como así también un aumento en la acidez de los suelos pudiendo manifestarse de diferentes maneras. En el primero de los casos existe una disminución de la vida acuática, mientras que en los suelos genera un incremento de la movilidad de iones y metales pesados, la solubilización y movilización del Al y la materia orgánica y, en definitiva, el descenso de la capacidad de los suelos para neutralizar ácidos. En este sentido, los suelos presentarán distinta sensibilidad al impacto de las deposiciones ácidas en función de su poder de amortiguación para contrarrestar la acidez, de forma que los suelos más sensibles a las lluvias ácidas serán aquellos desarrollados en zonas frías, donde las bajas temperaturas limiten su alteración, sobre materiales poco alterables, con valores bajos de capacidad de intercambio catiónico y grado de saturación y pobres en formas de Al y Fe activas (Ortiz et.al., 2007). Al favorecer la lixiviación de los nutrientes importantes para las plantas, los suelos se transforman en inutilizables o al menos de baja calidad para muchos cultivos. Para el caso de la movilización de metales tóxicos estos quedan disponibles para los animales, la población y compiten con los nutrientes del suelo. Dada la disponibilidad de estos metales, las plantas acumulan mayor cantidad de metales pesados, siendo ingeridos posteriormente por los herbívoros (Orozco Barrenetxea et. al., 2008).

En grandes regiones de Europa occidental y noreste de Norteamérica, los ríos, arroyos y lagos se han vuelto progresivamente más ácidos debido a la ocurrencia de las lluvias ácidas. Numerosos ecosistemas de agua dulce han desaparecido en Noruega, Suecia, Reino Unido, Canadá y Estados Unidos, destacándose que los efectos de la acidificación no solo se restringen a peces, ya que todas las facetas del ecosistema de agua dulce se ven alteradas. El conjunto de los grupos principales, microorganismos, plantas y animales, quedan modificados considerablemente. Más aún, hay una tendencia general de la reducción de la biodiversidad de especies en todos los niveles tróficos (Harrison, 1999).

Afectación sobre los materiales

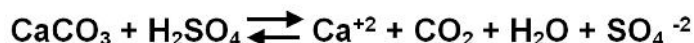
Los efectos más costosos de la contaminación con el SO_2 es el deterioro de los materiales de construcción. La limonita, mármol, dolomita y carbonato de calcio/magnesio son atacados por el SO_2 atmosférico para formar productos que son o bien solubles en agua o bien en compuestos de costras sólidos poco adherentes a la superficie de la roca; afectando la apariencia, la integridad estructural y la vida de los edificios (Manahan, 2000).



Los daños que genera la lluvia ácida sobre los materiales se puede clasificar de dos maneras:

Aumento de la velocidad de corrosión de materiales metálicos, si bien los diferentes metales tienen diferentes velocidades de oxidación a un pH determinado, en general, todos ellos presentan un aumento en su velocidad de corrosión a medida que disminuye el pH, viéndose afectados principalmente los féreos tanto en su estructura como así también en el cambio de coloración. Dependiendo del tipo de metal, de su composición y del tiempo de exposición se han determinado velocidades de oxidación hasta 5 veces más rápidas que en ambientes no contaminados.

Deterioro de materiales pétreos, todos los materiales cuya composición es de tipo calcáreo sufren daños importantes por la acción de la lluvia ácida. Se generan ahuecamientos, desconchamientos y desintegración de la piedra. En este caso el ácido sulfúrico forma yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), el cual al entrar en contacto con el agua sufre una exposición que causa fracturas irrecuperables en la piedra, la reacción es la siguiente:



Algunas veces el yeso se pulveriza y la escultura con el tiempo se desploma. En la actualidad, la lluvia ácida está destruyendo estatuas y otros tesoros arqueológicos que han resistido por miles de años como el Partenón en Grecia, y el Taj Mahal in India. (Wang et. al., 2005).

d) Monóxido de carbono (CO)

Afectación sobre los humanos

No se necesita mucha concentración de CO para generar síntomas en los humanos. En grandes cantidades, el CO puede hacer que la gente sana se sienta cansada y dolores en el pecho en la gente que sufre enfermedades del corazón. Concentraciones más altas pueden causar alteración en la visión y coordinación, dolores de cabeza, confusión, mareos, náuseas y síntomas similares a la gripe que desaparecen una vez que se abandona el área contaminada (British Columbia, 2017).

Es un asfixiante químico, provoca efectos tóxicos por reacción con la hemoglobina ya que compite con el oxígeno por los centros activos del grupo HEM. La afinidad del CO respecto del O_2 con el mencionado grupo es aproximadamente 200 veces superior, lo que implica que aún a concentraciones bajas se forme el complejo de carboxi-hemoglobina (unión del CO con la hemoglobina) impidiendo así el transporte normal de oxígeno. Esta deficiencia en el transporte puede causar hipoxia en los tejidos e interferir en la respiración celular (Orozco Barrenetxea et. al, 2008). En la Tabla 5.2. se resumen los efectos causados en el hombre de acuerdo a la concentración de CO presente en el aire.



Tabla 5.2 Efectos del CO de acuerdo a su concentración en el aire.

<i>Niveles de CO en el aire ambiental y % de COHb en la sangre</i>		
Concentración de CO en el aire ambiental (mg/Nm³)	Concentración de equilibrio de COHb en sangre (%)	Efectos
< 4	< 1,0	No hay efectos aparentes.
4 - 12	1,0 – 2,0	Hay alguna evidencia de efectos sobre la conducta.
12 - 35	2,0 – 5,0	Efectos en el sistema nervioso central. Efectos en el discernimiento de los intervalos de tiempo, agudeza visual, discernimiento de la luminosidad, y algunas otras funciones psicomotoras.
35 - 74	5,0 – 10,0	Alteraciones cardiacas y pulmonares.
74 - 625	10,0 - 80	Dolores de cabeza, fatiga, somnolencia, coma, fallos respiratorios, muerte.

Fuente: tomado de Orozco Barrenetexea et. al., (2008).

Afectación sobre el ambiente

La afectación del ambiente por la emisión de CO está relacionada con la formación del CO₂ que se considera en este caso, un contaminante secundario el cual conforma el grupo de los *gases de efecto invernadero* (GEIs). Si bien el efecto invernadero es un proceso natural que ha dado a la Tierra una temperatura templada que hizo posible el desarrollo de la vida, en la actualidad se ha generado un desequilibrio del balance energético entre la radiación solar incidente – radiación emitida por la superficie terrestre. Esto se debe a que pequeñas variaciones en la concentración de los gases GEI repercuten en cambios en la temperatura de la atmósfera. De esta manera, se puede determinar que el CO₂ se encuentra íntimamente relacionado al calentamiento global del planeta ya que si bien forma parte de la atmósfera de forma natural, el aumento en su concentración genera un exceso de gases de **efecto invernadero** que atrapan calor extra en la superficie del Tierra. Este calor extra provoca el derretimiento de las capas de hielo que elevan los niveles oceánicos y causan inundaciones, entre otras cosas.

La emisión global de dióxido de carbono es de 4.700.000 toneladas anuales, siendo las fuentes fijas industriales y centrales termoeléctricas las mayores contribuyentes (89%) de este compuesto debido a la alta demanda de energía (Romero Lankao et. al., 2005).

En la Figura 5.3 se describe en forma sintética el funcionamiento del efecto invernadero de manera natural, el cual se ve alterado con la emisión de gases GEIs y trae como consecuencia un aumento en la temperatura a nivel global. Este aumento de temperatura se conoce como calentamiento global y se describe también en esta imagen que se encuentra a continuación:

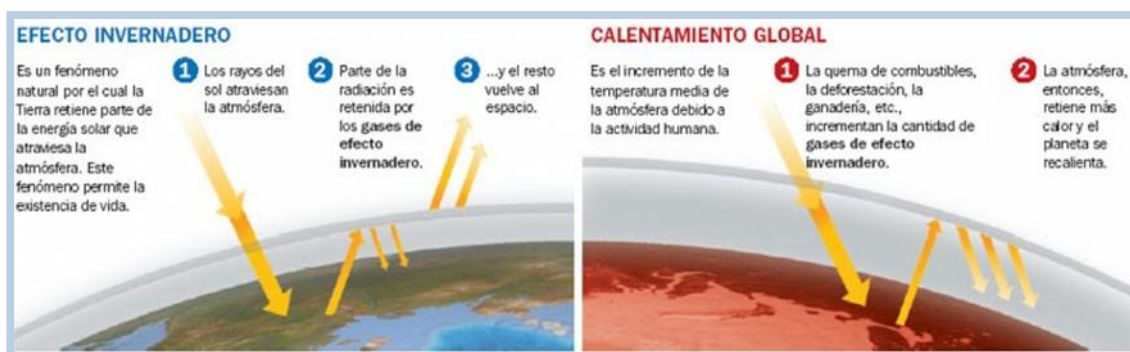


Figura 5.3 Esquema del efecto invernadero, que conlleva al calentamiento global.

Fuente: Intergovernmental Panel on Climate Change. Working Group II. (2001).

A propósito de las emisiones de CO_2 por parte de la industria, existen a nivel internacional los bonos de carbono, que corresponden a un mecanismo internacional de descontaminación para reducir las emisiones contaminantes al medio ambiente. Esta es una de las tres propuestas que se desprenden del Protocolo de Kyoto para la reducción de emisiones causantes del calentamiento global o efecto invernadero (GEI o gases de efecto invernadero). El sistema ofrece incentivos económicos para que empresas privadas contribuyan a la mejora de la calidad ambiental y se consiga regular la contaminación generada por sus procesos productivos, considerando el derecho a contaminar como un bien canjeable y con un precio establecido en el mercado. La transacción de los bonos de carbono (un bono de carbono representa el derecho a contaminar emitiendo una tonelada de dióxido de carbono) permite mitigar la generación de gases contaminantes, beneficiando a las empresas que no contaminan o disminuyen la contaminación y haciendo pagar a las que contaminan más de lo permitido. También suelen denominarlo como un mecanismo de descontaminación, el término es considerado por otros como un error dado que se han ideado para intentar reducir los niveles de CO_2 . La institución encargada de entregar estos bonos son las Naciones Unidas. El requisito que tienen que cumplir las empresas para poder recibirlos es demostrar nuevas inversiones en tecnologías menos contaminantes. El mecanismo (que se aplica sólo a las nuevas inversiones) es el siguiente: - realizar estudios para determinar el nivel de reducción de gases. - realizar una presentación en la ONU. - entrega de los certificados (en caso de aprobación).



6. LEGISLACIÓN

La constitución Nacional, en su artículo 41 consagra el derecho al ambiente y en su artículo 43 legitima a toda persona que se sienta afectada en el ejercicio de su derecho al Defensor del Pueblo y a las asociaciones que tengan con fines la preservación ambiental a interponer una acción de amparo.

En el caso de la Ley General del Ambiente N° 25.675 se establece que el mismo es un bien jurídicamente protegido y fija los presupuestos mínimos para el logro de una gestión sustentable y adecuada del ambiente, la preservación y protección de la diversidad biológica y la implementación del desarrollo sustentable (artículo 1). Esta misma Ley, en su artículo 2 define los objetivos de la política ambiental nacional a través de diez principios: de congruencia, de prevención, precautorio, de equidad intergeneracional, de progresividad, de responsabilidad, de subsidiariedad, de sustentabilidad, de solidaridad y de cooperación. Varios de estos principios son tomados posteriormente en el Código Ambiental de la Provincia del Chubut y en el Código Ecológico de la ciudad de Comodoro Rivadavia.

a) Legislación Nacional

Norma	Tema	Descripción	Autoridad de Aplicación
CONSTITUCIÓN NACIONAL		<p>Art 41. Todos los habitantes gozan del derecho a un ambiente sano, equilibrado, apto para el desarrollo humano y para que las actividades productivas satisfagan las necesidades presentes sin comprometer las de las generaciones futuras; y tienen el deber de preservarlo. El daño ambiental generará prioritariamente la obligación de recomponer, según lo establezca la ley.</p> <p>Corresponde a la Nación dictar las normas que contengan los presupuestos mínimos de protección, y a las provincias, las necesarias para complementarlas, sin que aquéllas alteren las jurisdicciones locales.</p> <p>Art 43. Toda persona puede interponer acción expedita y rápida de amparo, siempre que no exista otro medio judicial más idóneo, contra todo acto u omisión de autoridades públicas o de particulares, que en forma actual o inminente lesione, restrinja, altere o amenace, con arbitrariedad o ilegalidad manifiesta, derechos y garantías reconocidos por esta Constitución, un tratado o una ley.</p>	
Ley N° 25.675/02	Medio Ambiente	Establece los presupuestos mínimos para el logro de una gestión sustentable y adecuada del ambiente, la preservación y protección de la diversidad biológica y la implementación del desarrollo sustentable. Principios. Seguro Ambiental y Fondo de Restauración. Daño Ambiental. Ratificación de acuerdos federales.	Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable.



Norma	Tema	Descripción	Autoridad de Aplicación
Ley N° 24.051/92 y Decreto 831/93	Residuos Peligrosos	-Residuos peligrosos. Generación, manipulación, transporte y tratamiento. -Decreto Reglamentario N° 831/93, en el cual se definen en el Anexo II, Tabla 11 “Estándares de Emisiones Gaseosas”.	Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable

b) Legislación Provincial

Norma	Tema	Descripción	Autoridad de Aplicación
CONSTITUCIÓN PROVINCIAL		<p>Capítulo VI “Medio Ambiente”. Toda persona tiene derecho a un medio ambiente sano que asegure la dignidad de su vida y su bienestar y el deber de su conservación en defensa del interés común.</p> <p>Dicta legislación destinada a prevenir y controlar los factores de deterioro ambiental, impone las sanciones correspondientes y exige la reparación de los daños.</p>	
LEY XI - N° 35 Código Ambiental Provincial.	Ambiente	<p>(Antes Ley 5.439) Se detallan las siguientes temáticas: Política ambiental, Fondo Provincial del Ambiente, Estudio del impacto ambiental, Protección de las Aguas y el Aire, Residuos Peligrosos, Consejo Provincial del Ambiente, Registro de Organizaciones No Gubernamentales Vinculadas al Ambiente, Facultades de Fiscalización, Sanciones, Acciones Judiciales, entre otros.</p> <p>Adhesión de la Provincia del Chubut a los principios contenidos en la Declaración de Río Sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo del año 1982 y a la Ley Nacional 24.051 de Residuos Peligrosos y sus Anexos.</p> <p>El Decreto N° 185/09 reglamenta el Título I, Capítulo I y el Título XII Capítulo I del Libro Segundo del Código Ambiental de la Provincia del Chubut.</p> <p>En el Título II de la Ley 5.439 se detalla la Protección de las Aguas y el Aire, las Medidas Protectivas y los Permisos de Descargas.</p> <p>Decreto N° 1476/11. Modifica los artículos 52, 53 y 54 del Código Ambiental Provincial.</p>	Ministerio de Ambiente y Control del Desarrollo Sustentable.



c) Legislación Municipal

Norma	Tema	Descripción	Autoridad de Aplicación
CARTA ORGÁNICA		<p>Art 31. El Municipio procura para los vecinos un ambiente sano y equilibrado que asegure la satisfacción de las necesidades presentes, sin comprometer las de generaciones futuras.</p> <p>Instrumenta un proceso de ordenamiento territorial y ambiental participativo y permanente que propende a proteger el ecosistema humano, natural y biológico, y en especial el aire, el agua, el suelo y el subsuelo; eliminar o evitar todos los elementos contaminantes no aceptables que puedan afectarlo. El daño ambiental genera prioritariamente la obligación de recomponer según lo establezca la legislación.</p>	
Ordenanza 8095/04.	Ambiente	La ordenanza se sanciona en desarrollo de la competencia del Municipio de Comodoro Rivadavia en materia ambiental, conforme con las previsiones de la Constitución de la Nación Argentina, la Constitución de la Provincia del Chubut y la Carta Orgánica Municipal. Tiene por objeto la preservación, conservación, defensa y mejoramiento del ambiente del Municipio de Comodoro Rivadavia, incluida la Zona Franca y los lugares y establecimientos de utilidad nacional mediante el establecimiento de las normas que, en el ámbito de la autonomía municipal, configuran el sistema de defensa, protección, conservación y restauración, en su caso, del ambiente en la jurisdicción municipal y aseguran una utilización racional de los recursos naturales	Subsecretaría de Ambiente.
Ordenanza 3771/91		Código Ecológico Municipal para preservación, conservación, defensa y mejoramiento del ambiente en todo el ejido municipal. Abarca efluentes líquidos, sólidos y gaseosos, radiaciones ionizantes, ruidos, vibraciones provenientes de fuentes fijas o móviles.	
Ordenanza 5594/95.	Aire	Determina límites de emisión para las fuentes fijas de contaminación atmosférica y sanciones para quienes no se adecuen a los mismos. Certificado de uso en Conformidad.	Subsecretaría de Ambiente.
Ordenanza 5696/95.		Modifica el artículo 18 de la ordenanza 5594/95, en la cual se estipulan las multas que se aplicarán de acuerdo a la infracción cometida.	

e) Límites admisibles

En principio se debe indicar que la legislación de la Provincia de Chubut no tiene fijado estándares específicos de emisión a la atmósfera desde fuentes fijas industriales y de otro tipo. Debido a esto es que usualmente se utilizan como valores referenciales los Estándares de emisión fijados en la Ley



Nacional N° 24.051 y su Decreto Reglamentario N°831/93, específicamente el Anexo II Tabla 11, ya que por la Ley XI - N° 35 "Código Ambiental de la Provincia de Chubut", la provincia adhiere tanto a la Ley de Residuos Peligrosos como a su Decreto Reglamentario. Se reitera nuevamente que estos valores son tomados solo como referencia ya que la Ley de Residuos Peligrosos en realidad aplica a las instalaciones de tratamiento de residuos peligrosos en sí, y por supuesto las cementaras no reúnen dicha condición. Por lo indicado anteriormente es que en la Tabla 11 se encuentran estándares de emisión para aquellas sustancias que son consideradas residuos peligrosos, excluyéndose de esta manera los cuatro contaminantes bajo estudio en el presente trabajo (CO, NOx, SO₂ y PM).

En lo que respecta a la Ordenanza 5594/95 de la ciudad de Comodoro Rivadavia, si bien fija valores de emisión, los mismos son de tipo indirecto ya que hacen referencia a: toneladas por combustible, por calorías, como gas seco, etc. Esto genera que los límites establecidos en la Ordenanza sean de difícil implementación para el control de los efluentes gaseosos, como se observará en el extracto de la Ordenanza que se encuentra a continuación:

Art. 12°.- Cualquier fuente fija de emisión, ya sea de propiedad privada o pública, no podrá emitir a la atmósfera partículas en concentraciones que excedan las fijadas en la tabla siguiente:

Toneladas combustible por hora	Kilos de partícula emitidas por hora
4	4,536
8	6,803
12	9,07
18	12,25
24	14,97
32	18,14
40 o más	a razón de 0,45 Kg. de partículas por tonelada de combustible.

Art. 13°.- Desde cualquier equipo que queme combustible sólido y sea del tipo fijo, no podrá emitirse a la atmósfera material particulado en cantidades superiores a dos décimas de kilogramo (0,2 Kg.) por millón de calorías. Tampoco se admitirán contaminantes de combustión que excedan, en el punto de emisión, la concentración de siete décimas de Kg. (0,7kg.) por metro cúbico de gas calculado al doce por ciento (12%) de dióxido de carbono en condiciones standard.-

Art. 14°.- En los procesos industriales no podrán emitirse a la atmósfera desde cualquier fuente, partículas en concentraciones que excedan en la tabla que excedan las fijadas en la tabla siguiente, entendiéndose que el término "partículas" incluye cualquier material que se convierta en partícula cuando se enfría en condiciones standard:



Volumen eliminado en metros cúbicos por minuto, calculado como gas seco en condiciones standard	Concentración máxima permitida de partículas en gramos por metro cúbico de gas seco en condiciones standard
50 o menos	1.000
100	704
200	535
400	400
600	360
800	325
1.000	292
5.000	163
10.000	125
20.000	93

En los casos en que las cifras del volumen eliminado no se encuentre expresada en la tabla precedente, la exacta concentración máxima permitida de partículas será calculada por interpolación lineal. Las disposiciones del presente artículo no se aplicaran a las emisiones que resulten de la combustión de combustibles líquidos o gaseosos en turbinas a vapor o a gas.

Art. 16°.- Los contaminantes que se detallan a continuación no podrán emitirse a la atmósfera en concentraciones a las que se indican para cada uno de ellos:

a.- Proceso de combustión:

I) **Óxidos de Azufre como SO₂**,

Combustión de combustibles sólidos: 2,18 Kg. por millón de calorías.-

II) **Óxidos de Nitrógeno como NO₂**, 0,55 Kg. por millón de calorías.-

III) **Monóxido de Carbono CO**: 0,2% en volumen base seca, en condiciones standard.

b.- Procesamiento de Azufre:

Óxido de Azufre como SO₂: 0,1% en volumen calculado como SO.-

c- Ácido Sulfúrico: 0,23 gr. por metro cúbico, expresado en SH₂.-

Finalmente, dada la ausencia de normativa clara en la Provincia de Chubut, se toma una vez más como referencia para poder efectuar un monitoreo y control de los efluentes gaseosos generados por fuentes fijas, la Ley N° 5965/58 de la Provincia de Buenos Aires. Esta Ley está reglamentada por el Decreto N° 3395/96 en cuyo Anexo IV se encuentra la Tabla D, en la cual se establecen los "Niveles Guía de Emisión para Contaminantes habituales presentes en Efluentes Gaseosos para nuevas fuentes Industriales". Se detallan a continuación los valores establecidos para los contaminantes de interés en el presente trabajo:



Tabla 6.1 Niveles Guía de Emisión para Contaminantes – Ley de referencia

Contaminante	Concentración en mg/N m ³	Caudal Másico
Dióxido de azufre	500	NE
Material particulado total	250	NE
Monóxido de carbono	250 (combustible sólido)	NE
	175 (combustible líquido)	NE
	100 (combustible sólido)	NE
Óxidos de nitrógeno expresados como dióxido de nitrógeno	Otros procesos industriales: 200	NE
	Procesos de combustión: 450	NE

N m³ significa expresado a (0°C y 1 atm)
 Valores medidos en chimenea
 NE indica valor no establecido

Se cuenta con normativas legales en las cuales no están contemplados los valores de emisión de chimeneas por lo cual adquieren importancia los controles in situ de los mismos y aplicación de modelos que permitan el control de las emisiones generadas por esta actividad.



7. METODOLOGÍAS ANALÍTICAS

Se desarrollan las diferentes metodologías analíticas que permitirán efectuar un monitoreo de las emisiones bajo estudio. El monitoreo de los efluentes gaseosos permite relacionar las concentraciones medidas con los efectos que se pueden producir sobre el hombre, seres vivos, recursos naturales y bienes materiales. Una vez que se identifican estas concentraciones, las mediciones proporcionan una información básica que permitirá la toma de decisiones a distintos niveles para evitar que se produzcan situaciones de riesgo y mejorar en la medida de lo posible la calidad del aire en general.

De acuerdo a lo mencionado en el capítulo precedente del presente Informe, se ha establecido que no existe un marco legislativo sobre las emisiones gaseosas de fuentes fijas a nivel Nacional y/o Provincial. En el ámbito Municipal, si bien la ordenanza N° 5594/95 determina límites de emisión, la misma no especifica una metodología para llevar a cabo los dichos muestreos. En la actualidad, en Argentina se utiliza la Norma IRAM (Instituto Argentino de Normalización y Certificación) la cual, en lo que refiere a efluentes gaseosos, ha sido adecuada a las Normas EPA (*Environmental Protection Agency*). De esta manera, existe en algunos casos una correlación directa entre las Normas IRAM y EPA que serán identificados en cada una de las metodologías en caso de corresponder.

Las mediciones pueden ser directas e indirectas, y se realizan a través de procedimientos donde se recolecta una muestra (usando equipos muestreadores), para su posterior análisis o mediante el uso de analizadores instrumentales (analizadores en tiempo real). El primer procedimiento corresponde a la captura de la muestra en la chimenea o ducto de la fuente, para su posterior análisis en laboratorio. El analizador instrumental es un equipo que mide directamente la concentración de los contaminantes en la chimenea o ducto de emisión y reporta los valores de las emisiones de manera inmediata. Este equipo se puede emplear de manera eventual o permanente. Cuando se emplea de manera permanente el analizador forma parte de un sistema que recibe el nombre de sistema de monitoreo continuo de emisiones (CEMS por sus siglas en inglés). Únicamente serán válidos aquellos resultados obtenidos mediante la aplicación de analizadores instrumentales, cuando el método aplicado permita su uso, caso en el que se deberán cumplir todas las especificaciones del método.

a) Métodos empleados para realizar la medición directa

❖ Muestreo para medición de material particulado total de fuentes estacionarias (EPA-40 CFR, Pt. 60 App. A, Meth 5 – IRAM 29234)

Como primer paso para el muestreo de efluentes de fuentes fijas, la EPA determina que se debe llevar a cabo un muestreo isocinético en la fuente fija de emisión, para esto se requiere un completo entendimiento de los primeros cinco métodos presentados en la norma 40 CFR 60 Ap. A. El método 5 presenta las premisas para el armado y operación general de un tren de muestreo, mientras que los métodos 1 al 4 presentan técnicas asociadas al muestreo realizado en el método 5.

Éstos métodos conforman los protocolos básicos para la determinación de concentraciones de PM en chimeneas. A continuación se desarrollan de manera acotada los cinco pasos mencionados:



Método 1. (EPA-40 CFR, Pt. 60 App. A, Meth 1 – IRAM 29230).

Determinación de la localización del muestreo y sus puntos trasversales. Este método permite:

- Seleccionar adecuadamente la localización de los puntos en donde muestrear.
 - Determinar el número de puntos requeridos para el muestreo de partículas.
 - Calcular la ubicación de los puntos de muestreo dentro del ducto
- La localización ideal es por lo menos a 8 diámetros del ducto desde su base y no menor a 2 diámetros de la desembocadura del ducto para que no se creen flujos turbulentos.

Método 2. (EPA-40 CFR, Pt. 60 App. A, Meth 2 – IRAM 29231).

Determinación de la velocidad del gas en la Chimenea y su flujo volumétrico. Este método permite:

- Determinar la velocidad del gas en la chimenea y su tasa de flujo volumétrico
- Efectuar un análisis previo de la velocidad de travesía
- Determinar la velocidad del gas afluyente
- la velocidad de muestreo es controlada durante el muestreo isocinético
- El flujo volumétrico es ajustado a la temperatura, presión, y el peso molecular del gas.

Método 3. (EPA-40 CFR, Pt. 60 App. A, Meth 3 – IRAM 29232).

Determinación de concentraciones de CO₂, O₂, exceso de aire y el peso molecular seco.

Es aplicable por determinación del peso Molecular seco y factores de corrección de excesos de aire de fuentes de combustión de combustibles fósiles.

Método 4. (EPA-40 CFR, Pt. 60 App. A, Meth 4 – IRAM 29233).

Determinación del contenido de humedad en el gas de chimenea.

El vapor de agua es condensado en los impingers, con esto se calcula el porcentaje de humedad.

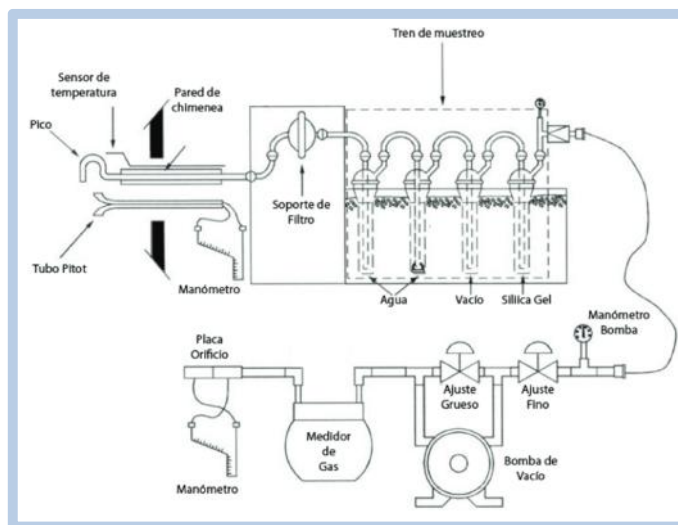


Figura 7.1 Tren de muestreo isocinético.
Fuente: Método 5. EPA.



Método 5. Determinación de las emisiones de material particulado en fuentes fijas (EPA-40 CFR, Pt. 60 App. A, Meth 5 – IRAM 29234).

Determinación de emisiones de PM desde fuentes estacionarias.

En este último punto se lleva a cabo el procedimiento general de muestreo detallado en la normativa. El mismo consta de una preparación preliminar, la toma de muestra, y operaciones posteriores al muestreo.

Las materias de Partículas son extraídas isocinéticamente desde la fuente y recolectada en un filtro de Fibra de Vidrio mantenido a un rango de temperatura de $120 \pm 14^\circ \text{C}$.

Las masas de partículas son determinadas gravimétricamente después de remover el agua de la misma.

Involucra una gran cantidad de cálculos para poder obtener la emisión de partículas en la fuente fija.



Figura 7.2 Sistema de muestreo del Método 5. EPA.

Como alternativa para la determinación de PM en la industria cementera se puede utilizar el siguiente método, aunque el mismo presenta algunas restricciones que se indican en la descripción del mismo.

❖ **Método 17. (EPA-40 CFR, Pt. 60 App. A, Meth 17 – IRAM 29235).**

Determinación de emisiones de PM desde fuentes estacionarias, método de filtración dentro de la chimenea.

Es un método de muestreo en la chimenea que puede ser usado en situaciones en donde las concentraciones de MP no son influenciadas por temperaturas en la chimenea, sobre el rango normal de temperaturas asociadas con la categoría de la fuente. Por lo tanto, el Método 17 elimina el uso de la sonda de vidrio y el soporte del filtro calentado como se requiere en el Método 5 “fuera de la chimenea”, lo cual es voluminoso y requiere una operación cautelosa por operadores entrenados de manera general.



El Método 17 puede ser usado solamente para llenar los requisitos de la EPA cuando es especificado por un estándar de la EPA, y usado sólo dentro del rango de temperatura en la chimenea también especificado por la EPA.

Esta metodología no aplicable a las corrientes de gas que contienen gotas de líquido o que están saturadas con vapor de agua. Además, no debe ser empleado si la superficie proyectada de la sección transversal de ensamble de sonda y soporte del filtro cubre más del 5 % de la superficie de la sección transversal.

La emisión de MP se determinará empleando los métodos 5 o 17 cuando se presenten las siguientes situaciones detalladas en la Tabla 7.1.:

Tabla 7.1 Comparación entre el Método 5 y 17 de la EPA

<i>Método 5 vs método 17</i>	
Método 5 (EPA)	Método 17 (EPA)
Se emplea si las emisiones no son tratadas previamente con lavadores húmedos	No se utiliza cuando las emisiones se presentan saturadas o cargadas de agua.
La temperatura en el porta filtro debe ser de $120^{\circ}\text{C} \pm 14^{\circ}\text{C}$.	Se emplea cuando las emisiones son afectadas o no por lavadores húmedos, pero la temperatura no excede 160°C .
Se debe monitorear simultáneamente el contenido de oxígeno durante la medición de ambos Métodos, tomando muestra en los mismos puntos de toma de muestra transversal.	

Fuente: elaboración propia en base a los Métodos de la EPA

Dentro del MP se pueden realizar mediciones de un diámetro aerodinámico particular (PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$), existiendo varios métodos disponibles los cuales incluyen los colectores de muestra en cascada, ciclones, separadores centrífugos y técnicas más avanzadas que incluyen laser. Igualmente, se pueden utilizar los Métodos de Prueba de la EPA 201 y 201A en forma directa para determinar las emisiones de PM_{10} , aunque en el caso del $\text{PM}_{2,5}$ es necesario utilizar un método alternativo como los mencionados previamente.

❖ **Muestreo para Determinación de SO_2 - Método 6. (USEPA e-CFR Título 40, Parte 60, Apéndice A-4 – IRAM 29238)**

En la toma de muestras se pueden usar varios tipos de equipos y configuraciones, pero el más común es el mismo tren muestreador en chimeneas empleado para el muestreo isocinético de PM. Una muestra de gas es extraída del punto de muestreo en la chimenea. El SO_2 y el SO_3 , incluyendo aquellas fracciones de nieblas ácidas de azufre, son separadas. La fracción de SO_2 es medida por el método de titulación Bario Torina. En los impactadores (tubos burbujeadores de 30 ml) se usan soluciones absorbentes de SO_2 , las soluciones son puestas en el primer y segundo impactador, se utiliza una solución de H_2O_2 al 3% que absorbe el SO_2 y lo convierte a H_2SO_4 . El tercer impactador se deja vacío y en el cuarto se utiliza sílica gel.

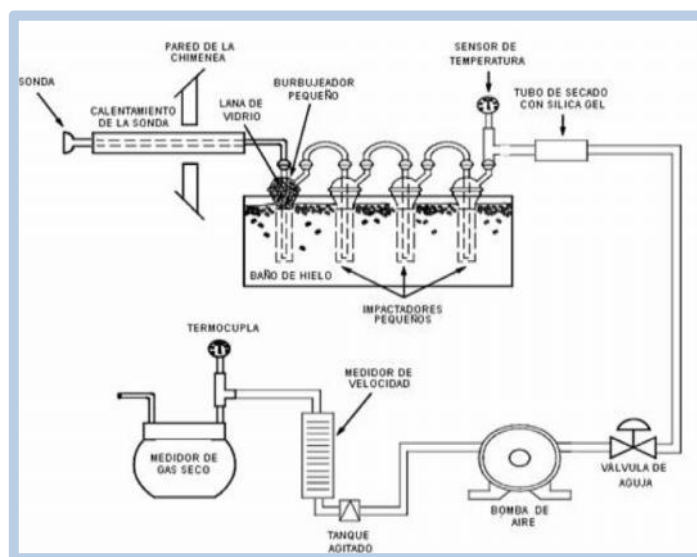


Figura 7.3 Determinación de la emisión de Dióxido de azufre. Fuente: Método 6. EPA.

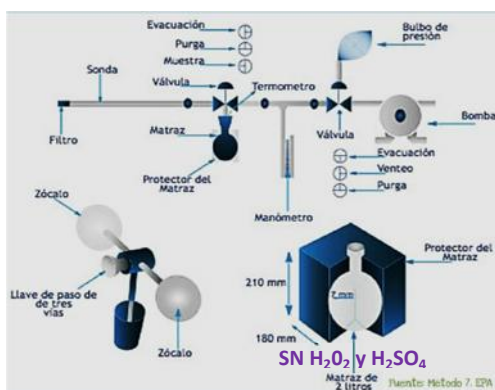
❖ **Muestreo para Determinación de NO_x -Método 7. (USEPA e-CFR Título 40, Parte 60, Apéndice A-4 – IRAM 29239).**

Las muestras son capturadas en matraces de 2 litros a los cuales se les ha evacuado previamente el aire generando vacío. El matraz contiene una solución absorbente de H₂O₂ y H₂SO₄ que convierte los NO_x (excepto N₂O) del gas capturado a HNO₃ en la solución.

La cantidad de nitrato en la solución es determinada por el método del ácido fenoldisulfónico. La cantidad de nitrato (NO_x) es luego determinado por comparación colorimétrica con soluciones estándares de KNO₃.

El tiempo de muestreo es de 15 a 30 segundos, mientras que cuatro muestras tomadas al azar constituyen el análisis.

Si la muestra contiene sólidos estos deben ser retirados por filtración.



Instrumentos que componen el tren de muestreo

- ✓ Sonda
- ✓ Probeta
- ✓ Recipiente de recolección
- ✓ Frasco de válvula
- ✓ Indicador de temperatura
- ✓ Línea de vacío vacuómetro
- ✓ Bomba
- ✓ Pipeta volumétrica de 25 ml
- ✓ Manómetro
- ✓ Lana de vidrio o cuarzo
- ✓ Termómetro

Figura 7.4

Determinación del Óxido de Nitrógeno. Fuente: Método 7. EPA.



❖ **Determinación de las emisiones de monóxido de carbono en fuentes fijas (Procedimiento del analizador instrumental) - Método 10. (USEPA e-CFR Título 40 Parte 50, Apéndice C).**

Este es un método de referencia para determinar la concentración de CO en emisiones procedentes de fuentes estacionarias, dependiendo de las condiciones operacionales se necesitará una muestra continua o integrada.

Cuando las condiciones operacionales son continuas y estacionarias, se puede realizar un método de muestreo continuo, donde la probeta de muestreo se coloca en cualquier lugar de la chimenea, preferiblemente cerca del centro de la misma, la muestra se extrae a velocidad constante de muestreo, se elimina la humedad y el dióxido de azufre presente en la muestra. La concentración de CO se determina mediante un analizador infrarrojo que proporciona una lectura directa de la concentración. Para el método 10, la mínima concentración detectable de CO es de 20 ppm en un rango de 1 a 1000 ppm.

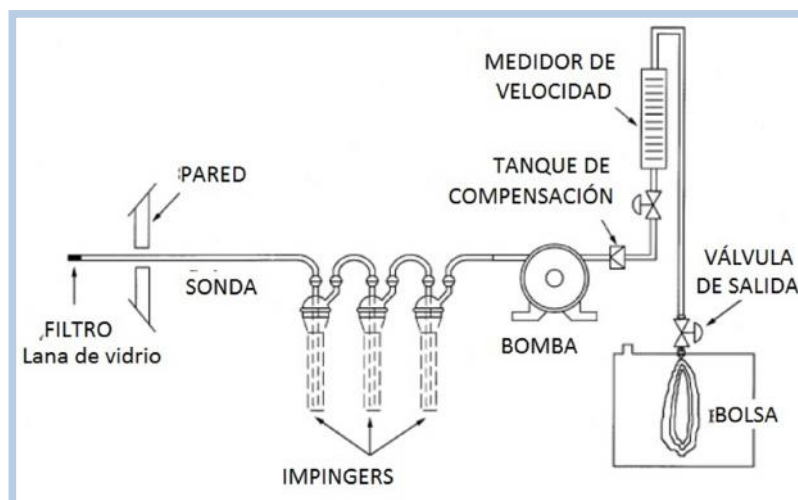


Figura 7.5 Equipo Analizador de Monóxido de Carbono.
Fuente: Método 10. EPA.

En la Tabla 7.2 se resumen los Métodos de determinación de concentración de contaminantes en chimenea establecidos por la EPA para la medición de los contaminantes encontrados en el efluente gaseoso de una planta cementera.



Tabla 7.2

Métodos de determinación de concentración de contaminantes en chimenea

CONTAMINANTE	NOMBRE DEL MÉTODO	METODO DE REFERENCIA	PRINCIPIO DEL MÉTODO	APLICACIÓN E INTERFERENCIAS	INTERVALO DE APLICACIÓN
Dióxido de azufre	Método Thorin. /Peróxido de hidrógeno/ Perclorato de bario/.	EPA – 40 CFR, Pt. 60, App. A, Meth. 6/94	<p>El método se basa en la absorción del gas de muestra en una solución de H₂O₂ dentro de un período específico, resultando la formación de SO₄H₂. Se ajusta el pH de la solución a 3,5 con solución de NaOH o solución de HClO₄, según se requiera. Se determina la concentración másica de iones sulfato presentes en la solución por titulación con solución de Ba[ClO₄]₂ usando Thorin como indicador; de ello se calcula la concentración de dióxido de azufre. Para eliminar el PM se coloca un filtro antes de la solución absorbente.</p> <p>El tiempo de toma de muestra normal es de 30 min.</p>	<p>Es aplicable a la determinación de concentración de SO₂, con presencias despreciables de SO₃ y SO₄H₂. Posibles interferencias son NH₃ libre, cationes solubles en agua y fluoruros. Los cationes y fluoruros son removidos previamente filtrando con lana de vidrio y haciendo burbujear la muestra en CH₃-CH.OH-CH₃. El NH₃ libre interfiere reaccionando con el SO₂, formando SO₃⁻ que reacciona con el indicador. Para eliminar la interferencia se calienta la probeta. Toma muestra a 275°C y se coloca un filtro de alta eficiencia.</p>	<p>El límite mínimo de detección del método se ha determinado en 3,4 mg de SO₂ por m³ de aire seco en condiciones estándar. Si bien no se ha establecido un límite superior, las pruebas han mostrado que pueden determinarse eficientemente concentraciones tan elevadas como 80.000 mg/m³ cuando se recoge usando dos pequeños tubos de burbujeo, cada uno conteniendo 15 ml de H₂O₂ al 3 %, a una velocidad de 1 litro por minuto durante 20 minutos.</p> <p>Basado sobre un cálculo teórico, el límite superior de detección en una muestra de 20 litros es alrededor de 93.300 mg/m³.</p>
	Método de absorción infrarrojo no dispersivo	EPA-40 CFR, Pt. 60, App. A, Meth. 6C / 94	<p>Una muestra de gas es extraída en forma permanente de la chimenea y una porción de la misma es transportada a un instrumento analizador de gases para la determinación de la concentración de SO₂ usando un analizador infrarrojo no dispersivo. El SO₂ absorbe radiación infrarroja a 7.300 nm de longitud de onda. Se aplica cuando el efecto de coexistencia de humedad, CO₂ e hidrocarburos es despreciable o removible. Para tiempo de extracción de muestra de 1 h, se deben hacer mediciones cada 1 min o un mínimo de 30 mediciones. Para tiempo de extracción de muestra mayor, las mediciones se deben realizar cada 2 min. o un mínimo de 96 mediciones.</p> <p>La muestra de gas debe ser extraída isocinéticamente del conducto por donde egresa el gas, haciéndola incidir sobre un filtro de fibra de vidrio manteniendo la temperatura del conducto de extracción y del filtro en el intervalo de 120 ± 4 °C; el contenido en el filtro es luego secado. Se determina el peso de PM por diferencia con el peso de filtro previamente tarado y se calcula la concentración midiendo el volumen del gas de muestra extraído. Para asegurar que las muestras son características, se deben sacar las mismas de un número de posiciones preseleccionadas en la sección transversal del conducto. La posición y el número de los puntos de muestreo en conductos de secciones circulares y rectangulares y el cuidado y uso de tubos Pitot para determinar la velocidad promedio del gas en el ducto están dados en las normas correspondientes. El tiempo de toma de muestra no debe ser inferior a 3 minutos a fin de minimizar los errores de ajuste del flujo.</p>	<p>El método se aplica a la determinación de concentración de SO₂ en la muestra de gas. Sensibilidad: Límite mínimo detectable depende del intervalo analítico, la señal a fondo de escala del instrumento y la relación señal ruido del sistema de medición. Para un sistema bien diseñado, el mínimo detectable será menor que el 2 % del fondo de escala.</p>	<p>Para concentraciones de SO_x de 0 a 500 ppm en la muestra de gas. El intervalo analítico está determinado por el diseño del instrumento. Una porción del mismo es seleccionado eligiendo el valor de fondo de escala del sistema de monitoreo; esto se realiza de forma tal que la concentración de gas contaminante equivalente a la emisión estándar no sea menor que el 30 % del fondo de escala.</p>
Material particulado	Método gravimétrico manual	EPA-40 CFR, Pt60, App.A, Meth.5 /94	<p>La muestra de gas es extraída isocinéticamente y el PM colectada sobre un filtro dentro de la chimenea a la temperatura de esta. La masa de material es determinada gravimétricamente después de secar la muestra. El filtro debe ser rejilla de fibra de vidrio o un dedal de fibra, sin ligazón orgánico.</p>	<p>Es un método de referencia para determinación de PM, que incluye todo material que condense arriba de la temperatura de filtrado, que puede ser empleado para calibrar métodos continuos. La cantidad de PM es función de la temperatura y la presión, por lo que estas deben ser medidas.</p>	<p>El método puede usarse para determinar concentraciones que van de 5 mg/m³ a 1 x 10⁴ mg /m³. Para concentraciones debajo de 5 mg/m³, la inexactitud del método es mayor que 10%.</p>
	Método de filtrado en chimenea	EPA-40 CFR, Pt60, App.A, Meth. 17 / 94	<p>La muestra de gas es extraída isocinéticamente y el PM colectada sobre un filtro dentro de la chimenea a la temperatura de esta. La masa de material es determinada gravimétricamente después de secar la muestra. El filtro debe ser rejilla de fibra de vidrio o un dedal de fibra, sin ligazón orgánico.</p>	<p>Cuando se sabe que la concentración del PM, dentro del intervalo normal de asociado con una fuente específica, es independiente de la temperatura, es deseable eliminar los sistemas de calefacción y tomar la muestra directamente a la temperatura de la chimenea. No es aplicable en chimeneas donde el gas contenga gotas de líquido o esté saturado de vapor de agua. Tampoco debe usarse si la sección del tomador de muestra es mayor al 5 % del área de la sección de chimenea.</p>	<p>Similar al método gravimétrico manual</p>



Monóxido de carbono	Método de analizador infrarrojo no dispersivo	EPA – 40-CFR. Pt. 60, App.A, Meth 10/94	Se extrae una muestra de gas y se analiza el contenido de CO utilizando un analizador infrarrojo no dispersivo (AIND) tipo Luft o equivalente. Se emplea un tubo de Pitot, tipo S, junto con la toma de muestra para que la velocidad de muestreo pueda ser regulada proporcional a la velocidad del gas en la chimenea.	Se aplica a la determinación de concentración de CO. Cualquier sustancia que tenga una fuerte absorción en la zona de energía del infrarrojo interferirá en alguna manera; en particular H ₂ O y CO ₂ . Para los dispositivos que miden el intervalo de 1.500 a 3.000 ppm, las razones de interferencia son 3,5 % de agua para 7 ppm CO y 10 % de anhídrido carbónico para 10 ppm de CO. Para dispositivos midiendo en el intervalo de 0 a 100 ppm, las razones de interferencias pueden ser 3,5 % H ₂ O para 25 ppm CO y 10 % CO ₂ para 50 ppm CO. El uso de trampa de "silica gel" y "ascarite" puede aliviar los mayores problemas de interferencia.	De 0 a 1.000 ppm, la mínima concentración detectable es de 20 ppm en el intervalo mencionado.
	Método de Quimioluminiscencia	EPA – 40 CFR, Pt. 60, App. A, Mth. 7 E / 94	<p>Determinación de NO: Se hace incidir la muestra de aire en la cámara de reacción del analizador donde se mezcla con un exceso de O₃. El NO y el O₃ dan NO₂ excitado que al decaer emite luz. Se filtra la radiación emitida (la intensidad quimioluminiscente), proporcional a la cantidad de NO presente, con un filtro óptico selectivo y se convierte la radiación filtrada en una señal eléctrica por medio de un tubo fotomultiplicador, midiendo la intensidad de luz a longitudes de onda entre 590 y 875 nanómetro.</p> <p>Determinación de NO₂: La muestra se pasa por un convertidor (por ej. horno a 400 °C constante) para reducir el NO₂ a monóxido antes de ingresarla a la cámara de reacción. La señal eléctrica obtenida en este caso es proporcional a la cantidad total de NO_x presente en la muestra. La cantidad de NO₂ se obtiene por diferencia entre este valor y el obtenido en la medición de NO.</p> <p>El volumen total se determina midiendo el caudal y el tiempo de recolección.</p>	Se aplica para la determinación de NO y NO ₂ y del conjunto de NO _x . Sensibilidad: Límite mínimo detectable depende del intervalo analítico, la señal a fondo de escala del instrumento y la relación señal ruido del sistema de medición. Para un sistema bien diseñado, el mínimo detectable será menor que el 2 % del fondo de escala.	Se aplica para la determinación de NO y NO _x en el intervalo de concentraciones de 0 a 2.000 ppm. El intervalo analítico está determinado por el diseño del instrumento. Una porción del mismo es seleccionado eligiendo el valor de fondo de escala del sistema de monitoreo; esto se realiza de forma tal que la concentración del gas contaminante equivalente a la emisión estándar no sea menor que el 30 % del fondo de escala.
Óxidos de nitrógeno	Para los tres métodos siguientes de determinación de NO _x , como primer paso el NO es oxidado a NO ₂ por: a) el oxígeno del aire (dejando transcurrir el menos 16 horas), b) adicionando oxígeno a la muestra, c) adicionado ozono a la muestra. Los óxidos de nitrógeno contenidos en la muestra de gas, en presencia de oxígeno, son convertidos en ion nítrico (NO ₃ ⁻) por absorción en una solución de H ₂ SO ₄ y H ₂ O ₂ .				
	Método fenol disulfónico (PDS)	EPA – 40 CFR, Pt. 60, App. A, Mth. 7 / 94	La solución obtenida se hace reaccionar con ácido fenol disulfónico [C ₆ H ₃ OH(SO ₃ H) ₂] y la concentración de NO _x , medida como NO ₂ , se determina midiendo la absorbancia del líquido con un espectrofotómetro (absorbancia a 410 nm) previamente calibrado con muestra patrón.	Se aplica a la determinación de los óxidos de nitrógeno en conjunto (NO+NO ₂).	Para concentraciones de 2 a 400 mg NO _x (como NO ₂) por metro cúbico seco estándar (20 °C (293 K) y 760 mm Hg), sin tener que diluir la muestra.
	Método de cromatografía iónica.	EPA – 40 CFR, Pt. 60, App. A, Mth. 7A / 94	Los NO ₃ ⁻ son medidos con un cromatógrafo iónico. El cromatógrafo debe tener una columna capaz de separar iones de nitrato de iones de sulfato u otros iones presentes y otra columna supresora de aniones.		El intervalo analítico de aplicación es de 125 a 1.250 mg NO _x /m ³ como NO ₂ (65 a 655 ppm); concentraciones mayores pueden ser analizadas diluyendo la muestra. El límite más bajo de detección es de 19 mg/m ³ (10 ppm), pero puede variar fuertemente entre instrumentos.
Método de espectrometría ultravioleta	EPA – 40 CFR, Pt. 60, App. A, Mth. 7B / 94	Los NO ₃ , excepto N ₂ O, son medidos por absorción de la luz ultravioleta en la longitud de onda de 210 nm.	Se aplica a la determinación de los óxidos de nitrógeno en conjunto (NO+NO ₂). Se emplea para la medición de óxidos de nitrógeno emitidos en plantas de HNO ₃ .	Para concentraciones de NO _x (como NO ₂) entre 57 y 1.500 mg/m ³ estándar (30 a 786 ppm).	

Fuente: elaborado en base a Moragues, J. A. y Galán, P., (2000).



b) Métodos de medición automática

Los sistemas de monitoreo continuo de emisiones, son sistemas integrados que realizan mediciones de contaminantes directamente en la chimenea sin interrupciones, y están constituidos por todos los equipos necesarios para determinar la concentración en tiempo real de un gas o la emisión de MP que sea necesario controlar, tales como medidores, monitores y analizadores de contaminantes, convertidores de unidades, graficadores y software que producen resultados en unidades que se pueden comparar con los límites de emisión permitidos.

El diseño de los sistemas de monitoreo continuo de emisiones permite que sean monitoreados uno o varios contaminantes dependiendo de las necesidades de la medición, además de otros parámetros de operación como temperatura, presión de salida de los gases, porcentaje de oxígeno en exceso, entre otros. La ubicación de los puertos de toma de muestra en la corriente del gas y la selección de los equipos son aspectos fundamentales para la recolección de información exacta, confiable y reproducible. Adicionalmente, es importante conocer variables del proceso, del combustible, de la salida de los gases, temperaturas y posibles concentraciones, para poder tomar la mejor decisión en términos de costos, aplicabilidad, exactitud y representatividad del equipo de monitoreo, respecto a los contaminantes de interés.

Para finalizar este capítulo se indican en la Tabla 7.3 las principales características de Métodos Automáticos utilizados.



Tabla 7.3

Métodos de medición automática

CONTAMINANTE	NOMBRE DEL MÉTODO	PRINCIPIO DEL MÉTODO	APLICACIÓN E INTERFERENCIAS	INTERVALO DE APLICACIÓN
Material particulado	Método de opacimetría	Se mide la atenuación (o la transmisión) de un haz de luz al pasar a través de un flujo de gas conteniendo PM en suspensión. El método se basa en el principio que parte de la luz es absorbida por las partículas o deflectadas por refracción en estas. Mayor es la cantidad de PM en el flujo de gas, mayor es la pérdida de radiación y menor la transmisión. La transmisión (T) se expresa como la relación entre la intensidad de la luz emitida (I _o) y la intensidad de la luz recibida (I) : $T = I/I_o$ El haz de luz generado por una lámpara incandescente es emitido en línea recta a través del lente objetivo y posteriormente de la chimenea (y por lo tanto del gas) hacia el reflector. El haz de luz retorna usando el mismo camino (atravesando nuevamente la chimenea) hacia el receptor. Tanto el haz de referencia como el transmitido generan en el receptor un voltaje que se proporcional a la cantidad de luz recibida. Su relación es proporcional a la transmisión. El sistema permite medir en chimeneas con diámetros hasta 10 m.	Se aplica a la determinación de concentración de PM. Es un método relativo, no da valores absolutos.	El intervalo de transmisión es de 10 % al 100 % de opacidad.
Monóxido de carbono	Método de absorción infrarrojo y correlación de filtros	El método empleado se basa en la absorción de la radiación infrarroja por el método de correlación de filtros. Se emite el haz de radiación infrarroja a través de una rueda con gases de referencia (CO y N respectivamente), creando una relación entre la absorción de los gases de referencia independiente del contenido de gases en la chimenea. El haz se hace pasar luego a través del gas fluyendo por la chimenea donde se produce una absorción adicional en el monóxido de carbono presente, modificando la relación antes mencionada. Esta es medida en el receptor usando filtros específicos para caracterizar la longitud de onda de absorción del CO y un detector infrarrojo. Los cambios son electrónicamente procesados dando la concentración de CO en ppm o mg/m ³ . El método se puede aplicar a chimeneas con diámetro entre 0,5 a 10 m.	El método se aplica a la determinación continua de CO.	Varios intervalos entre 0 y 5.000 ppm (6.250 mg/m ³). Exactitud, ± 2 % del valor de fondo de escala La temperatura del gas puede ser hasta 370 °C.
Óxidos de nitrógeno	Método de celda electroquímica	Se introduce en la chimenea una celda electrolítica que puede operar a alta temperatura (hasta 260 °C). Está separada del gas que fluye por la chimenea por una membrana permeable, a través de la cual penetra el gas para análisis, que produce la reacción electroquímica. Esta reacción genera una corriente eléctrica que es función de la concentración de NOx presente.	Se determina la concentración de NOx en gases de chimenea en forma continua.	Se puede disponer varios intervalos de aplicación: De 0 a 100 ppm, con exactitud de ± 3 ppm. De 0 a 3.000 ppm, con exactitud de ±10 ppm. De 3.000 a 30.000 ppm, con exactitud de ± 10 % de la lectura.
Dióxido de azufre (SO ₂) y monóxido de nitrógeno (NO)	Método de absorción ultravioleta	Se mide la absorción de la radiación ultravioleta en las bandas espectrales correspondientes al SO ₂ (218,5 nm) y al NO (226,5 nm). Se introduce dentro de la chimenea una cavidad cuyas paredes están formadas por material cerámico poroso, a través de las cuales difunden los gases, haciendo a su vez de filtro del PM. Para el análisis se emplea la segunda derivada de la banda de absorción angosta de cada contaminante. Una fuente de deuterio se emplea como emisor de radiación ultravioleta, la cual se envía a la cavidad y después de atravesar los gases es reflejada retornando el haz de medición a la unidad de procesamiento; allí un sintonizador monocromático separa la luz en bandas espectrales discretas. Un sistema de ranuras de salida sobre el monocromador permite que lleguen al detector dos longitudes de onda separadas correspondientes a los gases en análisis. La luz es convertida por un tubo fotomultiplicador en una señal eléctrica.	Determinación de la concentración de SO ₂ y NO.	SO ₂ : de 25 a 75.000 ppm NO: de 75 a 75.000 ppm.
Dióxido de azufre	Métodos extractivos	El diseño del extractor de muestra y el sistema de acondicionamiento del gas depende de las características fisicoquímicas del efluente (composición de la fase gaseosa, concentración de partículas, temperatura, punto de rocío, etc.) y el principio del analizador utilizado. En general la línea contiene filtros para la supresión de PM y de humedad, dado que ambos pueden alterar las mediciones. Para evitar pérdidas de SO ₂ y lecturas inconsistentes, la línea es frecuentemente calentada.	Para ambos métodos las principales sustancias contenidas en el gas que producen interferencia con la determinación de SO ₂ son:	Los intervalos de concentraciones de SO ₂ en el total de gas para el cual son aplicables las especificaciones son entre 0 a 100 mg/m ³ y 0 a 8 g/m ³ , variando los mismos según sea el proceso que genera los gases. Límite de detección 2 %.
	Métodos no extractivos, in-situ, o de medición a través de la chimenea	Métodos de detección comúnmente usado: 1) Absorción, usando radiación infrarroja o ultravioleta 2) Fluorescencia, usando radiación ultravioleta, 3) Interferometría 4) Conductometría Se usa un dispositivo óptico el cual es poseionado directamente en el conducto por donde fluyen los gases. Consiste en dos módulos, uno emisor de la radiación, el otro receptor de la misma; esta pasa a través del gas que contiene el dióxido de azufre. La instalación de los dos módulos, en relación a la chimenea, depende del aparato usado. Cuando se comparan los resultados del método no - extractivo seco, es necesario conocer el contenido de agua en el gas para corregir.	- CO ₂ , - CO, - NO, - H ₂ O, - NO ₂ , en pequeñas concentraciones - NH ₃ , en pequeñas concentraciones. Si el vapor de agua no se extrae del gas, puede haber también interferencia con HCl y grupo iónico HN. El efecto de interferencia es ± 2 %.	

Fuente: elaborado en base a Moragues, J. A.y Galán, P., (2000).



8. METODOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE EMISIONES GASEOSAS

El objetivo principal de la siguiente sección es realizar una breve descripción de las alternativas de control y tratamiento para reducir las emisiones gaseosas de MP, NO_x, SO₂, y CO en plantas cementeras.

a) Metodologías de tratamiento para Material Particulado

El diseño de los equipos de remoción de PM obedece a conocimientos probados para la industria cuya selección corresponde a las características del material sujeto a trituración y molienda, sea materia prima, clínker o adicionales así como también al proceso de producción del clínker.

En la selección de los equipos se busca minimizar el fraccionamiento excesivo con el objetivo de evitar una alta producción de finos con el consecuente aumento de emisión de partículas que deben ser controladas.

Controlar las emisiones de partículas procedentes del proceso implica la captura del material utilizando una campana u otro recinto parcial y su transporte a través de una serie de conductos a los colectores. El tipo de colector de polvo utilizado se basa en factores tales como el tamaño de partícula, carga de polvo, tasa de flujo, el contenido de humedad y la temperatura del gas. El mejor método de eliminación para el polvo recogido es enviarlo a través del horno de generación del clínker. Sin embargo, si el álcali contenido de las materias primas es demasiado alta, el polvo debe ser desechado, o debe ser pre-tratada antes de la introducción en el horno. El contenido de álcali más alta permitida es de 0,6% (como óxido sodio).

Se describen a continuación los principales métodos para el tratamiento de PM:

Filtro Jet de Pulso Flexibe–Cámaras de sedimentación

En este equipo la corriente gaseosa ingresa a una cámara de grandes dimensiones donde su velocidad disminuye bruscamente, lo que favorece la sedimentación de las partículas de mayor tamaño. Para que los equipos no lleguen a tener tamaños extremadamente grandes y para aumentar la eficacia, se suelen colocar placas inclinadas dónde las partículas al chocar pierden aún más velocidad. Con estos equipos se pueden lograr detener partículas mayores a 50 micrones de diámetro con eficiencias medias. Debida a su escasa eficiencia y a la limitación en el tamaño de retención, se suelen usar solo como pretratamientos, dispuestos antes de otros equipos de retención. Se aprecia en la figura 8.2 un diagrama de una cámara de sedimentación.

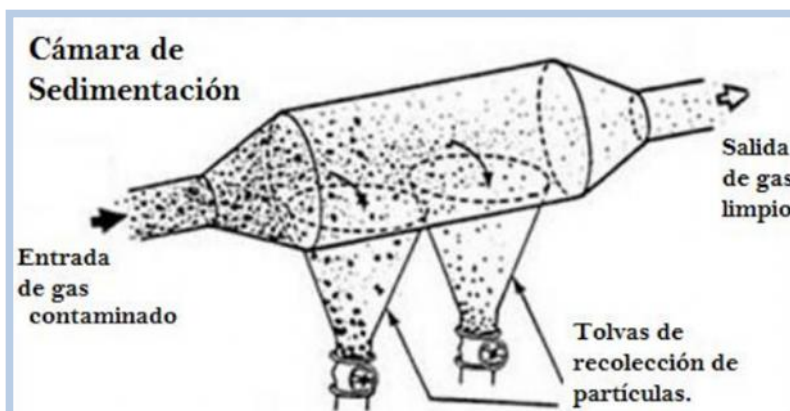


Figura 8.2 Esquema de cámara de sedimentación.

Fuente: elaborado en base a Orozco Barrenetxea, et. al., (2008).

Precipitadores Electrostáticos (Electrofiltros)

Los precipitadores electrostáticos utilizan las fuerzas electrostáticas para separar el PM del gas. Utilizando electrodos de descarga, las partículas contenidas en la corriente gaseosa adquieren carga negativa y son atraídas por placas con carga positiva. Una vez que las partículas son recolectadas sobre las placas, deben ser removidas de las placas sin que se re-encaucen en la corriente de gas. Esto se logra usualmente desprendiéndolas de las placas, permitiendo que la capa de partículas recolectada se deslice hacia una tolva desde la cual son evacuadas. Algunos precipitadores remueven las partículas con lavados con agua intermitentes o continuos.

Los electrofiltros son los únicos equipos de desempolvado en los que las fuerzas encargadas de la separación actúan exclusivamente sobre las partículas y no sobre la totalidad de la masa de gas, produciendo muy bajas pérdidas de carga (Cañadas Serrano, 2008).

Para el diseño del precipitador electrostático es necesario tener en cuenta la carga y constante dieléctrica de la partícula, el diámetro de la partícula, la intensidad del campo, la viscosidad cinemática del gas, la velocidad de sedimentación, la separación entre electrodos. Las concentraciones de salida suelen alcanzar valores de 20 mg / Normal m³. Cabe mencionar que este tipo de tratamiento es el que se utilizaba en la Planta cementera que funcionaba en el ejido de Comodoro Rivadavia.

A continuación se encuentra la figura 8.3 en la cual se puede apreciar el esquema de un electrofiltro.

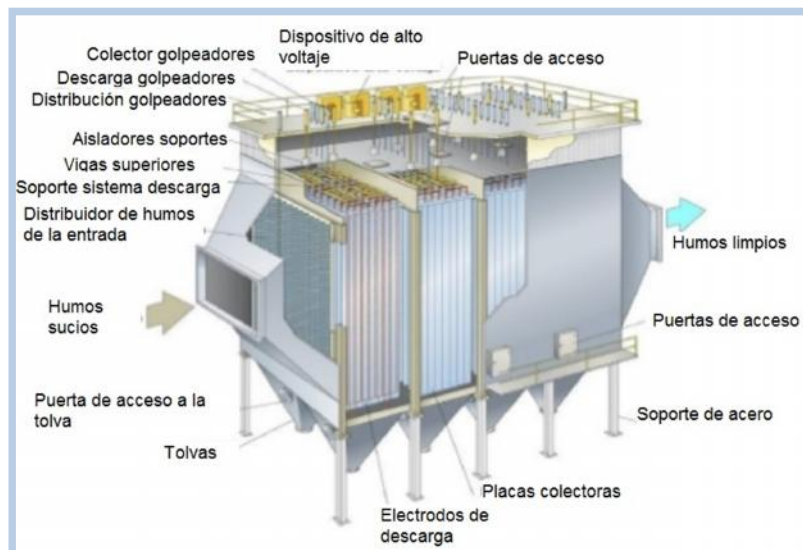


Figura 8.3

Esquema de electrofiltro.

Fuente: elaborado en base a Anaya Durand, et. al., (2001).

Separadores húmedos.

Dentro de estas unidades la corriente gaseosa se pone en contacto con una corriente líquida pulverizada que es inyectada dentro de una cámara por donde circulan los humos en contra o co-corriente.

Las partículas se ven arrastradas por la corriente líquida hacia la parte inferior del equipo. El líquido cumple una función mecánica. La colisión de las partículas con el medio líquido puede efectuarse de diversos modos, el equipo más común es el equipo tipo Venturi. Hay otros tipos como los separadores Spray, o los lavadores de cámara.

La eficacia depende del grado de contacto e interacción que tengan las partículas con el líquido, es por ello que es muy importante la atomización del líquido y un adecuado tiempo de contacto.

En la figura 8.4 se encuentra un esquema de un lavador con placas, mientras que en la figura 8.5 se puede observar el diagrama de un lavador tipo venturi.

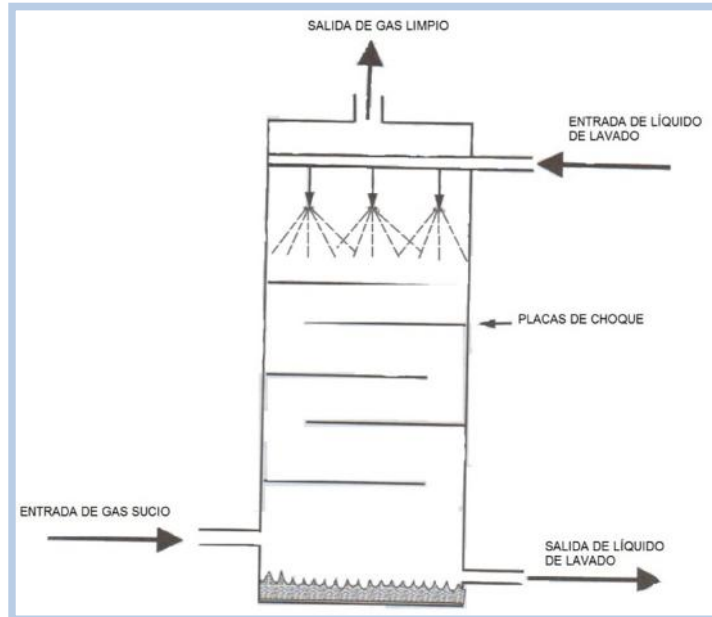


Figura 8.4 Esquema de un lavador con placas.

Fuente: elaborado en base a Orozco Barrenetxea, et. al., (2008).

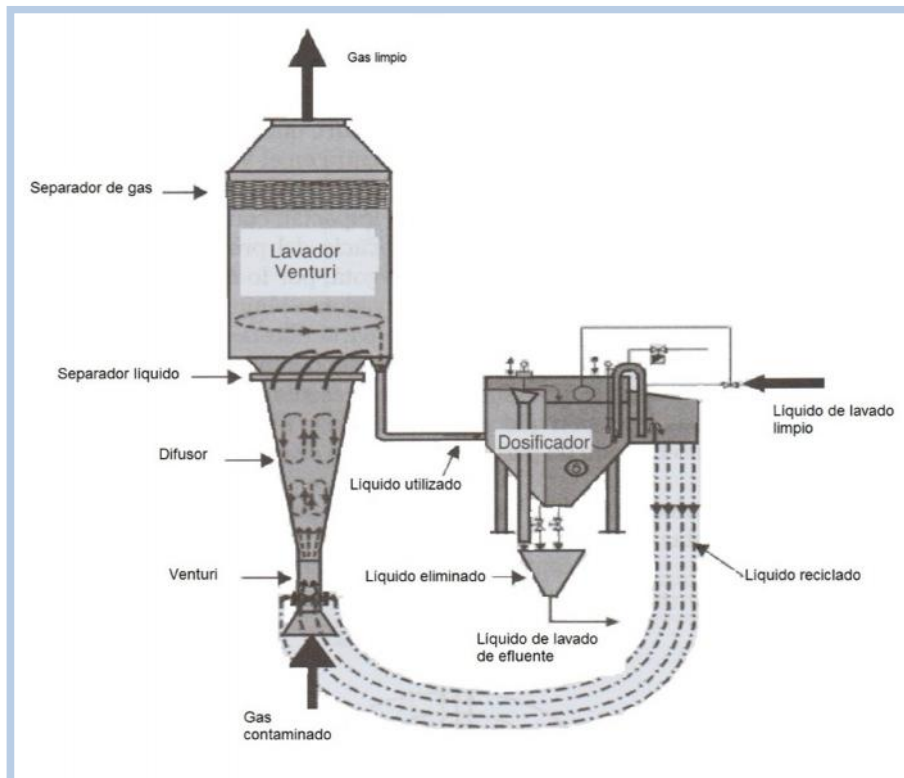


Figura 8.5 Esquema de lavador tipo Venturi.

Fuente: elaborado en base a Orozco Barrenetxea, et. al., (2008).



Filtros de Mangas

El sistema de filtros consiste en hacer pasar la corriente gaseosa a través de un medio poroso donde queda atrapado el PM. Este equipo está compuesto por una serie de filtros (bolsas cilíndricas, con una malla de alambre que les proporciona la forma, recubiertas exteriormente por el tejido en cuestión), todas estas unidades de filtro se montan en una cámara donde la corriente gaseosa ingresa y se ve forzada a atravesar los filtros desde afuera hacia dentro, quedando así retenido el PM en la cara externa del filtro que luego es recogido en una tolva que se encuentra en la parte inferior.

Con el fin de que el filtro no se obstruya se limpian periódicamente en forma automática, inyectando aire a presión desde el interior de los filtros, haciendo esto desprender el particulado adherido. Debido a los problemas de corrosión es necesario trabajar a más de 140-150 °C es por ello que no se pueden utilizar tejidos de tipo naturales, poliésteres, polipropileno.

Para el diseño se tiene en cuenta el caudal de la corriente gaseosa, la densidad de la partícula, el área total de filtración, la velocidad promedio de entrada a la superficie del filtro, la concentración del PM en la corriente de entrada, la permeabilidad del material filtrante y el material de la manga.

Por último, en la figura 8.6 se parecía el diagrama que corresponde a un filtro de mangas tipo.

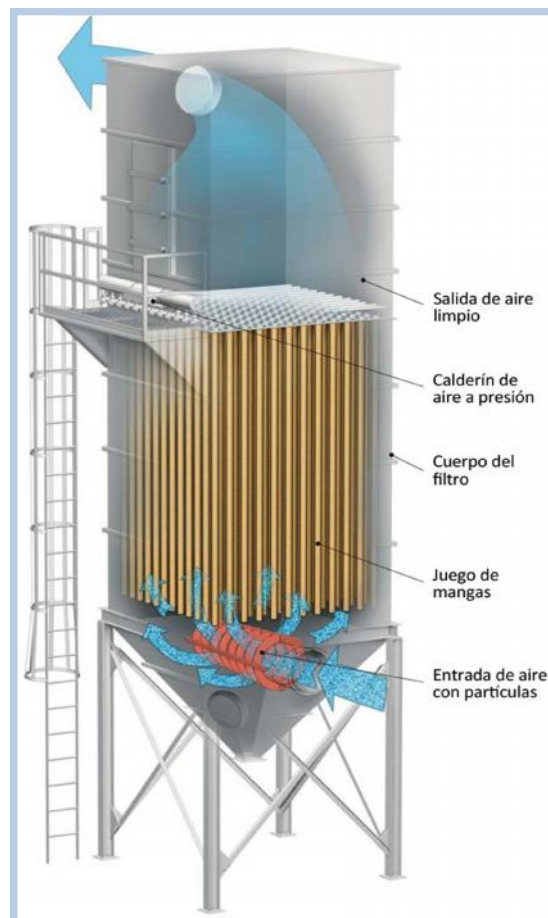


Figura 8.6 Esquema de filtro de mangas.

Fuente: elaborado en base a Anaya Durand, et. al., (2001).



Ciclones:

En estos equipos la sedimentación se produce al reducir las dimensiones del conducto de entrada de la corriente gaseosa lo que genera un incremento en la velocidad de sedimentación así como también una caída de presión proporcional al cuadrado de la velocidad. La corriente aire ingresa al ciclón por la parte superior del mismo, se genera un remolino violento que se crea dentro del cono y las partículas son aceleradas centrífugamente hacia las paredes. La fricción con las paredes genera un movimiento más lento en las partículas de manera tal que las mismas se deslizan hacia el fondo, donde pueden ser extraídas mientras que el aire limpio se evacua por la parte central superior del cono. A continuación, en la figura 8.7, se parecía un esquema correspondiente a un separador ciclónico típico.

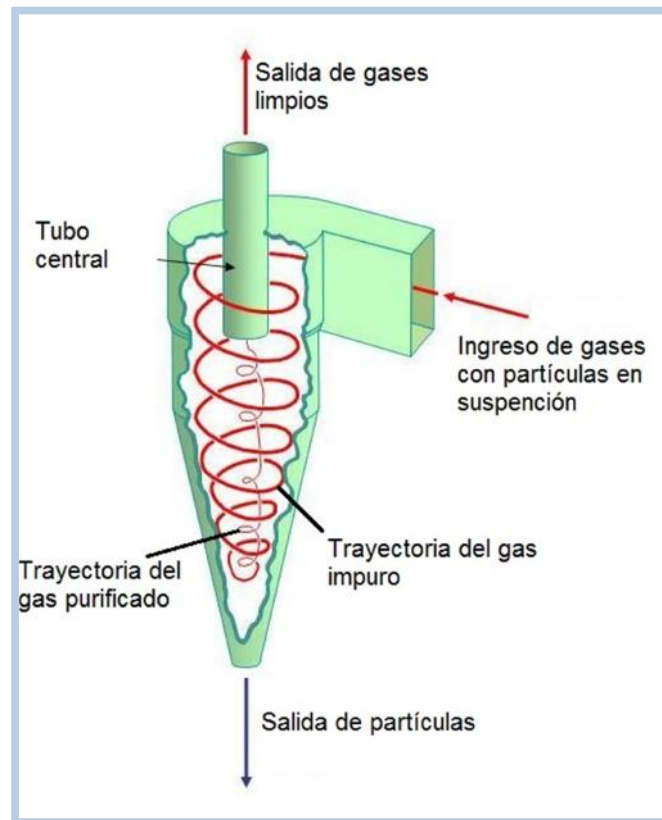


Figura 8.7 Esquema de un separador ciclónico.

Fuente: elaborado en base a Anaya Durand, et. al., (2001).

En la figura 8.8. se observa un gráfico en el cual se analiza la eficiencia de remoción de partículas en función del tamaño de partículas y el tratamiento empleado, se puede apreciar claramente los rangos de diámetro de partícula que remueve cada uno de estos sistemas descritos previamente.

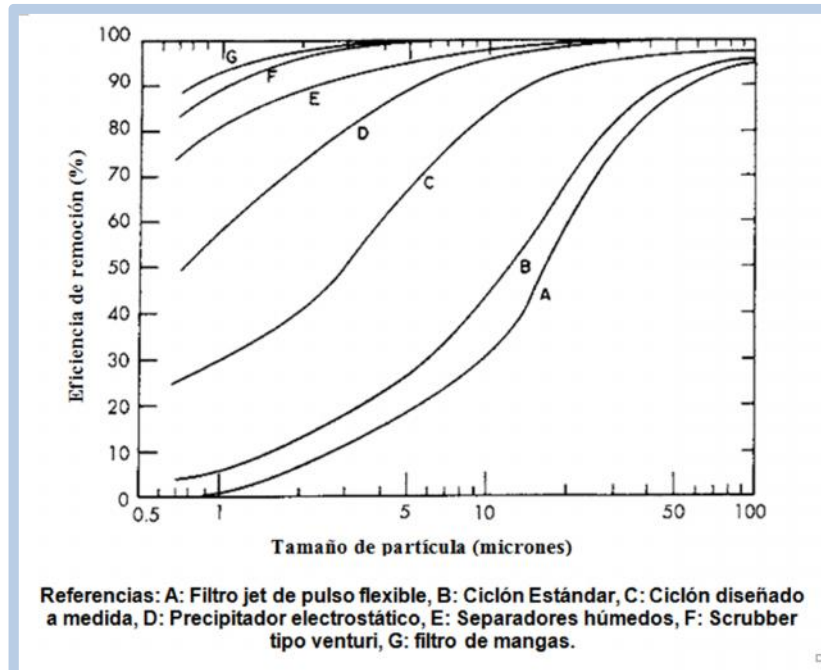


Figura 8.8 Eficiencia de remoción de partículas en función del tamaño de partículas y el tratamiento empleado.

Fuente: elaborado en base a Peirce et. al., (1997).

En la Tabla siguiente, se resumen los tratamientos existentes para el material particulado que proviene de la fabricación del cemento.



Tabla 8.1 Cuadro resumen de los tratamientos para material particulado (PM) que se emplean en la industria del cemento.

TIPO	VOLUMEN DE GAS A TRATAR	VENTAJAS	DESVENTAJAS	POSIBILIDADES DE UTILIZACIÓN
Cámaras de sedimentación	15-25 m ³ /m ³ de volumen de la envoltura	Simplicidad de diseño. Poco costo de mantenimiento. Pérdida de carga baja (0,5 – 1,3 mbar).	Necesidad de espacio grande Rendimiento no muy alto – 50 %	Se emplea para partículas mayores a 50 µm. Si se desea clasificar las partículas. Como método previo para tratar gases muy cargados.
Ciclones	7,5 – 10,5 m ³ /dm ² de área de entrada	Simplicidad de diseño. Simplicidad de mantenimiento. Pérdida de carga no alta (7,5 – 12,5 mbar). Independiente de la temperatura. Trata grandes cantidades de partículas y polvo. La eficacia de retención varía de acuerdo al tamaño de la partícula y su peso específico pero oscila desde 30 a 90 % para partículas de diámetros entre 5 y 20 micrones.	Sensibilidad de variaciones de carga. Sensibilidad de variaciones de flujo. Necesidad de mucho espacio vertical.	Se emplea para partículas entre 5 – 25 µm.
Lavadores de cámara	1,2 -1,8 m ³ /dm ² de área de mampara.	Se absorbe el gas y se eliminan partículas simultáneamente. Se puede enfriar y limpiar gases muy calientes y húmedos. Se puede recuperar y neutralizar gases corrosivos. Pérdida de carga no alta (5-13 mbar). Rendimiento en torno a 80 % para partículas mayores de 10 µm puede aumentar.	Problemas de corrosión. Necesidad de tratamiento del efluente líquido. Bajo rendimiento para partículas menores de 1 µm.	Se emplea para partículas mayores de 10 µm. Si no importa que el gas se enfríe y adquiera humedad. Cuando se desea eliminar simultáneamente partículas y gases contaminantes. Cuando se necesite eliminar partículas de diámetro pequeño con rendimiento bastante alto.
Lavadores Venturi	18 – 90 m ³ /dm ² área de entrada	Rendimientos altos para partículas entre 5 – 0,5 µm. En este tipo de equipo se pueden alcanzar eficiencias de 80 a 99 %.	Elevada pérdida de presión (25 – 125 mbar). Alto gasto energético (140 – 425 W/m ³ /min). Problemas de corrosión. Necesidad de tratamiento del efluente líquido.	Cuando se necesita muy alto rendimiento en partículas finas. Para partículas alquitranosas que pueden obstruir los filtros.
Filtros de tela	0,3 – 1,8 m ³ /m ² de tela	Posibilidad de eliminación seca. Alto rendimiento para partículas pequeñas (99 % para diámetro mayor de 0,5 µm). Disponibilidad de distintos medios filtrantes.	Necesidad de enfriamiento de gases calientes. Vulnerabilidad de los tejidos filtrantes a ataques químicos.	Para gases que tienen una alta carga de partículas. Cuando interesa obtener rendimientos altos.



			No pueden manejarse gases húmedos o sustancias higroscópicas. Requiere del cambio periódico de mangas.	Cuando interesa eliminar partículas de pequeño diámetro (10^{-2} a 100 micras). Tratamiento de gases con temperatura baja o media (menor a 260 °C).
Electrofiltros	0,6 – 2,5 m ³ /m ² de área electro colector	Rendimiento muy alto ~ 99 % para amplio espectro de tamaños de 200 – 0,05 µm. Pérdidas de carga bajas (0,5 -1,3 mbar). Demanda energética baja (10 – 15 W/m ³ /min). Bajo mantenimiento. Soportan altas temperaturas.	Costes elevados de instalación, sobre todo si se trata de bajos caudales. Sensibilidad a variaciones de carga y flujo. Necesidad de precauciones frente a las corrientes de alto voltaje. Una vez construido, tiene dificultades para ser modificado y lograr mayor rendimiento de depuración.	Cuando se necesita obtener rendimientos muy altos. Cuando se desea eliminar partículas finas con alto rendimiento. Cuando se trata de recuperar materiales de alto valor. Cuando se deben tratar volúmenes grandes de gasees. (hasta 3.000.000 m ³ /h)

Elaborado en base a Orozco Barrenetxea et. al., (2008); Cañadas Serrano, (2008) y Hoyos Barreto et. al., (2008).



b) Metodologías de tratamiento para emisiones de NO_x

Más del 95% de las emisiones de NO_x en hornos cementeros corresponden a NO (IPPC, 2001 en Hoyos Barretos et. al., 2008). Los dos principales mecanismos de formación son:

- El NO_x térmico que resulta de la fijación térmica del N₂ del aire de combustión y depende de la concentración de O₂ y N₂, tipo de quema del combustible, relación entre el aire primario y secundario, tipo de combustible (Sanders et. al., 2000), forma de la llama, la temperatura máxima en la zona de combustión y tiempo de residencia de los gases a alta temperatura. El NO_x del combustible resulta de la oxidación de compuestos nitrogenados en el combustible (Greer, 1988; EGR Inc., 2006 en Hoyos Barretos et. al., 2008).
- También los compuestos nitrogenados orgánicos e inorgánicos en la materia prima pueden incrementar las emisiones de NO_x.

Medidas Primarias para reducir emisiones de NO_x

En este caso las **medidas primarias** se enfocan en incrementar la eficiencia térmica o minimizar las variables que afectan la formación de NO_x (Hoyos Barreto et. al., 2008). Hay una gran variedad de medidas primarias para reducir la formación de NO_x en las instalaciones de combustión. Estas medidas se basan en la modificación de los parámetros de operación (combustión con bajo exceso de aire y reducción del precalentamiento de aire), de diseño de los sistema de combustión de las instalaciones de tal manera que se reduzca la formación de NO_x o que reaccionen para transformarlos en la caldera antes de ser emitidos. Se describen a continuación las **medidas primarias** para la reducción de NO_x en la industria cementera (Hoyos Barreto et. al., 2008):

Optimización de la combustión

Se refiere al control activo de la combustión. En una caldera que utiliza gas natural, por medio de la disminución de la eficiencia de combustión el 100 al 99 %, la generación de NO_x desciende a un nivel mucho más aceptable. Para las calderas que utilizan carbón, se ha experimentado una reducción en NO_x del 20 al 60 %. Estas medidas activas de control de combustión buscan encontrar una eficiencia óptima de combustión y controlar la combustión (y por tanto las emisiones) a esa eficiencia. Existen otras alternativas como utilizar un programa de red neural para encontrar el punto óptimo de control o bien el uso de software (programas) para optimizar suministros para el *output* (rendimiento) definido.

Bajo contenido de álcalis en la materia prima

Como un resultado de la evolución de la tecnología de producción del cemento en la dirección de economizar combustible en hornos de gran tamaño, han surgido varios factores que afectan la marcha continuada del horno, fundamentalmente los revestimientos refractarios. De estos factores podemos señalar el efecto de los álcalis y sus compuestos en las zonas de precalentamiento y, también, en las zonas de mayor temperatura del horno (EPA, 1999). Durante la operación del sistema del horno, se produce la volatilización de los álcalis y del S en las partes más calientes del mismo,



que se combinan para formar compuestos que se integran al clínker. Si existe un exceso de S en fase gaseosa, el mismo es arrastrado por los gases del horno y retornado al sistema. De esta manera, se produce una recirculación que lleva a la acumulación de S en el interior del mismo. Este S se combina con el CaO para formar CaSO_4 , que en parte sale con el clínker, pero que también puede causar pegaduras en las paredes de los precalentadores o formación de anillos (EPA, 1999).

Uso de combustibles ultra bajos en nitrógeno

Estos combustibles pueden evitar los NO_x que resultan del nitrógeno contenido en los combustibles convencionales. El resultado puede ser una reducción de hasta el 70 % en las emisiones de NO_x . Existen aceites combustibles líquidos ultra bajos en nitrógeno que contienen de 15 a 20 veces menos nitrógeno que el aceite combustible estándar. El gas natural puede ser considerado un combustible bajo en nitrógeno así como el coque (el material carbonizado del carbón) también puede ser un combustible ultrabajo en nitrógeno porque el nitrógeno en la fracción volátil del carbón es removida durante la producción de coque.

Aire de combustión por etapas

La reducción de las emisiones de NO_x mediante la inyección escalonada de aire (*air staging*) se basa en la creación de dos zonas de combustión separadas, una zona primaria en la que se induce una falta de O_2 y otra secundaria con exceso de O_2 para asegurar que la combustión sea completa. La inyección de aire escalonada reduce la cantidad de O_2 disponible (un 70-90% de aire primario) en la zona primaria de combustión. Se ha reportado una eficiencia de destrucción y remoción (DRE) del 99 % (EPA, 1999).

Recirculación del gas de chimenea (RGC)

La recirculación del gas enfriado de chimenea reduce la temperatura diluyendo el contenido de oxígeno del aire de combustión y causando que el calor sea diluido en una masa mayor de gas. El calor en el gas de chimenea puede ser recuperado mediante un intercambiador de calor. Esta reducción de temperatura disminuye la concentración de NO_x que se genera. Si la temperatura de combustión se mantiene por debajo de $760\text{ }^\circ\text{C}$, la formación de NO_x termales será insignificante (EPA, 1999).

Quemadores de bajo NO_x (QBN)

Un QBN proporciona una llama estable que tiene varias zonas diferentes. Por ejemplo, la primera zona puede ser combustión primaria. La segunda zona puede ser Re-quemado de Combustible (RC) con combustible añadido para reducir los NO_x químicamente. El QNB ha producido hasta el 80 % de DRE. Esta puede ser una de las tecnologías con alta DRE menos costosas para la prevención de la contaminación. Los QNB han tenido problemas con diseños que tenían la llama adjunta a los quemadores, resultando en una necesidad de mantenimiento (EPA, 1999).

Adición de polvos del precipitador (o agua) en la llama



Esta tecnología consiste en utilizar una sustancia química para absorber el NO_x o un adsorbente para atraparlo. Tiene un costo de operación moderado y se debe contar con un espacio para almacenamiento y manejo de la sustancia absorbente.

También la inyección de agua (o vapor) cambia la estequiometría de la mezcla y agrega vapor para reducir las calorías generadas por la combustión. De esta forma la temperatura de combustión disminuye. Si la temperatura se reduce lo suficiente, los NO_x termales no se formarán en una altas concentraciones (EPA, 1999).

Quema de combustibles secundarios en medio del horno

Esta medida se basa en producir gran parte de la energía del lado de la alimentación del horno justamente en el punto donde se requiere, evitando quemar más del combustible necesario en la cámara de combustión del horno.

Medidas Secundarias para reducir emisiones de NO_x

Las **medidas secundarias** se utilizan para transformar las emisiones de NO_x en sustancias inocuas para el ambiente (Hoyos Barreto et. al., 2008). Las principales medidas secundarias para remover los NO_x son:

Reducción catalítica selectiva (RCS).

La RCS utiliza un catalizador para inyectar amoníaco para reducir los NO_x químicamente. Esta técnica de control usa NH₃ y un catalizador de vanadio soportado en titanio (De Nevers, 1998 en Hoyos Barreto et. al., 2008) para reducir selectivamente los NO_x a N₂. (EPA, 1999). Puede lograr una DRE de hasta un 94 % y es una de las técnicas de reducción de NO_x más efectivas.

Sin embargo, esta tecnología tiene un costo inicial alto. Además, los catalizadores tienen una vida útil definida en el gas de la chimenea y algo de NH₃ puede ser liberado sin ser reaccionado. En la actualidad se usan catalizadores de metal base y zeolita, los cuales operan a diversas temperaturas.

Entre los problemas afrontados por esta medida de control en las plantas cementeras están el ensuciamiento del catalizador y la pérdida de actividad (Bolwerk, Ebertsch et. al., 2006; Schreiber y Russell, 2006 en Hoyos Barreto et. al., 2008), además de requerir temperaturas relativamente altas (300 a 450 °C). Las reacciones que se presentan en el sistema en la RCS son:



Reducción selectiva no catalítica (RSNC)

Esta técnica de control alcanza la reducción de NO_x por medio de la adición de NH₃ o urea en temperaturas de 870 a 1.090 °C sin uso catalizador (Hoyos Barreto et. al., 2008). La implementación de esta medida implica un control estricto de la temperatura. Si la temperatura es inadecuadamente baja se presenta escape de NH₃, y si la temperatura es mayor de 1090°C se presenta la oxidación del



NH₃ (Sanders et. al., 2000). Las aplicaciones conocidas (18 hornos en Europa y 9 en Norteamérica) indican que la reducción de NO_x depende de la relación NH₃/NO₂ y las eficiencias pueden llegar a estar entre 10 y 85% (IPPC, 2001 en Hoyos Barreto et. al., 2008).

Tecnologías de oxidación para el control de NO_x

Estas tecnologías son útiles para transformar NO en NO₂, que se absorbe fácilmente en diversas sustancias (Greer, 2003; ERG Inc., 2006 en Hoyos Barreto et. al., 2008), inclusive en el mismo medio donde se da la absorción del SO₂, medio en el cual la concentración de iones sulfato (SO₄²⁻) y el pH favorecen la velocidad de absorción de NO₂ (Shen y Rochelle, 1998 en Hoyos Barreto et. al., 2008). Algunos sistemas de oxidación usan ozono (Suchak, Nadkarni et. al., 2007 en Hoyos Barreto et. al., 2008) sin que cause problemas en la absorción de SO₂. La aplicabilidad de esta tecnología se limita a corrientes gaseosas con temperaturas entre 65 y 121°C, y las reducciones alcanzables son del orden de 90 a 95%, pero no se ha implementado en plantas cementeras (ERG Inc., 2006). Otro reactivo usado en la oxidación es peróxido de hidrógeno (Mok y Lee, 2006), y el NO₂ se convierte en ácido nítrico. Este ácido se puede neutralizar con la adición de hidróxido de potasio de acuerdo al proceso de Ozawa (ERG Inc., 2006 en Hoyos Barreto et. al., 2008). En otros procesos se usa amoníaco como absorbente luego de la etapa de oxidación e incluso se propone el uso de piedra caliza para regenerar el absorbente (Alix, Duncan et. al., 2006 en Hoyos Barreto et. al., 2008). También se tienen resultados de reducción de emisiones de NO_x y SO₂ cuando se trata la corriente de gases con acetato de sodio (ERG Inc., 2006 en Hoyos Barreto et. al., 2008). Aunque este tipo de procesos húmedos puede reducir las emisiones de NO_x existe el problema de que se aumenta la cantidad de nitrógeno en el agua. El método más deseable para remover los NO_x es la reducción a nitrógeno usando agentes reductores como sulfito o sulfuro de sodio. No obstante, es necesario primero oxidar el NO a NO₂ (Mok y Lee, 2006).

c) Metodologías de tratamiento para emisiones de SO₂

Las emisiones de SO_x en hornos cementeros corresponden en un 99% a SO₂ (Somary y Viet, 1999) generado por la combustión de sulfuros volátiles (sulfuros de origen orgánico y pirita) de la materia prima sometida a temperaturas entre 370 y 420 °C dentro del horno, donde la cantidad de CaO no es suficiente para absorber el SO₂ generado.

Cuando se usan materias primas con poco o sin ningún contenido de sulfuros volátiles, las emisiones de SO₂ pueden ser tan bajas como 10 mg/sm³ (Hoyos Barreto et. al., 2008).

Medidas para reducir emisiones de SO₂

Como la fuente principal de las emisiones de SO₂ es la materia prima utilizada en el proceso, la **medida primaria** ideal sería trabajar con una materia prima que posee bajo contenido de S. Al reducir la volatilización del S y mantener una atmósfera oxidante se reducen las emisiones de SO₂. Sin embargo, el empleo de combustibles y materia prima con bajos contenidos en S, no siempre es posible. La optimización del proceso de combustión es compleja porque al reducir los SO₂



aumentando el exceso de oxígeno se incrementan las emisiones de NO_x (Hoyos Barreto et. al., 2008).

Las medidas secundarias para el control de las emisiones de SO_2 son numerosas pero en la industria cementera se han aplicado con éxito las siguientes **medidas secundarias**:

Adición de cal apagada

Se aplica una cantidad de cal apagada entre el horno y el precalcinador (o precalentador) de acuerdo a la relación Ca(OH)_2 : SO_2 3:1 ó 6:1, lográndose eficiencias de remoción de SO_2 entre 80 y 90%. El producto es el CaSO_4 que se incorpora al clínker. Si los niveles iniciales de SO_2 son menores a 400 mg/Nm^3 , es posible alcanzar valores de 100 mg/Nm^3 . Para valores iniciales que rondan en los 1200 mg/Nm^3 es posible reducir a 400 mg/Nm^3 , mientras que para valores iniciales que superan los 1200 mg/Nm^3 se requiere gran cantidad de cal apagada por lo que los costos hacen que esta medida no sea efectiva. (Joint Research Centre, 2015).

Absorción en lecho fluidizado circulante

Es una de las técnicas emergentes que existen para el tratamiento de SO_2 en la fabricación del cemento. El precalentador es un ciclón de cuatro fases que precalienta y precocina la materia prima. El horno de granulación cocina la materia prima en gránulos de 1,5 a 2,5 mm a una temperatura de $1.300 \text{ }^\circ\text{C}$. En el horno de sinterización de los granos se completa a una temperatura de $1.400 \text{ }^\circ\text{C}$. El lecho fluidizado con el aire enfrían rápidamente el clínker desde los $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ a los $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente el Clíner se enfría totalmente llegando a los $100 \text{ }^\circ\text{C}$ en el lecho enfriador.

Las emisiones se pueden reducir hasta 500 ó $400 \text{ mg/Normal m}^3$ cuando la concentración de SO_2 es alrededor de 3.000 mg/Nm^3 (Hoyos Barreto et. al., 2008).

En la figura 8.1 se encuentra el esquema del lecho fluidizado, diferenciándose cada una de las etapas descritas previamente.

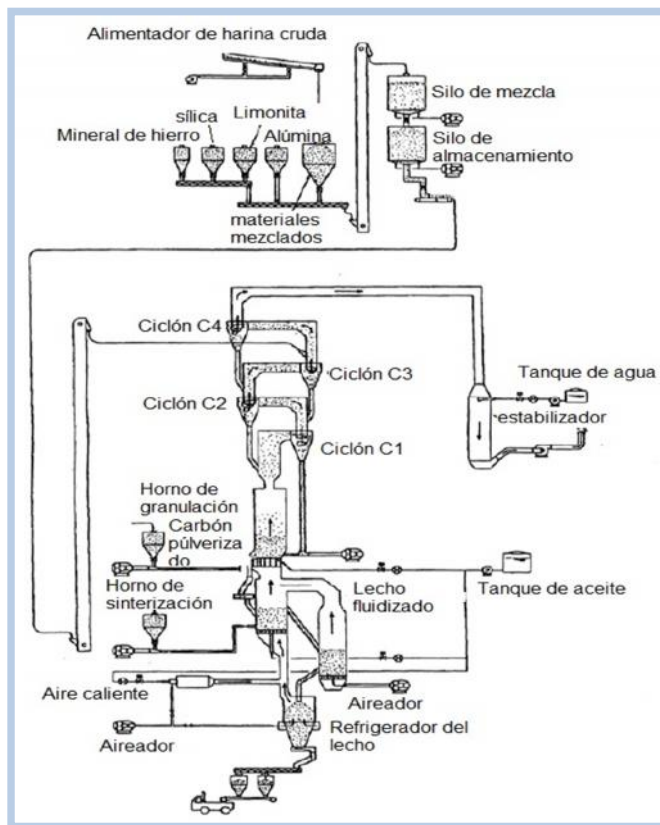


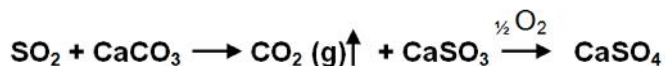
Figura 8.1 Esquema de lecho fluidizado.

Fuente: elaborado en base a Joint Research Centre, (2015).

Lavadores Húmedos

La implementación de esta técnica garantiza una remoción permanente de SO₂, superior al 90% y son los más adecuados por la obtención de productos de interés (yeso).

Estos pueden ser de piedra caliza y de cal-magnesio, entre otros. A su vez pueden ser de oxidación natural, forzada e inducida. Los lavadores de cal y piedra caliza usan lodos de cal y piedra caliza, respectivamente. Los gases que salen del horno ingresan primero a un enfriador gas/agua antes de entrar al lavador de gases a una temperatura de 115 °C. En el lavador, el SO₂ se absorbe en un lodo cargado con los sólidos y reacciona con la piedra caliza CaCO₃ para producir CO₂(g) y CaSO₃ que posteriormente se oxida, los gases limpios salen libres de SO₂ a una temperatura de 70 °C. Las reacciones (Kohl y Nielsen en Hoyos Barreto et. al., 2008, 1997) son complejas y se pueden representar por la reacción:



Los lavadores de cal-magnesio usan un lodo preparado a partir de cal con un contenido de magnesio entre 3 y 8%. El sistema cal-magnesio presenta la ventaja de operaciones más eficientes a menores relaciones líquido a gas, menor que los lavadores de piedra caliza. Algunas modificaciones del



proceso con piedra caliza comprenden la sustitución de la piedra caliza por polvos del precipitador electrostático.

Adsorción en carbón activado

Esta medida se ha implementado pero con menos éxito y no es viable por los altos costos. En este sistema los gases de escape del horno libres de MP pasan a través del lecho de carbón activado, donde el SO_2 se absorbe y los gases limpios se liberan a la atmósfera. El carbón retirado se usa como combustible del horno y parte del SO_2 absorbido se incorpora al clínker. La reducción esperada es menor que la de los lavadores húmedos y el requerimiento de carbón es de 4,5 Kg por tonelada de clínker (Joint Research Centre, 2015).

Oxidación de SO_2

La oxidación de SO_2 sobre catalizadores de vanadio es otra de las medidas de control de emisiones, pero el producto que se obtiene requiere de un tratamiento posterior ya que genera H_2SO_4 . En el caso del uso de estos catalizadores se debe tener en cuenta que la deposición física de cenizas volantes sobre la fase activa lleva a la desactivación del catalizador. La presencia de As, Cl y F también provoca la pérdida de vanadio por la formación de compuestos volátiles, como por ejemplo, el oxiclورو de vanadio, especialmente si el vanadio se encuentra en su forma reducida. (Álvarez, E., 2016).

d) Metodologías de tratamiento para emisiones de CO

Entre las alternativas para evitar o reducir las emisiones de CO se encuentran: la sustitución del carbón por fuentes renovables de energía, mejoras en la eficiencia energética en la combustión de combustible fósil reemplazo de la materia prima por materiales de desecho ricos en CaO y uso de materiales combustible de desecho entre otros (Hoyos Barreto et. al., 2008).

La sustitución parcial o total de la materia prima del cemento por diferentes tipos de minerales naturales, desechos y subproductos industriales ha dado lugar a los cementos compuestos y a los nuevos cerámicos químicamente enlazados o CBC (por las siglas en inglés Chemically Bonded Ceramics). Estos últimos son cementos producidos por activación alcalina (geopolímeros) que presentan elevado desempeño mecánico y durabilidad que podrían reemplazar el cemento Portland (Gutiérrez, Bernal et. al., 2006 en Hoyos Barreto et. al., 2008). Entre las alternativas para remover el CO_2 de los efluentes gaseosos están: absorción química, absorción física, adsorción física, membranas de separación, destilación criogénica, fijación biológica y la combustión O_2/CO_2 , en los que se logra una alta concentración de CO_2 , facilitándose su captura.

Absorción química

En la absorción química el CO_2 reacciona con un solvente (tradicionalmente, monoetanolamina, MEA) para formar un intermedio, luego se calienta la solución para regenerar el solvente. Los altos costos



del proceso con MEA han originado estudios para desarrollar nuevos absorbentes y mejorar la etapa de absorción. Esta medida ha sido implementada para almacenar geológicamente el CO_2 , pero esto no es posible en muchas plantas cementeras. Además, la MEA se degrada en presencia de O_2 . Un reactivo sustituto para MEA es el NH_3 , cuya capacidad de absorción de CO_2 es aproximadamente 2,4 veces mayor (Yeh y Bai, 1999 en Hoyos Barreto et. al., 2008). El producto mayoritario es el NH_4HCO_3 (Meng, Burris et. al., 2005 en Hoyos Barreto et. al., 2008), que tiene propiedades de fertilizante y facilita la fijación de CO_2 por las plantas. Ondrey (2008) reportó un sistema similar a la absorción con NH_3 , pero usando sales de amonio. Este sistema aunque evita el escape de amoniaco aún no se ha comercializado.

Absorción física

En la absorción física el CO_2 se absorbe en un solvente de acuerdo a la ley de Henry (Keskes, E. et. al., 2006), la desventaja es que el solvente no es selectivo. La adsorción física en cambio, emplea los sitios activos de un sólido para remover los contaminantes (Hoyos Barreto et. al., 2008).

e) Uso del horno rotativo para el tratamiento de residuos

Desde el punto de vista de la contaminación, la combustión es la responsable directa de una gran parte de las emisiones contaminantes producidas por la industria de elaboración de cemento. La tecnología, en cuanto al uso de energéticos, se vio sustancialmente mejorada y el principal objetivo es utilizar menos energéticos por cantidad de producto producido (Flores Romero y Esteva Maraboto, 2003). En la fabricación del cemento cerca de la mitad del costo es debida al consumo de energía, es por eso que el objetivo principal se centra en reducir el consumo de energía necesaria para la cocción del clínker. En sintonía con este objetivo es que se han realizado diversos cambios en la línea de fabricación del cemento que si bien tienden a bajar los costos de la energía, a su vez propician una disminución en la generación de los gases de combustión. El empleo de quemadores duales ha sido la principal innovación realizada en esta industria ya que permite quemar dos combustibles en un mismo quemador. Además, estos quemadores tienen la finalidad de mejorar la quema de los combustibles para aprovecharlos al máximo por lo que, al provocar una mejor eficiencia en la quema de los combustibles, se contribuye indirectamente a prevenir la generación de contaminantes debidos a la combustión incompleta (Flores Romero y Esteva Maraboto, 2003).

Un aspecto importante sobre esta industria es el potencial que posee en cuanto a su posible papel como recicladora de residuos, ya que a través del coprocesamiento se pueden utilizar residuos como combustible alterno (CA) integrándose de esta manera en su totalidad al proceso de elaboración del cemento. El empleo de neumáticos en desuso y desechos industriales como combustible en la industria del cemento comienza a finales de los años setenta en Estados Unidos, luego en Francia y posteriormente se propaga a lo largo del continente Europeo, logrando sustituir hasta el 25 % del combustible utilizado en el precalentador sin que se notara incremento en la formación de CO . Si bien en Argentina la industria cementera históricamente ha funcionado siempre en base al gas natural, se



destaca que en la actualidad la empresa PCR en conjunto con la UNPSJB evaluaron la posibilidad de avanzar en el uso de combustibles alternativos, en particular con neumáticos en desuso y fondos de tanque de la industria petrolera. Como conclusiones del trabajo que realizaron indican que el empleo de combustible preparado a partir de neumáticos en desuso permite reducir globalmente el equivalente a 1.466 toneladas de CO₂ por cada tonelada de neumático utilizado. Adicionalmente manifiestan que el balance ambiental de los sistemas de recogida, preparación y tratamiento de estos residuos es positivo y por tanto han solicitado ante la autoridad de aplicación de la Provincia de Santa Cruz, la aprobación pertinente para actuar como operadora de los residuos “neumáticos de desecho” (Carbia, et. al., 2017). Respecto al resto de los contaminantes asociados al efluente, cabe destacar que se han llevado a cabo ensayos de combustión a partir del uso de estas fuentes alternativas de combustibles en los cuales se ha determinado que las emisiones de NOx se reducen entre un 10 y 50%, las emisiones de SOx y PM no se ven influenciadas mientras que las emisiones gaseosas de CO se ven poco influenciadas (Kopyty ski, 2014).

Otra etapa que dentro de la elaboración del cemento permite emplear residuos es la materia prima, ya que algunos residuos minerales tienen una composición similar a la de las materias primas con las que se fabrica el cemento y pueden sustituir a las materias primas naturales que son extraídas de las canteras como arcillas, calizas y esquistos, entre otras, disminuyendo de esta forma la explotación de recursos naturales. Estos residuos minerales se añaden al resto de materias primas antes de ingresar en el horno de cemento, en la parte del proceso que se denomina preparación del “crudo”, y aportan Ca, Fe, Si o Al, minerales necesarios para fabricar el clínker. Algunos ejemplos de residuos que se utilizan como materias primas alternativas son las escorias, las cuales corresponden a cenizas de procesos térmicos, residuos de construcción y demolición, lodos de papelera, arenas de fundición, etc. (Residuos Cementeras - Reciclar Cemento - Gestión y Reciclaje de los Residuos Cementeras España, 2017).



9. TÉCNICAS APLICADAS AL ANÁLISIS FORENSE

Como introducción a este capítulo, primeramente se debe indicar que en el caso de los efluentes gaseosos la obtención de la muestra para el análisis de contaminación es un paso crítico, ya que solo se obtienen unos pocos miligramos de muestra a través del uso de sustratos, a diferencia de lo que ocurre al muestrear agua o suelo en los que la cantidad de muestra no es restrictivo. Los sustratos sobre los cuales se colecta la muestra gaseosa deben ser susceptibles de diferentes métodos de análisis, y no deben contener niveles de fondo de los componentes de interés por lo tanto deben contar con las características adecuadas. Es decir, que más allá de la técnica forense que se decida emplear para determinar una fuente de contaminación primeramente se debe confirmar los contaminantes que se desea determinar y en función de los mismos verificar la composición del sustrato que se precisa y la técnica de determinación que se empleará. De esta manera y a modo de ejemplo, para poder determinar NO_2 y SO_2 por cromatografía iónica se deben emplear filtros de membrana-teflón mientras que en el caso de querer determinar carbono orgánico o elemental se deben utilizar filtros de fibra de cuarzo (Murphy y Morrison, 2014).

a) Factores de emisión

Los factores de emisión y los inventarios de emisión han sido herramientas fundamentales para la administración y control de la calidad del aire. Las estimaciones de las emisiones son importantes para establecer las estrategias de control de emisión, establecer los programas de permiso para emisión de contaminantes, realizar la evaluación de impacto ambiental, y determinar estrategias apropiadas de mitigación. Cuando no se cuenta con mediciones realizadas sobre las propias fuentes de emisión, se usan factores de emisión promedios basados en la actividad de la fuente. Un factor de emisión es un valor representativo que procura relacionar la cantidad de contaminante emitido a la atmósfera con una actividad asociada a esa emisión. En la mayoría de los casos, estos factores son simplemente promedios de todos los datos que se encuentran disponibles y que tienen una calidad aceptable, y se asumen como representativos de los promedios a largo plazo para todas las instalaciones similares.

La fuente de consulta más extensa para factores de emisión es el documento AP-42 Compilation of Air Pollutant Emission Factors (U.S. EPA, 1995a) el cual contiene los factores de emisión determinados en Estados Unidos para una gran cantidad de actividades. La referencia principal para factores de emisión específicos para contaminantes tóxicos del aire es el sistema de datos FIRE (U.S. EPA, 1995b) (Instituto Nacional de Ecología, 2005).

Otro documento de referencia es la guía Rapid Source Inventory Technique publicado por la Organización Mundial de la Salud (WHO, 1993) donde se encuentran factores de emisión para diversos conjuntos de fuentes. Estos factores de referencia internacionales también se encuentran en documentos guía para inventarios de gases de efecto invernadero (Intergovernmental Panel on Climate Change [IPCC], 1993 a y b) (Instituto Nacional de Ecología, 2005).



En nuestro país se encuentra disponible para consulta la Comunicación Nacional de la República Argentina a la Convención marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. En la Tabla 9.1 se encuentran los factores de emisión propuestos por este documento para la emisión de CO₂ y SO₂ en la industria del cemento.

Tabla 9.1 Factores de emisión para CO₂ y SO₂

Categoría IPPC	CO ₂	SO ₂
Producción de cemento	0,517 t CO ₂ t de clínker	0,0003 t SO ₂ t de cemento

Fuente: Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación, (2015).

En el caso de la industria del cemento, la estimación del factor de emisión tiene las siguientes consideraciones:

Para determinar el factor de emisión del clínker se realiza el producto de la fracción de cal en el clínker multiplicado por la relación de la masa del CO₂ emitido por unidad de cal. Este factor se puede estimar como se indica a continuación:

$$FE_{\text{clínker}} = \text{fracción CaO} \times 0,785$$

El factor de multiplicación (0,785) es la relación de peso molecular de CO₂ con el CaO presente en el material de insumo que es la cacita (CaCO₃), de la cual deriva la mayor parte o la totalidad del CaO presente en el clínker.

Como se observa en la Tabla 9.1 el resultado corresponde a la cantidad de CO₂ (en toneladas) emitido por tonelada de Clínter.

Cabe destacar que los factores de emisión son uno de los parámetros fundamentales en los modelos de dispersión de partículas, los cuales se desarrollan a continuación.

b) Tipos de modelos

Los modelos son frecuentemente utilizados para establecer grandes escalas de exposición y depositación, los cuales no son derivados de mediciones puntuales. La razón es sencilla, las observaciones que se realizan en algunos puntos que son elegidos para el monitoreo no son representativos de grandes áreas. La incertidumbre puede ser introducida en las mediciones si son extrapoladas o interpoladas en dominios grandes, es así que los modelos son usados para generar la mejor estimación en las diferentes situaciones cuando se carece de mediciones o bien no pueden ser realizadas. Los modelos son también necesarios si el impacto relativo de varias fuentes (categorías de las fuentes, emisiones de diferentes regiones o países) o escenarios de emisiones deben ser investigados (Mudge, 2009).



Para determinar las fuentes de los contaminantes que provienen en una pluma de contaminación, existen en la actualidad dos tipos de modelos disponibles, los cuales son llamados *modelos de dispersión* y los *modelos de receptores*. Los modelos de dispersión son predictivos por naturaleza ya que a través de un inventario de emisiones, de condiciones meteorológicas y de la topografía, predicen el impacto de una fuente específica en un punto específico. Por otra parte, los modelos receptores son demostrativos por naturaleza ya que ellos proveen el impacto estimado de varias fuentes emisoras a partir de las características químicas de las muestras que son tomadas en el ambiente del sitio receptor.

Los modelos receptores han sido utilizados principalmente con PM mientras que los modelos de dispersión se han utilizado en forma rutinaria tanto con PM como con contaminantes gaseosos.

Modelos de Dispersión

Modelo gaussiano

El modelo de dispersión gaussiano considera que el penacho de contaminantes emitido por una chimenea sigue una distribución gaussiana perpendicular al movimiento convectivo principal. La ecuación de difusión gaussiana relaciona los niveles de inmisión en un punto con la cantidad de contaminantes vertidos a la atmósfera desde el foco emisor, teniendo en cuenta las condiciones de emisión de los gases y las características climáticas y topográficas del medio receptor. Se considera que el viento, la humedad, la temperatura y las precipitaciones tienen un papel muy importante en el aumento o la disminución de la contaminación. El viento generalmente favorece la dispersión de los contaminantes y la humedad juega un papel negativo en la dispersión de los mismos al aumentar la concentración de humos y polvo. La estabilidad de la atmósfera depende de la diferencia de temperatura entre una masa de aire y el que la rodea. Se presentan diferentes estabilidades (A, B, C, D, E, F) que se denominan clases de estabilidad de Pasquill. La modelización del transporte de contaminantes sirve para la determinación de la variación de la concentración de un determinado contaminante en el espacio y en el tiempo (Manzur et. al., 2012).

Este modelo parte de varias suposiciones, lo que hace que no sea totalmente preciso:

- La velocidad y dirección del viento entre el foco emisor y el receptor de contaminantes es constante.
- Todo el vertido permanece en la atmósfera, sin reacción alguna, y no existe deposición en forma de lluvia o partículas.
- La dispersión se puede describir por una distribución de Gauss.

Factores de los que depende la dispersión de contaminantes:

- Naturaleza física y química de la emisión.
- Meteorología de la zona
- Ubicación y tamaño de la chimenea.
- Características orográficas del terreno.



Modelos de dispersión de los contaminantes en la atmósfera para fuentes fijas

Los modelos de dispersión tienen muchas aplicaciones en el control de la contaminación del aire, pues son herramientas que ayudan a evaluar la dispersión de la contaminación del aire. La exactitud de los modelos está limitada por los problemas inherentes al tratar de simplificar los factores complejos e interrelacionados que afectan el transporte y dispersión de los contaminantes del aire. Existen diferentes modelos de dispersión de contaminantes atmosféricos para fuentes fijas, los cuales han sido desarrollados ya sea por entidades oficiales o por entidades privadas. En la Tabla 9.2 se indican los modelos gaussianos frecuentemente utilizados y recomendados por la EPA.

Tabla 9.2 Modelos gaussianos utilizados para fuentes fijas.

MODELOS	DESCRIPCIÓN
SCREEN3	Modelo de dispersión gaussiano para una sola fuente, el cual provee las concentraciones a nivel terrestre de fuentes tipo punto, área, y volumen, como también concentraciones en zonas de cavitación y concentraciones debido a inversiones y fumigación. El modelo SCREEN3 es la versión screening del modelo ISC3 EPA-454/B-95-004.
CTSCREEN	Modelo de dispersión de pluma gaussiana diseñado como una técnica screening de carácter regulatorio para determinar el impacto en terrenos complejos CTSCREEN es la versión screening del modelo CTDMPPLUS EPA-600/8-90-08.
SDM	Shoreline Dispersion Model (SDM) es un modelo de dispersión gaussiana empleado para modelar la dispersión de múltiples fuentes con el fin de determinar la concentración de contaminantes al nivel del suelo, debido a fuentes estacionarias muy altas cerca a zonas costeras. EPA-450/4-88-071.
ISC3	Modelo de dispersión de la pluma gaussiana que se emplea para evaluar la concentración de contaminantes de una amplia variedad de fuentes asociadas a actividades industriales complejas. Este modelo tiene en cuenta la sedimentación y deposición seca de partículas, caída de la pluma, fuentes puntuales de área y volumen, elevación de la pluma como una función de la distancia, separación de fuentes puntuales y ajuste del terreno. ISC3 opera en modos de corto y largos períodos de tiempo. EPA-454/B-95-003a.
ISCST3	Modelo de dispersión de la pluma gaussiana que se emplea para evaluar la concentración de contaminantes de una amplia variedad de fuentes asociadas a actividades industriales complejas. Este modelo tiene en cuenta la sedimentación y deposición seca de partículas, caída de la pluma, fuentes puntuales de área y volumen, elevación de la pluma como una función de la distancia, separación de fuentes puntuales y ajuste del terreno. ISCST3 opera en modos de cortos períodos de tiempo. EPA-454/B-95-003a.

Elaborado en base a EPA

A continuación se detallará un caso de modelización gaussiana en el efluente gaseoso de una Planta cementera, el mismo ha sido extraído del libro *Air, Water and Soil Quality Modelling for Risk and Impact Assessment*. Las autoras Hocine Ali-Khodja y Leila Aouragh realizaron un estudio que se centraba en la exposición de adultos y niños mayores a dos años a los elementos traza Pb, Mn, Cr, Cu, Cd, As y Hg. El mismo se llevó a cabo en las inmediaciones de una planta cementera situada a 3 km al sur del área de Didouche Mourad, la cual es una localidad que cuenta con una población 36.500 habitantes y se ubica a 550 metros sobre el nivel del mar, al norte de la conocida ciudad de



Constantina. El impacto de esta planta había sido un tema de mucha controversia pero a pesar de esto no se habían efectuado estudios que permitieran relacionar los posibles impactos asociados en la salud de la población principalmente.

Se tomaron dos sitios para muestrear que correspondían a un condominio en la universidad y un área urbanizada nueva. La toma de muestra se realizó a través de papel de filtro (con un pretratamiento de los mismos), quedando expuestos por 30 días a las lluvias y a la deposición del PM. Se utilizó el PM como objeto de estudio ya que se consideró que los elementos traza están adsorbidos en el mismo. Los papeles de filtros mencionados son llevados al laboratorio para su posterior análisis.

La fuente de emisión considerada en el estudio de modelado fue la chimenea del horno de cemento, a partir de la cual los gases de combustión que contienen polvo y constituyentes metálicos estaban siendo descargados.

Para efectuar la modelización del efluente, emplearon el software ISCST3 (Industrial Source Complex Model) el cual es recomendado por la EPA. Los input que utiliza este software son meteorológicos y topográficos. Las rutas de exposición que consideraron las autoras son por inhalación de los elementos metálicos y por ingestión de polvo del suelo ya que se asume que todos estos elementos están adsorbidos a las partículas cuyo tamaño es inhalable.

Con el fin de evaluar el riesgo crónico para la salud de los efectos no carcinógenos, se usaron herramientas como RfDs (exposición de por vida) y MRLs (niveles mínimos de riesgos). Para evaluar tanto el riesgo crónico por inhalación y/o exposición oral como los niveles mínimos de riesgo de los elementos metálicos se utilizó una versión modificada de la metodología de evaluación de riesgo de la EPA que permite determinar la dosis de referencia para la exposición de por vida (RfD). Los valores guía que proporciona la EPA para proteger la salud de la población se tomaron como referencia ya que no existe legislación al respecto en el país en el que se desarrolló el estudio.

Los resultados de este estudio se resumen en la Tabla 9.3 extraída del mencionado trabajo.

Tabla 9.3 Ingesta diaria de elementos metálicos a través de partículas totales suspendidas y de partículas de suelo.

Elemento metálico	Media	Concentración	Adultos (70 kg)		Niños de 2 años (13,6 kg)		Standards
			Aspiración/ingesta		Aspiración/ingesta		
			µg/día	µg/día	µg/día	µg/día	
Pb	Aire (ng/m ³)	76	1,52	0,02	0,46	0,03	Ingesta tolerable en forma diaria: 7,14 y 3,57 µg/kg.día para adultos/niños respectivamente.
	Suelo (µg/g)	850	16,99	0,24	68	5,00	
Mn	Aire (ng/m ³)	43	0,85	0,012	0,25	0,019	RfD por inhalación crónica y exposición oral: 0,0114 y 10 µg/kg.día respectivamente.
	Suelo (µg/g)	139	2,78	0,04	11,13	0,82	
Cr	Aire (ng/m ³)	0,72	0,0144	2,1x10 ⁻⁴	4x10 ⁻³	3x10 ⁻⁴	RfD para exposición



	Suelo ($\mu\text{g/g}$)	77	0,012	$1,7 \times 10^{-4}$	0,047	$3,5 \times 10^{-3}$	oral crónica: 3 $\mu\text{g/kg.día}$.
			0,06	$8,5 \times 10^{-4}$	0,12	$8,6 \times 10^{-3}$	
Cu	Aire (ng/m^3)	550	11	0,15	3,3	0,24	RfD para exposición oral crónica: 20 $\mu\text{g/kg.día}$
	Suelo ($\mu\text{g/g}$)	50	123	1,75	492	36,2	
			615	8,8	1230	90,4	
Cd	Aire (ng/m^3)	0,89	0,017	$2,4 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-4}$	Tolerancia de ingesta de cadmio semanal: 400-500 g para un adulto y MRL crónica oral: 0,2 $\mu\text{g/kg.día}$.
	Suelo ($\mu\text{g/g}$)	9,9	0,99	0,014	1,99	1,05	
As	Aire (ng/m^3)	1,4	0,02	$2,8 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-3}$	6×10^{-4}	Para exposición crónica oral (RfD): 0,3 $\mu\text{g/kg.día}$.
	Suelo ($\mu\text{g/g}$)	15,3	0,30	$4,2 \times 10^{-3}$	1,23	0,09	
			1,51	0,02	3,06	0,22	
Hg	Aire (ng/m^3)	23	465	$6,6 \times 10^{-3}$	139,6	$10,3 \times 10^{-3}$	Ingesta tolerable semanal provisoria: 3,15 y 0,6 $\mu\text{g/kg.día}$ para niños y adultos respectivamente.
	Suelo ($\mu\text{g/g}$)	280	5,58	$7,9 \times 10^{-2}$	22,35	1,64	
			27,9	0,39	55,9	4,10	

Fuente: extraído de Ebel y Davitashvile, (2005).

Como conclusión del estudio, se determinó que las concentraciones de Pb, Mn, Cu, Cd y Hg eran relativamente bajas con respecto a los valores de las Normas WHO, mientras que los valores de Cu y los elementos carcinogénicos como Cr y As eran una amenaza la salud. La inhalación crónica de Mg puede representar una amenaza para la salud de los niños. Además, la depositación de los elementos metálicos conllevan a una concentración de los mismos en suelo que, en términos de efectos no carcinogénicos, representan un riesgo potencial para los niños ante una exposición vía oral de Pb, Cu y Hg. La cuantificación de los riesgos a la salud humana indica que la ingestión directa de partículas contaminadas representa una vía mucho más importante de exposición que la vía de inhalación. Los potenciales efectos adversos son mayores en niños que en adultos.

Modelos Receptores

Los modelos receptores proveen un marco teórico y matemático para cuantificar las contribuciones de diferentes fuentes. Estos modelos interpretan mediciones de propiedades físicas y químicas (como la variabilidad en la composición química y el tamaño de la partícula) tomadas en diferentes puntos y en diferentes tiempos. Se utilizan también para inferir las potenciales o posibles fuentes de concentraciones excesivas y para cuantificar las contribuciones que provienen de cada una de esas fuentes.

Se describen a continuación varios modelos receptores y sus principios, encontrándose primeramente la Figura 9.1 en la que se genera un esquema general en la que se encuentran las técnicas asociadas a los principios básicos de cada uno de los modelos, para luego encontrar una breve descripción de cada una de ellas en la Tabla 9.4 Cuadro resumen de los Modelos Receptores.

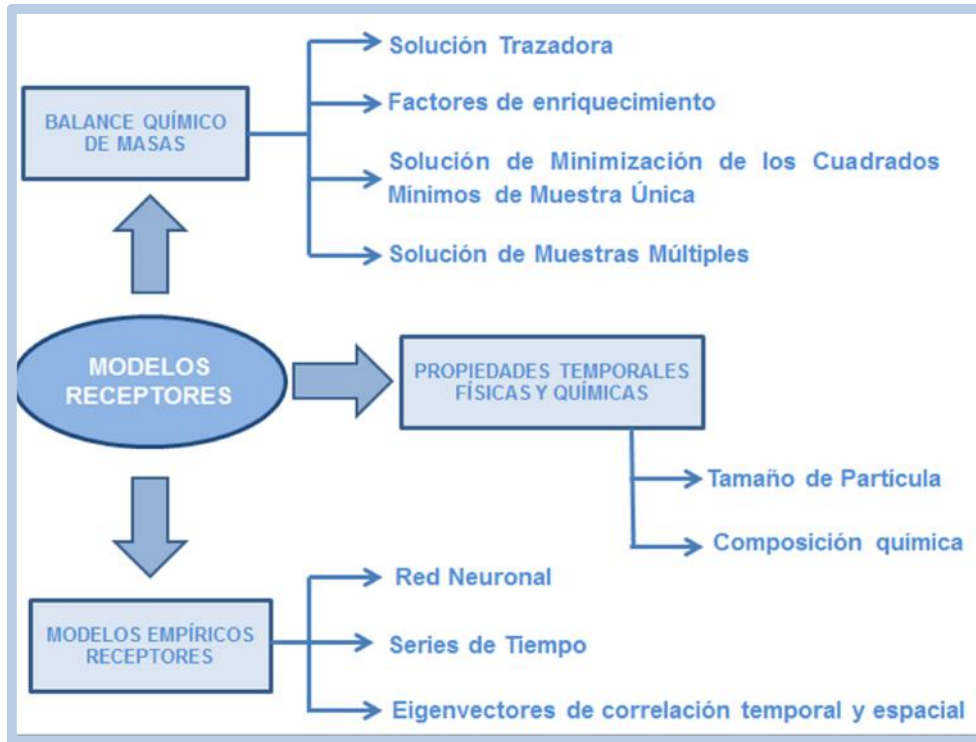


Figura 9.1

Esquema general de los modelos receptores.

Elaborado en base a Watson, J.G. y Chow, J., (2014).



Tabla 9.4

Cuadro resumen de los Modelos receptores.

MODELOS RECEPTORES				
BALANCE QUÍMICO DE MASAS		PROPIEDADES TEMPORALES FÍSICAS Y QUÍMICAS		MODELOS RECEPTORES EMPÍRICOS
<p>Está basado físicamente y puede ser derivado desde la teoría de la dispersión atmosférica fundamental, como ha detallado Watson y Chow (2005) con los siguientes supuestos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • La composición de la fuente de emisión son constantes a lo largo del periodo en el que se realiza el muestreo de la fuente. • Las especies químicas no reaccionan entre sí. • Todas las fuentes que contribuyen potencialmente al receptor fueron identificadas y sus emisiones han sido caracterizadas. • El número de fuentes o las categorías de las fuentes son menos o iguales al número de especies. • Los perfiles de las fuentes son linealmente independientes de cada una. • Las incertidumbres en las mediciones son variables, incorrelacionables y distribuidas normalmente. <p>La ecuación que explica el modelo de balance químico de masas puede ser resuelto de maneras diferentes como se describe a continuación:</p>		<p>Los modelos receptores descritos previamente requieren de mediciones multivariadas que son tan específicas como lo son los tamaños de partículas, características físicas y químicas, variación temporal y ubicación de las fuentes. Chow (1995), Cohen y Hering (1995), McMurry (2000) y Watson et.al. (1998b) proporcionan detalles de estos métodos que miden estas propiedades con diferentes niveles de tiempos de resolución, exactitud, precisión, validez y costos. La tecnología de medición de aerosoles está tendiendo a los monitores in situ que son capaces de muestreos secuenciales de un ahora o menos duración. Sin embargo, la caracterización química específica todavía necesita de la colecta de partículas en un substrato por periodos que varían de 6 a 24 horas para obtener suficiente material para su subsecuente análisis en laboratorio.</p>		<p>Los modelos receptores empíricos determinan relaciones entre concentraciones en el ambiente y otros datos que clasifican las muestras en diferentes categorías. Algunas veces estas categorías corresponden a grupos de especies químicas que pueden ser asociadas a un perfil de una fuente, pero no siempre es el caso. Estos modelos pueden incluir concentraciones gaseosas y mediciones meteorológicas que pueden adicionar información sobre fuentes potenciales.</p>
Solución Trazadora	Factores de Enriquecimiento	Tamaño de Partícula	Red Neuronal	Serie de Tiempo
<p>Hidy y Friedlander (1971) asumieron que existía un único componente químico en una relación fija en cada perfil de fuente. En esos tiempos, una de las fuentes era el plomo de las naftas, el vanadio de la combustión de petróleo, etc. El modelo "trace solution" habitualmente es usado utilizando la abundancia del isótopo ¹⁴C para distinguir partículas que provienen de carbono biogénico y aquellos que provienen de fuentes de combustible fósil.</p> <p>Dado su decaimiento radioactivo, las emisiones de combustibles fósiles no contienen ¹⁴C, mientras que las emisiones biogénicas contienen cantidades detectables debido a su ingestión de CO₂ relativamente reciente que ha sido transformado por la interacción con los rayos cósmicos.</p>		<p>En la figura siguiente que corresponde a un gráfico elaborado descrito primeramente por Whitby et. al. (1974), se muestra como las masas de concentraciones de partículas se distribuyen típicamente de acuerdo a su tamaño cuando están suspendidas en la atmósfera. Las partículas presentes en diferentes proporciones del espectro indican tanto los orígenes como así también los posibles efectos.</p>	<p>Inputs y outputs conocidos son presentados a una red neuronal que pretende simular el proceso de reconocimiento del humano (Wienke and hopke, 1994; Reich et. al., 1999; Pérez et. al., 2000). Los sets de entrenamiento que tienen relaciones fuente-receptor conocidas se utilizan para establecer los vínculos en la red neuronal que luego son usados para estimar las contribuciones de las fuentes para conjuntos de datos con relaciones desconocidas. La red asigna diferentes pesos a los inputs que producen los outputs. Los modelos de red neuronal son empíricos y sus resultados son tan buenos como sean de buenas sus relaciones con los sets de entrenamiento y la extensión a la cual la serie de datos inciertos comparte los mismos patrones que con los sets de entrenamiento.</p>	<p>El Análisis Espectral (Perrier et. al., 1995; Hies et. al., 2000), el Análisis de Intervención (Jorquera et. al., 2000), el Análisis de Regresión Retrasado (Hsu, 1997) y el Análisis de Tendencia (Somerville y Evans, 1995) modelan patrones temporales separados de una variable simple y establecen relaciones temporales entre diferentes variables. Estos modelos han sido utilizados para identificar fuentes, para pronosticar concentraciones de contaminantes a futuro, y para inferir relaciones entre causas y efectos. Es especialmente importante para incluir indicadores meteorológicos en modelos de series temporales (Shively y Sager, 1999) y para usar sets de datos con métodos de mediciones comparables y frecuencias de muestreo.</p>
<p>Es una variante de la solución trazadora que compara las relaciones fijas de concentraciones químicas en la atmósfera con las mismas relaciones fijas en un material de referencia, como ser la composición media de la corteza o la sal marina de la región (Mason, 1996; Lawson y Winchester, 1979). Estas relaciones usualmente son normalizadas a la concentración del silicio en el aire y en el suelo, ya que el silicio es el elemento más abundante en el polvo suspendido. Las relaciones de referencia varían sustancialmente entre el suelo y las partículas suspendidas, y entre diferentes regiones (Rhan, 1976). Las diferencias se explican a partir de la aparición de otras fuentes, pero no usualmente con atributos cuantitativos como en el modelo de balance químico de masas.</p> <p>Una aplicación común y cuantitativa de este modelo (Chu, 2005) estima la fracción de carbono orgánico que proviene de emisiones directas (carbono orgánico primario), y las formas que provienen de la conversión de gases orgánicos durante el transporte atmosférico (carbono orgánico secundario).</p>			<p>Las partículas PM_{0,1} y las numerosas cantidad de partículas ultrafinas que contiene, puede ser otro indicador de efectos adversos en la salud (Oberdorster et. al., 1998) como podrían ser los componentes químicos específicos de la masa (Mauderly et. al., 1998). Las partículas ultrafinas son abundantes en emisiones de combustiones recientes, pero rápidamente coagulan entre ellas y con partículas más grandes en un corto periodo luego de su emisión (Preining, 1998).</p>	



Las partículas gruesas, que generalmente se indican como las partículas totales suspendidas menos $PM_{2,5}$ o PM_{10} menos la masa de $PM_{2,5}$, resulta de la disgregación del material, mayormente polvo fugitivo. Las concentraciones son limitadas a partículas de tamaño grandes que caen por sedimentación gravitatoria. Esta caída genera lluvias de polvo molestas cerca de los focos emisores de este particulado. Las partículas gruesas pueden viajar grandes distancias cuando son inyectadas en la parte alta de la atmósfera y son a la vez sometidas a tormentas de fuerte viento (Perry et. al., 1997). La moda acumulación contiene la masa de $PM_{2,5}$ mayoritariamente y la mayor variabilidad química también. Estas partículas tienen un origen tanto primario como secundario.

Las dos submodas restantes de la figura precedente indican el proceso de formación de la partícula secundaria (Jhon et. al., 1990). La condensación consiste en partículas más pequeñas que se forman de la condensación y la coagulación, y la moda de la gotita más grande se forma de los gases absorbidos y reactivos presentes en la nube y en las gotitas de niebla. Cuando el agua de las gotitas se evapora, una gran cantidad de sulfatos y nitrato permanece en la moda de condensación.

Las mediciones de tamaño de partícula se efectúan con Entradas selectivas de tamaño (Watson y Chow, 2001a) que pasa el material a un filtro colector para ser pesados o analizados químicamente. Los impactadores (Marple et. al., 1993; Hering, 1995) usan varias de estas entradas selectivas en serie para obtener un espectro completo de los sustratos que pueden ser químicamente analizados.

<i>Solución de los Cuadrados Mínimos de Muestra Única</i>	<i>Solución de Muestras Múltiples</i>	<i>Composición Química</i>	<i>Eigenvectores de Correlación Temporal y Espacial</i>
<p>Como los elementos traza tóxicos han sido removidos de varios combustibles, el modelo de solución trazadora es el menos aplicable para el reparto de fuentes. Debido a esto, es que se ha buscado un patrón más complejo, similar a las huellas digitales, de componentes en el perfil de la fuente que además puede ser medida en el receptor requiriendo como resultado una solución multivariada a las ecuaciones que forman parte del balance químico de masas. Esto se ha logrado minimizando el balance de la diferencia existente entre la concentración medida y con la calculada.</p> <p>La varianza efectiva del balanceo incluye las incertidumbres de las concentraciones en el receptor y los perfiles de la fuente. Este balanceo le confiere menos influencia a la fuente y a los componentes del receptor que dan mayores incertidumbres, y más influencia a aquellas que son más precisas. Tiene como desventaja que las incertidumbres de la fuente son mayores que las incertidumbres del receptor.</p>	<p>El modelo de Regresión lineal múltiple (Kleinman, et. al., 1980; White, 1986; Lowenthal y Rhan, 1989) es el modelo multivariado análogo del modelo de la solución trazadora.</p> <p>Como en el método trazador los marcadores, que pueden ser elementos químicos o compuestos, deben ser originados solamente en el tipo de fuente que se está dividiendo. Los coeficientes de regresión representan el inverso del perfil químico de abundancia de la fuente de las especies marcadoras en la fuente de emisión. El número total de muestras debe ser mayor comparadas al número de fuentes, típicamente mayor a 100.</p> <p>Este modelo ha sido usado para estimar las contribuciones de las fuentes en concentraciones excesivas de partículas (Morandi, et. al., 1991) y es la mayor herramienta epidemiológica para relacionar efectos adversos en la salud a partir de las concentraciones de partícula</p>	<p>La composición química de las partículas provee la mayor información en cuanto a sus orígenes.</p> <p>Los perfiles de las fuentes deben contener abundancias químicas (fracciones de masa) que difieren de otros tipos de fuentes, ya que eso no cambia en forma apreciable durante el transporte entre la fuente y el receptor (o que permiten que los cambios sean simulados por mediciones o modelizaciones), y que sean razonablemente constantes entre diferentes emisores y condiciones de operación de la fuente. Los componentes químicos minoritarios, que constituyen menos del 1% de la masa de partículas, son necesarios para la distribución cuantitativa, ya que son más numerosos y más probables de ocurrir con patrones que permiten la diferenciación entre las contribuciones de la fuente.</p> <p>En la actualidad existen muchos patrones de fuentes comunes documentados que permiten efectuar una rápida comparación con el patrón que uno obtiene de las muestras analizadas.</p> <p>El microscopio óptico magnifica las partículas entre 2 y 30 μm de manera que sus formas, tamaños, mineralogía y propiedades ópticas pueden ser relacionadas con partículas similares de fuentes representativas (McCrone y Delly, 1973; Draftz, 1982). Los resultados de la examinación microscópica son semicuantitativos, ya que miles de partículas deben ser examinadas para obtener una representación estadística adecuada de millones de partículas depositadas en un filtro típico de muestreo. Los sistemas de escaneo con métodos de reconocimiento de patrones están en continuo desarrollo para realizar estos análisis automáticamente.</p>	<p>El Análisis de Componentes Principales (PCA), el Análisis de Factores (FA) y las Funciones Empíricas Ortogonales (EOF) se encuentran en esta categoría, y hay una gran variabilidad en como estos métodos son aplicados e interpretados (Hopke, 1981, 1988; Hopke et.al, 1983; Henry, 1986, 1987; Henry et. al., 1991). PCA, FA y EOF son utilizados entre variables a lo largo del tiempo y del espacio. Las correlaciones temporales son calculadas a partir de largas series temporales (> a 100 muestras) de concentraciones químicas en uno o más puntos.</p> <p>Para una red espacial grande (25 a 50 sitios), las correlaciones espaciales son calculadas a partir de mediciones químicas en muestras tomadas en simultaneo en los diferentes puntos de monitoreo.</p> <p>Los modelos receptores autovectores han sido utilizados para evaluar las contribuciones a una concentración excesiva de partículas que pueden afectar la salud (Thurson y Spengler, 1985) y para determinar las contribuciones del sulfato a la extinción de luz a lo largo de algunas regiones (Henry, 1997c).</p>

Elaborado en base a Watson, J. y Chow J., (2014)



Al igual que en los modelos de dispersión, se hará una breve referencia de la utilización del modelo receptor en un caso que involucraba a una fábrica de cemento, el cual es el eje principal del trabajo. Esta experiencia se extrajo del libro *Introduction to Environmental Forensics* y se desarrolló en la costa de California en una comunidad muy cercana a una fábrica de cemento. El trabajo se llevó a cabo al sucederse episodios de depositación de polvo que se adhería a las casas, ventanas y vehículos, el cual era muy difícil de remover. En el área existían numerosas fuentes de polvo fugitivo, labranza y cosecha agrícola, suspensión de partículas a través del tránsito en caminos pavimentados y no pavimentados, construcción, producción de cemento y erosión eólica de grandes áreas desforestadas.

Se utilizaron placas de depositación y microscopio de barrido para efectuar monitoreos por largos períodos y también en los momentos en que se desarrollaban los eventos de emisión de partículas gruesas que generaban la depositación.

El estudio demostró que el polvo depositado consistía en una mezcla de sustancias, incluyendo polvo en suspensión, sal marina, limonita, clínker y cemento. Las partículas cristalinas enriquecidas con calcio estaban presentes en aquellas muestras que los ciudadanos encontraron adheridos a sus superficies. Las partículas depositadas no eran similares en apariencia o composición química a las emisiones primarias de ninguna de las fuentes potenciales, incluyendo el clínker y el cemento finalizado. Las muestras de materiales de las diferentes fuentes fueron colocadas deliberadamente sobre las placas de depositación y se dejaron en humedad al aire libre por varias semanas. La mayoría de los materiales retuvieron sus composiciones y formas originales. Las muestras de clínker y de cemento, sin embargo, reaccionaron con otros materiales depositados en las placas para formar un revestimiento similar a aquel que se encontró en las muestras de depositación iniciales. La proporción de sílice se perdió en el espectro de rayos X excitado por electrones. Cuando la capa superficial se removió de la muestra, se encontró que el calcio cristalino rodeaba a una coraza más compleja de partículas enriquecidas en sílice que eran típicamente de clínker y cemento. A pesar que las partículas depositadas no eran aparecidas a las partículas primarias, los cambios y las interacciones con el clima y otras partículas pueden ser simuladas para determinar el origen. A raíz de esto se recomendó realizar ciertas prácticas en la fábrica de cemento que ayudaron a control estos eventos de emisión de particulado y que además eran monitoreados por la población afectada.

c) Aplicación de la teledetección satelital

Mediante imágenes satelitales se pueden observar plumas de contaminación provenientes de la industria cementera, ya que las mismas generan un contraste con el paisaje. En la actualidad, se generan modelos atmosféricos en conjunto con imágenes satelitales que resultan de la obtención de años de investigaciones y estudios considerándose todas las fuentes de aporte del contaminante bajo estudio como ser el PM. Para esto se toman en consideración la aplicación de índices ambientales ya existentes sobre las imágenes satelitales y se las compara con datos obtenidos en campo a partir de estaciones pasivas y semiautomáticas de monitoreo de aire que se disponen en el área de estudio



como puede ser una ciudad. A partir de esto, se efectúan regresiones simples y múltiples, y una vez que se obtiene el modelo con mejor correlación se utiliza como la base para generalizar la medición de todo el PM_{10} de una ciudad, no solo de la industria cementera.

Para poder realizar este tipo de estudio se deben seleccionar imágenes satelitales de diferentes años, que cuenten con menos cantidad de cobertura de nubes en la zona de estudio y cuyas épocas de toma en meses sean similares.

Las ventajas/desventajas de estos modelos que se generan a partir de la visualización de imágenes satelitales se describen en la Tabla 9.5 que se encuentra a continuación:

Tabla 9.5 **Ventajas y desventajas del uso de imágenes satelitales en la contaminación atmosférica**

Ventajas y desventajas de imágenes satelitales	
Ventajas	Desventajas
Las observaciones por satélite pueden proporcionar una visión completa de una ciudad, mostrar las principales fuentes de contaminación y el patrón de distribución, ayudar a determinar donde se debe centrar el esfuerzo para reducir el nivel de contaminación, y determinar una relación entre las características de la ciudad y la distribución de la contaminación del aire.	Una de las principales limitaciones es la interferencia espectral causada por otros residentes atmosféricos que no son contaminación. Las observaciones por satélite están restringidas a la longitud de onda, rangos de ventanas atmosféricas, los resultados de las observaciones están sujetos a las condiciones atmosféricas.
Puede controlar muchos contaminantes simultáneamente, y tiene la capacidad de monitorear en tiempo casi real, y proporciona monitorización continua rápida.	Cualquier contaminante con una concentración baja no será detectado. La tecnología de a teledetección tiene que ser supervisada con un personal altamente calificado, y el proceso es muy caro.

Fuente: Tulloch y Li, (2004).

Particularmente en la ciudad de Quito, Ecuador se ha efectuado una Estimación de Contaminación del aire por PM_{10} empleando índices ambientales obtenidos con imágenes satelitales LANDSAT. Según indican en su trabajo Álvarez Mendoza y Padilla Almeida, el PM_{10} es uno de los contaminantes del aire que más afecta la ciudad de Quito, es por esto que buscaron realizar el diseño del proyecto evaluando cuál era el Modelo más adecuado en base a regresión para determinar PM_{10} mediante imágenes satelitales, tratadas con su respectivo análisis digital y muestreo de datos en campo. En la Figura 9.2 siguiente se establece una síntesis de los pasos que desarrollaron para lograr el objetivo planteado en el trabajo, el cual permitió determinar el modelo de correlación que mejor se ajusta al cálculo de PM_{10} . Además, se verificó que a partir de imágenes satelitales se puede obtener valores de contaminantes del aire como PM_{10} sin la necesidad de tener una gran cantidad de datos.

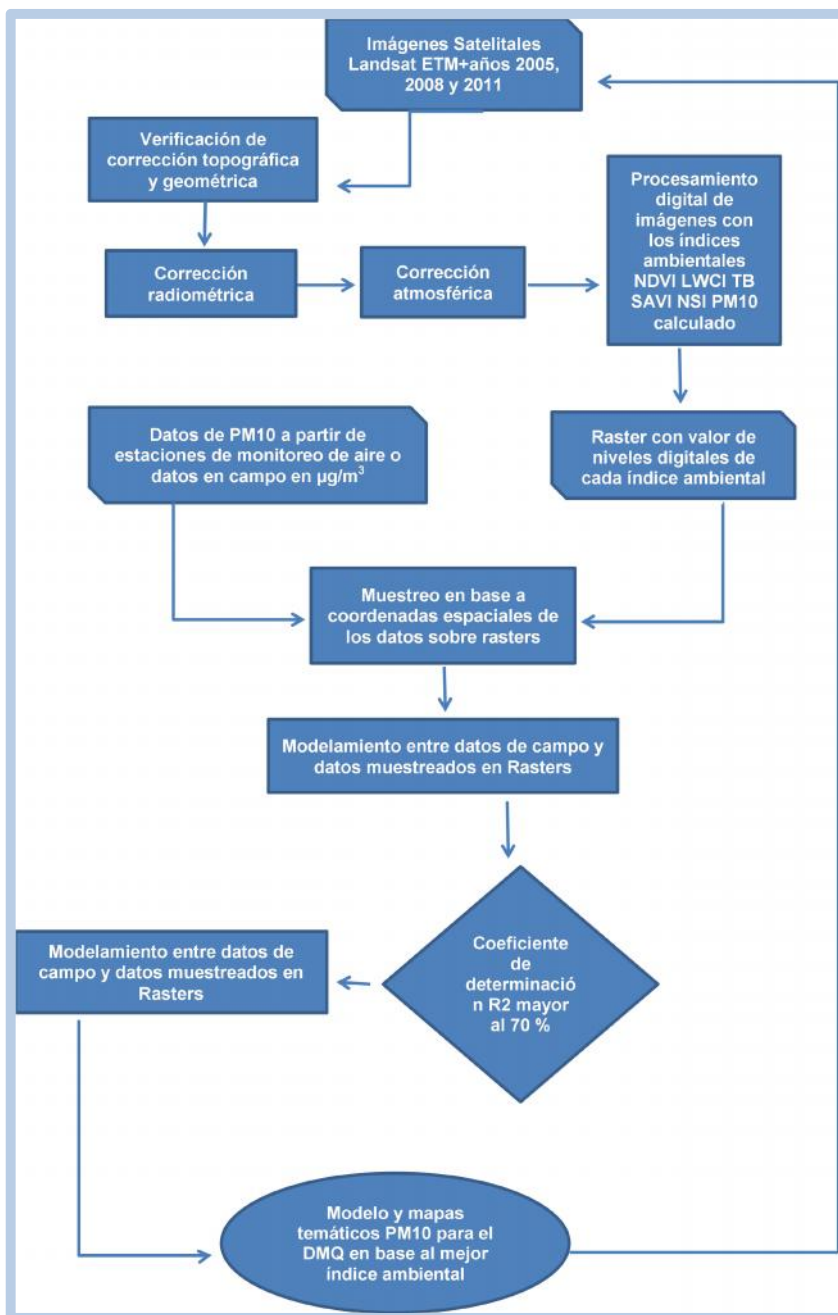


Figura 9.2 Esquema metodológico del trabajo con imágenes satelitales para determinar el PM_{10} .
Fuente: Álvarez Mendoza y Padilla Almeida, (2016).

d) *Uso de isótopos*

La composición isotópica del CO_2 es un trazador que puede ser usado para identificar fuentes y sumideros de carbono a escala local, regional y global si las señales antropogénicas de combustible fósil son conocidas. En el caso del N_2 , es un método útil emplear mediciones de ^{15}N para trazar plumas de contaminantes antropogénicos e identificar las fuentes y los destinos de los N que las



actividades humanas están adicionando a los bosques y a los lagos. Además, durante la combustión de un motor, los átomos de oxígeno se disocian a altas temperaturas y comienza la reacción en cadena que es la oxidación del nitrógeno de NO and NO₂, (Mašalaité et. al., 2012).

El análisis isotópico tanto del C y del N₂ es muy común en la investigación ecológica, mientras que junto con el análisis palinológico se aplica en la identificación del posible origen de partículas de tamaño PM₁₀, así como en proporcionar información adicional sobre la calidad del aire que influye en la salud humana (Mašalaité et. al., 2012).

La composición estable del isótopo de S cuando ingresa a la atmósfera puede ser muy variable. La oxidación de SO₂ a sulfato se produce con un efecto inverso global que favorece la concentración del isótopo pesado ³⁴S en el producto de sulfato, este efecto inverso surge de una etapa de equilibrio entre SO₂ y HSO₃⁻ antes de la oxidación final a sulfato (Mašalaité et. al., 2012).

Es conocido que las áreas oceánicas de gran productividad primaria emiten dimetilsulfuro, que se convierte en aerosoles de sulfato y metanosulfonato de tamaño submicrométrico dentro de la atmósfera, y que estos aerosoles pueden afectar al albedo de las nubes y el clima. La composición isotópica estable del sulfuro ingresando a la atmósfera puede ser realmente variable. Nuevos estudios usando el valor de ³⁴S puede clarificar las contribuciones relativas de las contribuciones humanas versus los compuestos de sulfuros de fuentes naturales (SO₂, SO₄²⁻, etc.), (Mašalaité et. al., 2012).

La espectrometría de masa isotópica estable es una técnica útil para la investigación del cambio climático global y para la identificación de fuentes de aerosoles carbonosos atmosféricos. La espectrometría de masas de relación isotópica estable y el modelado por computadora pueden ser muy útiles para restaurar los parámetros de irradiación de grafito u otros materiales carbonosos mediante el uso de resultados experimentales y de modelado de la generación de ¹³C en material irradiado; por consiguiente, mediante la combinación de espectrometría de masas de aerosoles, espectrometría de masas de isótopos estables, cromatografía y modelado por computadora se pueden encontrar soluciones de problemas ambientales en el futuro (Mašalaité et. al., 2012).

Determinación de la fuente de C utilizando isótopos

El objetivo del trabajo experimental de Garbaras et. al. consistió en identificar el origen de los aerosoles carbonosos y la ubicación de la fuente antropogénica utilizando las variaciones en la relación ¹³C/¹²C de isótopos estables de C. El sitio de estudio elegido fue la estación de Preila en Lituania, cuya fuente de contaminación más cercana está ubicada a 50 km de distancia y corresponde a la ciudad de Klaipeda. Se efectuó un primer muestreo en el periodo invernal con el objetivo de determinar los valores de fondo de la relación de isótopos de carbono estable tanto para la masa total de partículas carbonosos en los aerosoles como así también el valor de fondo de la relación de isótopos de carbono estable de las partículas PM_{2,5}. Para el análisis del transporte de masa de aire se utilizó el modelo HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories). Durante el experimento, la proporción isotópica del carbono ¹³C del aerosol varió de -24,0 ± 0,1 a -30,9 ± 0,260 %. Estos datos de medición de los valores totales de la partícula de masa



de aerosol ^{13}C no demostraron una variación significativa con lo ya conocidos, y no dependían de las direcciones de transporte de masa de aire. El valor medio ^{13}C de estas partículas de aerosol fue de $-25,5 \pm 0,760 \%$, lo cual permite atribuir un origen local a la partícula de aerosol destacándose que es del mismo orden que el de los valores de ^{13}C en las partículas $\text{PM}_{2,5}$ correspondientes al aerosol marino. (Ver Figura 9.3).

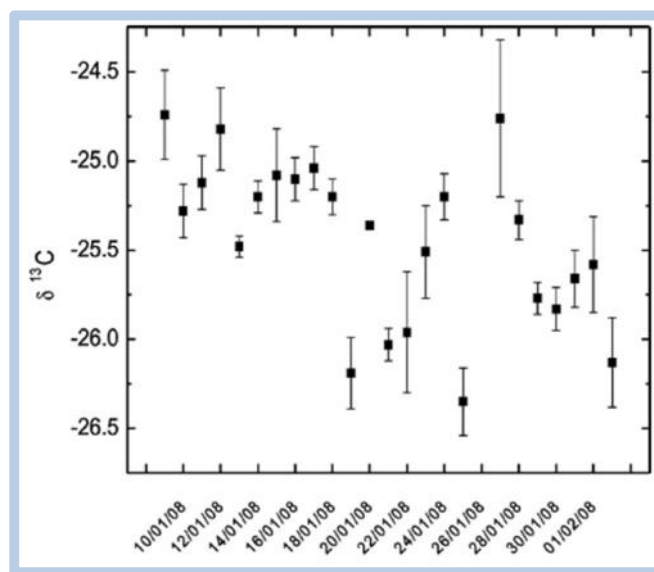


Figura 9.3 Valores de fondo de ^{13}C en la masa de aerosol total en la estación de Preila, del 9 de enero al 2 de febrero de 2008.

Los valores de ^{13}C para las partículas de aerosol $\text{PM}_{2,5}$ transportadas desde distancias más largas dependían de las direcciones de transporte de las masas de aire. El valor medio de ^{13}C ($-30,9 \pm 0,2\%$) de las partículas de aerosol en las masas de aire continental cuya dirección era oriental fue menor que el de las partículas de aerosol en masas de aire marino cuya dirección era occidental ($-24,0 \pm 0,1$ a $-25,4 \pm 0,360 \%$). En los casos de otros eventos de transporte de masa de aire, las muestras ($\text{PM}_{2,5}$) recolectadas fueron mezclas de muestras de partículas de aerosol procedentes del medio ambiente marino y de fuentes de contaminación antropogénicas (combustibles fósiles). Esto se determinó a partir del análisis de las trayectorias de las masas de aire relacionándolo con los valores de ^{13}C , lo cual se puede ver en la Figura 9.4 que se encuentra a continuación:

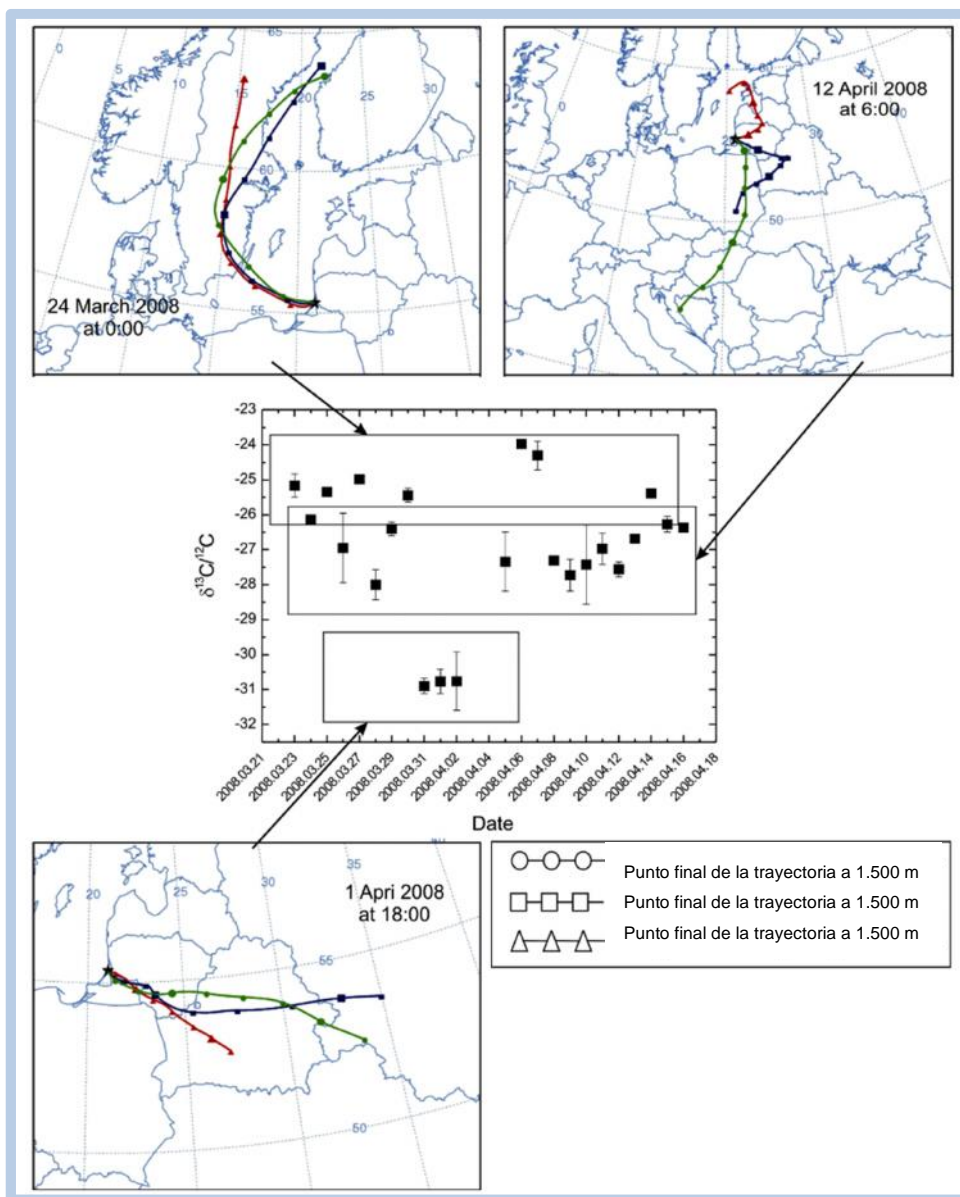


Figura 9.4 Relación de carbono isotópico (^{13}C) en los aerosoles ($PM_{2,5}$) y trayectorias previas de las masas de aire (23 de marzo – 16 de abril de 2008).

Las mediciones de ^{13}C y las trayectorias muestran que la relación de carbono isotópico en las muestras de aire depende de la dirección de las masas de aire transportadas. Los valores de mediciones de ^{13}C pueden ser divididas en tres grandes grupos, presentadas en la figura 4, junto a las trayectorias de las masas de aire típicas para cada grupo. Teniendo en cuenta que el valor principal de ^{13}C de los aerosoles de la región local fue de $-25,5 \pm 0,7\%$ (ver figura 9.3), es evidente que el grupo del centro (ver figura 9.4) consiste en una mezcla de partículas de aerosoles provenientes del ambiente marino y de fuentes antropogénicas de contaminación. El grupo superior (ver figura 9.4) indica partículas de aerosol que provienen principalmente de origen marino con



valores de ^{13}C que varían desde $-24,0\pm 0,1$ a $-25,4\pm 0,3\%$. El grupo inferior (eventos de masas de aire transportadas desde el este) claramente indican fuentes de contaminación antropogénicas (valor principal de ^{13}C $-30,9\pm 0,2\%$). Los datos experimentales coinciden muy cercanamente con la variación de la concentración de aerosoles carbonosos medida en el sitio de Preila. Las concentraciones de aerosoles carbonosos más altas se observaron en las masas de aire continentales, y los valores más bajos en las masas de aire marinas. Los valores más negativos de ^{13}C en el experimento se midieron en los aerosoles transferidos por las masas de aire continentales. Esto confirma que las partículas de aerosoles transportadas consisten en parte de los productos de combustibles fósiles, cuyos valores ^{13}C son inferiores a -30% .

Determinación de la fuente de SO_2 utilizando isótopos

Los isótopos estables de S y O_2 son utilizados para identificar fuentes potenciales de S atmosférico. Las proporciones de isótopos de S (^{34}S) en la sal marina, en el dimetil sulfuro (DMS) y el sulfato antropogénico son $+21\%$, $+18,9$ a $+20,3\%$ y $+1$ a $+11\%$, respectivamente. Sin embargo, los valores de ^{34}S de sulfuro biogénico que desprenden los suelos y los humedales son mucho más ligeros ya que su rango varía entre -10 a -2% . La contribución relativa de cada fuente de azufre puede ser calculada de acuerdo a los valores ^{34}S distintivos. Además, si las fuentes de S no pueden ser distinguidas debido a sus valores de isótopo de S similares, la composición isotópica del O_2 que forma parte del sulfato ($^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$) puede proveer evidencia adicional. El $^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ está influenciado por la variación de las fuentes y las mezclas. Por lo tanto, los isótopos del par apareado de S y O_2 son una herramienta poderosa para determinar la fuente del sulfato (Han et. al., 2016).

En el trabajo *Using stable isotopes to trace sources and formation processes of sulfate aerosols from Beijing, China*, se indica que la contaminación por partículas provenientes de fuentes antropogénicas y naturales es un severo problema en China, por lo que han estudiado sobre el uso de isótopos de S y O_2 para poder determinar las fuentes de los óxidos. Los isótopos de S y los de O_2 de los aerosoles de sulfatos ($^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ y $^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$) junto a los iones solubles en agua presentes en los aerosoles de China, se recolectaron desde el 2012 al 2104 en la ciudad de Beijing y fueron utilizados para identificar sus fuentes y evaluar las tendencias estacionales. El valor medio de ^{34}S en el aerosol es similar a aquel que se encuentra en los carbones que provienen del norte de China, indicando que la combustión del carbón es un aporte significativo al sulfato atmosférico. Los valores de ^{34}S y de ^{18}O de sulfato están positivamente correlacionados y muestran una estacionalidad obvia (altos en invierno y bajos en verano). Aunque no se puede descartar la influencia de las condiciones meteorológicas en esta composición estacional isotópica, la evidencia isotópica sugiere que la estacionalidad observada refleja las variaciones temporales en las dos principales contribuciones de sulfato al aerosol de Beijing, en particular las emisiones de S biogénico en el verano y el aumento del consumo de carbón en invierno. Sus resultados revelaron claramente que la reducción en el uso de combustibles fósiles y la aplicación de tecnología de desulfuración serán importantes para reducir de manera efectiva las emisiones de sulfuro a la atmósfera de Beijing.



10. CONCLUSIONES

La preocupación por el cuidado ambiental y las estrictas normas y regulaciones ambientales a nivel mundial, han logrado que la tecnología sufra una serie de cambios tales, que se pueda minimizar el efecto que la actividad productiva tiene sobre el medio ambiente. Es evidente que los patrones actuales de uso de la energía y los recursos naturales, se han convertido en los causantes del severo deterioro ambiental del planeta. Sin embargo, a partir del planteamiento de una nueva cultura con criterios de desarrollo sustentable, se presenta la oportunidad para corregir esta situación que afecta no solo al hábitat natural del hombre, sino a éste mismo en su economía, salud y calidad de vida (García en Flores Romero y Esteva Maraboto, 2003).

Las conclusiones desprendidas a partir de la confección de este trabajo en particular sugieren que en el tema legislativo, la Provincia de Chubut no tiene fijado estándares específicos de emisión a la atmósfera desde fuentes fijas industriales o de otro tipo, y es por esto que se toma como referencia los Estándares de emisión fijados en la Ley Nacional N° 24.051 y su Decreto Reglamentario N°831/93 a la cual adhiere, indicándose que los mismos en realidad aplican a las instalaciones de tratamiento de residuos peligrosos. A nivel municipal existe la Ordenanza 5594/95 que fija valores de calidad de aire que requieren de un proceso de modelaje para la correlación de los valores medidos en chimenea. Esto demuestra la necesidad de confeccionar nueva legislación para el control de los efluentes gaseosos en la región, y asimismo de la utilización de normativa de referencia como lo son a nivel nacional las normas IRAM o las normas EPA, las cuales son las mayormente utilizadas incluso a nivel mundial.

En lo que respecta a la metodología forense, se entiende que es una gran herramienta que puede dilucidar casos de contaminación en los que se detectan varias fuentes de aportes de un mismo contaminante. En el caso de los efluentes gaseosos, tiene un gran uso el empleo de modelos matemáticos que describen el transporte, la dispersión, y procesos de un contaminante y permiten plantear un plan de manejo del control de la atmósfera. Inclusive, existen equipos de trabajo en Argentina dependientes de la CNEA (Comisión Nacional de Energía Atómica) que trabajan en la contaminación por PM solapando el empleo de modelos de dispersión y receptores.

En el caso de los isótopos, luego de la información recabada y la recopilación bibliográfica efectuada se ha observado que los mismos han sido utilizados a niveles globales, es decir, no se ha determinado como fuente una fábrica de cemento a partir de la investigación de la contaminación, más bien se puede determinar si el origen del contaminante está ligado a fuentes naturales o antropogénicas y en este último caso determina si es debido a quema de combustibles fósiles, con lo cual actúan a nivel global destacándose además que es un método que debe ser complementado con el modelado del efluente gaseoso.

En esta industria en particular es esencial entender las relaciones entre la identificación de la fuente y la dispersión en la atmósfera para poder concretar un plan de manejo adecuado del efluente generado. Por otra parte, se abre una nueva posibilidad de tratamiento de residuos ante la versatilidad que poseen los quemadores duales de la industria, los cuales son capaces de admitir numerosos residuos que no son reciclables, en su circuito de alimentación. Aunque, en paralelo con



el avance del coprocesamiento en la fabricación del cemento, no cabe duda que se debe elaborar la legislación pertinente. Como mencionamos al inicio de este trabajo, la empresa radicada en la ciudad de Comodoro Rivadavia no posee el horno de cocción de clínker en funcionamiento, pero ante una posible reanudación en la operación del mismo se plantean en este trabajo alternativas para el tratamiento del efluente gaseoso que se generaría. Asimismo se realiza una síntesis de técnicas forenses que podrían emplearse ante casos de contaminación que se asocien a la emisión de gases de combustión y material particulado.

Por último, en toda la bibliografía que se ha consultado para elaborar la presente monografía, no se han encontrado documentos en los cuales se trate de manera integral la actividad cementera para alcanzar un diagnóstico ambiental.



11. BIBLIOGRAFIA

- Álvarez Mendoza, C.I y Padilla Almeida, O. (2016).** Estimación de la contaminación del aire por PM₁₀ en Quito a través de índices ambientales con imágenes LANDSAT ETM+. *Revista Cartográfica*. 92 (1),135-147.
- Álvarez, E. (2016).** Estructplan. Esperanza Álvarez. Recuperado el 3 de julio de 2016 de <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/imprimir.asp?IdEntrega=713>.
- Asociación de Fabricantes de Cemento Portland de la República Argentina. (2016).** *Datos estadísticos 2015*. Recuperado el 23 de marzo de 2016, de <http://anuario2015.afcp.org.ar/publico/files/AFCP-ANUARIO-2015-V04.pdf>.
- Anaya Durand, A., Texta Mena, J. A., & Morales Ramírez, E. (2001).** Contaminantes en efluentes gaseosos (II). *Ingeniería Química*, (384), 204-210.
- Ávila, J. (2009).** Atmospheric Contamination in the Cementers Companies within the framework of the Social Responsibility before the Adjacent Communities. *Revista del Centro de Investigación de Ciencias Administrativas y Gerenciales*. 6(1) 48-69. Recuperado <http://publicaciones.urbe.edu/index.php/cicag/article/view/484/1201>.
- British Columbia.** BC Air Quality. Recuperado el día 25 de marzo de 2017 de <http://www.bcairquality.ca/health/air-quality-and-health.html>.
- Cañadas Serrano, L. (2008).** Tecnología de depuración de partículas. Ponencia presentada en Jornadas sobre Tecnologías medioambientales aplicadas al sector eléctrico. Universidad de Cádiz. Sevilla, España.
- Carbia, M. E., Bacigalupo, H., & Garriga, M. (2017).** Determinación de un mix de combustibles para producción sustentable de cemento en la Patagonia Argentina. *DESARROLLO E INNOVACIÓN EN INGENIERÍA*, 406.
- Cembureau.eu.** *The European Cement Association*. Recuperado el 18 Mayo del 2015, de <https://cembureau.eu/>
- Ebel, A. y Davitashvile, T. (2005).** *Air, Water and Soil Quality Modelling for Risk and Impact Assessment*. Recuperado de <http://www.springer.com/us/book/9781402058752>.
- Flores Romero, A. E. y Esteva Maraboto, J. A. (2003).** *La variable ambiental en la Trayectoria Tecnológica de la Industria Cementera*. Tesis de Maestría en Economía y Gestión del cambio Tecnológico. Facultad de Ciencias Sociales y Humanidades. Universidad Autónoma Metropolitana.
- Garbaras, A., Andriejauskien, J., Barisevičiūtė, R. y Remeikis, V. (2008)** . Tracing of Atmospheric Aerosol sources using Stable Carbon Isotopes. *Lithuanian Journal of Physics*, 48 (3), 259–264.
- Han, X., Guo, Q., Liu, C., Fu, P., Strauss, H., Yang, J., y Wei, R. (2016).** Using stable isotopes to trace sources and formation processes of sulfate aerosols from Beijing, China. *Scientific reports*, 6, 29958.
- Harrison, R. M. (1999).** *El medio ambiente: Introducción a la química medioambiental ya la contaminación*. Acribia.
- Hoyos Barreto, A. E., Jiménez Correa, M.M., Ortiz Muñoz, A. y Montes de Correa, C. (2008).** Tecnologías para la reducción de emisiones de gases contaminantes en plantas cementeras. *Revista*



Ingeniería e Investigación. 28 (3) 41-46. Recuperado de <http://revistas.unal.edu.co/index.php/ingeinv/article/view/15118/15912>.

Instituto Nacional de Ecología. (2005). Estimación de emisiones mediante factores de emisión. En *Guía de elaboración y usos de inventarios de emisiones* (175-181). México: Western Governor s' Association.

Intergovernmental Panel on Climate Change. Working Group II. (2001). *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Recuperado de http://old.grida.no/publications/other/ipcc_tar/?src=/climate/ipcc_tar/wg1/index.htm

Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies Sustainable Production and Consumption Unit European IPPC Bureau. (2015). *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide*. Recuperado de http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/CLM_30042013_DEF.pdf.

Keskes, E., Adjiman, C. S., Galindo, A., Jackson, G. (2006). *A Physical Absorption Process for the Capture of CO₂ from CO₂ - Rich Natural Gas Streams*. Recuperado de <http://www.geos.ed.ac.uk/ccs/Publications/Keskes.pdf>.

Kopytyski, W. R. (2014). *Coprocesamiento de residuos industriales en hornos de cemento. Proyecto UARI, Unidades de Acondicionamiento de Residuos Industriales*. Ponencia presentada en Congreso Internacional de Residuos. La Plata, Argentina.

Leal, J. (2005). *Ecoeficiencia*. 1st ed. Santiago de Chile: CEPAL.

Manahan, S. E. (2000). *Environmental Chemistry*. 7th edition. Boca Raton: Lewis Publishers.

Manahan, S. E. (2006). *Introducción a la química ambiental*. Reverté.

Manzanares Papayanopoulos, L.; Echániz Pellicer, G; López Villegas, M. T.; Pérez Rivas, I.; Garibay Bravo, V. (2012). Guía metodológica para la estimación de emisiones de PM 2.5. Sistema Nacional de Información de la calidad del aire. Recuperado el 12 de agosto de 2016, de <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/libros2009/225459.pdf>.

Manzur, M.E; Benzal, G.; González, S.N. (2012, mayo). *Modelo de dispersión de contaminantes atmosféricos*. Ponencia presentada en el Séptimo Congreso de Medio Ambiente. Universidad Nacional de la Plata. La Plata, Argentina.

Mašalaitė, A., Grabaras, A. y Remeikis, V. (2012). Stable Isotopes in Environmental Investigations. *Lithuanian Journal of Physics*, 52 (3), 261-268.

Mok, Y. y Lee, H. (2006). Removal of sulfur dioxide and nitrogen oxides by using ozone injection and absorption–reduction technique. *Fuel Processing Technology*. 87 (7) 591-597. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382005001864>.

Moragues, J. A. y Galán, P. (2000). *Manual de tecnologías de medición de concentración de gases y material particulado en chimeneas y atmósfera*. Recuperado de <http://www2.medioambiente.gov.ar/documentos/prodia/contaminacion/manual01.pdf>.

Morales, R. G. E. (2006). *Contaminación atmosférica urbana. Episodios críticos de contaminación ambiental en la ciudad de Santiago*. Santiago de Chile: Editorial Universitaria S.A.



- Moreno Grau, D. (2003)**, *Toxicología Ambiental, Evaluación de riesgo para la salud humana*. Madrid, España: Mc Graw-Hill.
- Mudge, S. M. (2009)**. *Methods in Environmental Forensics*. CRC Press. Nueva York.
- Municipalidad de Comodoro Rivadavia. Subsecretaría de Ambiente. Departamento de Industrias y Servicios. (2016)**. *Información General de la industria cementera en Comodoro Rivadavia*. Comodoro Rivadavia.
- Murphy, B. L., y Morrison, R. D. (Eds.). (2014)**. *Introduction to environmental forensics*. Academic Press.
- Organización Mundial de la Salud**. Organización Mundial de la Salud. [online] Recuperado el 9 Noviembre del 2016 de <http://www.who.int/es/>.
- Orozco Barrenetxea, C., Pérez Serrano, A., González Delgado, M., Rodríguez Vidal, F. y Alfayate Blanco, J. (2008)**. *Contaminación Ambiental, una visión desde la química*. Madrid, España: Thomson.
- Ortiz, I., Sanz, J., Dorado, M., & Villar, S. (2007)**. Técnicas de recuperación de suelos contaminados. *Informe de Vigilancia Tecnológica. Universidad de Alcalá. Dirección General de Universidades e Investigación*. España.
- PCR (2018)**. Petroquímica Comodoro S.A.. Recuperado 8 de octubre de 2018 de <http://www.pcr.com.ar>
- Peirce, J., Vesilind, A. y Weiner, R. (1997)**. *Environmental Pollution and Control*. 4^{ta} edición. Elsevier Science & Technology Books.
- Residuos Cementeras - Reciclar Cemento - Gestión y Reciclaje de los Residuos Cementeras España*. (2017). *Recuperaresiduosencementeras.org*. Recuperado el día 20 de marzo de 2017, de <http://www.recuperaresiduosencementeras.org>.
- Romero Lankao, P., Lopez, H., Rosas, A., Gunther, G., & Correa, Z. (2005)**. *Can cities reduce global warming? Urban development and carbon cycle in Latin America*. IAI, UAM-X, IHDP, GCP, México.
- Rouge, C. y Rivet, R. (1999)**. *Valorización de residuos y subproductos en fábricas de cemento. PROMA-96. - Combustibles alternativos en la fabricación de cemento*. OFICEMEN (Agrupación de Fabricantes de Cemento de España).
- Sanders D., Battye R., Walsh S., Lee-Greco J., (2000)**. *NOx Control Technologies for the Cement Industry, U.S. EPA*. Recuperado de https://www3.epa.gov/airquality/ctg_act/200009_nox_epa457_r-00-002_cement_industry.pdf.
- Sanjuán Barbudo, M. A. y Chinchón Yepes, S. (2014)**. *Introducción a la fabricación y normalización del cemento portland*. Universidad de Alicante. España.
- Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación. (2015)**. Tercera Comunicación Nacional de la República Argentina a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático. Cambio climático en Argentina; tendencias y proyecciones.
- Somary, G., y Viet, E. (1999)**. Controlling Emissions in Cement Manufacturing. *Cement Americas*, May–June.



Tulloch, M. y Li, J. (2004). Applications of satellite remote sensing to urban air-quality monitoring: status and potential solutions to Canadá. *Environmental Informatics Archives*, 2 (1), 846-854.

U.S. Environmental Protection Agency. (1999) *Óxidos de nitrógeno. ¿Por qué y cómo se controlan?*. Recuperado de <https://www3.epa.gov/ttncaatc1/dir1/fnoxdoc.pdf>.

Wang, L., Pereira, N. y Hung, Y. (2005), *Advanced Air and Noise Pollution Control*. Segunda edición. Totowa New Jersey: Human Press.

Watson, J.G. y Chow, J. (2014). Receptor Models for Source apportionment of suspended particles. En *Introduction to environmental forensics* (273-310). Academic Press.



12. AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer inicialmente a mi directora Dra. Ofelia Katusich, siempre dispuesta a ayudarme con mis dudas y atenta a todo lo que necesitara. Al Departamento de Industrias y Servicios de la Municipalidad de Comodoro Rivadavia, que colaboró permitiéndome acceder a valiosa información, a las profesoras Marisa Garriga y María Ester Carvia de la facultad de Ingeniería por brindarme su material propio elaborado sobre la temática y por último, al Gerente de la empresa Petroquímica Ing. Bacigalupo por su predisposición para asesorarme en temas específicos de la industria cementera.