

Orientaciones sobre las mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales para el reciclaje y eliminación de artículos que contienen éteres de difenilo polibromado (PBDE) enunciados en el Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes

Borrador
Julio de 2012



unitar

United Nations Institute for Training and Research



Stockholm Convention



UNEP

DRAFT

Declaración de exención de responsabilidad

Las opiniones expresadas en esta publicación no reflejan necesariamente las opiniones de la Secretaría del Convenio de Estocolmo (SCE), del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONUDI), del Instituto de Naciones Unidas para Formación Profesional e Investigaciones (UNITAR), las Naciones Unidas (ONU) u otras organizaciones contribuyentes. Ni SEC, PNUMA, ONUDI, UNITAR ni las Naciones Unidas aceptan responsabilidad alguna por la exactitud o la exhaustividad de los contenidos y no se hacen responsables por ninguna pérdida o ningún perjuicio que pudiera derivar, directa o indirectamente, del uso de esta publicación o en relación con su contenido.

Tabla de contenidos

1	Introducción.....	10
1.1	Propósito	10
1.2	Estructura del documento de orientación	10
1.3	Relación con el Convenio de Basilea	12
1.4	Relación con otras preocupaciones ambientales	12
2	Información básica sobre COP-PBDE.....	14
2.1	COP-PBDE incluidos en el Convenio	14
2.2	Producción de mezclas comerciales de PBDE	15
2.3	Usos pasados de COP-PBDE	15
2.3.1	Usos pasados de c-PentaBDE	15
2.3.2	Usos pasados de c-OctaBDE	16
2.4	Riesgos asociados con los COP-PBDE	17
2.5	COP-PBDE en los flujos de materiales, en el reciclado y al final de la vida útil	17
2.5.1	El c-PentaBDE en la reutilización, el reciclaje y los flujos de residuos	18
2.5.2	C-OctaBDE en la reutilización, reciclaje y los flujos de residuos	21
2.6	Separación de materiales que contienen COP-PBDE	22
3	Principios generales y consideraciones transversales para el reciclaje y la eliminación de artículos que contengan COP-PBDE	23
3.1	Consideraciones generales sobre las MTD y MPA	23
3.2	Gestión de residuos	23
3.2.1	La responsabilidad del productor	24
3.3	Gestión del ciclo de vida de materiales que contienen COP-PBDE	25
3.3.1	Consideraciones sobre el ciclo de vida de la fracción polimérica de vehículos	25
3.3.2	Consideraciones del ciclo de vida para el reciclaje de RAEE y plástico de RAEE	26
3.3.3	Consideraciones del ciclo de vida para la gestión de la espuma de poliuretano	26
3.3.4	Consideraciones del ciclo de vida para la recuperación de bromo	27
3.4	Alternativas a los COP-PBDE	29
3.5	Monitoreo de COP-PBDE/bromo en los polímeros	31
4	MTD y MPA específicas: plástico que contiene COP-PBDE/BFR en los RAEE	32
4.1	Reutilización de AEE	32
4.2	Consideraciones sobre el reciclado de materiales plásticos que contienen COP-PBDE	32
4.2.1	Rotulado de fracciones y artículos plásticos que contienen COP-PBDE	33
4.2.2	Tecnologías de procesamiento de plásticos para minimizar la exposición	34
4.2.3	Tipos y composición de los plásticos que contienen COP-PBDE	34
4.3	Tecnologías para separar los polímeros que contienen COP-PBDE	36
4.3.1	Manual de métodos de desmantelamiento	38

4.3.2	Tecnologías de detección individuales para separar plásticos a granel y desguazados que posiblemente contengan COP-PBDE	39
4.3.3	Combinaciones de tecnologías para la producción de productos comercializables	41
4.3.4	Comparación de tecnologías para separar las corrientes de polímero	43
4.3.5	Plantas a escala completa para separar RAEE y plásticos que contienen COP-PBDE	44
4.4	Recuperación de energía y gestión del final de la vida de los plásticos que contienen COP-PBDE	45
5	MTD y MPA específicas: Materiales con COP-PBDE/BFR en el sector del transporte.....	46
5.1	Reutilización de los vehículos que contienen COP-PBDE	47
5.2	Tratamiento y reciclaje de vehículos al final de su vida útil	48
5.2.1	Desmontaje y descontaminación del vehículo	48
5.2.2	Plantas de desguace	49
5.2.3	Reciclaje con técnicas mejoradas de descontaminación y tratamiento post desguace	50
5.3	Recuperación de energía y eliminación de ASR y demás residuos VFU	52
5.3.1	Recuperación de energía	52
5.3.2	Eliminación de ASR	52
5.4	Consideraciones sobre los países en desarrollo	52
6	MTD y MPA específicas: espuma de poliuretano que contiene COP-PBDE	54
6.1	Reutilización de muebles y colchones posiblemente afectados por COP-PBDE	54
6.2	Reciclado y recuperación de espuma de poliuretano	55
6.2.1	Rebond: Reciclaje de espuma de poliuretano con eliminación de c-PentaBDE	56
6.2.2	Recuperación de materiales a partir de los colchones	56
6.2.3	Remolienda	56
6.2.4	Recuperación de productos químicos (glucólisis)	57
6.3	Etiquetado de artículos producidos a partir de espumas PUR recicladas	57
6.4	Otros materiales posiblemente afectados por COP-PBDE	57
7	Recuperación de material o energía de los materiales que contienen COP-PBDE	58
7.1	Observaciones generales sobre el tratamiento térmico de materiales que contienen COP-PBDE	58
7.1.1	Valor calorífico y contenido de halógenos de materiales que contienen COP-PBDE	58
7.1.2	Monitoreo de PBDD/PBDF y liberación de PXDD/PXDF	58
7.1.3	Consideraciones sobre la corrosión causada por bromo/HBr	59
7.1.4	Consideraciones sobre la eliminación de HBr y bromo en los tratamientos de gases de combustión	59
7.2	Recuperación de energía de materiales que contienen COP-PBDE en incineradores	59
7.2.1	Incineración conjunta de plásticos de RAEE	60
7.2.2	Incineración conjunta de ASR en incineradoras de residuos sólidos	60
7.2.3	Recuperación de metales	61
7.2.4	Consideraciones sobre los países en desarrollo	61

7.3	Hornos de cemento	61
7.3.1	Consideraciones sobre los países en desarrollo	63
7.4	Sistemas de fundición	64
7.5	Pirólisis y gasificación de materiales que contienen COP-PBDE	64
7.5.1	Consideraciones sobre los países en desarrollo	64
7.6	Industria del metal	65
7.6.1	Fundiciones de cobre y fundiciones-refinerías integradas	65
7.6.2	Recuperación de materiales y de energía en hornos de arco eléctrico	68
7.6.3	Reciclaje de materia prima de polímeros de COP-PBDE en la industria siderúrgica primaria	69
7.6.4	Materiales que contienen COP-PBDE en las industrias secundarias de aluminio	69
7.6.5	Fundiciones de antimonio en el reciclaje de plásticos de RAEE	70
7.6.6	Consideraciones sobre los países en desarrollo y en transición	70
8	Eliminación de los materiales que contienen COP-PBDE en rellenos sanitarios	71
8.1	Inconvenientes de verter materiales que contienen COP-PBDE en los rellenos sanitarios	71
8.2	Rellenos sanitarios para disposición de materiales que contienen COP-PBDE	71
8.3	Consideraciones sobre los cuidados posteriores a largo plazo de los rellenos sanitarios	72
Referencias		73
Anexos		74
Anexo 1: Consideraciones generales sobre las MTD y MPA		74
	<i>Sistemas de gestión ambiental (SGA)</i>	74
	<i>Gestión de residuos y materiales en instalaciones y procesos</i>	75
	Operaciones de aplastado, triturado, cribado y lavado	79
	Consideraciones generales MTD y MPA con respecto a las emisiones al aire y el agua	79
	Prevención de la contaminación de suelos	81
Anexo 2: MTD y MPA genéricas para las tecnologías de procesamiento de plástico		82
	Técnicas para reducir las emisiones de COV / COSV al diseñar procesos	82
	Técnicas para reducir la emisión de COV/COSV en el diseño de plantas	83
Anexo 3: Disposición de materiales que contienen COP-PBDE en rellenos sanitarios		84
	Vertido de materiales que contienen COP-PBDE en rellenos sanitarios:	84
	Tipos de desechos vertidos que contienen COP-PBDE	85
	Categorías de los rellenos sanitarios que reciben residuos que contienen COP-PBDE	86
	Entrega de los residuos a los rellenos sanitarios	86
	Operación y mantenimiento de los rellenos sanitarios que contienen COP-PBDE	89
	Liberaciones de PBDE de los rellenos sanitarios	90
	Liberación de COP-PBDE de incendios de rellenos sanitarios	92
	Medidas MTD para evitar la liberación a corto y largo plazo de COP-PBDE de los rellenos sanitarios	93
	MTD y MPA para la atención posterior del relleno sanitario	95
	Minería de rellenos sanitarios e impacto de COP-PBDE	95

Resumen, conclusiones y perspectivas sobre el vertido de materiales que contienen COP-PBDE con respecto a las MTD y MPA	96
Anexo 4: Recuperación de bromo a partir de materiales que contienen COP-PBDE/BFR	97
Recuperación térmica del bromo	98
Tecnologías para separar COP-PBDE/BFR de la matriz de polímeros	99
Anexo 5. Determinación de COP-PBDE en artículos	101
Identificación de COP-PBDE por análisis estándar de PBDE	101
Técnicas rápidas de análisis GC-MS para COP-PBDE	101
Supervisión in situ de PBDE por espectroscopia Raman	101
Medición in situ de bromo en artículos	102
<i>Espectroscopia por chispa deslizando</i>	102
<i>Fluorescencia de rayos X (XRF)</i>	102
<i>Transmisión de rayos X (XRT)</i>	102

Lista de figuras

Figura 1-1: Estructura de la orientación y flujo de masa para la producción de estas sustancias y la aplicación de c-PentaBDE y c-OctaBDE y la reutilización, el reciclado y la eliminación de artículos que contengan estas sustancias	11
Figura 3-1: Jerarquía de la gestión de residuos.....	24
Figura 4-1: Composición de la mezcla rica en polímeros tras la recuperación de metales a partir de desguace de residuos electrónicos.....	35
Figura 4-2: Tipos de polímeros identificados en muestras pequeñas de polímeros de RAEE (% p/p)	35
Figura 4-3: Separación gradual de polímeros a partir de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos y su transformación en plástico valioso para el reciclaje.	38
Figura 5-1: Esquema de la transformación de un vehículo al final de su vida útil.....	47
Figura 5-2: Esquema del proceso de fragmentación.....	49
Figura 5-3: Composición de los residuos de la fragmentación	50
Figura A-1 Posibles opciones para el proceso de recuperación de bromo y cierre del ciclo de bromo (Tange y Drohmann 2002).	98

Lista de tablas

Tabla 2-1: Distribución típica de los homólogos de PBDE en productos comerciales de PBDE.....	14
Tabla 2-2: Producción total estimada de mezclas comerciales de PBDE, 1970-2005.....	15
Tabla 3-1: Emisiones comparativas e impactos de las tecnologías de reciclado y recuperación ζ (PNUMA 2010a).....	28
Tabla 4-1: Combinaciones de técnicas de separación, los materiales de entrada, productos, estado de desarrollo y los comentarios sobre la economía relacionada.....	44
Tabla 5-1: Piezas reciclables de un VFU	49
Tabla 5-2: Descripción general de las tecnologías post fragmentación.....	51
Tabla 7-1: Potencial redox de los halógenos y punto de ebullición / de fusión de halogenuros de potasio y sodio	59
Tabla 7-2: Capacidad de las fundiciones europeas	67
Tabla A-1: Tipos de rellenos sanitarios y restricciones correspondientes para la eliminación de desechos que contienen COP-PBDE. La tabla sirve como ejemplo con arreglo a las clasificaciones existentes en Europa (Comisión Europea, 1999), y pueden variar en los diferentes países	87

Abreviaturas y siglas

ABS	Estireno de acrilonitrilobutadieno
AEE	Artículos/aparatos eléctricos y electrónicos
ASR	Residuos de desguace (fraccionamiento) de automotores
BDP	Bisfenol A-bis (difenilfosfato)
c-PentaBDE	Éter de pentabromodifenilo de calidad comercial
CRT	Tubo de rayos catódicos
BFR	Retardante de llama bromado
BSEF	Foro Científico y Ambiental del Bromo
c-DecaBDE	Éter de decabromodifenilo
CEPOC	Comité de Examen de los contaminantes orgánicos persistentes
CFC	Clorofluorocarbono
CKD	Polvo de horno de cemento
c-OctaBDE	Éter de octabromodifenilo de calidad comercial
COP	Contaminantes orgánicos persistentes
COSV	Compuestos Orgánicos Semivolátiles
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
CP	Conferencia de las Partes
C y D	Construcción y demoliciones
DOPO	Dihidro oxafosfafenantreno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
EAF	Horno de arco eléctrico
FPF	Espuma flexible de poliuretano
FR	Retardante de llama o pirorretardante
GEI (GHG)	Gas con efecto invernadero
GAR (ESM)	Gestión ambientalmente racional
HBB	Hexabromobifenilo
HBCD	Hexabromociclododecano
HFC	Hidrofluorocarbono
HIPS	Poliestireno de alto impacto
MPA	Mejores prácticas ambientales
MTD	Mejores técnicas disponibles
NIR	Infrarrojo cercano
PBB	Bifenilo polibromado
PBDD/PBDF	Dibenzo-p-dioxinas polibromadas y dibenzofuranos polibromadas
PBDE	Éter de difenilo polibromado
PBT	Tereftalato de polibutileno
PC	Policarbonato
PCB	Bifenilo policlorado
PCDD/PCDF	Dibenzo-p-dioxinas policloradas y dibenzofuranos policlorados
PET	Tereftalato de polietileno
PFR	Retardante de llama a base de fósforo
PP	Polipropileno
PPE	Éter de polifenilo
PPO	Óxido de polifenilo
PS	Poliestireno
PUR	Poliuretano
PVC	Cloruro de polivinilo
PWB	Placa de cableado impresa

PXDD/PXDF	Dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos polibromados policlorados
RAEE	Residuos de artículos eléctricos y electrónicos
RDP	Resorcinol-bis (difenilfosfato)
RoHS	Restricción del uso de ciertas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos
RSU (MSW)	Residuos sólidos urbanos
S/F	“¿flota o se hunde?”
SAO (ODS)	Sustancias que agotan la capa de ozono
SGA	Sistema de gestión ambiental
TEQ	Cantidad tóxica equivalente
TOC	Carbono total orgánico
VFU	Vehículo fuera de uso
VFU	Vehículos al Final de su Vida Útil
XRF	Fluorescencia de rayos X
XRT	Transferencia de rayos X

DRAFT

1 Introducción

1.1 Propósito

En mayo de 2009, la Conferencia de las Partes hizo una enmienda al Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes (COP), añadiendo varios éteres de bifenilos (difenilos) polibromados (PBDE) en su anexo A:

- Éter de hexabromodifenilo y éter de heptabromodifenilo¹
- Éter de tetrabromodifenilo y éter de pentabromodifenilo²

A los efectos de este documento, se reúne a estos productos químicos colectivamente bajo la denominación COP-PBDE. El éter de hexabromodifenilo y el éter de heptabromodifenilo están contenidos en el éter de pentabromodifenilo de calidad comercial (c-PentaBDE) y el éter de tetrabromodifenilo y el éter de pentabromodifenilo están contenidos en el éter de octabromodifenilo comercial (c-OctaBDE).

El objetivo principal de este documento es orientar sobre las mejores técnicas disponibles (MTD) y las mejores prácticas ambientales (MPA) para el reciclaje y disposición final de los productos y artículos que contienen COP-PBDE en forma ambientalmente racional, siguiendo las recomendaciones de la Conferencia de las Partes para la eliminación de los COP-PBDE del flujo de residuos. Las MTD son la etapa más eficaz y avanzada en el desarrollo de actividades y sus métodos de operación, que indican la idoneidad práctica de determinadas técnicas. Las MPA describen la aplicación de la combinación más adecuada de medidas y estrategias de control ambiental. Este documento también apunta a ayudar a las Partes en la revisión y actualización de sus PNA, ya que aporta información sobre cómo cumplir con las obligaciones del Convenio en lo referente a los COP-PBDE en los flujos de materiales pertinentes, como se muestra en la figura 1-1. El documento da orientación sobre la elaboración de planes de acción para la gestión ambientalmente racional (GAR) de artículos y materiales que contienen COP-PBDE considerando los resultados del inventario de COP-PBDE. En particular, este documento será de utilidad para los puntos focales nacionales del Convenio de Estocolmo, la unidad de coordinación del proyecto a cargo de realizar la revisión del PNA y la actualización del proyecto, y para los equipos de trabajo encargados de realizar los inventarios de COP-PBDE y desarrollar planes de acción para la gestión de COP-PBDE.

Además, este documento analiza el reciclaje de los productos y artículos que contienen COP-PBDE, y la eliminación de estas sustancias químicas.

1.2 Estructura del documento de orientación

El Capítulo 1 resume la finalidad y la estructura de este documento (véase la figura 1-1). También explica su relación con el Convenio de Basilea (CB) en el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación.

¹ La lista incluye éter de tetrabromodifenilo y éter de pentabromodifenilo, a saber: éter de 2,2', 4,4'-tetrabromodifenilo (BDE-47, No. CAS: 40088-47-9) y éter de 2,2', 4,4',5-pentabromodifenilo (BDE-99, No. CAS: 32534-81-9) y otros éteres de tetrabromodifenilo y pentabromodifenilo presentes en el éter de pentabromodifenilo de calidad comercial.

² La lista incluye éter de hexabromodifenilo y éter de heptabromodifenilo, es decir, éter de 2,2', 4,4', 5,5' hexabromodifenilo (BDE-153, No. CAS: 68631-49-2), éter de 2,2', 4,4', 5,6' hexabromodifenilo (BDE-154, No. CAS: 207122-15-4), éter de 2,2', 3,3', 4,5', 6 heptabromodifenilo (BDE-175, CAS No: 446255-22-7), éter de 2,2', 3,4,4', 5'6'-heptabromodifenilo (BDE-183, No. CAS: 207122-16-5) y otros éteres de hexabromodifenilo y heptabromodifenilo presentes en el éter de octabromodifenilo de calidad comercial.

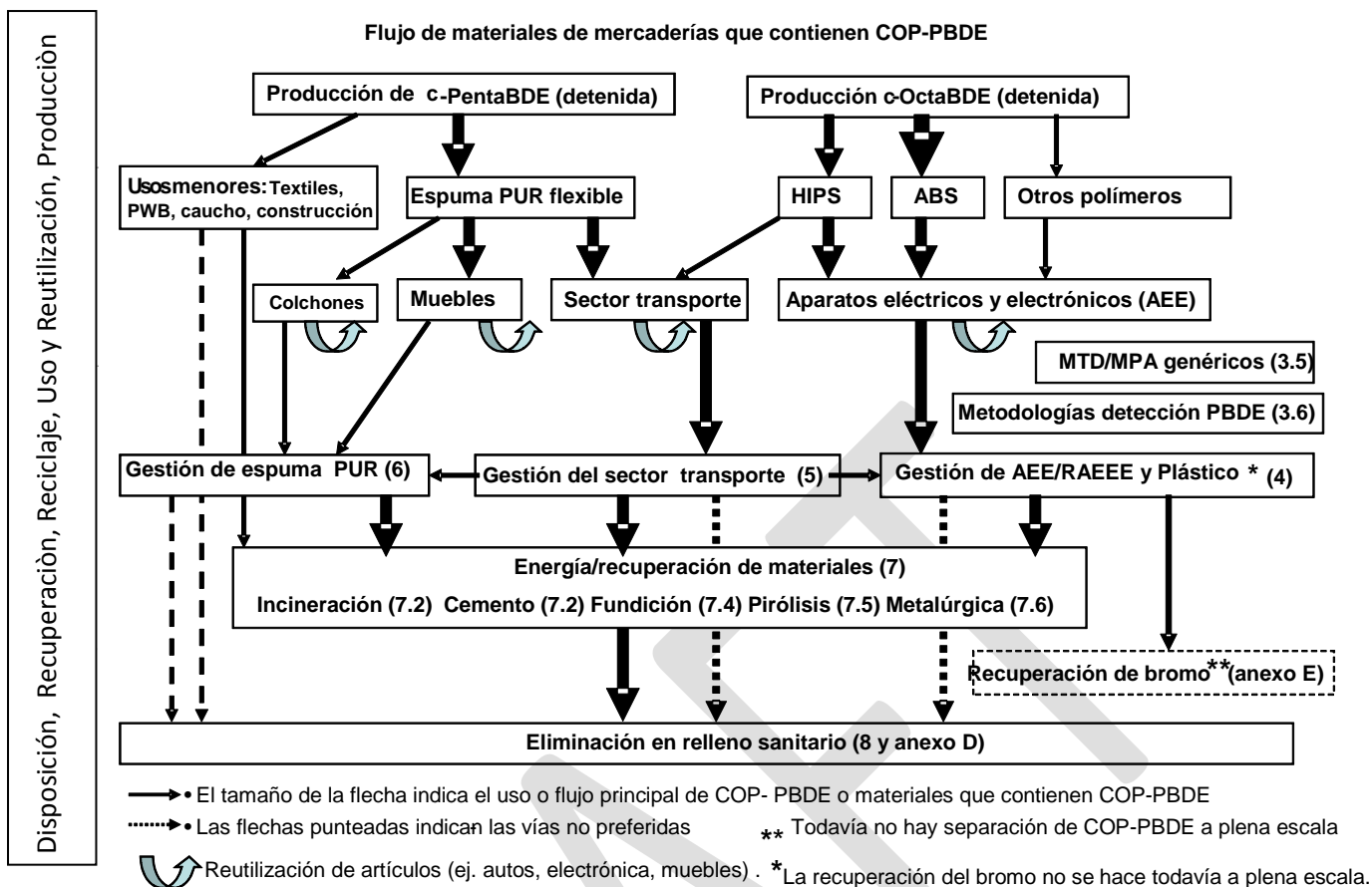


Figura 1-1: Estructura de la orientación y flujo de masa para la producción de estas sustancias y la aplicación de c-PentaBDE y c-OctaBDE y la reutilización, el reciclado y la eliminación de artículos que contengan estas sustancias

El capítulo 2 proporciona información básica sobre COP-PBDE (2.1), una estimación de la cantidad total de producción de c-PentaBDE y c-OctaBDE (2.2), los principales usos pasados de c-PentaBDE y c-OctaBDE (2.3), los riesgos que entrañan los COP-PBDE (2.4), y la información sobre COP-PBDE en los flujos y reciclaje de materiales y al final de su vida útil.

El capítulo 3 (complementado por los Anexos 1 y 2) abarca principios y consideraciones generales para el reciclaje y la eliminación de artículos que contengan COP-PBDE conforme la jerarquía de gestión de residuos (3.2), la gestión del ciclo de vida (3.3), las alternativas a los COP-PBDE (3.4), y el seguimiento del bromo y COP-PBDE en polímeros (3.5).

El capítulo 4 trata sobre las tecnologías MTD y MPA para la reutilización de aparatos eléctricos y electrónicos (AEE) (4.1), reciclado de materiales plásticos de RAEE (4.2), las tecnologías de separación de los plásticos que contienen COP-PBDE (4.3), y el manejo de los plásticos que contienen COP-PBDE al final de su vida (4.4).

El capítulo 5 examina las opciones sobre las MTD y MPA para el manejo de los materiales que contienen COP-PBDE en el sector del transporte (automóviles, autobuses, camiones, trenes, embarcaciones y aviones) para su reutilización (5.1), el tratamiento y el reciclaje de vehículos al final de su vida útil (VFU) (5.2), y la recuperación de energía y la eliminación de residuos de desguace (fraccionamiento) de automotores (ASR por sus siglas en inglés) y otros residuos de FVU (5.3).

El capítulo 6 describe las MTD y MPA para la gestión y transformación de espumas de poliuretano que contienen COP-PBDE; abarca la reutilización de muebles y colchones (6.1), el reciclado o recuperación de espuma de poliuretano (6.2), el etiquetado de los artículos producidos a partir de espumas PUR recicladas (6.3), y otros materiales posiblemente impactados por COP-PBDE (6.4).

El capítulo 7 contiene información acerca de las opciones de tratamiento térmico para los materiales que contienen COP-PBDE (7.1); se incluye la incineración de residuos (7.2), los hornos de cemento (7.3), los sistemas de fundición (7.4), y las tecnologías de pirólisis (7.5). También se hacen consideraciones sobre tecnologías MTD y MPA para diferentes industrias metalúrgicas secundarias que procesan materiales que contienen COP-PBDE (para recuperación de metales o producción de energía) (7.6).

El capítulo 8 (y el Anexo 3) analiza las inquietudes sobre el método menos favorecido de eliminación de los residuos que contienen COP-PBDE a los rellenos sanitarios, reconociendo que no todos los países tienen acceso a tecnologías de eliminación alternativas.

1.3 Relación con el Convenio de Basilea

El Convenio de Basilea sobre el Control de los Movimientos Transfronterizos de Desechos Peligrosos y su Eliminación fue aprobado en 1989 y entró en vigor en 1992. El Convenio de Basilea concierne directamente a la aplicación de las MTD y BET para la gestión de desechos que consistan en COP, que los contengan o estén contaminados con ellos. Teniendo en cuenta que los polímeros de los RAEE son los principales flujos de materiales potenciales que contienen COP-PBDE, hay muy importantes sinergias entre el Convenio de Estocolmo y el Convenio de Basilea. El Convenio de Basilea impone obligaciones a los países que son Partes; entre otras cosas, los obliga a minimizar la generación de residuos peligrosos, garantizar que se disponga de instalaciones de eliminación adecuadas, y a garantizar una gestión ambientalmente racional de los desechos.

En diciembre de 2006, en su octava reunión, la Conferencia de las Partes del Convenio de Basilea aprobó las directrices técnicas generales actualizadas para el manejo ambientalmente racional de desechos de COP, desechos que los contengan o que estén contaminados con ellos. Estas directrices abordan cuestiones relacionadas con las tres cuestiones fundamentales de la definición planteadas en el párrafo 2 del artículo 6 del Convenio de Estocolmo. En su décima reunión, en octubre de 2011, la Conferencia de las Partes del Convenio de Basilea adoptó un programa de trabajo³ con respecto a los COP incluidos en el Convenio de Estocolmo en 2009, para la actualización de las directrices generales y la preparación de directrices técnicas específicas.

1.4 Relación con otras preocupaciones ambientales

El artículo 3, párr. 6 del Convenio de Estocolmo pide a las Partes que gozan de una exención específica o finalidad aceptable tomar medidas para garantizar que cualquier producción o utilización correspondiente a esa exención o finalidad se realice de manera que evite o minimice la exposición humana y las emisiones al medio ambiente. Esta guía ha sido desarrollada para orientar a las Partes, para que puedan enfrentar adecuadamente los riesgos que plantean el ácido sulfónico de perfluorooctano (PFOS) y sus sustancias afines.

Los flujos de materiales que contienen COP-PBDE podrían contener otros contaminantes críticos:

- **Los AEE** contienen una amplia gama de contaminantes detallados por la Agencia Sueca de Protección Ambiental (EPA) (Naturvardsverket, 2011). Ciertas fracciones de los AEE - en particular los aparatos de aire acondicionado - contienen sustancias que agotan el ozono (SAO), tales como los clorofluorocarbonos (CFC) y gases de efecto invernadero (GEI) tales como los hidrofluorocarbonos (HFC).
- **Los VFU** contienen, además de una amplia gama de contaminantes orgánicos persistentes, otros contaminantes como metales pesados, SAO y/o gases de efecto invernadero.

³ Decisión BC-10/9.

- **La espuma de poliuretano (PUR)** puede contener importantes agentes de soplado con SAO (por ejemplo, CFC) o efecto de gas invernadero (GEI) (por ejemplo diclorometano).

En el reciclaje y eliminación de estos flujos de materiales, se pueden movilizar y liberar estos productos químicos tóxicos, dando lugar a exposición humana y contaminación del medio ambiente (Wong y col., 2007; PNUMA, 2010b). Entre los compuestos que más preocupan en el curso del reciclaje y disposición de los residuos RAEE se encuentran el plomo, el mercurio y, junto con los PBDE, también productos químicos listados en el Anexo C [en particular, las dibenzo-*p*-dioxinas policloradas y los dibenzofuranos policlorados (PCDD/PCDF)] y las dioxinas y furanos bromados relacionados. Se han medido niveles extremadamente altos (en algunos casos, los más altos jamás medidos) de estos compuestos en muestras ambientales y humanas recogidas en las zonas donde se realiza reciclaje no controlado de RAEE (PNUMA 2010a, 2010b; Naturvardsverket, 2011). La liberación de SAO y de gases de efecto invernadero también es sumamente preocupante, y podría ocurrir de no adoptarse medidas MTD y MPA para la disposición final de los RAEE y residuos de FVU, entre otros.

Por lo tanto, el reciclaje y la eliminación de los flujos de materiales que contienen COP-PBDE requieren un enfoque integral que considere todos estos contaminantes, las liberaciones y emisiones, y los riesgos que entrañan. La presencia de sustancias SAO, los gases de efecto invernadero, metales pesados (como el plomo y el mercurio), los nuevos COP y los COP producidos no intencionalmente presentan una oportunidad para crear sinergias entre todas las actividades relativas a la aplicación de los Convenios (Estocolmo, Rotterdam y Basilea, el Protocolo de Montreal y el Convenio de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático), reduciendo al mínimo los distintos contaminantes que plantean diferentes riesgos. El enfoque de evaluación del ciclo de vida (ECV) (que se describe en la sección 3.3 como herramienta de decisión) garantiza que todos estos impactos ambientales sean tenidos en cuenta, y que se los evalúe de manera adecuada para poder tomar decisiones basadas en el conocimiento, ajustando los esquemas de reciclaje y el régimen de eliminación de los distintos COP-PBDE que contiene los flujos de materiales, para utilizar los más adecuados. Para estos flujos de materiales, se alienta a las Partes a tomar las precauciones adecuadas para asegurar la minimización de las emisiones de todos los contaminantes cuando se aplican las MTD y MPA tal como se establece en las presentes directrices.

2 Información básica sobre COP- PBDE

2.1 COP- PBDE incluidos en el Convenio

Los éteres de bifenilo polibromados (PBDE, Figura 2-1) son un grupo de productos químicos aromáticos organobromados industriales utilizados desde la década de 1970 como aditivos retardantes de llama en una extensa gama de productos - sobre todo en productos de consumo. Los PBDE se solían producir con tres distintos grados de bromación, y eran comercializados como PentaBDE comercial, OctaBDE comercial y DecaBDE comercial (Alaee y col., 2003; Prevedouros y col., 2004; SFT, 2009). En la tabla 2-1 se muestran algunas de las distribuciones típicas de homólogos de c-PentaBDE y c-OctaBDE. Si bien no se ha demostrado que c-DecaBDE⁴ contenga COP-PBDE, sí puede formar COP-PBDE por desbromación durante su ciclo de vida, por lo que representa un importante reservorio de COP-PBDE (PNUMA, 2010c; Ross y col., 2009).

El PentaBDE de calidad comercial (c-PentaBDE), los homólogos “éter de tetrabromodifenilo y éter de pentabromodifenilo”, así como el c-OctaBDE, “éter de hexabromodifenilo y éter de heptabromodifenilo” están listados en el Convenio de Estocolmo.

Tanto tetraBDE, pentaBDE, hexaBDE como heptaBDE están enunciados en el Anexo A del Convenio, y las Partes deben eliminar su producción y uso, con sujeción a las excepciones permitidas por el Convenio. En este documento todos quedan abarcados bajo la sigla COP-PBDE. En realidad, octaBDE, nonaBDE y decaBDE presentes en la mezcla no están definidos como contaminantes orgánicos persistentes, ya que no cumplen todos los criterios de los COP. Sin embargo, al degradarse, estos PBDE muy bromados pueden dar lugar a COP-PBDE por desbromación (PNUMA, 2010b, 2010c).

Los COP-PBDE persisten mucho tiempo en el medio ambiente; son bioacumulativos y tienen un alto potencial de transporte a larga distancia en el medio ambiente. Estos productos químicos se han detectado en los seres humanos y la biota en todas las regiones. No hay evidencia de efectos nocivos en los seres humanos y la vida silvestre (Shaw y col., 2010).

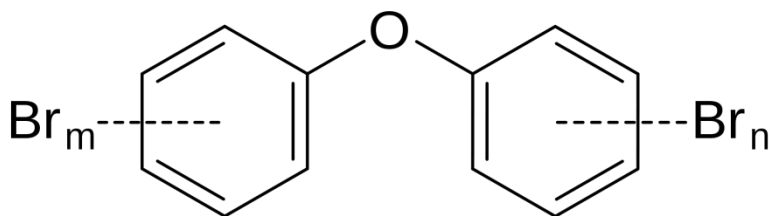


Figura 2-1: Estructura de los éteres de difenilo polibromados (PBDE)

Tabla 2-1: Distribución típica de los homólogos de PBDE en productos comerciales de PBDE

Producto comercial	Congénere % por peso						
	tetraBDE	PentaBDE	hexaBDE	heptaBDE	OctaBDE	nonaBDE	decaBDE
C-PentaBDE	24-38	50-60	4-8				
C-OctaBDE			10-12	44	31-35	10-11	<1
C-DecaBDE						<3	97-98

(Sellstrom y col., 2005; La Guardia y col., 2006)

⁴ El DecaBDE puede degradarse en los procesos térmicos, procesos ambientales y en la biota, dando PBDE de menor bromación, inclusive COP-PBDE (PNUMA, 2010c). Otros productos de degradación clave son los dibenzofuranos polibromados y, bajo ciertas condiciones, las dibenzo-p-dioxinas polibromadas (Weber y Kuch, 2003; Ebert y Bahadir, 2003; PNUMA, 2010b).

2.2 Producción de mezclas comerciales de PBDE

El c-PentaBDE se produjo en Israel, Japón, Estados Unidos y la Unión Europea (UE), y posiblemente en China (PNUMA, 2006a, 2010b). La UE interrumpió su producción en 1997. Supuestamente, desde finales de la década de 1990, Estados Unidos era el principal productor de COP-PBDE, pero puso fin a su producción en 2004.⁵

El c-octaBDE se solía producir en los Países Bajos, Francia, Estados Unidos, Japón, Reino Unido e Israel. La producción se detuvo en la Unión Europea, Estados Unidos y la Cuenca del Pacífico en 2004; no hay información que indique que se esté produciendo en ningún país en desarrollo (BSEF 2007).

Los datos de producción de PBDE compilados para el Comité de Examen de los COP (CECOP) del Convenio de Estocolmo indican que entre 1970 y 2005 la producción total de todos los PBDE rondaba entre 1,3 millones y 1,5 millones de toneladas (PNUMA, 2010a). Se estima que la cantidad total de c-PentaBDE y c-OctaBDE usado a nivel mundial es de alrededor de 100.000 toneladas de cada uno. Se ha estimado que la producción de decaBDE⁶ - un producto que no está en la lista - era de más de 1,1 millones de toneladas hasta 2005 (véase la tabla 2-3). Mientras que la producción de los COP c-PentaBDE y c-OctaBDE terminó en 2004, la producción de DecaBDE continúa.

Tabla 2-2: Producción total estimada de mezclas comerciales de PBDE, 1970-2005

Mezcla comercial	Toneladas
c-PentaBDE	91.000 a 105.000
c-OctaBDE	102.700 a 118.500
c-DecaBDE	1.100.000 a 1.250.000

(PNUMA, 2010a; obtenido de Schenker y col., 2008 y Li y col., 2010)

2.3 Usos pasados de COP- PBDE

Los principales sectores manufactureros que han utilizado COP-PBDE son los siguientes:

- Industria de organobromados;
- Industria eléctrica y electrónica;
- Industria del transporte;
- Industria del mueble;
- Industria textil y fabricación de alfombras;
- Industria de la construcción;
- Industria del reciclaje;

2.3.1 Usos pasados de c-PentaBDE

Se considera que entre 90% y 95% del c-PentaBDE fue utilizado para el tratamiento de espuma de poliuretano (PUR). Estas espumas se emplearon principalmente en aplicaciones de la industria automotriz y en tapicería. Entre los usos menores se encuentran los textiles, placas de circuitos impresos, espuma aislante, revestimientos de cables, cintas transportadoras, lacas y posiblemente aceites usados para la perforación en yacimientos (PNUMA, 2007). Se estima que la cantidad total de c-PentaBDE utilizado para

⁵ Hay dudas sobre el volumen de producción de c-PentaBDE en China y sobre la fecha de finalización de su producción (PNUMA, 2010a, 2010b).

⁶ DecaBDE se degrada con el tiempo a PBDE menos bromados como POP-PBDE (PNUMA, 2010b, 2010c).

estos usos menores representa 5% o menos del uso total (SFT, 2009; PNUMA, 2010b). Alcock y col. (2003) estimaron que en términos generales 85.000 toneladas de c-PentaBDE se utilizaron en los Estados Unidos, y las restantes 15.000 toneladas en Europa. Puede que se haya producido y usado en Asia, pero no se dispone de datos fiables.

Es razonable afirmar que el uso de c-PentaBDE a nivel mundial se distribuye aproximadamente así: 36% en el transporte, 60% en muebles y el 4% restante en otros artículos; en general esas cifras concuerdan con la información analítica que surge de diferentes corrientes de residuos (PNUMA, 2010b).

El contenido promedio declarado de c-PentaBDE en la espuma de poliuretano es alrededor de 3-5% (% en peso) para tapicería, cojines, colchones, y almohadillado de alfombras (ENVIRON, 2003; PNUMA, 2010a), especialmente en países que aplican normas de inflamabilidad para estas aplicaciones (por ejemplo, Estados Unidos, Reino Unido). Es posible que se haya utilizado espuma de poliuretano en concentraciones más bajas (0,5 - 1% del peso) en el sector del transporte para aplicaciones como asientos, reposabrazos o reposacabezas, (Ludeka, 2011).⁷ Considerando una cifra aproximada de 100.000 toneladas de c-PentaBDE, y un uso del 4% en la espuma de poliuretano, de manera conservadora se puede estimar que la producción histórica de espuma tratada con c-PentaBDE sería de aproximadamente 2,5 millones de toneladas. Esta cifra puede haber sido inclusive mucho mayor teniendo en cuenta que una de las principales aplicaciones (espuma de poliuretano en el transporte en los Estados Unidos) utilizó c-PentaBDE a un nivel inferior. Además, el reciclaje de espuma de poliuretano contaminada mezclada con espuma PUR no afectada aumentó las cantidades totales de materiales de espuma PUR contaminados con COP-PBDE. Por más detalles, véase el capítulo 2 de la *Guía de Inventario de PBDE*.

2.3.2 Usos pasados de c-OctaBDE

El principal uso del c-OctaBDE en el pasado era en polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), lo que representa aproximadamente el 95% del c-OctaBDE comercializado en la UE. El ABS tratado se usaba principalmente para carcasas o cubiertas de aparatos eléctricos y electrónicos (AEE), en particular para carcasas de tubos de rayos catódicos (CRT) y equipos de oficina, como fotocopiadoras e impresoras comerciales.⁸ Otros usos menores fueron poliestireno de alto impacto (HIPS), tereftalato de polibutileno (PBT), y polímeros de poliamida. Aunque la mayoría de estos polímeros estuvieron destinados a la electrónica, también se usó algo en el sector del transporte.

Otros usos menores descritos en la literatura incluyen nylon, polietileno de baja densidad, policarbonato, resinas de fenol, poliésteres insaturados, adhesivos y recubrimientos (PNUMA 2010a, b).

Las concentraciones típicas en las aplicaciones más importantes fueron entre 12% en peso y 18% en peso; en aproximadamente 100.000 toneladas de c-OctaBDE la proporción de aplicación fue 15% del peso. Puede

⁷ MVSS 302 establece que el acabado de los asientos y la espuma de revestimiento de los automóviles debe contener diferentes cantidades de retardante de llama, según se analice las materias primas de la espuma o los asientos compuestos, revestimientos del techo o del suelo de automóviles. Uno de los principales proveedores mundiales de asientos declaró que para la fabricación de productos de espuma moldeada como para asientos, reposabrazos y reposacabezas, se exige agregar entre 0,5% y 1,0% de aditivos retardantes de llama. Se logró detectar concentraciones de 2-5% de retardantes de llama en acolchados de alfombra moldeada, y, dependiendo de la tela de revestimiento de techo y el grado del sustrato de espuma, se podía encontrar hasta 15% de contenido de pirorretardante en la espuma de laminado de la tela de revestimiento del techo (Luedeka, 2011).

⁸ En algunas regiones, como Europa y Japón, las carcasas de monitores de CRT y fotocopiadoras normalmente ya se tratan aparte.

estimarse que polímeros primarios tratados fueron aproximadamente 800.000 toneladas. Teniendo en cuenta el reciclado del c-OctaBDE en productos de plástico nuevos (contaminación secundaria), es probable que la cantidad total de los plásticos afectados sea considerablemente mayor. Por más detalles, véase el capítulo 2 de la *Guía para el Inventario de PBDE*.

2.4 Riesgos asociados con los COP- PBDE

Los riesgos que entraña cada COP individual han sido evaluados por el Comité de Examen de Contaminantes Orgánicos Persistentes (CECOP). Los perfiles de riesgo de c-PentaBDE (UNEP/POPS/POPRC.2/ 17/Add.1) y c-OctaBDE (UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.4) y los documentos de gestión de evaluación de riesgo para c-PentaBDE (UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.1) y c-OctaBDE (UNEP/POPS/ POPRC.4/15/Add.1), están disponibles y se pueden descargar de www.pops.int.

En algunas regiones, las exposiciones actuales a los COP-PBDE ya están en niveles que determinan efectos graves para la salud y están siendo medidos en estudios epidemiológicos (Herbstman y col., 2010). La *Revisión técnica de las implicaciones del reciclaje del éter de pentabromodifenilo y el éter de octabromodifenilo comercial* realizada para el CECOP (PNUMA 2010a, b) considera que los siguientes grupos tienen un alto riesgo si se exponen a COP-PBDE por participar en actividades de reciclaje:

- Los trabajadores de operaciones de RAEE de baja tecnología.
- Las personas que viven en zonas de los países en desarrollo o con economías en transición donde se llevan a cabo operaciones RAEE intensivas de baja tecnología (Wong y col., 2007).
- Los trabajadores que intervienen en la fabricación, reciclaje o instalación de materiales de espuma (Stapleton y col., 2008).
- Los niños pequeños y los bebés alimentados a pecho - especialmente en los países o localidades donde los individuos ya presentan cargas corporales elevadas. En estas situaciones, es probable que los productos reciclados se agreguen a esos niveles ya altos de exposición.
- Los trabajadores de fundiciones y otras industrias que procesan RAEE [posiblemente expuestos a liberaciones de PBDE de placas cableadas impresas (PWB) o plástico de RAEE, y las dibenzo-*p*-dioxinas y dibenzofuranos polibromados correspondientes (PBDD/PBDF)].
- Las mujeres en edad fértil y las embarazadas, por los posibles efectos nocivos sobre el desarrollo neurológico del feto (Herbstman y col., 2010).

La revisión también concluyó que la formación de PBDD/PBDF a lo largo de todo el ciclo de vida de los PBDE (Shaw y col., 2010) plantea importantes riesgos a tener en cuenta al evaluar los riesgos asociados con COP-PBDE (PNUMA, 2010a, b).

2.5 COP- PBDE en los flujos de materiales, en el reciclado y al final de la vida útil

A pesar de que supuestamente ya no se producen COP-PBDE, el principal desafío para su eliminación es la identificación de las reservas existentes y de los artículos que contienen COP-PBDE, y la eliminación de los materiales que contienen COP-PBDE al final de su vida útil.

Hay grandes volúmenes de estos materiales en el flujo de reciclaje mundial, y se supone que seguirán siendo utilizados en artículos de consumo (PNUMA, 2010a, b; Shaw y col., 2010). La reutilización y el reciclaje actuales de los materiales y desechos que contienen COP-PBDE llevaron a la COP4 a decidir una exención que permite el reciclaje y la reutilización bajo ciertas condiciones. La *Revisión técnica de las implicaciones del*

reciclaje del éter de pentabromodifenilo y del éter de octabromodifenilo comercial (PNUMA 2010a, b) destacó que claramente no es razonable correr el riesgo de que haya un aumento de la exposición a los COP-PBDE cuando se están realizando estudios epidemiológicos que miden los efectos graves que provoca en la salud en algunas regiones. Por lo tanto, es necesario controlar el reciclaje de los materiales que contengan COP-PBDE para usos en los que no se puede hacer un control efectivo de la exposición ulterior que provocan (PNUMA, 2010 a, b). Además, al final de sus vidas los artículos fuera de uso se convierten en residuos que pueden causar liberaciones adicionales (Hale y col., 2006). Por lo tanto, todas las existencias que queden deben ser eliminadas, o en su defecto, deben ser sometidas a una gestión ambientalmente racional. En este sentido, también se considera la recomendación de la COP5 que establece que, en la medida de lo posible, habría que poner fin al reciclaje de materiales que contienen COP-PBDE, siempre que sea factible.

En los capítulos y anexos de este documento se presentan algunos detalles técnicos de las tecnologías apropiadas para hacer frente a estos retos.

2.5.1 El c-PentaBDE en la reutilización, el reciclaje y los flujos de residuos

Los principales usos de c-PentaBDE fueron en espuma de poliuretano, la que a su vez se utilizó en el sector del transporte (automóviles, autobuses, trenes, etc.) y muebles (por ejemplo: sofás, asientos, cojines, etc.), con un uso limitado en colchones y algunos otros destinos. Por lo tanto, esta orientación para MTD y MPA tiene que encarar el tema de la reutilización y el reciclaje de estos importantes caudales de materiales (véanse los capítulos 5 y 6).

Otras aplicaciones con antiguos usos menores [por ejemplo, como aislante en la construcción, caucho tratado, textiles, resinas epoxi en artículos como placas de circuitos impresos, placas de cableado, cloruro de polivinilo (PVC), etc.], sólo podrían evaluarse si parecieran importantes en un determinado país.

En la figura 2-2 se muestra el principal uso y los flujos de reciclaje de materiales que contienen éter de pentabromodifenilo.

Transporte

La vida útil de los automóviles en los países industrializados es de 10 a 12 años, mientras que los autobuses y los trenes pueden tener una esperanza de vida más larga. Una parte considerable de los automóviles y otros medios de transporte ha sido y sigue siendo exportada desde los países industrializados hacia los países en desarrollo y los países con economías en transición para su reutilización; en esos países los vehículos a menudo se utilizan durante mucho tiempo antes de declararse fuera de uso (las piezas de repuesto también se siguen reutilizando más tiempo). Hoy en día hay una gran parte de la flota de transporte que fue fabricada entre 1970 y 2004 (automóviles, autobuses, y posiblemente trenes) que contiene c-PentaBDE y que todavía se encuentra en funcionamiento, probablemente en países en desarrollo. Esos vehículos que siguen en uso tendrán que ser identificados cuando lleguen al final de su vida y se decida su reutilización y reciclaje. Por lo tanto, el sector del transporte necesita MTD y MPA con ciertas consideraciones específicas para la gestión y control de materiales que contienen c-PentaBDE. El tratamiento planteado por las MTD y MPA de este flujo de materiales se trata en el capítulo 5. La espuma de poliuretano y el plástico que se reciclan actualmente en menor medida están cubiertos en los capítulos 4 y 7.

Muebles y colchones

El uso de c-PentaBDE (y otros retardantes de llama) en muebles o colchones depende de las normas de inflamabilidad de un país (Shaw y col., 2010). Debido a las normas de inflamabilidad para muebles que rigen en particular en los Estados Unidos y el Reino Unido, los muebles en América del Norte y el Reino Unido suelen ser ignífugos. Por lo tanto, el mobiliario y los colchones viejos (en particular los de instituciones como

prisiones, instalaciones militares, hospitales y hoteles) de estas regiones o países pueden contener éter de pentabromodifenilo (y otros retardantes de llama).

Se estima que la vida útil de los muebles en los países industriales es de unos 10 años. Por lo tanto, se calcula que en estas regiones, una parte considerable de los muebles que contienen c-PentaBDE ha sido ya eliminada o incinerada (ESWI, 2011), y una fracción menor de ellos debe haber sido reciclada, por ejemplo, en alfombras hechas con espumas recuperadas (rebond) (ver más abajo). No se sabe cuál es la entidad de las exportaciones de muebles desde América del Norte y el Reino Unido a otras regiones para su reutilización y reciclado, por lo que en algunos países este rubro debe ser considerado como una posible fuente de entrada de c-PentaBDE al sistema.

El c-PentaBDE también se utilizó en espuma rígida de poliuretano en la construcción, pero se lo considera un uso menor. No se sabe de otras actividades de reciclaje de la espuma rígida de poliuretano.

Industria textil y del caucho

El c-PentaBDE se ha utilizado⁹ en cantidades limitadas para el tratamiento de textiles para diferentes usos, como recubrimiento del reverso de cortinas y textiles funcionales (PNUMA, 2009). Aunque no está clara cuál es la cantidad de textiles que contienen COP-PBDE se reciclan, es razonable suponer que para materiales compuestos como los utilizados en el transporte la cantidad debe ser pequeña. Es posible que haya algo de reciclaje de otros textiles que contienen c-PentaBDE, pero lo más probable es que la cantidad de textiles que contienen COP-PBDE que estén en uso sea relativamente pequeña, ya que la aplicación de c-PentaBDE se abandonó hace ya una década. Siendo que el CECOP decidió recomendar a la Conferencia de las Partes el agregado del hexabromociclododecano (HBCD) a la lista de COP (CECOP-5/6¹⁰, se podría inferir que la gestión de los textiles tratados con retardantes de llama bromados dotados de propiedades similares a los COP pueda cobrar mayor relevancia en el futuro próximo, ya que una de las principales aplicaciones del HBCD es precisamente en el sector textil. El c-PentaBDE también se ha utilizado en la goma de las cintas transportadoras y otros usos menores (véanse los capítulos 7 y 8).

Placas de circuitos impresas / placas de cableado impresas

El uso de c-PentaBDE en las placas de circuitos y placas de cableado impresas (PWB por sus siglas en inglés) ha sido eliminado gradualmente.¹¹ Los PWB son uno de los componentes de los RAEE que terminan en ciertos países en desarrollo, donde los metales se recuperan utilizando métodos primitivos en el sector informal, o en simples fundiciones. Esto puede ser fuente de ciertos niveles de COP-PBDE y PBDD/PBDF (véase, por ejemplo Yu y col., 2008). Por lo tanto, urge definir y aplicar MTD y MPA para este flujo de materiales (véanse los capítulos 4, 7 y 8).

Reciclaje de espuma de poliuretano para la producción de nuevos artículos

Las espumas de PUR provenientes de muebles, transporte, vehículos al final de su vida útil y colchones son parcialmente recicladas mediante procesos tales como rebond y remolienda, y luego incorporadas a artículos nuevos.

⁹ El DecaBDE y HBCD se siguen utilizando en la impregnación de textiles.

¹⁰ http://informea.org/uploads/decisions/stockholm/3754_stockholm-POPRC-5-6-en_4df73f5fbb6d5.pdf

¹¹ Los principales retardantes de llama utilizados en PWB son el tetrabromobishenol A y sus derivados.

[Rebond de alfombras]

En los Estados Unidos y Canadá actualmente se practica el reciclaje en gran escala de la espuma de poliuretano para el almohadillado/rebond de las alfombras (Ludeka, 2011, véase el capítulo 6). Si bien no se conoce plenamente el alcance de esta actividad de reciclaje en otras regiones, parece ser limitada (DiGangi y col., 2011). En un estudio realizado en los Estados Unidos (Stapleton y col., 2008) se demostró por primera vez una importante exposición a COP-PBDE en los recicladores de PUR e instaladores de alfombras, lo que plantea obvios riesgos de exposición a los consumidores posteriores.

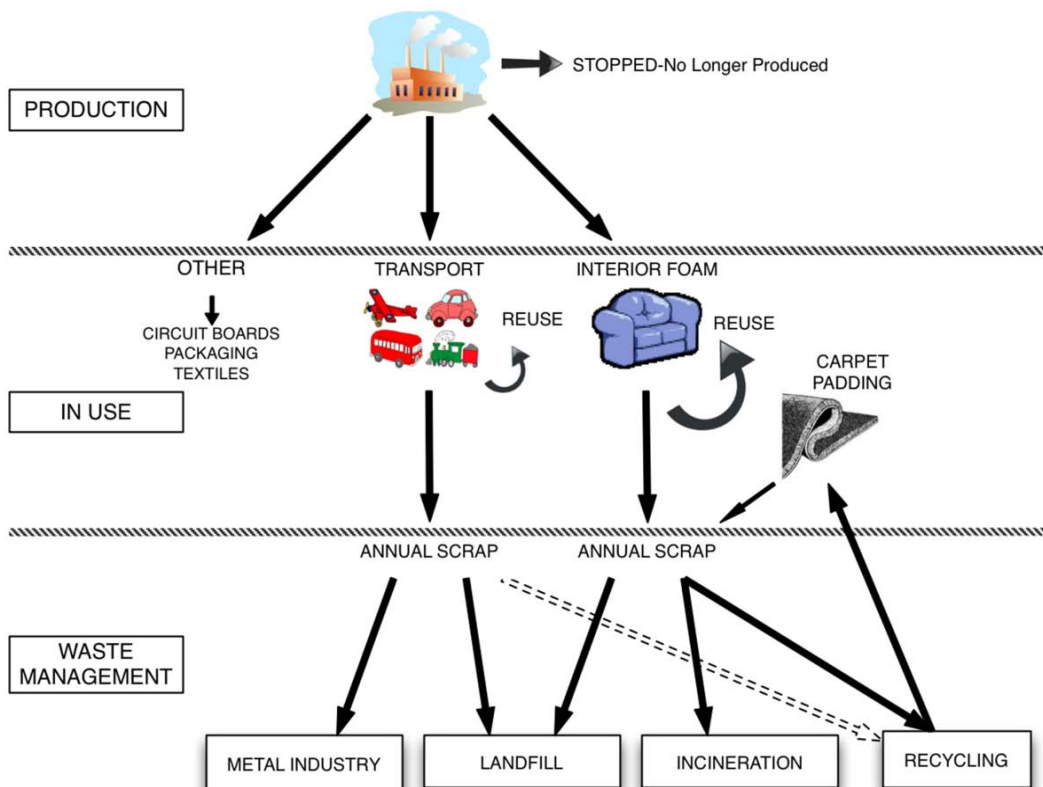
[Otras aplicaciones]

Si bien la mayor parte de los desechos de espuma de poliuretano se transforma en rebond de alfombras (en el mercado de los EE.UU.), los restos de descarte también pueden ser triturados y utilizados como embalaje y relleno para almohadas, lechos de animales domésticos, material aislante y juguetes de peluche. Los descartes de espuma también pueden ser utilizados para almohadillado de algunos muebles, aislamiento acústico, colchonetas de gimnasia, o asientos de autobuses escolares (PNUMA, 2010b; USEPA, 1996; Zia y col., 2007).

[Rectificado]

Eaves (2004) hizo notar que este proceso innovador permite a los fabricantes moler restos de espuma no criogénicamente, obteniendo polvos ultra finos que desplazan aproximadamente 20% del material virgen en la fabricación de nuevas espumas.

Es necesario adoptar medidas MTD y MPA para reducir los riesgos de la exposición, separando los materiales que contienen COP-PBDE de espuma de poliuretano (como se describe en el capítulo 6).



(adaptado de Alcock y col., 2003; PNUMA, 2010a, b)

Figura 2-2: Esquema del ciclo de vida de c-PentaBDE

2.5.2 C-OctaBDE en la reutilización, reciclaje y los flujos de residuos

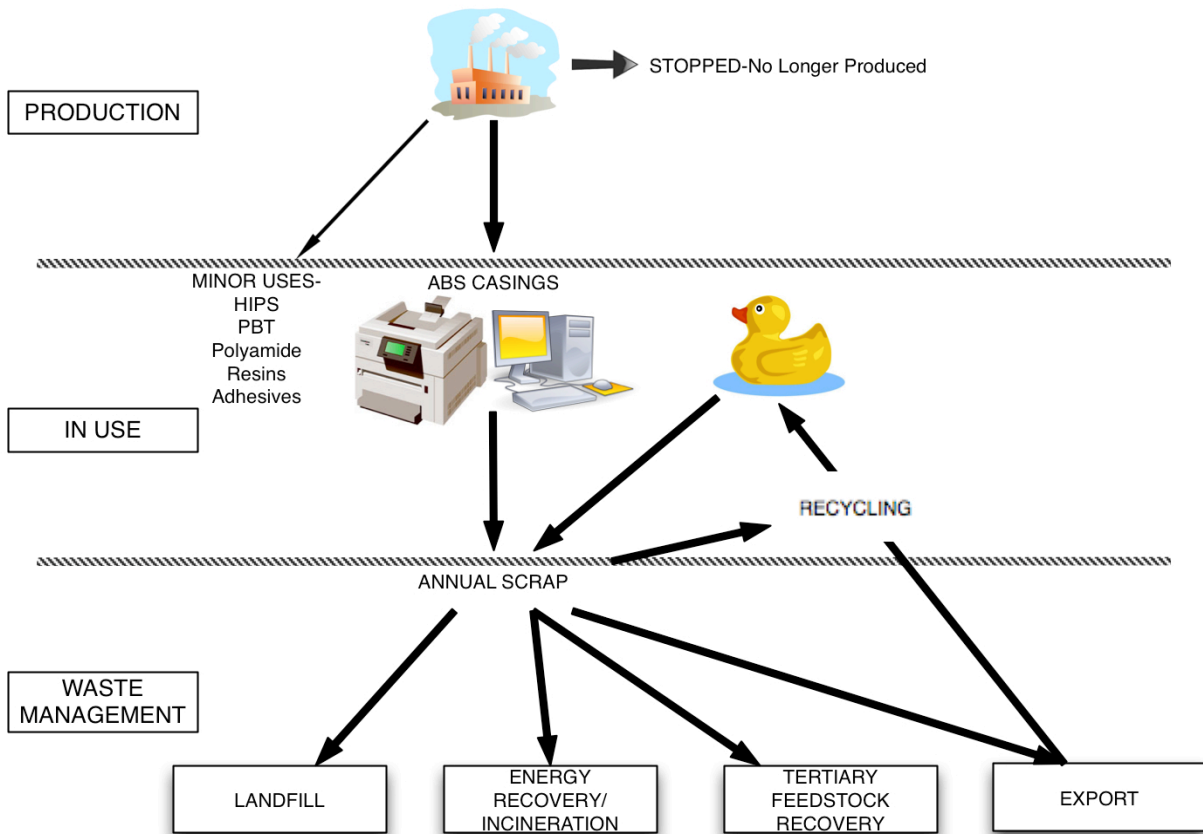
Europa y Japón dejaron de usar c-OctaBDE en la década de 1990. La producción de c-OctaBDE en los Estados Unidos cesó en 2004. El mayor contenido de c-OctaBDE se encuentra en polímeros (en particular ABS y HIPS) que se utilizan en los AEE y se encuentran presentes en RAEE. El uso del c-OctaBDE en polímeros en el sector del transporte fue limitado.

AEE en uso, AEE de segunda mano y RAEE

Los artículos electrónicos producidos antes de 2005 pueden tener c-OctaBDE como retardante de llama. Los principales aparatos son las pantallas o monitores de CRT de televisores y computadoras. En el pasado (y en algunos casos hasta el día de hoy) se exportaron grandes cantidades de AEE y RAEE desde los países y regiones industrializadas (por ejemplo, Estados Unidos, Europa y Japón) a los países en desarrollo para su reutilización o reciclaje. Las tecnologías de reciclado primitivas de los RAEE han dado lugar a grandes zonas contaminadas en los países en desarrollo, y a la exposición de los recicladores y la población en general (Wong y col., 2007; PNUMA, 2010a, 2010b).

Plásticos de reciclaje de RAEE y producción de artículos de plástico reciclado

El reciclaje mecánico de plásticos para uso posterior es fuertemente favorecido desde una perspectiva de la valorización de su ciclo de vida y la jerarquía de los residuos. Sin embargo, cuando los plásticos están contaminados con COP y otros materiales peligrosos, se debe prestar una especial atención a la forma en que se sigue la jerarquía de los residuos. El reciclaje de RAEE genera una fracción de plástico con pirorretardantes que posiblemente contengan COP-PBDE. Cierta cantidad del plástico de RAEE se envía a países en desarrollo como China e India, donde se reciclan y se usan para producir nuevos artículos. Estudios recientes han demostrado que se han reciclado plásticos que contienen COP-PBDE y otros BFR para producir artículos para los cuales no se requiere resistencia al fuego, como juguetes, artículos para el hogar y cintas de vídeo (Hirai y Sakai, 2007; Chen y col., 2009; Chen y col., 2010). Esto demuestra que no hay control del flujo de plásticos que contienen COP-PBDE y otros retardantes de llama enviados a reciclaje, y que se están mezclando plásticos que contienen COP-PBDE con polímeros que no retardan la llama para la producción de artículos con usos finales sensibles. Eso hace que en algunos casos el uso de plástico reciclado pueda ser mucho más peligroso que el uso original (reciclado de una carcasa de impresora para fabricar un juguete que puede ser mordisqueado por un niño, por ejemplo).



(adaptado de Alcock y col., 2003)

Figura 2-3: Diagrama esquemático del ciclo de vida del éter y potencial de emisiones

2.6 Separación de materiales que contienen COP- PBDE

Las recomendaciones del Comité de Examen de los COP - que fueron aceptadas por la COP5 - hacen hincapié en la importancia de separar los materiales que contienen COP-PBDE. Esto siguió a una amplia “Revisión técnica de las implicaciones de reciclar éteres de penta y octabromodifenilo comerciales” destinada al Comité de Examen de los COP (PNUMA 2010a, b). Para obtener información detallada acerca de los antecedentes de la gestión de COP-PBDE se debe consultar este informe de revisión y el anexo correspondiente (PNUMA 2010a, b).

Las obligaciones derivadas del Convenio de Estocolmo se aplican sólo a los BFR incluidos en el Convenio, es decir, COP-PBDE y HBB. Sin embargo, dadas las actuales limitaciones tecnológicas, a la fecha es difícil separar los materiales que contienen COP-PBDE de los que contienen otros retardantes de llama bromados que no figuran en el Convenio. Por lo tanto, en la práctica, para poder lograr la separación de materiales que contienen COP-PBDE, es imprescindible separar todos los materiales que contienen BFR o bromo de los materiales que no contienen BFR/bromo¹².

¹² En la “Revisión técnica de las implicaciones del reciclaje de los éteres de penta y octabromodifenilo de calidad comercial” (PNUMA 2010a, b) se analizan otras ventajas de separar los plásticos que contienen retardantes de llama bromados de los que no los contienen

3 Principios generales y consideraciones transversales para el reciclaje y la eliminación de artículos que contengan COP- PBDE

3.1 Consideraciones generales sobre las MTD y MPA

En este capítulo se resumen las medidas generales de seguridad o las precauciones necesarias para la gestión de los COP-PBDE. Estas medidas de seguridad se aplican a todos los tipos de productos e industrias que involucran a los COP-PBDE y que se relacionan con la gestión de residuos y la gestión del ciclo de vida de los productos. Las orientaciones que se aplican únicamente a ciertas categorías específicas del proceso se describen en los capítulos siguientes.

Las directrices de MTD y MPA del Convenio de Estocolmo sobre los COP no intencionales (Convenio de Estocolmo, 2007) describen brevemente principios tales como el desarrollo sostenible, el consumo sostenible, el enfoque precautorio, la contaminación integrada, la internalización de los costos ambientales, la responsabilidad ampliada (o extendida) del productor, la producción más limpia, análisis del ciclo de vida, y gestión del ciclo de vida. Todos estos principios son importantes para garantizar las MTD y MPA para la gestión de los flujos de materiales que contienen COP-PBDE en el reciclaje y la eliminación. Dada la especial importancia que tienen en la determinación de las opciones óptimas de reciclaje y eliminación, en este documento se aplican los conceptos de evaluación de ciclo de vida y gestión del ciclo de vida a lo largo de los flujos clave de los materiales que contienen COP-PBDE (ver sección 3.4).

3.2 Gestión de residuos

La gestión de residuos incide en todos los sectores de la sociedad y la economía. Atañe a las autoridades locales, regionales y nacionales, y requiere un marco jurídico, un mecanismo financiero, y una coordinación eficaz entre los ciudadanos y las autoridades a todos los niveles. Asimismo, una buena gestión de residuos no es factible sin un nivel adecuado de inversión. Para garantizar un sistema coherente de gestión de residuos, es importante que todas las acciones en los diferentes niveles sigan una estrategia acordada en común. Por tanto, es necesario, o al menos útil, analizar el tema y decidir sobre una estrategia nacional de gestión de residuos.

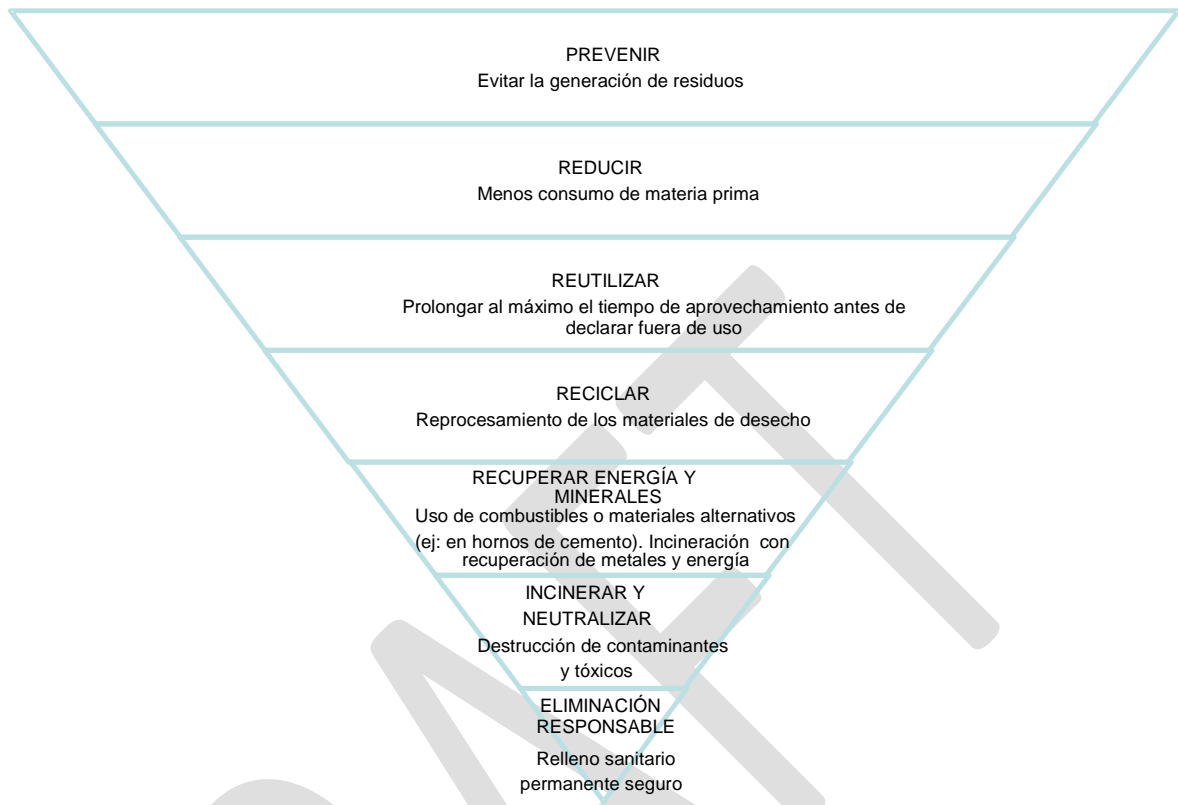
La aplicación exitosa de cualquier sistema de gestión de residuos, en particular en los países en desarrollo, puede requerir la transferencia de tecnologías apropiadas y la creación de capacidades, de conformidad con el Artículo 12 del Convenio.

La Conferencia de las Partes (CP) del Convenio de Estocolmo buscó garantizar que los principios de la jerarquía de gestión de residuos se seguirían siempre que fuera posible (Convenio de Estocolmo, 2007). Las directrices para las MTD-MPA del Anexo C del Convenio adoptaron la jerarquía presentada en la figura 3-1.

Todas las decisiones se verán siempre influidas por circunstancias locales tales como la disponibilidad de plantas de tratamiento de residuos, de mercados alternativos para los materiales y de la existencia de una infraestructura que permita recoger, gestionar y transportar los materiales de desecho de forma segura.

Al considerar las diferentes opciones para la gestión de materiales que contienen COP-PBDE, es importante que también se reflejen los principios de jerarquía de los residuos que se incluyen en cada capítulo individual. En cada capítulo se describen las cuestiones fundamentales a considerar sobre la reutilización de los artículos que contienen COP-PBDE, y las opciones de reciclaje y tecnologías de separación para artículos y materiales que contienen COP-PBDE (capítulos 4 a 6). La presencia de COP-PBDE y PFOS en los grandes flujos de materiales asociados plantea retos en cuanto a la reutilización y el reciclaje de artículos que contengan COP. La reutilización y el reciclaje de materiales que contengan sustancias químicas peligrosas exige un enfoque más preventivo; siempre que sea posible deberían manejarse en ciclos cerrados, con mayores tasas

de reciclaje. También se describen y evalúan algunas opciones de recuperación térmica, e incluso se analizan las limitaciones de tratamiento de los residuos que contienen COP-PBDE. Se describen MTD y MPA para la eliminación de materiales que contienen COP-PBDE (capítulo 8 y anexo 3).



(Convenio de Estocolmo, 2007)

Figura 3-1: Jerarquía de la gestión de residuos

En el correr de la última década los residuos o desechos que contienen COP-PBDE - y en particular a los RAEE y VFU – han sido reconocidos como una parte crucial de los programas y estrategias nacionales de gestión de residuos. En la mayoría de los países, los productos de consumo de gran tamaño que contienen espuma de poliuretano, tales como muebles, colchones y espumas aislantes todavía no se manejen de manera sostenible.

Por lo tanto, el inventario, y en particular el enfoque MTD y MPA del reciclaje y la gestión de fin de vida de estos grandes flujos de material que contienen todos los productos químicos potencialmente nocivos, se podrían incluir como un componente importante de los sistemas nacionales de gestión de residuos, teniendo en cuenta los conceptos de ciclo de vida que se describen a continuación.

3.2.1 La responsabilidad del productor

Quienes producen o generan estos residuos, y otras partes interesadas tienen responsabilidades que se pueden establecer a través de iniciativas tales como la política integrada de productos de la UE;¹³ su

¹³ <http://ec.europa.eu/environment/ipp/>

estrategia temática sobre prevención y reciclado de residuos¹⁴ y las directivas del marco acompañante;¹⁵ el programa de Responsabilidad Extendida del Productor de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo y la documentación relacionada (OCDE, 2001); el concepto de tutela de productos, y a través de otras iniciativas. Una posibilidad es obligar a los productores a recibir de vuelta ciertos productos al final de su vida útil y asegurar su tratamiento ambientalmente racional (Convenio de Estocolmo, 2007).

Los artículos que contienen COP-PBDE incluyen flujos de materiales importantes para los que la responsabilidad del productor podría ser la clave para su gestión global. Tales esquemas regulatorios ya existen en algunas regiones para vehículos y equipo eléctricos y electrónicos, dando al productor la responsabilidad de la gestión al final de su vida. Este enfoque podría también utilizarse para manejar los flujos de otros materiales que contengan COP-PBDE, tales como la espuma aislante, colchones o muebles.

3.3 Gestión del ciclo de vida de materiales que contienen COP- PBDE

La Gestión del ciclo de vida (GCV o LCM, por sus siglas en inglés) ha sido definida como un concepto integrado para la gestión del ciclo de vida total de bienes y servicios, en pos de aumentar la sostenibilidad de la producción y el consumo, con base en herramientas analíticas y procedimientos existentes para la evaluación del medio ambiente, e integrando los aspectos económicos, sociales y ambientales (Convenio de Estocolmo, 2007).

La Evaluación del Ciclo de Vida (ECV o LCA, por sus siglas en inglés) es una técnica integral que cuantifica los impactos de un artículo o sistema sobre el medio ambiente y la salud humana a lo largo de su ciclo de vida completo (PNUMA, 2011; Comisión Europea JRC, 2010). Las principales aplicaciones de la ECV incluyen el análisis de los orígenes de los problemas relacionados con un artículo en particular, la comparación de las variantes de mejora de un determinado artículo, el diseño de nuevos artículos, y la elección entre productos comparables existentes. La ECV también se puede aplicar a las comparaciones de reciclaje y situaciones de los productos al final de su vida útil.

La ECV ha sido aplicada a los sistemas de reciclaje, e incluye una evaluación completa de los sistemas suizos de recogida y recuperación de los RAEE (Hischier y col., 2005; Wager y col., 2011). La aplicación de una versión selectiva del enfoque ECV/GCV, que define límites, podría servir para formular estrategias de gestión de COP-PBDE en los países de ingresos bajos y medianos que aplican tecnologías de reciclado y enfoques diferentes de los de los países desarrollados y que necesitan una mano de obra más intensiva. Por ejemplo, este enfoque podría conducir a una mejor separación y clasificación de los materiales reciclados que tienen lugar en instalaciones donde se desmantelan RAEE, y así lograr valores más altos y mejores operaciones del negocio del reciclaje. A continuación se analizan brevemente otros ejemplos de ECV/GCV (véase también la tabla 3-1).

3.3.1 Consideraciones sobre el ciclo de vida de la fracción polimérica de vehículos

La fracción ligera de los residuos de fragmentación de automotores (ASR), que contiene la mayor parte de la fracción de polímeros, se define generalmente como el 15-25% de la masa que queda tras la descontaminación, desmantelado y fragmentación del casco de un vehículo, y de la remoción de los metales de la fracción desguazada del vehículo al final de su vida útil (Vermeulen y col., 2011).

¹⁴ <http://ec.europa.eu/environment/waste/strategy.htm>

¹⁵ <http://ec.europa.eu/environment/waste/framework/index.htm>

Hasta la fecha sólo unos pocos artículos han abordado la ECV para el flujo que deben seguir estos residuos (Vermeulen y col., 2011). Se entiende en general que los rellenos sanitarios deben ser la última de las opciones, pero las conclusiones generales sobre las diferentes alternativas varían ligeramente dependiendo de los supuestos y de los límites del sistema (Boughton y Horvath, 2006; Ciacci y col., 2010; Duval y col., 2007).

El enfoque ECV de Boughton y Horvath (2006) consideró la hidrólisis con fuel oil liviano (tratamiento termoquímico), la co combustión en un horno de cemento y la recuperación de materiales para reciclar como alternativas a los rellenos sanitarios de ASR. Concluyeron que la co combustión de ASR en un horno de cemento es la opción más práctica y ventajosa a corto plazo, suponiendo que la co combustión de ASR no afectaría la liberación neta de emisiones, la calidad del cemento ni la operativa del horno. Sin embargo, como se indica en la sección 7.3, estos supuestos pueden no ser tan seguros.

Otro estudio de ECV comparó cinco estrategias de gestión de ASR (Ciacci y col., 2010): (i) disposición en rellenos sanitarios, (ii) aumento de la recuperación de metales antes de vertido controlado, (iii) una mayor recuperación de metales antes del tratamiento térmico con recuperación de energía, (iv) la recuperación avanzada de materiales mediante tratamientos posteriores al desguace seguidos de recuperación de energía y (v) el reciclado de materia prima. El estudio encontró que los escenarios (iv) y (v) fueron más beneficiosos para el medio ambiente que la práctica actual. Como en el escenario (v) se reciclaba la materia prima, este método mostraría una ligera ventaja, ya que alcanzó la mayor tasa de reciclaje, siendo entonces la mejor solución para la gestión de ASR.

Ambos estudios confirmaron, sin embargo, que aún es necesario mejorar las condiciones del mercado para hacer posible un reciclaje rentable de los plásticos de vehículos automotores (Duval y col., 2007). Estas barreras económicas o incertidumbres del mercado a menudo obstaculizan la aplicación a gran escala de los métodos alternativos de tratamiento de ASR (Vermeulen y col., 2011). Es probable que el precio de los polímeros aumente al disminuir la disponibilidad de petróleo y aumentar los costos de la energía, por lo que se puede esperar que el reciclaje sea económicamente más atractivo en el futuro, y es probable que se lo considere MTD y MPA para la gestión de ASR.

3.3.2 Consideraciones del ciclo de vida para el reciclaje de RAEE y plástico de RAEE

Hischier y col. (2005) examinaron los sistemas suizos de devolución y reciclaje, y demostraron con ECV que el impacto ambiental del reciclaje de los RAEE era mucho menor que el de la situación alternativa de base, teniendo en cuenta tanto la incineración de RAEE como la producción primaria de materias primas. Este estudio se condujo en un país industrializado donde se realiza el reciclaje de una manera ambientalmente racional. Tal vez no sería lo que pasa en la mayoría de los países en desarrollo, por lo que al diseñar los procesos del negocio del reciclaje de RAEE se podrían adoptar las consideraciones del ciclo de vida en cada caso en particular, para asegurar que los procesos propuestos reducirán el impacto ambiental global, teniendo en cuenta lo que pasa en cada país.

3.3.3 Consideraciones del ciclo de vida para la gestión de la espuma de poliuretano

Dado que en la mayoría de los países la espuma de poliuretano se envía a rellenos sanitarios o se incinera, el ciclo de vida actual de PUR se podría mejorar de una manera más sostenible. Existe un potencial de mejora aumentando el reciclado horizontal de la espuma PUR. Pese a que la espuma de poliuretano puede ser reutilizada moliéndola a un nuevo polímero, o recuperándola mediante glucólisis, el grado en que esto se

puede hacer es limitado. Actualmente, el uso a gran escala de espuma de poliuretano para hacer rebond de alfombra tiene lugar sólo en América del Norte. El material rebond puede volver a ser reciclado a rebond.

3.3.4 Consideraciones del ciclo de vida para la recuperación de bromo

Se han desarrollado algunas tecnologías para recuperar bromo de flujos de materiales que contienen COP-PBDE/BFR (véase el anexo 4). A la fecha no hay ninguna planta que haya operado a gran escala para este fin y no hay perspectivas de que se vaya a usar ese ciclo cerrado de reciclaje.¹⁶ Para que un flujo de sustancias sea sostenible hay que resolver ese problema. El aumento del énfasis por separar los plásticos que contienen bromo, debido a las limitaciones técnicas actuales por solo separar los plásticos que contienen COP-PBDE, podría ser desencadenado por las actividades relacionadas con el Convenio de Estocolmo, que podrían ofrecer opciones para recoger más materiales enriquecidos con bromo, lo que a su vez podría motivar el desarrollo de procesos para la recuperación del bromo.

La recuperación de bromo (véase el anexo 4) podría ofrecer oportunidades de generación de ingresos, si se apoyara el desarrollo del emprendimiento con políticas y regulaciones que contribuyeran a sufragar esos costos cuando los plásticos no pueden ser reciclados directamente. Para fomentar aún más esta opción, habría que evaluar mejor los costos totales (incluidos los costos externos) del tratamiento térmico y los rellenos sanitarios o los vertederos. Para el caso de las plantas térmicas, esto podría incluir los costos ambientales de las emisiones, la corrosión de las instalaciones y la eliminación adecuada de las cenizas. Los incineradores de desechos peligrosos cobran aproximadamente € 10 por 0,1% de bromo (y cloro) en sus flujos de residuos entrantes (Fernwärme Wien GmbH, 2011), pero esto sólo refleja el aumento de los costos operativos, sin contar el costo ambiental. En el caso de la eliminación de residuos, el precio debe reflejar el costo de los rellenos sanitarios diseñados como para dar un tratamiento ulterior a largo plazo (véase el capítulo 8 y el anexo 3).

¹⁶ Asimismo, el índice de reciclaje de polímeros que contienen BFR es bajo (se estima que en la UE es de 8% para los polímeros de los RAEE; PlasticsEurope, 2010) y sólo una parte de este material se recicla en polímeros piroretardantes. Por lo tanto en la actualidad no puede considerarse que el flujo de sustancias de retardantes de llama bromados sea sostenible.

Tabla 3-1: Emisiones comparativas e impactos de las tecnologías de reciclado y recuperación ç (PNUMA 2010a)

<i>Escenario (Material)</i>	<i>Aplicado en la práctica</i>	<i>Jerarquía de residuos</i>	<i>Aspectos económicos **</i>	<i>Remoción/ destrucción de BFR</i>	<i>PBDD/DF</i>	<i>Exposición del trabajador</i>	<i>Exposición del consumidor</i>
Rebonding (PUF)	Verde	Verde	Amarillo	Rojo	Amarillo	Rojo	Rojo
Remolienda (Polímero)	Verde	Verde	Amarillo	Rojo	Amarillo	Rojo	Rojo
Moulding (Polímero)	Verde	Verde	Amarillo	Rojo	Amarillo	Rojo	Rojo
Creasoly (Polímero)	Amarillo	Verde	Amarillo	Verde	Verde	Amarillo	Verde
Hidrólisis	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Verde	Amarillo	Verde
Glicólisis	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Verde
Pirólisis para combustible/materia prima	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Rojo	Amarillo	Amarillo
Pirólisis/ Gasificación	Verde	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Verde
Alto horno (Polímero)	Verde	Amarillo	Verde	Verde	Amarillo	Amarillo	Verde
Fundidoras de cobre (PWB)	Verde	Amarillo	Verde	Verde	Rojo	Amarillo	Verde
Fundidora de antimonio	Verde	Amarillo	Amarillo	Verde	Rojo	Amarillo	Verde
Arco eléctrico*	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Verde	Rojo	Amarillo	Verde
Aluminio secundario*	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Verde	Rojo	Amarillo	Verde
Hornos de cemento (Todo)	Verde	Amarillo	Amarillo	Verde	Amarillo	Amarillo	Verde
Incineración Residuos H/M (Todo)	Verde	Amarillo	Rojo	Verde	Amarillo	Amarillo	Verde
Relleno sanitario (Todo)	Verde	Rojo	Amarillo	Rojo	Amarillo	Amarillo	Amarillo
Quema a cielo abierto (Todo)**	Verde	Rojo	Rojo	Rojo	Rojo	Rojo	Rojo

Verde	Sí / Puntuación:
Verde	Positivo – por ej: bajas emisiones/ bajo impacto ambiental/ bajo impacto sobre la salud
Amarillo	Incierto – probablemente bien
Amarillo	Incierto – posiblemente negativo
Rojo	No/ Negativo – emisiones altas, impacto alto sobre la salud o el medio ambiente

* El material de PBDE se introduce solo con la fracción metálica. ** Los aspectos económicos incluyen consideración de los costos externos.

3.4 Alternativas a los COP- PBDE

El c-PentaBDE y el c-OctaBDE fueron eliminados gradualmente hace alrededor de una década y en los últimos 20 años más o menos, se han ido desarrollando e introduciendo varios sustitutos. Dado que en el marco del Convenio de Estocolmo ya no se permite producir ni utilizar COP-PBDE, algunas de las cosas que se saben de los retardantes de llama alternativos podrían servir para mejorar la gestión racional de productos químicos de los materiales ignífugos. Se ha compilado una reseña general de las alternativas disponibles para c-PentaBDE (PNUMA, 2009). Los datos ilustran que en el mercado hay retardantes de llama alternativos, químicos y no químicos que son menos peligrosos que c-PentaBDE y c-OctaBDE. En un informe preparado para la Comisión Europea se presenta un resumen de los retardantes de llama comerciales utilizados actualmente (Arcadis EBRC, 2011).

El objetivo es sustituir las sustancias peligrosas por opciones más seguras; con ese fin, los retardantes de llama alternativos deben ser evaluados cuidadosamente. Hay trabajos recientes que examinan la persistencia, bioacumulación y toxicidad de los retardantes de llama que no contienen halógenos (Waijers y col., 2012). Para encontrar la mejor alternativa para cada uso específico es necesario evaluarlos caso por caso. Es importante tener en cuenta toda la información disponible sobre la salud y el medio ambiente, para comprender de forma más cabal y sólida cuáles serían los efectos toxicológicos y eco toxicológicos, y el rendimiento del reciclaje de las distintas alternativas (véase el anexo 5).

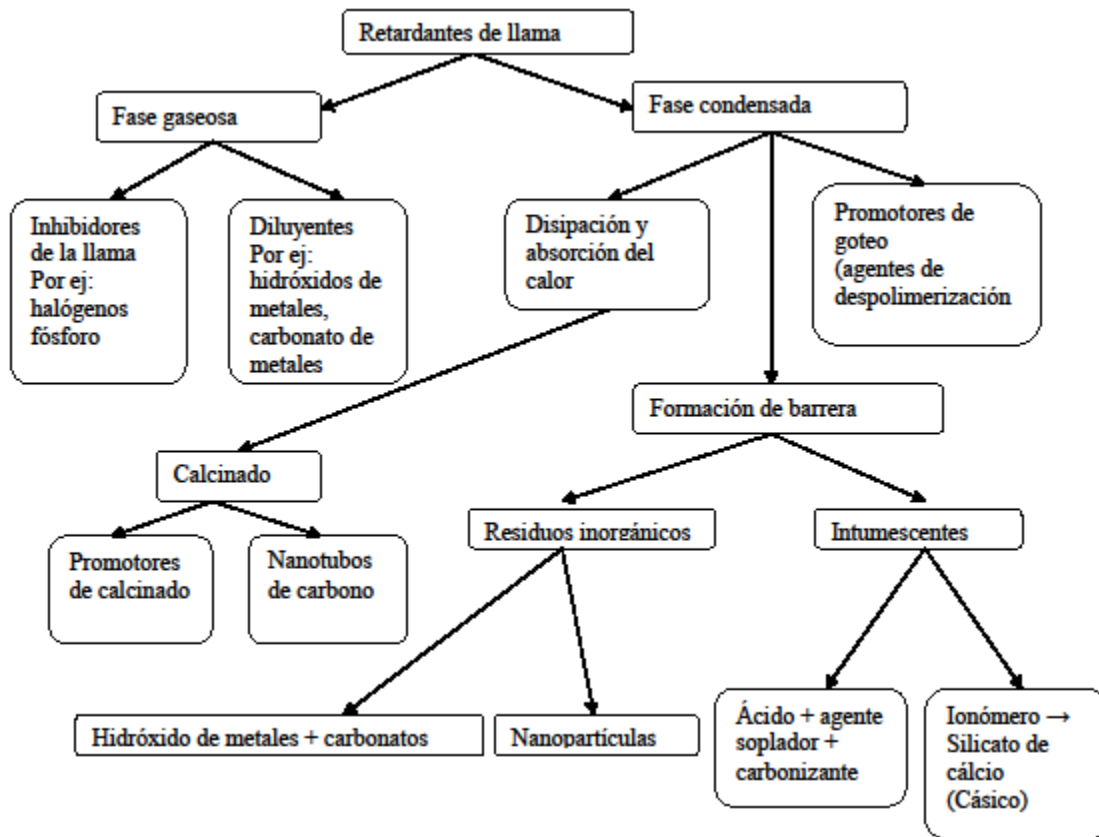
En la tabla 3-2 se enumeran algunos retardantes de llama alternativos para las principales aplicaciones de c-PentaBDE y c-OctaBDE. En la figura 3-2 se presentan los árboles de decisión sobre los materiales retardantes de llama. Asimismo, la Agencia Alemana del Medio Ambiente ha elaborado opciones de retardantes de llama respetuosas del medio ambiente (UBA, 2008).

Tabla 3-2: Principales áreas de uso de c-PentaBDE y c-OctaBDE y algunos retardantes de llama alternativos

Área de uso principal de COP-PBDE	Alternativa de BFR o CFR	Alternativas no halogenadas
Cubiertas de AEE (c-OctaBDE)	c-DecaBDE y Etano de decabromodifenilo (DBDPE) o tris(tribromofenil) cianurato (para ABS y HIPS); HBCD (para HIPS); TBBPA (para ABS); polímeros bromados	Pirorretardantes basados en fósforo y libres de halógenos: bisfenol A-bis (difenilfosfato) resorcinol-bis (difenilfosfato) (para PC, PC/ABS, y PPE/HIPS)
Componentes pequeños en AEE (c-OctaBDE)	DecaBDE y DBDPE (para PBT, PET, y PA); polímeros bromados	Fósforo rojo micro encapsulado, hidróxido de magnesio, melamina, fosfinato de metal (para PA), y fosfinato de metal (para PBT y PET)
Placas de circuitos impresos (c-PentaBDE)	TBBPA reactivo (para resina epoxi); aditivo de TBBPA (para resina fenol)	Pirorretardantes a base de fósforo y libres de halógenos: dihidrooxafosfenantreno (DOPO)/ hidróxido de aluminio (para resina epoxi); Fosfinato metálico/ DOPO/ dióxido de sílice (para resina epoxi); Fosfonato de polímero (para resina epoxi); Thermosets con retardante de llama Termoplástico piroresistente (en desarrollo)
Recubrimientos textiles (c-PentaBDE)	DecaBDE (para diversas fibras); HBCD (para diversas fibras); Retardantes de llama orgánicos de fósforo halogenados	Fibras sintéticas inherentemente piroresistentes con pirorretardantes integrados (para PP y PE); Fibras sintéticas con pirorretardantes (para poliaramida); fibras de vidrio; Integración a largo plazo de compuestos de fosfonio (para celulosa); Sistemas intumescentes (para diversas fibras)
Espuma de poliuretano (c-PentaBDE)	Firemaster 550 y 600; Retardantes de llama orgánicos de fósforo halogenados	Diversas barreras tecnológicas; Sustitución de espuma PUR en ciertas aplicaciones

ABS: acrilonitrilo-butadieno-estireno; PA: poliamida; PBT: tereftalato de polibutileno; PET: tereftalato de polietileno; PP: polipropileno; PPE: polifenil éter; XPS: poliestireno extruido; EPS: poliestireno expandido; HIPS: poliestireno de alto impacto

PC: policarbonato (extraído de UBA, 2008)



(Hull, 2010)

Figura 3-2: Árboles de decisiones sobre los materiales ignífugos

3.5 Monitoreo de COP- PBDE/bromo en los polímeros

La COP5 recomendó que la separación de artículos que contienen COP-PBDE requiera el estudio de tamizaje y la detección de materiales que contienen COP-PBDE o bromo. Uno de los retos y requisitos previos es la detección rápida y fiable de COP-PBDE en artículos, lo que permitiría la separación de los materiales que contienen COP-PBDE en los procesos de reciclaje. Estas tecnologías se describen brevemente en el anexo 5 y en el “Documento de orientación sobre la detección y análisis de contaminantes orgánicos persistentes en los artículos y productos”. Su aplicabilidad y uso potencial son luego examinados en las secciones que describen las MTD y MPA para el tratamiento de materiales y flujos de reciclaje (véanse los capítulos 4 y 6). En las siguientes secciones se evalúa en mayor profundidad la viabilidad de las tecnologías MTD y MPA para el tamizaje (y separación) de COP-PBDE en la práctica, y se incluyen consideraciones para los países en desarrollo.

4 MTD y MPA específicas: plástico que contiene COP- PBDE/BFR en los RAEE

Dado que el principal uso del c-OctaBDE era para las cubiertas de plástico de los AEE (ver secciones 2.3.2 y 2.5), esta es la mayor existencia y el mayor caudal de reciclaje de flujo de c-OctaBDE. Por tanto, es de particular relevancia para la gestión de MTD y MPA.

4.1 Reutilización de AEE

Conforme la jerarquía de gestión de residuos, la reparación y la reutilización de los AEE usados es la opción preferida para la gestión del final de su vida útil (ver figura 3-1). La reutilización y refacción de los AEE prolonga la vida útil de los productos, con lo que se ahorra la energía empleada para la fabricación de nuevos equipos y se reducen los impactos ambientales de la extracción de materias primas. Como la mayoría de los usos de c-OctaBDE fueron eliminados antes de 2000, cabe esperar que sean pocos los AEE que contengan COP-PBDE. Por lo tanto, no es probable que el sector de reutilización de muchos AEE se vea demasiado afectado por los COP-PBDE. Las excepciones son los televisores y monitores con CRT, que todavía aparecen en importantes cantidades en el mercado de productos usados, especialmente en los países en desarrollo. Asimismo, es preciso prestar atención a los AEE fabricados en el mercado de EE.UU., donde se produjo c-OctaBDE hasta 2004 (PNUMA, 2010b).

4.2 Consideraciones sobre el reciclado de materiales plásticos que contienen COP- PBDE

El reciclaje de plásticos tiene sentido desde el punto de vista ambiental y económico, ya que se producen casi en su totalidad a partir de petroquímicos¹⁷ a base de combustibles fósiles. Su producción también consume combustibles fósiles en cantidades similares a las consumidas en forma de materias primas (Hopewell y col., 2009). A pesar de la intensidad de combustibles fósiles que consume el plástico, y la baja eficiencia térmica de la mayor parte del proceso de recuperación de energía,¹⁸ algunos países queman la mayor parte de sus residuos de plástico (Hopewell y col., 2009). Sin embargo, si se reciclara el 50% de los plásticos de RAEE del mercado europeo, se podría reducir las emisiones de CO₂ en casi 2 millones de toneladas, y se ahorrarían más de 10 millones de kilovatios hora de energía, de la energía necesaria para convertir los productos petroquímicos en plástico (Slijkhuis, 2011). Con este nivel de reciclaje, el reciclaje de RAEE sería más económico, ya que su único gran caudal de residuos se vería convertido en un recurso. Si se adoptaran las medidas necesarias para evitar la exposición de los trabajadores, y se pudiera garantizar un uso adecuado de los plásticos obtenidos de modo de proteger a los consumidores, ese reciclaje redundaría en importantes beneficios ambientales y sociales. Asimismo, se crearían nuevos puestos de trabajo, ya que el reciclaje de plástico requiere más mano de obra que la producción a partir de de polímeros vírgenes (Slijkhuis, 2011).

Desde una perspectiva económica, la combinación de las tecnologías de separación puede conducir a un proceso económico para la fracción de plástico de RAEE (vea la Figura 4-3, la sección 4.4). Japón ha establecido una Norma Industrial Japonesa (JIS) para la optimización del reciclaje de plásticos en electrodomésticos, estableciendo un “mercado para la identificación de las piezas de plástico provenientes de los equipos eléctricos y electrónicos (JIS-C9912¹⁹)” Aizawa y col., 2010. Esta norma exige el marcado de piezas plásticas que contengan retardantes de llama, de plásticos reciclados y procedentes de procedimientos de desguace. Por lo tanto, el flujo de información está relacionado con el flujo de masa. En particular, el sistema de marcado incluye plásticos ya reciclados con un “circuito cerrado de reciclaje” (reciclaje de plásticos de electrodomésticos para producir plásticos para electrodomésticos). También se han establecido los índices de reciclaje para las diferentes categorías de electrónicos (Aizawa y col., 2010).

La gestión de los plásticos que contienen COP-PBDE debe evaluarse y abordarse en el marco más amplio de las MTD y MPA para la gestión y el tratamiento de los AEE y RAEE. La descripción de las MTD y MPA para el

¹⁷ Hopewell (2009) sugiere que alrededor del 4% de la producción anual de petróleo se convierte directamente en polímeros a partir de materia prima petroquímica.

¹⁸ 17-30% sin combinar calor y energía para un incinerador moderno (Comisión Europea, 2006).

¹⁹ JIS-C9912 (Japan Standard Association 2007)

reciclado de RAEE va más allá del alcance de este documento. No obstante ello, sí hay MTD y MPA establecidas para la gestión de (determinados) RAEE, por ejemplo, en el marco del Convenio de Basilea y a nivel nacional en algunos países (por ejemplo, en Alemania, VDI 2343, 2007). Ya se estableció la primera guía internacional al respecto, para los equipos informáticos y de comunicaciones (TIC) bajo la Asociación para la Acción en Equipos de Computación (PACE) (Convenio de Basilea y PNUMA, 2011).

Para la gestión de los AEE y RAEE se puede consultar los siguientes documentos de orientación:

- *Innovación sostenible y estudios de transferencia de tecnología en el sector industrial: Reciclaje de residuos electrónicos a recursos (PNUMA y StEP, 2009).*
- *Análisis técnico de las implicaciones del reciclaje de éteres de penta y octabromodifenilo de calidad comercial y Anexos (PNUMA 2010a, b).*
- *Orientación sobre recuperación ambientalmente racional de materiales y Reciclaje de equipos de computación al final de su vida útil (Convenio de Basilea y PNUMA, 2011).*

Las recomendaciones de la COP5 desalientan el reciclaje de los materiales que contienen COP-PBDE; las razones se encuentran detalladas en los informes del CECOP (PNUMA 2010a, b) y otros estudios (Wäger y col., 2010). Además, para Europa, la Directiva RoHS (Restricción de sustancias peligrosas) determina el estado de “final de la vida útil” del plástico reciclado, restringiendo también el c-DecaBDE en los AEE.²⁰ En otros países se han establecido regulaciones similares.

Las excepciones contempladas en el Convenio permiten el reciclaje de materiales que contienen COP-PBDE si el país en cuestión se ha registrado para esta exención. Para ese reciclaje de polímeros que contienen COP-PBDE se podría examinar más a fondo las MPA/ MTD abajo enumeradas:

- Etiquetado de fracciones de plástico de RAEE que contienen COP-PBDE, para su posterior procesamiento y para el etiquetado de los artículos producidos a partir de dicho plástico para reciclaje
- Reducción al mínimo de la exposición laboral en la etapa de procesamiento (véase el anexo 2; Comisión Europea 2011a)
- El tipo de artículos producidos a partir de dichas fracciones de plástico RAEE

4.2.1 Rotulado de fracciones y artículos plásticos que contienen COP-PBDE

La MPA puede implicar que haya que etiquetar las fracciones de plástico o el plástico mezclado para reciclado de los RAEE, o que haya que marcarlos de manera que se sepa su origen cuando sean exportados, importados o utilizados por las industrias para la producción de nuevos artículos. Para proseguir con el reciclado, las fracciones deben estar específicamente clasificadas o etiquetadas para asegurar que la fracción de plástico que contiene COP-PBDE y otras fracciones de plásticos del reciclaje de RAEE²¹ no se reciclan para hacer productos destinados a usos sensibles, como por ejemplo:

- Juguetes y otros productos de plástico que planteen riesgo de exposición a bebés y niños
- Empaque de alimentos, envases de alimentos;
- Silos, almacenamiento y cañerías para alimentos para seres humanos y animales;
- Equipamiento de cocina;
- Interior de refrigeradores, interior de congeladores;²²
- Tanques de agua y cañerías de agua, en particular tanques utilizados para tuberías de agua potable;

²⁰ El c-DecaBDE todavía puede ser reciclado para otras aplicaciones (que no sean AEE).

²¹ Estos polímeros pueden contener otras sustancias peligrosas como metales pesados (como antimonio y cadmio), otros BFR, PFRS o suavizantes.

²² Se recomienda el reciclaje de polímeros a partir de polímeros de RAEE que no contengan ningún producto químico crítico, siguiendo el principio “de la cuna a la cuna”, por ejemplo, polímeros provenientes de refrigeradores / congeladores a congeladores/ refrigeradores.

- Piezas de plástico en contacto directo, tales como muebles, mangos de herramientas y pestillos de puertas.

Aunque no es lo recomendado por la COP5, se podría sub-reciclar fracciones de plástico que contienen COP-PBDE para obtener materiales para usos no sensibles, como madera o pallets. Dichos productos elaborados a partir de materiales que contienen COP-PBDE podrían ser etiquetados (ver Etiquetado de COP - Consideraciones) para garantizar su adecuada gestión al final de su vida útil, como lo exige el Convenio de Estocolmo (ver texto del Convenio de Estocolmo, Anexo A Partes IV y V. En ese sentido, hay que garantizar que el reciclaje y la disposición final se llevan a cabo de manera ambientalmente racional (véanse los capítulos 7 y 8).

4.2.2 Tecnologías de procesamiento de plásticos para minimizar la exposición

Para convertir los polímeros y plásticos reciclados a la forma que requiere el producto final se utilizan diferentes tecnologías de procesamiento. El paso de procesamiento en sí es fundamentalmente una etapa de transformación física que aplica diferentes tecnologías, a menudo a temperatura elevada. Las preocupaciones ambientales y de salud del moldeo o extrusión de los plásticos reciclados están vinculadas a las emisiones de compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles, entre los que se incluyen COP-PBDE. Las consideraciones preliminares sobre las MTD y MPA para estas tecnologías se encuentran enumeradas en el anexo 2, y en cierta medida se describen en un Documento de Referencia para MTD de la UE (BREF) (Comisión Europea, 2011a).

Algunas plantas generan aguas residuales con posibles cargas elevadas de compuestos orgánicos, solventes usados y residuos no reciclables que pueden contener COP-PBDE. En el anexo 1 se describen consideraciones genéricas de MTD y MPA para la gestión de estas liberaciones. En el capítulo 7 se describen consideraciones de gestión específicas de MTD y MPA con fines de energía para la recuperación de materiales a partir de materiales que contienen COP-PBDE; a su vez, en el capítulo 8 y en el anexo 3 se analiza la eliminación de desechos que contienen COP-PBDE.

4.2.3 Tipos y composición de los plásticos que contienen COP-PBDE

El reciclado de RAEE y las actividades de reciclado normalmente no están optimizados para la separación de plásticos que contienen PBDE (PNUMA 2010a, b). En la mayoría de las instalaciones, el desguace de RAEE da como resultado una fracción de plástico mixto, ya que el sector del reciclaje procesa diferentes categorías (TV/monitores, computadoras (ordenadores), electrodomésticos, aparatos electrónicos pequeños, lámparas, etc.) Esta última fracción rica en polímeros de RAEE puede tener una composición promedio (ver figuras 4-1 y 4-2).

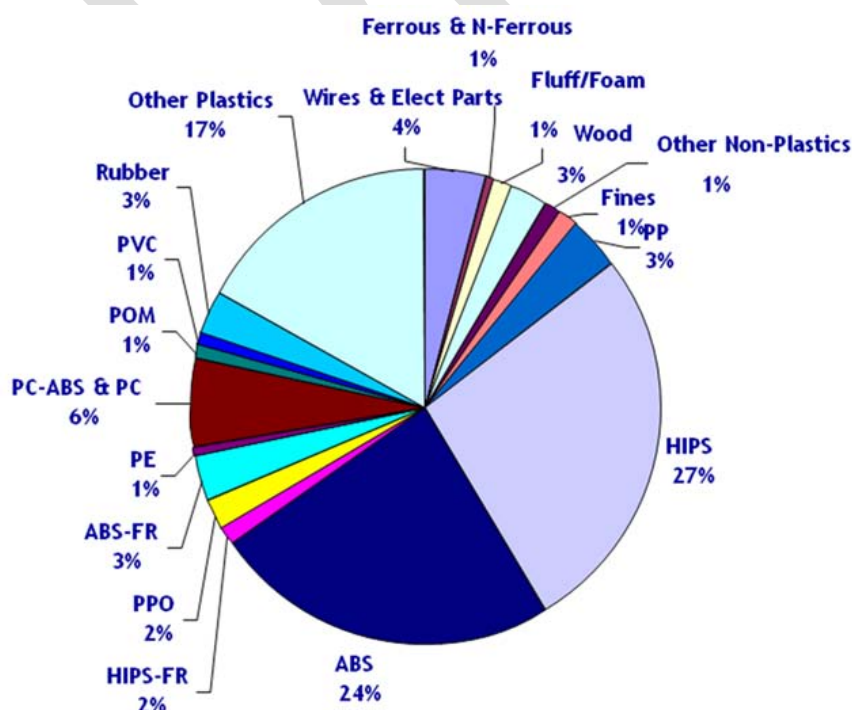
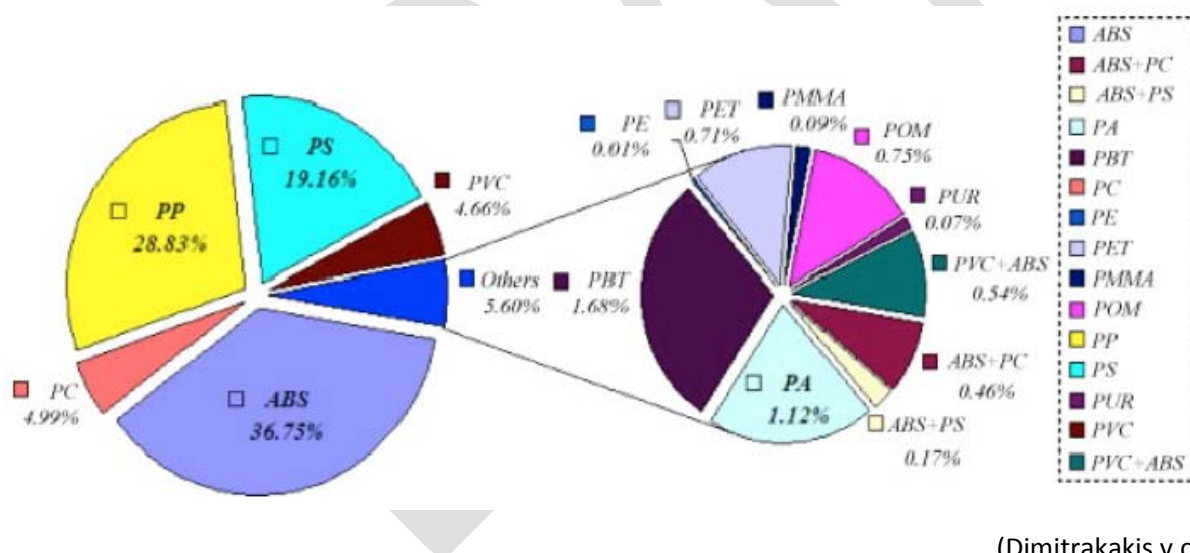


Figura 4-1: Composición de la mezcla rica en polímeros tras la recuperación de metales a partir de desguace de residuos electrónicos

Una gran proporción de los plásticos de RAEE se vende como polímero mixto para la exportación, principalmente a China o India (PNUMA, 2010b). En muchas partes del mundo, sin embargo, las fracciones de polímero - y en particular los residuos de desguace - se envían a rellenos sanitarios (véanse los capítulos 6 y 8) o se incineran (véase el capítulo 7), a menudo en instalaciones que no aplican MTD y MPA.

A continuación se presentan las cuatro razones principales por las que hay un reciclado limitado de plásticos mixtos de RAEE (PNUMA 2010b):

- La industria que emplea materiales de plástico secundarios tienen especificaciones estrictas en relación con la calidad del plástico, tanto químicamente (por exigencia de RoHS) como con respecto a las propiedades del material.
- Las fracciones de plástico de RAEE a menudo contienen más de 15 tipos diferentes de plástico, y en la práctica es inevitable que se produzca un cierto grado de contaminación cruzada (véase la figura 4-2; Dimitrakakis y col., 2009). Aun cuando hay tres polímeros (ABS, PS, PP²³) que representan entre el 70% y el 85% del total, la separación eficiente de las mezclas presenta desafíos técnicos difíciles.
- Los plásticos de RAEE podrían contener COP-PBDE listados en el Convenio, así como c-decaBDE enunciados en RoHS²⁴. Por consiguiente, los potenciales clientes correrían el riesgo de contaminarse con artículos de plástico reciclado de RAEE.
- Muchos fabricantes importantes requieren la producción de grandes volúmenes con propiedades y características idénticas, lo que se hace difícil por la heterogeneidad del plástico obtenido a partir de RAEE.



(Dimitrakakis y col., 2009)

Figura 4-2: Tipos de polímeros identificados en muestras pequeñas de polímeros de RAEE (% p/p).

Algunos de los plásticos utilizados en los equipos RAEE son termoplásticos especialmente desarrollados de alto valor que pueden ablandarse repetidamente con el calor y endurecerse al enfriarse. Si estos termoplásticos se pueden recuperar en buenas condiciones de funcionamiento, se los puede vender de manera rentable.

²³ Normalmente no hay COP-PBDE o PBB, o si los hay, los niveles son bajos.

²⁴ Pero normalmente no hay PBB que también aparezca en RoHS y el Convenio de Estocolmo.

Los monitores de televisores y computadoras constituyen dos de las fuentes más ricas de plástico: el contenido de plástico en estos dos grupos de productos varía entre 10% del peso y 40% del peso. La principal parte de plástico de un monitor es la parte trasera de la carcasa; esa parte se separa no solo con el propósito de reciclado, sino también para permitir acceder al tubo de rayos catódicos. Normalmente estas piezas de plástico se retiran a mano en las plantas de desguace, dando lugar a una fracción de polímero limpia que consiste principalmente en ABS y HIPS, que puede entonces pasar a reciclarse. Para maximizar el valor de reventa, hay que clasificar a los polímeros por tipo (por ejemplo: HIPS, ABS termoplástico), y por color.

Una vez que el plástico se ha limpiado y clasificado en un tipo específico, tendrá que ser compactado para su almacenamiento y transporte (anexo 1), o para su procesado ulterior (véase el anexo 2). Esto se puede hacer con herramientas de mano tales como tijeras, cizallas, etc., o, mejor, mediante prensado, triturado y clasificación por tamaños. Algunas operaciones mecanizadas combinan calentamiento, enfriamiento rápido y granulado. A continuación, lo habitual es que estas piezas pequeñas sean calentadas y extruidas a través de un troquel para formar piolas y pellets que se venden finalmente como materia prima. Esta fracción de polímero se comercializa normalmente a precios que sólo permiten un número limitado de pasos de tratamiento, especialmente cuando hay que cubrir el costo de la incineración del plástico residual que contiene COP-PBDE. Por lo tanto, la eliminación de los residuos plásticos contaminados debe ser cubierta por los ingresos procedentes del reciclaje de RAEE (por ejemplo, metales nobles) o por la aplicación legal de la responsabilidad extendida del productor (por ejemplo, reglamentaciones europeas o chinas para RAEE).

Si bien la recogida y el manejo inicial de las piezas y carcasas de plástico indemnes no deberían implicar exposiciones preocupantes a las sustancias peligrosas, todo el procesamiento posterior sí implica un mayor riesgo de exposición. Es posible que se liberen partículas de plástico, aditivos y retardantes de llama bromados, llevando a la exposición de los trabajadores (PNUMA 2010a, b). La reducción de tamaño y la granulación también puede generar calor y, si no se hace un manejo adecuado, puede producirse humo y hasta un incendio declarado. Después de la granulación, el plástico se moldea a presión y temperatura elevadas, con el consiguiente riesgo de provocar la exposición a sustancias contenidas en el plástico, y sustancias nuevas, tales como las dioxinas y furanos halogenados (Ota y col., 2009).

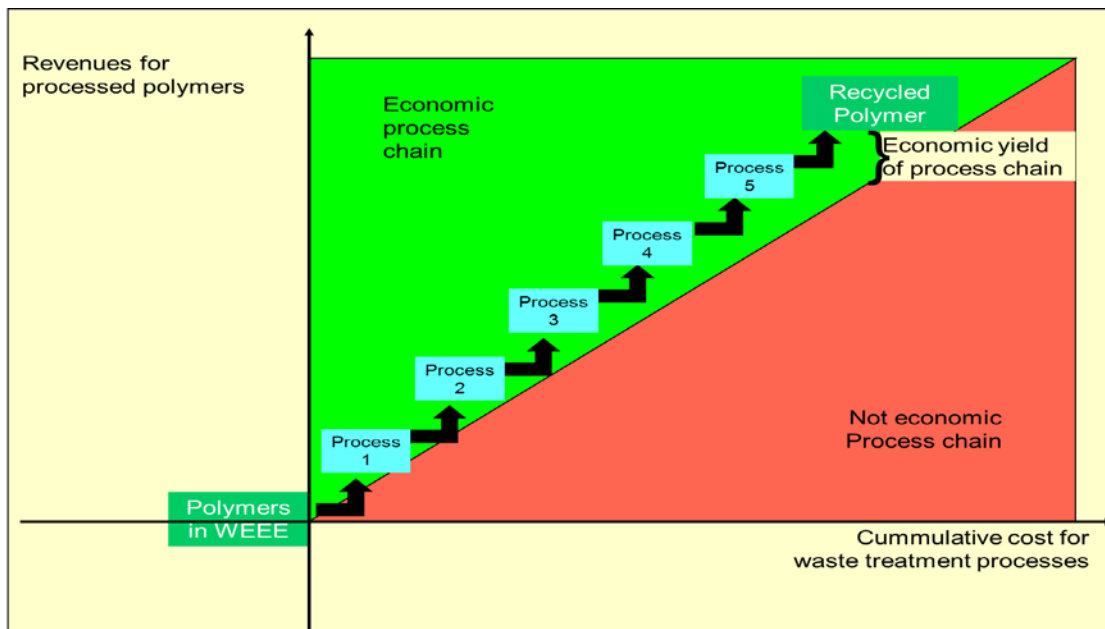
4.3 Tecnologías para separar los polímeros que contienen COP- PBDE

Las tecnologías de separación están diseñadas para extraer plásticos que no contengan COP-PBDE de los plásticos de RAEE con el objetivo de recuperar productos valiosos y comercializables; esa venta es lo que genera la mayor parte de los ingresos del procesamiento. Así, el desarrollo, el funcionamiento y la combinación de estas tecnologías son impulsados principalmente por la valorización de la cadena de procesamiento en general. Eso significa que la separación de COP-PBDE es sólo una parte de la estrategia general para producir productos valiosos con un rendimiento razonablemente alto y una calidad que resulte aceptada por quienes fabricarán los nuevos productos (véase la figura 4-3).

Los plásticos de RAEE pueden ser transformados en plástico valioso para el reciclaje gracias a la optimización de toda una cadena de procesos, en los que a veces interviene más de una empresa. El proceso sólo es económicamente viable si el costo acumulado del procesamiento es inferior a los ingresos obtenidos por el producto reciclado (véase la figura 4-3). Por lo tanto, la separación del plástico que contiene COP-PBDE necesita ser integrada de manera efectiva con las principales fuerzas que dan impulso a una planta de reciclaje: las tecnologías utilizadas para el desguace de estos residuos y la separación de polímeros para reciclaje de material polimérico y el reciclaje de metales.

En una planta de reciclaje de plásticos de RAEE pueden utilizarse las siguientes técnicas como MTD y MPA:

- Métodos manuales de desmantelamiento o tecnologías de desguace (triturado).
- Tecnologías de clasificación para separar los plásticos a granel que posiblemente contienen COP-PBDE y plástico desguazado, como se indica en la figura 4-3.
- Combinaciones de tecnologías para optimizar el proceso de separación (ver 4.3.3 y la tabla 4-1).
- Plantas a escalas completa para separar los plásticos de RAEE y los plásticos que contienen COP-PBDE (véase 4.3.5)



Possible processes	Separation principle	Capable to remove or eliminate BFR
Manual XRF	X-ray fluorescence	Yes
Manual NIR / MIR	Polymer separation basing on IR spectra	Not those regulated by RoHS and Stockholm Convention
Manual sorting	Knowledge and polymer labelling	(Yes)
Grinding and removal of foreign materials	Magnetic and eddy current separation	No
Airstream sorting	Specific weight	No
Sink and float	Density	Yes
NIR sorting	Polymer separation basing on NIR spectra	Not those regulated by RoHS and Stockholm Convention
Laser sorting	Polymer separation basing on laser spectroscopy	Not approved yet
XRT	X-ray transmission	Yes
Compounding and melt filtration	Sieving	No
Upgrade	Addition of additives	No

Procesos posibles	Principio de separación	Capaz de extraer o eliminar BFR
XRF manual	Fluorescencia de rayos X	Sí
NIR/MIR manual	Separación de polímeros basado en los espectros infrarrojos	No los regulados por RoHS y el Convenio de Estocolmo
Clasificación manual	Conocimiento y etiquetado de polímeros	(Sí)
Molienda y extracción de materiales extraños	Separación de corriente de Foucault y magnética	No
Clasificación por chorro de aire	Peso específico	No
Se hunde o flota	Densidad	Sí
Clasificación NIR	Separación de polímeros basada en los espectros infrarrojo cercanos (NIR)	No los regulados por RoHS y el Convenio de Estocolmo
Clasificación por láser	Separación de polímeros basada en espectroscopía por láser	Todavía no aprobado
XRT	Trasmisión de rayos X	Sí
Composición y filtración por fundición	Cribado	No
Mejoramiento	Agregado de aditivos	No

Figura 4-3: Separación gradual de polímeros a partir de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos y su transformación en plástico valioso para el reciclaje.²⁵

(El número de etapas de procesamiento o de separación es solo indicativo, y varía en función de las combinaciones de procesos empleados (ver ejemplos más abajo en 4.3.3 y la tabla 4-1). La lista anterior incluye algunas de las tecnologías y métodos de separación posibles.)

4.3.1 Manual de métodos de desmantelamiento

Las empresas de reciclaje que manejan las cubiertas de los monitores de CRT suelen gestionar estos plásticos por separado, sobre la base de su experiencia en el tipo específico de polímeros y el tipo de retardante de llama, lo que permite mantener a estos flujos "más limpios". Los colores de los plásticos podrían influir en la eficacia y eficiencia de las tecnologías de la clasificación después de clasificar los procesos en cuestión, por lo que es importante separar los plásticos por colores, teniendo especialmente en cuenta las dificultades de separar material de plástico negro y oscuro.

Enfoque de MPA que se aplica en Suecia

Retegan y col. (2010) describen el principal método utilizado actualmente en la industria sueca del reciclaje para la separación de los plásticos de los televisores y monitores de computadoras que contienen COP-PBDE. Este enfoque se utiliza sólo para televisores y monitores, sin embargo, no está claro cuántos de los plásticos no marcados sí contienen COP-PBDE. Los elementos enumerados se retiran manualmente de la corriente de desechos. Es necesario contar con formación y experiencia en la clasificación manual de plásticos y partes de los RAEE que contienen COP-PBDE, para clasificar eficazmente los polímeros y extraer esos componentes. Empero, ni siquiera los operarios con más experiencia en la clasificación pueden determinar qué tipos de COP-PBDE han sido incorporados en los polímeros. Por ende, el informe recomienda supervisar la clasificación manual con controles in situ, usando XRF para las mediciones. Aunque este informe no incluye información sobre la eficacia de este enfoque, se sostiene que, para residuos de monitores de televisión y de PC, la exactitud de estos métodos de selección es suficiente como para cumplir con las directivas y leyes europeas.

El cumplimiento de la ley no es sorprendente, ya que en Europa el número de artículos residuales que siguen conteniendo PBDE ha caído a niveles bajos (Wäger y col., 2010).

Aplicabilidad de la separación manual para otras regiones

Antes de dar recomendaciones MPA para otros países o regiones se debe evaluar la eficacia de la separación manual, ya que es probable que haya variaciones en la composición de COP-PBDE en las diferentes categorías de RAEE en los distintos países.

Sería posible separar una parte mayor de equipos que pudieran contener COP-PBDE, en particular en las regiones donde los COP-PBDE fueron eliminados gradualmente en la década de 1990 (por ejemplo, Japón o Europa). Allí se podría separar principalmente productos electrónicos viejos fabricados en la década de 1990 y anteriores.

En las regiones donde se utilizó c-OctaBDE (y c-PentaBDE) hasta 2004, y en particular en Estados Unidos, donde los volúmenes eran muy altos, es posible incluso que aparatos relativamente nuevos contengan COP-PBDE, y tal vez la separación manual de los equipos que contienen COP-PBDE sea menos eficaz.

Separación manual de plástico que contiene COP-PBDE en los países en desarrollo

En cierta medida, la separación manual de materiales que contienen COP-PBDE sin la ayuda de instrumental podría ser una opción, si el flujo proviniera fundamentalmente del período en el que ya no se usaba más c-OctaBDE en la región, por lo que habría que clasificar sólo unos pocos aparatos viejos. Los países en desarrollo tienen a menudo grandes cantidades de RAEE de la década de 1990 y principios de 2000, con un alto porcentaje de cubiertas de televisión y monitores de computadora que contienen COP-PBDE (Sindik y col., 2011). Por lo tanto, actualmente ese tipo de preclasificación manual sin un tamizaje que permita la

²⁵ No hay ninguna regla estricta para la elección de los procesos; sin embargo, a los efectos de esta guía se debe aplicar al menos un principio de eliminación de COP-PBDE. Los procesos pueden ser realizados por más de una empresa.

detección de bromo no parecería ser un enfoque viable para la eliminación de COP-PBDE en los países en desarrollo (o al menos en la región de África). Sin embargo, no se han realizado pruebas prácticas.

La separación manual también parece difícil teniendo en cuenta la complejidad de los distintos aparatos electrónicos (tipos diferentes, distintos fabricantes y series diferentes del mismo tipo y del mismo productor) y la incertidumbre de los productores que han utilizado un tipo COP-PBDE. A pesar de que la sencillez de este método tiene atractivos evidentes, se precisa un análisis más detallado de la correlación entre las evaluaciones visuales y la detección mediante XRF, antes de que pueda recomendarse como MTD y MPA.

4.3.2 Tecnologías de detección individuales para separar plásticos a granel y desguazados que posiblemente contengan COP-PBDE

Las tecnologías de detección para identificar los plásticos que contienen COP-PBDE o BFR deben ser fáciles de usar, confiables y económicas para los países en desarrollo. La tecnología de XRF y de la chispa deslizando son métodos relativamente sencillos y robustos (WRAP, 2006a), por lo que parece apropiado aconsejar su uso para el reciclaje de RAEE e instalaciones similares en los países en desarrollo (PNUMA, 2010a, b). Ambos métodos demandan mano de obra intensiva; pese a que esto sería una desventaja en los países industrializados, por los costos laborales asociados, no es un obstáculo en los países en desarrollo o con economías en transición con salarios más bajos.

La tecnología de chispa deslizando para la detección de halógenos (Seidel y col., 1993; IoSys, 2010; Seidel, 2012) cuesta alrededor de 6.000 dólares americanos. Un fabricante alemán de tecnología de chispa deslizando ha confirmado que ha entregado ese tipo de equipo a China y Sudáfrica (Seidel, 2010), lo que indica que ya se utiliza en los países en desarrollo o con economías en transición.²⁶ Este equipo de chispa deslizando de mano viene también con detectores adicionales (infrarrojo cercano; NIR) para la determinación del tipo de polímero (a un costo de aproximadamente EE.UU. \$ 33.000) y podría ser utilizado para la producción de fracciones limpias de polímero con mejores valores de mercado. La determinación manual del tipo polímero para producir fracciones limpias podría ser una opción atractiva para la recuperación de polímero de alta calidad de los países en desarrollo y en transición y se podría combinar con la separación de plásticos que contiene COP-PBDE/BFR.

El uso de estas tecnologías necesita más evaluación para confirmar su viabilidad.²⁷ Este tipo de equipo podría ser utilizado para confirmar otras técnicas de separación (por ejemplo, separación manual o “¿flota o se hunde?”, según la experiencia) (PNUMA 2010a, b).

Espectroscopía con chispa deslizando

El límite inferior de detección para el bromo con esta tecnología es 0,1%. Por razones prácticas los recicladores normalmente ajustan el sistema a 1% de bromo para detectar plásticos que contienen COP-PBDE/BFR, que tienen normalmente entre 3% y 20% de COP-PBDE/BFR (Seidel 2010).

La espectroscopía por chispa deslizando con instrumentos de mano se utiliza en las plantas de desmantelamiento de RAEE y otros campos para la detección de halógenos en plástico. Permite a los operadores distinguir entre los componentes que contienen BFR (que contienen halógeno) de los que casi no contienen BFR (halógeno). El tiempo de escaneo es rápido; lleva sólo unos pocos segundos. Asimismo, el instrumento necesita estar en contacto directo con la superficie del material, y en el caso de los materiales revestidos, hay que raspar el recubrimiento para poder hacerlo.

Con equipos de doble función que incluye infrarrojo cercano (NIR), este método también permite distinguir diferentes tipos de polímeros. Los instrumentos que integran esta función, por lo tanto, permiten la

²⁶ No está documentado para qué tareas se utiliza el equipo en Sudáfrica y China.

²⁷ Los proyectos internacionales para el reciclaje de RAEE en los países en desarrollo o en transición podrían determinar si dichos equipos ya se utilizan para la selección de los tipos de polímeros y si ya existe alguna experiencia en la determinación del contenido de bromo en operaciones prácticas.

separación práctica - no sólo del plástico con y sin PBDE/BFR - sino también de los tipos de polímeros en el desmantelamiento de los desechos electrónicos y en la fase de desmontaje en las plantas de reciclado. Como se mencionara anteriormente, la tecnología NIR presenta dificultades en el reconocimiento del plástico negro.

Tecnología XRF

Los RAEE pueden contener componentes provenientes de un reciclaje anterior de polímeros que contenían COP-PBDE. Pueden contener mezclas de diferentes BFR, inclusive c-OctaBDE, pero presentan niveles de bromo en el rango de 100-1000 ppm (Bantelmann y col., 2010; Chen y col., 2009, 2010; Sindiku y col., 2011). La tecnología XRF es la única suficientemente sensible como para rastrear estos materiales.

La tecnología de XRF se describe en la sección 2.6. Se la puede utilizar para la detección y separación de plástico que contiene COP-PBDE, con un límite de detección de bromo de 10 a 100 ppm. El tiempo que se demora en una medición con un dispositivo portátil de mano es menos de un minuto. Con un costo aproximado de entre 30.000 y 50.000 dólares americanos, su uso podría ser limitado en las empresas pequeñas. Dado que el aparato XRF de mano tiene que ponerse en contacto directo con la superficie del material, no sirve para sistemas de clasificación automatizados, pero sí se utiliza en la fase de desmantelamiento. En el caso de los materiales revestidos, hay que raspar el recubrimiento para poder aplicarlo.

Tecnología XRT

La transmisión de rayos X ha sido descrita en el anexo 5. Fue desarrollada para separar materiales con diferentes densidades ópticas. A diferencia de los instrumentos de detección de mano (XRF y SSS) que se aplican normalmente en las plantas de desguace, esta tecnología sí permite clasificar la chatarra automáticamente. Las máquinas de escala industrial clasifican hasta una tonelada de chatarra por hora. La tecnología se utiliza en Suiza para separar plásticos que contienen PBDE/BFR de los que no contienen BFR. Por consiguiente, puede ser útil en plantas de reciclaje de plásticos de RAEE, especialmente si se combina con tecnología NIR.

Una de las empresas afirma que su sistema logra limpiar y separar las fracciones de alúmina, fracciones de vidrio CRT (con Pb vs sin Pb), y fracciones de RDF a partir de metales, vidrio y PVC, y para eliminar los materiales que contienen halógenos (Schlummer 2011). Sin embargo, existe información limitada sobre el éxito en la separación de desechos de plásticos de RAEE mezclados, que constituye la fracción de residuos que contiene la mayoría de los plásticos de RAEE.

La tecnología XRT no se puede usar aislada, porque las fracciones de bromo reducido producidas requieren un tratamiento adicional para llegar a producir polímeros reciclados comercializables. Existen máquinas clasificadoras de escala industrial que utilizan transmisión de rayos X (por ejemplo, uno de los sistemas disponibles cuesta aproximadamente € 400.000).

Espectroscopia Raman

En Japón se desarrollaron los equipos de espectroscopía de Raman en combinación con la clasificación para separar los polímeros que contienen PBDE (Tsuchida y col., 2009; Kawazumi y col., 2011). El equipo piloto puede clasificar 400 kg de triturado de plástico por hora. Sin embargo, antes de recomendar la técnica, es necesario verificar los verdaderos resultados de estos equipos en la práctica.

Separación de los polímeros por las tecnologías de “¿flota o se hunde?”

Los distintos tipos de polímeros presentan diferentes pesos específicos, por lo que los medios líquidos con densidades adecuadas permiten separar los diferentes termoplásticos en grupos, según su densidad. Se puede cambiar la salinidad, y por lo tanto la densidad de los medios líquidos mediante la adición de diferentes sales. Si se está usando agua, por ejemplo, se puede elevar la densidad 15% adicionando sulfato de magnesio. Los aditivos retardantes de llama bromados aumentan significativamente la densidad de los materiales con ABS y HIPS, cuando se los añade en las concentraciones habituales (> 3%). Si se lo trata en un medio líquido apropiado, el poliestireno libre de bromo flotará, mientras que el poliestireno que contiene bromo se hundirá, separando así los polímeros que contienen bromo del resto de los polímeros (Schlummer y Maeurer, 2006).

En un reciente proyecto colaborativo alemán (SpectroDense; InnoNet, 2009) se probó con éxito un sencillo proceso de separación de dos etapas. Primero se trata la mezcla con un líquido con una densidad de

alrededor de 1.100 kg/m³. La fracción que flota consistirá principalmente en PP, PE y PS que no contiene BFR, y ABS; mientras que otras sustancias se hundirán: no solo los estirénicos que contienen BFR, sino también PPO/PS y PC/ABS (ambos con propiedades ignífugas conferidas por retardantes de llama a base de fosfato) y los artículos de PP muy llenos. Luego se sigue tratando la fracción que flota con agua (densidad de 1.000 kg/m³) para separar HIPS y ABS de PP y PE²⁸. Los polímeros de valor, como PC/ABS y PPO/PS (normalmente libres de COP-PBDE) podrían separarse de la fracción pesada más adelante con técnicas NIR, ya que estos materiales en muchos casos son de color gris.

Para ciertas fracciones seleccionadas, la tecnología de “flota o se hunde” (S/F) permite obtener productos muy limpios y de buena calidad, en lo que respecta a la separación de los materiales que contienen BFR. Las carcasas de televisión son principalmente de HIPS. Dado que aproximadamente el 30%²⁹ de las carcasas en Europa contienen BFR, (S/F) es una manera de separarlos, y el gran volumen de materiales libres de BFR obtenidos sugiere que el proceso es rentable (Schlummer, 2011). En África esta proporción parece mayor (Sindikú y col., 2009).

Con respecto a los retardantes de llama bromados (BFR), y especialmente con respecto a los COP-PBDE, se ha informado que S/F efectivamente separa los materiales que contienen BFR de los tipos de ABS y/o HIPS que no contienen BFR (Schlummer y Maeurer, 2006). En Suecia se ha informado el uso de S/F para separar las fracciones ricas en BFR de los TV y PC de la fracción con bajo contenido de BFR con fines de reciclaje (Retegan y col., 2010). Uno de los retos de la tecnología S/F es que las fracciones de HIPS/PPO (1.150 kg/m³) y PC/ABS (1.180 kg/m³) presentes contienen retardantes de llama de fósforo, y deben ser considerados dentro de la estrategia global de separación (véase más adelante).

Con respecto a los plásticos de equipos electrónicos pequeños y a los plásticos mixtos de RAEE obtenidos del reciclado de RAEE mixtos, S/F puede producir fracciones de plástico casi sin bromo, que consisten en su mayor parte en ABS, PS (incl. HIPS) y poliolefinas. Debido a la alta proporción de plásticos negros en estas fracciones con bajo contenido de bromo, que dificultan una posterior separación mediante NIR, es difícil producir polímeros de alta calidad con un buen precio de mercado como producto útil. Actualmente, el rendimiento de estas técnicas no permite normalmente una recuperación rentable de los polímeros. Por ende, a menos que se pueda convertir la fracción de bromo libre en plástico valioso para el reciclaje, es poco probable que se vaya a utilizar S/F demasiado ampliamente. Los operadores están (comprensiblemente) reticentes a utilizar una técnica de separación para producir lo que podría ser, en efecto, dos nuevos flujos de residuos pero sin añadirle valor a lo producido (Schlummer, 2011).

4.3.3 Combinaciones de tecnologías para la producción de productos comercializables

Ninguna de las técnicas individuales arriba descritas logra separar plásticos mixtos procedentes de RAEE, ni permite asegurar que el plástico se separa en fracciones de polímeros negociables y que, paralelamente se separan plásticos que contienen COP-PBDE/BFR. Por lo tanto, en la práctica hay que recurrir a la combinación de diferentes técnicas.

Además, ninguna técnica logra una separación del 100%, dando lugar a niveles residuales de COP-PBDE en la fracción que se pretendía no tuviera bromo. En el caso de la clasificación manual, eso es debido a errores de los operarios. En el caso de los sistemas automatizados, la eficiencia de clasificación con barras de soplado tiene sus límites, y la pureza de las fracciones clasificadas es normalmente inferior al 95%.

Esta sección describe cadenas de procesos, que incluyen pasos adecuados (en principio) para la separación de COP-PBDE/BFR seguido de tecnologías centradas en separar los polímeros y mejorar la clasificación de las fracciones (mientras que la sección 4.3.5 enumera las plantas existentes). Las combinaciones de procesos se basan únicamente en consideraciones técnicas y prescindan de la viabilidad económica, la que puede variar

²⁸ Estas dos mezclas binarias podrían seguir separándose por medio de separación electrostática o NIR.

²⁹ El contenido de BFR dependerá de la región y de la legislación de inflamabilidad - en los Estados Unidos / Canadá la mayor parte de las carcasas contienen retardadores de llama.

considerablemente en diferentes países. Por lo tanto, es preciso calcular los gastos e ingresos locales para las diferentes combinaciones de tecnologías.

Desmantelado → NIR → “¿flota o se hunde?” (→ Separación electrostática)

Las plantas de desguace en general recuperan vidrio de CRT de los monitores de computadoras. Como estos productos tienen carcasas de plástico más bien grandes, que en su mayoría están construidas con PS, ABS o mezclas de estos polímeros con policarbonato (PC/ABS) o de óxido de polifenileno (PPO/PS), es fácil para el personal de la planta producir una fracción de polímeros de estos artículos al realizar el proceso establecido para el reciclado de vidrio.

Después de un proceso de aplastamiento tosco, los plásticos de los materiales provenientes de residuos pueden separarse en las siguientes fracciones poliméricas agregando NIR a la línea: PS claro, ABS claro, PC/ABS claro, PP claro, PPO /PS claro y materiales oscuros que no pueden ser identificados con NIR.

Lo más probable es que el PS claro y el ABS claro, así como la fracción oscura, contengan mayor cantidad de BFR, el que puede ser separado por la tecnología de “flota o se hunde” cuando se efectúan dos corridas de separación en medios con una densidad de 1.000 y alrededor de 1.100 kg/m³. La tecnología de “flota o se hunde” se basa en el hecho que ABS y PS ricos en BFR presentan densidades significativamente mayores en comparación con ABS y PS que no contienen BFR.

Como se pretende que la fracción oscura de densidad 1.000-1.100 kg/m³ contenga tanto ABS como PS, se prefiere hacer una separación ulterior de ambos materiales, lo que se puede lograr con separación electrostática. Esta última técnica se encuentra disponible a escala industrial y lo que mejor procesa son las mezclas de plástico binarias y bien secas. En este proceso, la mezcla de plástico se carga en una cinta transportadora que vibra y se introduce en una unidad de carga denominada tribo-eléctrico. Allí se cargan diferentes plásticos selectiva y específicamente, según cuál sea el material, adoptando una carga positiva o negativa. Una vez que se ha hecho la carga, la mezcla de plástico llega a un campo de alta tensión donde los componentes se separan electrostáticamente en fracciones clasificadas puras de acuerdo a sus cargas: las partículas positivas son atraídas por un electrodo negativo, mientras que las partículas negativas son rechazadas, y viceversa.

Desmantelado -> “¿flota o se hunde?” (→ Separación electrostática)

Las plantas de desguace en general recuperan vidrio de CRT de los monitores de televisores. Como los televisores habitualmente tienen carcasas de plástico grandes, que en su mayoría están hechas de PS, y solo rara vez tienen ABS o PP, el personal de la planta de desguace puede fácilmente producir una fracción de polímeros de estos artículos para complementar el reciclaje de vidrio establecido. Estudios recientes han mostrado que si el personal recibe la capacitación adecuada, se puede reducir a un mínimo la cantidad de ABS sin BFR de esta fracción. Esto es importante, ya que los televisores tienen plásticos oscuros, por lo que los resultados de la clasificación con NIR no son buenos. Después de un proceso de molienda, se usa S/F para separar la fracción rica en PS en una fracción rica en BFR y otra que casi no contiene BFR. Como la fracción oscura de densidad 1.000-1.100 kg/m³ contiene tanto ABS y PS, se prefiere hacer una separación ulterior de ambos materiales, pudiéndose recurrir a la separación electrostática. Esta última técnica está disponible a escala industrial y con lo que funciona mejor es con mezclas de plástico binarias y bien secas (Hamos, 2012; Wersag de 2012, véase la tabla 4-1).

Desmantelado -> Clasificación manual (→ “¿flota o se hunde?”)

El enfoque más elaborado es la clasificación manual, preferentemente valiéndose de un NIR manual y un aparato de mano para la identificación de bromo (SSS o XRF). Además de estas herramientas, los clasificadores deben revisar las carcasas buscando etiquetas o sellos que indiquen de qué tipo de material se trata. Valiéndose de estas técnicas, un personal capacitado pueda rescatar una alta proporción de materiales (casi) libres de BFR de los caudales de plásticos. Luego, con tecnologías NIR se puede obtener fracciones de determinados tipos de polímeros para su posterior procesamiento. Tal vez una desventaja que tiene este método es que los artículos grandes, tales como las carcasas de impresoras, monitores y televisores con altos niveles de BFR constituyen productos secundarios que requieren un tratamiento ambientalmente racional.

Por el contrario, las piezas de plástico de los aparatos que no tienen BFR o que tienen un contenido muy bajo de BFR habitualmente son más pequeñas, no suelen desmantelarse y se tratan con técnicas de fragmentación.

Desguace → “¿flota o se hunde?” → Separación electrostática

Los plásticos del desguace de RAEE mixtos (especialmente equipos de RAEE pequeños) tienen que pasar por ciertos pasos de desmontaje para extraer Fe y metales no Fe y polvo antes de poder ser tratados con la técnica de dos pasos de “flota o se hunde” en medios de densidad de alrededor de 1.100 kg/m³ y 1.000 kg/m³. Se pretende que la fracción menor de 1.000 kg/m³ tenga abundante PP y cantidades menores de PE. Se considera que la fracción de densidad intermedia contiene PS y ABS sin BFR, así como tipos bien llenos de PP. Posteriormente, estas tres fracciones pueden ser separadas por medio de separación electrostática (Hamos, 2012; Wersag de 2012, véase la tabla 4-1).

Desguace → XRT → Espectroscopía

En plantas de tratamiento de RAEE de última generación se recupera una fracción de plástico de la fracción de RAEE mixtos; el material se somete a una serie de procesos de separación en los que se aplasta, se muele y se hace una separación mecánica. Dado que esta fracción tiene un tamaño de partícula típico inferior a 20 mm, para seguir mejorando la clasificación de esta fracción para la recuperación del polímero se precisan procesos en línea automatizados en lugar de procesos de separación manuales.

El bromo y el cloro se pueden eliminar mediante la tecnología en línea XRT, produciendo una fracción de plásticos mixtos con bajo contenido de bromo, compuestos de hasta 16 tipos de polímeros. Los principales tipos de polímeros (PS, ABS, y PP) pueden recuperarse posteriormente por NIR en línea, aunque esta técnica se limita a la fracción de materiales ligeros; desgraciadamente esa no es la fracción principal de plásticos de RAEE.

En una prueba piloto en curso, Fraunhofer IVV (Freising, Alemania) y Unisensor (Karlsruhe, Alemania) están probando y optimizando una nueva técnica de selección automatizada basada en la espectroscopía láser. Los resultados obtenidos hasta la fecha indican claramente que esta técnica logra separar varios tipos de polímeros de un flujo de entrada mixto de plásticos triturados automáticamente, con altas tasas de producción (~ 1 tonelada por hora). La espectroscopía láser (a diferencia de NIR) logra identificar los plásticos negros y oscuros, por lo que podría convertirse en una tecnología clave para transformar el desguace de plástico libre de BFR obtenido de RAEE en fracciones clasificadas comercializables de tipo polímero. Otras investigaciones se centran en la identificación de los retardantes de llama bromados con espectroscopía láser, aplicando altas tasas de rendimiento comparables. (Schlummer, 2011; Unisensor, 2012).

4.3.4 Comparación de tecnologías para separar las corrientes de polímero

En la tabla 4-1 se enumeran algunas combinaciones prácticas de las tecnologías utilizadas para la separación de polímeros para diferentes materiales de partida. También se mencionan la salida de producto posible, el estado de desarrollo de la tecnología en cuestión, y sus aspectos económicos o los sistemas comerciales disponibles

Tabla 4-1: Combinaciones de técnicas de separación, los materiales de entrada, productos, estado de desarrollo y los comentarios sobre la economía relacionada

Combinación	Insumo adecuado	Productos sin BFR	Estado de desarrollo	Rentabilidad	Referencia
Desmantelado → NIR → “¿flota o se hunde?” (→ Separación electrostática)	Plásticos de artículos de RAEE desmantelados	ABS, PS	Aprobado	La rentabilidad depende del rendimiento de los productos libres de BFR	Schlummer (2011)
Desmantelado → “¿flota o se hunde?” (→ Separación electrostática)	Cubiertas de TV	HIPS	Aprobado	Aprobado	Schlummer (2011)
Desmantelado → clasificación manual (→ “¿flota o se hunde?”)	Plásticos de artículos de RAEE desmantelados	ABS, PS, PC-ABS	Aprobado	No aprobado en países industrializados	
Desguace → “¿flota o se hunde?” (→ Separación electrostática)	RAEE mezclados (electrodomésticos pequeños)	ABS, PS, PP	Aprobado	El sistema funciona bien en Wersag AG (Großschirma, Alemania)	Hamos (2012) Wersag GmbH (2012)
Desguace → XRT → espectroscopía	RAEE mezclados	Mezcla de plástico “libre de” BFR y PVC	Aprobado	No hay información	Schlummer (2011) Unisensor (2012)

4.3.5 Plantas a escala completa para separar RAEE y plásticos que contienen COP-PBDE

La tabla 4-2 enumera algunas de las plantas de tratamiento de RAEE en operaciones y su potencial para separar plásticos que contienen COP-PBDE.

Tabla 4-2: Plantas de escala completa para el tratamiento de RAEE y plásticos de RAEE, y su potencial para separar los plásticos que contienen COP-PBDE.

RAEE ingresado	Técnicas de separación	Polímeros separados	Calidad de los polímeros separados	Eliminación de PBDE/BFR (cumple con RoHS)	Etapas de desarrollo*	Referencia
Plásticos mezclados de RAEE (Austria, China)	No revelado	A) Tipos de BFR bajos de ABS, HIPS y PP	A) Buena (Cliente especificado)	Sí Fracción rica en BFR incinerada	Escala industrial	Polímeros MBA (2012)
AEE pequeños, Electrodomésticos del hogar (Suiza)	Incluye XRT	Polímeros sin BFR ni PVC	Buena	Sí	Escala industrial	RUAG Technology (2012)
Plásticos de RAEE (RU)	No revelado	Tipos de BFR bajos de ABS y HIPS	Buena	Sí	Escala industrial	Morton (2007)
Plásticos de RAEE (Alemania)	No revelado (incl. S/F y Electrostatic)	Tipos de BFR bajos de PP, ABS, HIPS	Buena	Sí	Escala industrial	Wersag GmbH (2012)
Cubiertas de TV y computadoras (Suecia)	Manual, no revelado	Tipos de BFR bajos de ABS y HIPS	Buena	Sí	Escala industrial	Retegan y col. (2010)
Plásticos mezclados de RAEE (Alemania)	Molienda y XRT sucesivos	Polímeros sin BFR ni PVC	Todavía no aprobado	Sí	Escala industrial	Adamec Recycling (2012)

(PNUMA 2010a con modificaciones)

4.4 Recuperación de energía y gestión del final de la vida de los plásticos que contienen COP- PBDE

La recuperación de energía en determinados incineradores que emplean MTD y MPA o, posiblemente en otras instalaciones térmicas que también aplican MTD y MPA ofrece distintas opciones de recuperación de energía o materiales³⁰ para fracciones de plástico que contienen COP-PBDE. Las tecnologías de tratamiento y los requisitos correspondientes se describen en el capítulo 7.

En el capítulo 8 y en el anexo 3 se describen las consideraciones concernientes a MTD y MPA para el vertido de materiales que contienen COP-PBDE en rellenos sanitarios. Como ya se indicara (sección 3.3), esta opción es la menos favorecida por las consideraciones del ciclo de vida, ya que los COP no se destruyen, sino que se almacenan para la próxima generación.)

³⁰ La recuperación de materiales se considera para los metales presentes en los RAEE, e incluye el procesamiento de una parte de la fracción polimérica.

5 MTD y MPA específicas: Materiales con COP- PBDE/BFR en el sector del transporte

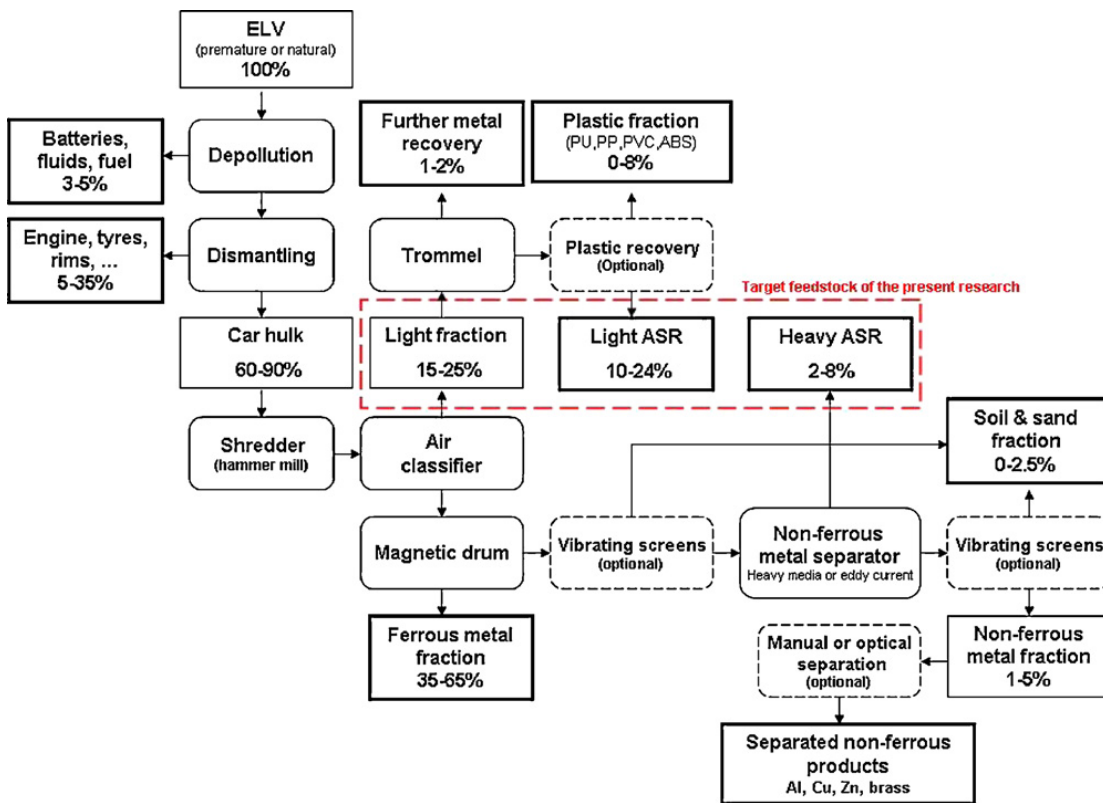
El sector del transporte (automóviles, autobuses, camiones, trenes, embarcaciones³¹, y aviones) representa uno de los mayores flujos de material y de residuos a nivel mundial. Uno de los principales usos del c-PentaBDE fue como espuma de poliuretano para el sector del transporte. El c-PentaBDE fue utilizado en la tapicería de los asientos, reposacabezas y techos, y fue aplicado como recubrimiento del reverso de telas en la industria textil. También se usó algo de c-OctaBDE en piezas de plástico (por ejemplo, tableros de instrumentos, volantes). El sector del transporte se puede considerar como un gran reservorio con un gran caudal de reutilización y reciclaje de COP-PBDE debido a la vida útil relativamente larga de los vehículos (en particular en los países en desarrollo) y las importantes cifras de reutilización y de exportación.

Los contaminantes COP presentes en los vehículos al final de su vida útil (VFU) también podrían incluir bifenilos policlorados (PCB)³² y PCDD/PCDF. Orientaciones sobre las MTD y MPA del Convenio de Estocolmo (Convenio de Estocolmo, 2007); Vermeulen y col., 2011). Otras sustancias peligrosas que se encuentran en VFU son los metales pesados, tales como cobre, cadmio, plomo, níquel y zinc, que también deben tenerse en cuenta para la evaluación adecuada de la gestión final de los residuos de ASR. Debido a estos contaminantes, algunos países han clasificado a los ASR como residuos peligrosos, fijando controles legales. Se han comunicado concentraciones totales de metales (pesados) en ASR de hasta 22% (Lanoir y col., 1997; Vermeulen y col., 2011). ASR también contiene niveles significativos de cloro - normalmente de 1% en peso a 4% en peso - principalmente debido a la presencia de PVC o caucho de halobutilo (Boughton, 2007; Vermeulen y col., 2011). Los VFU también contienen aceites usados y sustancias que agotan la capa de ozono (SAO) como los refrigerantes de CFC y refrigerantes de HFC con efecto activo sobre el clima, los que necesitan un pre tratamiento específico antes de la etapa de trituración.

Los países en desarrollo recientemente han comenzado a implementar medidas MPA para la gestión de sus vehículos y VFU. Un enfoque MPA es el concepto de los mecánicos de pueblo que sean respetuosos del medio ambiente al lidiar con la gestión de los residuos de las reparaciones de vehículos y la disposición de los vehículos al final de su vida útil (Nwachukwu y col., 2011).

³¹ El desguace de buques se rige por el Convenio de Basilea (<http://www.basel.int/ships/index.html>)

³² Los datos disponibles indican que los bifenilos policlorados liberados por las plantas de fragmentación provienen de la producción industrial / intencional de bifenilos policlorados y se han introducido con los aceites y fluidos dieléctricos, etc., que vienen en los vehículos, o probablemente más en bienes de consumo que son desguazados - en particular de electrodomésticos de la línea blanca (Orientación para MTD y MPA del Convenio de Estocolmo).



(Vermeulen y col., 2011)

Figura 5-1: Esquema de la transformación de un vehículo al final de su vida útil

5.1 Reutilización de los vehículos que contienen COP- PBDE

La reparación y la reutilización son las maneras preferidas para gestionar los vehículos al final de su vida útil, considerando la jerarquía de gestión de residuos. La reutilización ahorra energía de la fabricación de vehículos nuevos y evita el impacto medioambiental de la producción de nuevas materias primas, lo cual es particularmente importante para estos flujos de materiales que hacen uso intensivo de recursos.

Dado que en casi todas las regiones se puso fin al uso de COP-PBDE antes de 2000 (por ejemplo, Europa, Asia³³), muchos de estos vehículos ya no están en funcionamiento en los países industriales, sino que han llegado al final de su vida útil o han sido exportados a países en desarrollo o países en transición. Por tanto, en los países industriales de estas regiones el sector de reutilización de los vehículos no se ve demasiado afectado por COP-PBDE (Morf y col., 2003). Hay que tener especial cuidado con los vehículos en América del Norte o exportados desde esa zona, ya que ahí se usaron c-PentaBDE y c-OctaBDE hasta el año 2004 con el mayor volumen de uso COP-PBDE (ver capítulo 2).

En los países en desarrollo, donde los vehículos se utilizan durante décadas, todavía hay muchos automóviles de los años 1970, 1980 y 1990 circulando (Orientación para el Inventario de COP-PBDE). En estas regiones, los COP-PBDE podrían ser de particular relevancia en el sector del transporte. La exposición humana a los COP-PBDE, especialmente de los taxistas y otros conductores profesionales que trabajan con vehículos que contienen COP-PBDE podría ser importante, especialmente para vehículos antiguos con espuma de PUR *bridal*, teniendo en cuenta los resultados de los estudios de exposición hechos en Estados Unidos (Imm y col., 2009.; Stapleton y col., 2008, Betts, 2003). Por lo tanto, no se recomienda reutilizar vehículos que contengan COP-PBDE.

³³ Hay cierta incertidumbre en cuanto a la producción y el uso de c-PentaBDE en China.

5.2 Tratamiento y reciclaje de vehículos al final de su vida útil

Los vehículos fuera de uso contienen materiales valiosos (en particular metales), por lo que su tasa de reciclaje siempre ha sido alta (alrededor del 70%). No obstante ello, no se debe ignorar el impacto ambiental de la fracción no reciclada de un VFU, ya que a menudo tiene características peligrosas por la presencia de aceites y lubricantes usados, metales pesados y contaminantes orgánicos persistentes (Vermeulen, 2011). Hoy en día, además, también hay muchos VFU equipados con aparatos de aire acondicionado que contienen SAO y/o gases de efecto invernadero. Así, la fase de desmontaje y descontaminación (ver sección 5.4.1) es de importancia crucial para la gestión ambientalmente racional de los VFU.

Normalmente, cuando se hace el tratamiento de los VFU los materiales que contienen COP-PBDE terminan en la fracción ASR (ver figura 5-1). Habitualmente, los ASR se siguen separando en "ASR livianos" y "ASR pesados". La fracción liviana de ASR contiene la espuma de poliuretano, producto que constituye el 4% y el 20% de esta fracción (ver figura 5-2)

En los países industrializados, los residuos livianos de la fragmentación de los VFU no suelen ser reciclados, sino sujetos a destrucción térmica/recuperación de energía (véase el capítulo 7) o se eliminan en rellenos sanitarios (véase el capítulo 8 y el anexo 3).

Algunos países industrializados han introducido leyes que exigen cuotas de reciclado de los VFU (y otros materiales), por ejemplo, el gobierno japonés introdujo la Ley de Reciclaje de VFU en 2002, que exige a los fabricantes recuperar los CFC, airbags y ASR de VFU y reciclar adecuadamente los materiales restantes. Europa ha introducido la Directiva VFU que exige una cuota de reciclaje del 95% a partir de 2015 (Comisión Europea, 2010).

Más recientemente, algunas plantas reciclan las fracciones de polímero, tal como se describe a continuación.

5.2.1 Desmontaje y descontaminación del vehículo

Antes del desmontaje del VFU, se le debe retirar las partes potencialmente peligrosas y tóxicas. Generalmente se retira todos los fluidos de los VFU y de otros dispositivos antes de su desguace, como el líquido de frenos, gasolina, líquido de dirección, aceite de motor, refrigerantes (SAO y GEI) y líquido de transmisión. Esto se aplica especialmente a los PCB, que deben identificarse y eliminarse de cualquier dispositivo antes de su desguace. Debe prestarse particular atención a los transformadores y condensadores. En las *Directrices de MTD y MPA para los productos químicos del Anexo C del Convenio de Estocolmo* (Convenio de Estocolmo, 2007) se describen las medidas más detalladamente.

Este paso de descontaminación ofrece la opción de eliminar los materiales que contienen COP-PBDE para su posterior tratamiento. Estos materiales se pueden separar utilizando tecnologías de detección de bromo (ver sección 3.6), sobre todo si se considera la posibilidad de proceder al reciclaje de los polímeros no afectados.

En la fase de desmontaje, se retiran los componentes reutilizables y reciclables, con especial énfasis en los componentes que tienen suficiente valor de mercado o que contienen materiales valiosos (por ejemplo, catalizadores). La tabla 5-1 enumera las partes de un VFU fáciles de reciclar, indicando además los posibles productos finales.

En general, se puede extraer 5-35% de la masa de un VFU para su reutilización o reciclaje, dependiendo de la fecha de fabricación del VFU, el valor de mercado de las piezas retiradas, y los costos de mano de obra para extraer esas piezas (Vermeulen y col., 2011). Existe una gran diferencia entre, por ejemplo, los países europeos, donde sólo se extrae alrededor del 5-10% de la masa de un VFU durante el desmontaje, y Corea del Sur, donde se elimina hasta el 35% de la masa de un VFU durante esta etapa (Ferrão y col., 2006; Jung y col., 2007; Forton y col., 2006). Esto demuestra el gran potencial de la fase de desmontaje como medida de MPA.

La exposición a contaminantes (incluidos los COP-PBDE) debe minimizarse mediante procedimientos apropiados (por ejemplo, evitando la generación de polvo en lo posible) y mediante el uso de equipos de protección personal apropiados.

Tabla 5-1: Piezas reciclables de un VFU

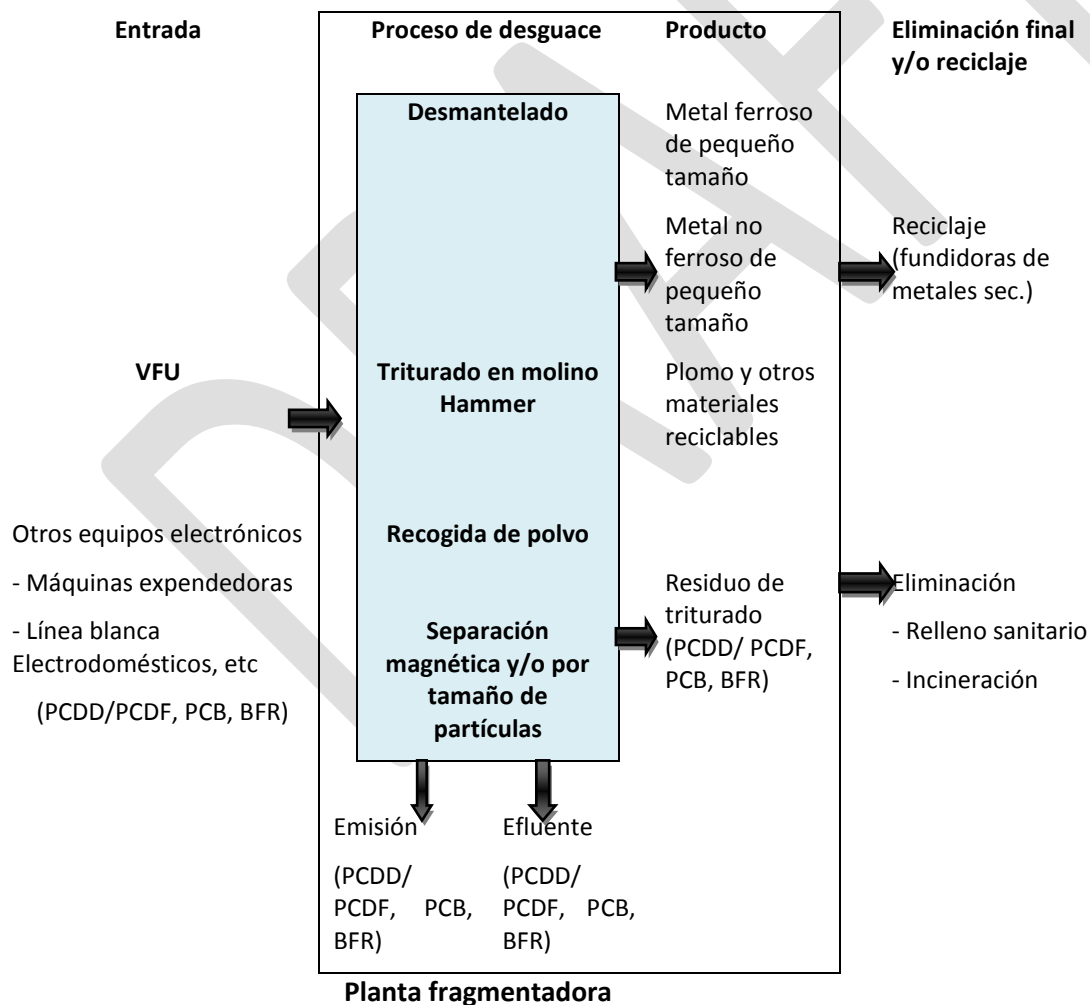
Pieza	Material	Reciclado como
Ventanas	Vidrio	Tejas
Asientos	Espuma y fibra	Materiales a prueba de ruidos para vehículos
Cuerpo, valija (baúl), capot y puerta	Acero	Autopiezas y productos de acero en general
Mazo de cables	Cu	Productos de motores y cobre (refuerzo de Al armado)
Paragolpes	Resina	Paragolpes, piezas interiores, cajas de herramientas, etc.
Radiadores	Cu y Al	Lingotes de metal de rifles y productos de aluminio
Refrigerante, aceite para motor y caja de cambios	Aceite	Combustible alternativo para calderas e incineradores
Transmisión de motor, suspensión y rueda	Acero y Al	Productos de aluminio y acero generales
Convertidor catalítico	Metales preciosos	Recuperación de convertidores catalíticos o metal precioso (ej. Platino)
Cubiertas	Caucho	Materia prima y recuperación de energía

(Zameri y Saman; 2006; Vermeulen y col., 2011)

5.2.2 Plantas de desguace

Las plantas de desguace o fragmentación que se dedican al tratamiento de vehículos al final de su vida útil se encuentran enumeradas en el Anexo C del Convenio de Estocolmo como una fuente potencial de formación y liberación no intencional de COP; por esa razón se encuentran descritas en las Directrices sobre las MTD y MPA del Convenio de Estocolmo (Convenio de Estocolmo 2007, Parte III Categoría de fuentes (k). En la figura 5-2 se muestra un esquema general del proceso.

Planta fragmentadora para el tratamiento de VFU

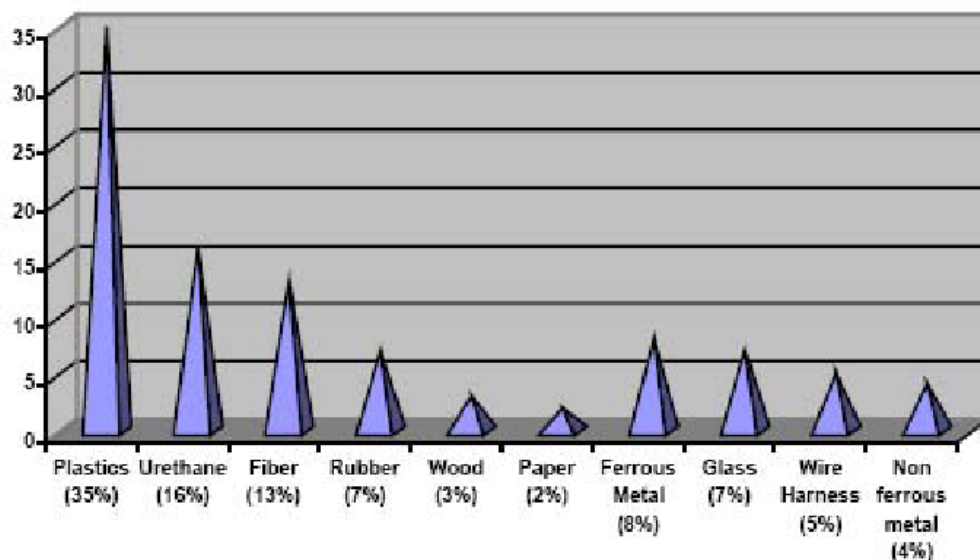


(Convenio de Estocolmo, 2007)

Figura 5-2: Esquema del proceso de fragmentación

Muchos componentes de los vehículos están hechos de materiales no ferrosos, tales como cobre, aluminio y zinc. En el proceso de trituración se utiliza la separación magnética para eliminar la fracción magnética ferrosa de otros materiales. Los metales no ferrosos, como cobre y aluminio, son habitualmente separados en una etapa posterior, por separación manual u óptica. El resto que queda constituye el ASR; se estima que representa entre el 15% y el 30% del peso de los VFU (Convenio de Estocolmo, 2007; Vermeulen y col., 2011). Los ASR se componen de vidrio, fibra, caucho, líquidos de automóviles, plásticos, espuma de poliuretano y suciedad (véase la figura 5-3) y normalmente se los sigue separando a una “fracción liviana” (que contiene la espuma de poliuretano, la mayor parte de los textiles y plásticos) y un “fracción pesada” (véase la figura 5-1).

Dado que las plantas de fragmentación pueden generar polvo y otras emisiones contaminantes (entre otras las arriba mencionadas) debe usarse equipos de protección personal.



(Convenio de Estocolmo, 2007)

Figura 5-3: Composición de los residuos de la fragmentación

5.2.3 Reciclaje con técnicas mejoradas de descontaminación y tratamiento post desguace

Como se mencionara en la sección 5.2.1, una parte importante de los materiales pueden ser reciclados. Los materiales que pueden contener COP-PBDE (espuma de poliuretano y plásticos y textiles interiores) normalmente no figuran como materiales que se reciclan (véase la tabla 5-1). Empero, en vista de la creciente presión para que se recicle el material, se estima que en el futuro habrá que reciclar una mayor proporción de la fracción de polímeros. Según Ferrao y col. (2006), el principal objetivo es aumentar el reciclaje de los polímeros de ASR, por ejemplo: Europa se propone como objetivo reutilizar y reciclar 95% de esos polímeros para 2015. El uso creciente de polímeros en los automóviles indica que esta fracción será cada vez más relevante en el futuro. Por esa razón, Europa ha establecido una serie de medidas de MTD y MPA para el procesamiento de ASR (véase la tabla 5-2).

La espuma de poliuretano (que contendría la principal fracción de COP-PBDE)³⁴ representa aproximadamente 5% - y hasta 15% - de la fracción de ASR (en promedio aproximadamente 16 kg de espuma de PUR por automóvil); empero, representa más del 30% de su volumen (Hoffman, 2008). La industria de los EE.UU. sostiene que la viabilidad de la espuma recuperada a partir de residuos de fragmentación para el mercado de espuma *rebond* depende de dos factores fundamentales: (i) el desarrollo de un procedimiento económico para la recuperación de la espuma de residuos de fragmentación, y (ii) la confirmación de que la

³⁴ En Estados Unidos, las principales aplicaciones de espuma de poliuretano en el transporte (asientos, reposabrazos y reposacabezas) fueron tratadas con aproximadamente 1% de c-PentaBDE para cumplir con MVSS 302 (Luedeka, 2011; véase el capítulo 6).

espuma recuperada cumple con los requisitos de calidad (Hoffman, 2008). El contenido de COP-PBDE podría ser uno de esos requisitos de calidad.

Argonne National Laboratory ha desarrollado un sistema de separación de polímeros basado en la flotación de espuma (Hoffman, 2008). Se utiliza una serie de seis tanques, cada uno de los cuales tiene una función específica, según sea el polímero recuperado. Las soluciones químicas de cada tanque se seleccionan para cada aplicación particular. Este sistema se ha utilizado para la recuperación de polímeros seleccionados de ASR, piezas desguazadas de automóviles, plásticos industriales de desecho, y productos electrónicos de consumo (Selke, 2006). Argonne ha encontrado que la espuma de mejor calidad es la que se obtiene del desmantelamiento y posterior lavado de la espuma de los asientos. Sin embargo, afirma que la separación manual de espuma no es rentable para los países industrializados (Hoffman, 2008; PNUMA, 2010b).

En 2004 NV Salyp de Ypres, de Bélgica, encargó al Centro de VFU de Salyp, que operaba la tecnología de Argonne bajo licencia, que recuperara la espuma de poliuretano y otros polímeros de los residuos de fragmentación. Tendría una capacidad de proceso operativo declarada de 6 toneladas de ASR por hora. La planta también utiliza tecnología con licencia de una empresa alemana, KUTEC, para separar los diferentes tipos de materiales termoplásticos remanentes de la corriente rechazada por la tecnología de Argonne. La tecnología de Argonne separa la pelusa en tres corrientes: finos, espuma, y una corriente rica en material termoplástico. La corriente de espuma se limpia y se vende a los mercados como espuma *rebond* para la capa inferior de alfombras y material de acolchonamiento para automóviles (Selke de 2006, el PNUMA 2010b).

Tabla 5-2: Descripción general de las tecnologías post fragmentación³⁵

	Argonne	Galle	Polímeros MBA	Proceso Salyp	Stena	R-plus(WESA-SLF)	VW-Sican
Técnicas de separación							
Clasificación de aire	X	X	X	X	X	X	X
Separación magnética	X	X	X	X	X	X	X
Separación de corrientes Eddi	X	X	X	X	X		X
Tamizado				X	X	X	X
Separación Tromel	X	X		X	X		
Clasificación óptica				X			X
Clasificación manual					X		
Secado						X	
Separación flota/se hunde		X		X	X		X
Flotación de espuma	X						
Clasificación termomecánica				X			
Molienda húmeda			X				
Hidroclonada			X				
Tanques de separación hidrodinámicos estáticos		X					
Separación de medios pesados					X		
Estado de desarrollo	Plantas en funcionamiento	Plantas en funcionamiento	Plantas en funcionamiento	Plantas en funcionamiento	Plantas en funcionamiento	Plantas en funcionamiento	1 planta de prueba + 2 en construcción
Tasa de recuperación global	90% de polímeros >6mm 90% de metales >6mm	90%	No suministrado	86%	80%	92%	95%

Vermeulen y col., 2011)

Otras plantas toman fracciones de polímeros enriquecidas del proceso de desguace de vehículos. Una de las condiciones aquí es que haya una etapa previa al procesamiento para generar una fracción de polímero enriquecido con 70% a 80% de polímeros, para que su transporte a una planta de reciclaje de plásticos sea económicamente viable (Slijkhuis, 2011).

³⁵ Otras plantas que operan recuperando polímeros a partir de VFU son TBS en Enns (Austria) y SRW en Espenhain (Alemania).

5.3 Recuperación de energía y eliminación de ASR y demás residuos VFU

5.3.1 Recuperación de energía

Los ASR tienen un alto valor calorífico (14-30 MJ/kg), lo que resultaría favorable para la recuperación de energía. Sin embargo, su alto contenido de cloro, junto con la presencia de retardantes de llama bromados y una alta concentración de metales pesados y alto contenido de cenizas limitan su uso como un sustituto de combustible (Vermeulen y col., 2011).

Por lo tanto, los ASR requieren incineradoras de residuos MTD para lograr el tratamiento adecuado. En Suiza todos los ASR se incineran conjuntamente, con una tasa máxima de incineración conjunta del 5%. La incineración que no sea MTD o el tratamiento por pirólisis llevan a la formación de PCDD/PCDF y otros COP producidos no intencionalmente (Sakai y col., 2007; Weber y Sakurai, 2002).

El objetivo de las técnicas avanzadas de recuperación secundaria para la producción de combustible derivado de residuos es segregarse los ASR y aislar los materiales combustibles con bajo contenido en cenizas y bajas concentraciones de halógeno y contaminantes. Las fracciones ricas en halógeno y metales pesados necesitan un tratamiento adicional y una gestión racional de los residuos, lo que puede resultar difícil de lograr. La fracción más fina de ASR generalmente tiene el más alto contenido de cenizas y aceite mineral, combinado con el menor valor calorífico. Se pueden usar tamices, mesas de agitación, tambores giratorios o técnicas de separación "¿flota o se hunde?" para extraer esta fracción de tamaño fino y mejorar así las características de los combustibles de los ASR (Morselli y col., 2010; Boughton y Horvath, 2006; Hjelmar y col., 2009). Los componentes de polímeros halogenados tales como los materiales que contienen COP-PBDE/BFR, PVC, o caucho (halobutilo) son las principales fuentes de las elevadas concentraciones de halógeno que suelen encontrarse en los ASR. La eliminación del PVC de los ASR constituye una forma sencilla de reducir la concentración total de cloro. Varios estudios han señalado que la separación por densidad, utilizando un baño de densidad de 1.100-1.200 kg/m³, puede eliminar la mayor parte (hasta el 68%) del plástico clorado y que contiene COP-PBDE/BFR (densidad de alrededor de 1.400 kg/m³ o más) de las sustancias inflamables de los ASR (Hwang y col., 2008; Boughton, 2007). En algunos casos se hace necesario extraer los metales pesados de ASR antes del reciclado o de la recuperación de energía para cumplir con los límites regulatorios de la aplicación final (Vermeulen y col., 2011).

Las tecnologías de tratamiento térmico para obtención de energía o recuperación de materiales se describen en el capítulo 7.

Otro método de "reciclaje" para los ASR es la incorporación directa de la fracción de ASR de tamaño fino en materiales como los composites, hormigón o asfalto, lo que se podría considerar como un depósito temporal.

5.3.2 Eliminación de ASR

En ASR las concentraciones de algunos metales pesados como Cu, Cd, Pb, Ni, Zn, pueden superar los valores límite de las normas correspondientes de los rellenos sanitarios, y suponen una amenaza para el medio ambiente, ya que estos metales pueden filtrarse a partir de ASR estacionado (González Fernández y col., 2008). Una consideración similar puede hacerse para los COP-PBDE y los PCB. Por lo tanto, la eliminación de ASR es problemática y está regulada; por ejemplo, en la Unión Europea, los ASR están clasificados como residuos peligrosos de conformidad con la lista de residuos peligrosos (2000-532-CEE)³⁶. No obstante ello, a pesar de ser un reservorio contaminante, actualmente incluso los países industriales depositan ASR principalmente en rellenos sanitarios. Las consideraciones de MTD y MPA para la disposición de materiales que contienen COP-PBDE se describen en el capítulo 8 y en el anexo 3.

5.4 Consideraciones sobre los países en desarrollo

Hay pocas pruebas del reciclaje de los materiales que contienen COP-PBDE de VFU en los países en desarrollo. La primera evaluación preliminar de los nuevos COP en Nigeria no encontró ninguna actividad específica de reciclaje de materiales que contienen COP-PBDE del sector del transporte (plástico y espuma PUR). En la actualidad los países en desarrollo prácticamente no tienen ninguna capacidad de incineración adecuada que cumpla con MTD y MPA (véase el capítulo 7) para el tratamiento de los ASR que contienen

³⁶ Sección 1910, un anexo de la Directiva Europea 91-689-CEE relativa a los residuos peligrosos.

COP-PBDE. La mayoría de los rellenos sanitarios en los países en desarrollo ni siquiera cumplen con los estándares para rellenos sanitarios, y por lo tanto están lejos de cumplir con los criterios de rellenos sanitarios en los que se puede eliminar materiales que contienen COP-PBDE (ver capítulo 8 y anexo 3). Por lo tanto, los países en desarrollo no tienen en la actualidad una opción adecuada para el tratamiento del final de la vida útil de los polímeros de VFU que contienen COP-PBDE, y evidentemente necesitan apoyo para asegurar que estos residuos sean tratados de manera ambientalmente racional.

DRAFT

6 MTD y MPA específicas: espuma de poliuretano que contiene COP- PBDE

La espuma de poliuretano flexible (FPF) es un artículo fabricado para una miríada de usos finales (Luedeka 2011; PNUMA, 2010b). Los principales usos de los productos FPF son en:

- Muebles tapizados en hogares y oficinas (sofás, sillas)
- Colchones en hogares e instituciones y productos de cama, incluido almohadas y almohadillados de colchones
- Vehículos (automóviles, camiones, trenes, embarcaciones, aviones, ver también el capítulo 5) como interiores para asientos, tapizados de vehículos y paneles acústicos
- Aplicaciones militares y de defensa para ayudar a prevenir los incendios súbitos por llamaradas breves vinculadas a los combustibles de vehículos, embarcaciones y aeronaves

Hay volúmenes de uso menores en:

- Aplicaciones de embalaje de protección
- Cuidados de la salud: para la sujeción, apoyo, alivio de presión, absorción de fluidos y aplicaciones para el cuidado de heridas
- Filtrado de aire y fluidos
- Laboratorios e instrumentos de análisis, como medio de absorción
- Relleno y aislante en prendas de vestir
- Almohadillado inferior para la instalación de alfombras residenciales, particularmente en los Estados Unidos

Si bien puede parecer que la FPF es un producto básico genérico, de hecho, a menudo son artículos técnicos con atributos de desempeño específicos creados mediante formulaciones y procesos de fabricación protegidos por patentes. Muchos fabricantes de FPF producen más de 150 productos diferentes, cada uno de los cuales tiene características singulares para usos finales específicos (Luedeka, 2011).

La industria de la FPF utiliza dos métodos básicos de producción: en planchas (slabstock) (fuera de los Estados Unidos se los llama "espuma de bloque") y moldeo. Cada método requiere sus propias formulaciones de productos y utiliza una serie de materias primas, e incluye, entre otros, un agente surfactante polioliol, diisocianato, catalizador, agentes espumantes y varios aditivos especiales opcionales; en algunos casos incluye productos ignífugos (Luedeka, 2011). Las formulaciones para planchas y productos moldeados pueden requerir ajustes antes o durante la producción para responder a las condiciones de producción ambientales como la humedad, la temperatura y la presión barométrica. Esos ajustes de formulación pueden incluir variaciones en la concentración y/o cambios en la selección de diversas materias primas, incluidos los aditivos, tales como retardantes de fuego opcionales (Luedeka, 2011).

El uso regional de COP-PBDE (capítulo 2) es particularmente relevante para las consideraciones de reciclaje de espuma de poliuretano para las regiones posiblemente afectadas por esos mercados debido a la exportación e importación de vehículos o muebles.

6.1 Reutilización de muebles y colchones posiblemente afectados por COP-PBDE

La reutilización de muebles que contienen FPF (por ejemplo, sofás, sillones), colchones o productos textiles, es el método de gestión preferido para los artículos fuera de uso, al considerar la jerarquía de gestión de residuos. La reutilización ahorra la energía de una nueva fabricación y evita los impactos ambientales de la producción de nuevas materias primas.

Los mercados con normas de inflamabilidad para muebles en la época en que se producía el c-PentaBDE (antes de 2005) eran los Estados Unidos y el Reino Unido. Los colchones de los consumidores privados no fueron tratados de manera significativa con c-PentaBDE, sino que se utilizó principalmente para los colchones de las instituciones públicas / estatales como prisiones, instalaciones militares u hospitales (Luedeka, 2011).

En la mayoría de los demás países no había normas específicas en cuanto a la inflamabilidad de los muebles. Por consiguiente, esos países o regiones, no están afectados por c-PentaBDE en aplicaciones de espuma PUR, o si lo están es sólo en un grado menor, dependiendo de la importación de dichos artículos procedentes de países con normas de inflamabilidad específicas (Estados Unidos y Reino Unido). Por ende, es probable que el sector de reutilización de muebles y colchones no se vea afectado (al menos no significativamente) por los COP-PBDE en la mayoría de los países y regiones. Sin embargo, si un sofá viejo, o una almohada o un vehículo viejos contuvieran c-PentaBDE, la exposición humana a los COP-PBDE podría ser importante (Betts, 2003; Inm y col., 2009; Stapleton y col., 2008; PNUMA, 2010b) y la reutilización no sería recomendable.

La presunción de que la mayoría de las regiones no están afectadas por COP-PBDE en estas áreas de uso requiere algo de confirmación antes de poder considerar la reutilización irrestricta de estos artículos como MPA. Aquellas Partes que descubrieran una utilización importante de c-PentaBDE en dichos artículos en uso o en reutilización podrían tener que evaluar si necesitan otras medidas para proteger la salud humana.

6.2 Reciclado y recuperación de espuma de poliuretano

El reciclado de artículos que contengan espuma de poliuretano, tales como muebles, vehículos, colchones, y materiales de construcción, requiere algunas consideraciones sobre su gestión, tales como el origen geográfico y los años de producción de los artículos. El uso de retardantes de llama y el tipo de productos ignífugos utilizados depende en gran medida de la región y el país. Se supone que más de 90% de c-PentaBDE en espuma de poliuretano, así como también la mayor parte del hexabromobifenilo (HBB), han sido producidos o utilizados en los Estados Unidos, y en su mayor parte ya ha sido depositados en rellenos sanitarios, están en uso o han sido reciclados como rebond para alfombras (PNUMA, 2010a, 2010b). Por lo tanto, también se puede suponer que la mayoría del resto de regiones y países (excepto Estados Unidos o América del Norte) tienen un bajo contenido de c-PentaBDE y HBB en su actual espuma PUR.

Sin embargo, un monitoreo reciente de COP-PBDE en productos para bebés en los Estados Unidos ha revelado que estos productos pueden contener COP-PBDE (Stapleton y col., 2011). En todos los establecimientos que se ocupan del reciclaje o de la disposición del final de la vida útil de la espuma de poliuretano, debe tenerse en cuenta las consideraciones generales relativas a las MTD y MPA (anexo 1). Al haberse hallado niveles elevados de c-PentaBDE en trabajadores de una planta de reciclaje de espuma de poliuretano en EE.UU. (Stapleton y col., 2008), podría considerarse la aplicación de medidas de seguridad ocupacional, tales como la eliminación de la espuma PUR contaminada antes de procesar las espumas, y el uso de equipos de protección personal, en aquellas instalaciones en las que se sabe que se procesa espuma de poliuretano que contiene C-PentaBDE.

Para las categorías de espumas de poliuretano flexibles en las que se sabe que hay un cierto contenido de material afectado con COP-PBDE, se podría examinar ese material para detectar bromo (ver sección 2.6) para separar los materiales que contienen COP-PBDE. Esa separación puede hacerse en el momento de la recogida o en la planta en la que se recicla la espuma de PUR.

Mientras que la separación de los polímeros que contienen COP-PBDE/BFR por separación de las fracciones que contienen BFR se ha desarrollado a escala completa para plásticos RAEE (véase el capítulo 4), no hay información sobre dicha separación para otros materiales que contienen COP-PBDE/BFR, como la espuma de poliuretano. Para artículos más grandes de espuma de poliuretano como colchones o muebles, podrían aplicarse los mismos métodos de detección utilizados para artículos plásticos RAEE con dispositivos XRF de mano o espectroscopia por chispa deslizando. Un estudio de detección, posiblemente apoyado por el gobierno, podría revelar si en ese país se necesita este tipo de enfoque.

Si en el país no se cuenta con instalaciones para emprender la recuperación térmica, se puede almacenar los materiales que contengan COP-PBDE (anexo 1) hasta que aparezcan las tecnologías apropiadas de

tratamiento, o se los puede eliminar en rellenos sanitarios, que es la opción menos preferida (véase el capítulo 8 y anexo 3).

La decisión sobre el tratamiento final de la espuma PUR no afectada debe basarse en consideraciones de ECV. Dependiendo de las circunstancias locales (mercado disponible, logística, calidad de las plantas térmicas), se podría optar por el reciclado o la recuperación de energía.

6.2.1 Rebond: Reciclaje de espuma de poliuretano con eliminación de c-PentaBDE

El *rebonding* es el proceso por el que se desmenuzan recortes de espuma de PUR en trozos pequeños y luego se reconstituyen con un aglutinante de prepolioli poliuretano para producir un producto de espuma de poliuretano agregada (USEPA, 1996). Se usa principalmente en la producción de almohadillados de alfombra (Eaves, 2004). La gran mayoría de los almohadillados de alfombra se utilizan en países de habla inglesa, particularmente en los Estados Unidos, el Reino Unido y Australia. En el resto del mundo todavía se usa poco almohadillado de alfombras (Luedeka, 2011). Entre otros usos, el rebond se ha empleado en asientos de autobuses escolares (USEPA, 1996) y alfombrillas de gimnasia (Zia y col., 2007). Otros usos de espumas recicladas que no se reutilizan en la refacción de colchones o para rebond incluyen camas para mascotas, animales de peluche y aislación (PNUMA, 2010b). En un primer estudio de los Estados Unidos (Stapleton y col., 2008) se ha demostrado una importante exposición a COP-PBDE en el reciclaje de PUR y en instaladores de alfombras, y existen riesgos evidentes de que la exposición se extienda a los consumidores.

6.2.2 Recuperación de materiales a partir de los colchones

Como se mencionara en la sección 6.1, los colchones tratados con retardantes de llama han sido principalmente los destinados a cierto tipo de instituciones (por ejemplo, cárceles, hospitales, dependencias militares), incluso en países con normas de inflamabilidad específicas. Se podría hacer un seguimiento de esas fuentes particulares para detectar PBDE y bromo, para tener un panorama general de la presencia de COP-PBDE/BFR. Si se detectara PBDE en estos usos, se los puede excluir de los reciclajes o se los puede examinar (por ejemplo con XRF) y separar.

Una revisión del reciclaje de colchones por la International Sleep Products Association resume algunos de los aspectos esenciales de la recuperación de materiales para colchones (International Sleep Products Association, 2004):

- La rentabilidad del reciclaje está finamente equilibrada y el valor de los materiales recuperados de colchones por sí solos no alcanzan para sostener una operación de eliminación de colchones. Eso hace que para el éxito de la operación sea fundamental encontrar una fuente sostenible de ingresos que complemente los obtenidos por chatarra (tarifas a los consumidores, comercios minoristas, fabricantes o municipios - iguales a la "tasa de devolución" que de otra manera habría cobrado un relleno sanitario si el colchón se hubiera vertido en sus instalaciones).
- La ubicación y la seguridad de las instalaciones son fundamentales, como también lo es reducir al mínimo el costo de trasladar el producto a la planta y cuando se venden los materiales recuperados a los potenciales clientes.
- La preparación de la chatarra recuperada en forma vendible puede ser muy difícil - especialmente para la chatarra de acero, que es de lejos el material más valioso de los colchones y lo que se recupera más fácilmente.
- Para mantener la eficiencia de una operación de desmantelamiento, el volumen de productos tiene que ser parejo.
- El desmantelamiento manual de baja tecnología parece ser más eficiente que otras alternativas más automatizadas. Aunque se están desarrollando nuevas tecnologías, en la actualidad el enfoque preferido es un tratamiento manual con trabajadores manuales relativamente poco calificados equipados con trinchetas (cutters). Sin embargo, se sigue necesitando inversiones en bienes de capital para fragmentar aquellos productos que no se pueden desmontar rápidamente a mano. Algunos ejemplos serían los separadores magnéticos, achicadores, montacargas para manejar los productos y la chatarra.

6.2.3 Remolienda

Eaves (2004) señala que la disminución del uso de desechos de espuma de almohadillado de alfombra en Norte América ha estimulado la incorporación de procesos de innovación que permiten a los fabricantes moler no criogénicamente los restos de espuma del proceso de fabricación. Ese polvo ultra fino puede entonces servir para desplazar aproximadamente el 10% del material virgen de la fabricación de nuevas espumas. Se debe prestar especial atención a la seguridad ocupacional cuando los trabajadores están expuestos a este polvo fino (respirador de partículas). Se dice que con algún ajuste de la formulación de menor importancia, la espuma resultante tiene propiedades iguales a la espuma original. La rentabilidad depende en gran medida de la diferencia entre el valor de los desechos y el precio de las materias primas químicas (Eaves, 2004). Sin embargo, en la actualidad la remolienda no tiene un uso importante en la industria de la espuma PUR (Luedeka, 2011).

6.2.4 Recuperación de productos químicos (glucólisis)

El reciclado químico de la espuma de poliuretano se encuentra todavía en una etapa inicial. Un puñado de empresas ha desarrollado el reprocesamiento del poliuretano; por ejemplo, en Alemania se aplica la glucólisis térmica de la espuma de poliuretano (<http://www.rampf-ecosystems.de/en/home/>).

6.3 Etiquetado de artículos producidos a partir de espumas PUR recicladas

Si se recicla espuma PUR que contiene COP-PBDE, tiene que garantizarse que eso no conduzca a exposición humana, como por ejemplo, para el personal a cargo del reciclaje de espuma PUR o instaladores de alfombras que trabajan con *rebond* (Stapleton y col., 2008). También habría que garantizar que no hay exposición para los consumidores, o que ésta es mínima. Finalmente, tendría que garantizarse una gestión ambientalmente racional de tales artículos al final de su vida útil. Tales artículos se podrían rotular, como una condición previa para poder luego aplicar una gestión ambientalmente racional de su ciclo de vida (*véanse las Orientaciones en materia de etiquetado de los productos o artículos que contengan nuevos COP o que usen nuevos COP durante la fabricación - Consideraciones iniciales*).

6.4 Otros materiales posiblemente afectados por COP- PBDE

En el pasado se han aplicado algunos otros usos menores de COP-PBDE:

- Textiles (por ejemplo, recubrimiento del revés de los textiles de vehículos)
- Goma (por ejemplo, para cintas transportadoras)
- Revestimientos / lacas

Aunque no se ha desarrollado ninguna MTD o MPA específica para estos usos menores, se podría considerar el mismo enfoque básico que se describe para la espuma de poliuretano:

- Relevamiento de la presencia de COP-PBDE en estos sectores a nivel del país o de la región
- Evaluación de las actividades de reciclaje de estos materiales
- Exclusión de determinadas corrientes afectadas, no permitiendo su reciclaje
- Detección y separación por métodos de tamizaje de bromo en el reciclaje
- Reciclaje de flujos de materiales libres de COP-PBDE
- Recuperación de energía de corrientes de material que contienen COP-PBDE (véase el capítulo 7)

Si las opciones arriba mencionadas no estuvieran disponibles en un país, el material puede ser almacenado (véase el anexo 1) hasta que se disponga de tecnologías de tratamiento apropiadas, o se lo puede verter en rellenos sanitarios, lo que sería la opción menos preferida (véase el capítulo 8 y el anexo 3).

7 Recuperación de material o energía de los materiales que contienen COP- PBDE

Las directrices sobre las MTD y MPA en este documento no pueden describir cada MTD y MPA para cada tecnología individual de tratamiento térmico, ya que para que las descripciones de MTD y MPA de cada uno de los procesos sean significativas se necesitarían varios cientos de páginas. Sin embargo, esas descripciones han sido sí recopiladas en los documentos de referencia de las mejores técnicas disponibles (BREF) elaborados para los respectivos procesos industriales (<http://eippcb.jrc.es/reference/>), y están en cierta medida descritos en el documento Directriz para MTD y MPA del Convenio de Estocolmo, enfatizando la reducción de la producción no intencional de COP (uPOPs) (Convenio de Estocolmo, 2007). Consulte también el capítulo 4.4 y el capítulo 5.3.1.

7.1 Observaciones generales sobre el tratamiento térmico de materiales que contienen COP- PBDE

7.1.1 Valor calorífico y contenido de halógenos de materiales que contienen COP- PBDE

Los COP-PBDE se utilizan principalmente en materiales con alto poder calorífico (plásticos, espuma de poliuretano, espuma de poliestireno, textiles). Una opción para la recuperación de tales materiales es utilizar la energía presente en el material y los metales unidos a los polímeros que contienen COP-PBDE. El valor potencial de la energía de los polímeros es casi 40 MJ/kg, lo que corresponde a € 80/mton (a € 2/GJ) (Tange y Drohmann, 2005).

Las “Directrices técnicas para la identificación y el manejo ambientalmente racional de los desechos plásticos y para su eliminación” (Convenio de Basilea, 2002) recomienda el reciclaje de materias primas y la recuperación de energía térmica para los polímeros que contienen COP-PBDE. Las directrices establecen que “Los residuos plásticos que contienen éteres de difenilo polibromados (PBDE) deben ser excluidos del reciclado de materiales debido a la posibilidad de que emitan dioxinas y furanos. En cambio esos desechos plásticos deben ser tratados en instalaciones de reciclado de materia prima o en incineradores que recuperan energía controlados.”

El tratamiento térmico de los desechos que contienen COP-PBDE (ASR o plásticos de reciclado de los RAEE) constituye un reto para las instalaciones térmicas, debido a su alto contenido en halógenos. Para tales desechos con un contenido de halógeno por encima de 1%, algunos países pueden exigir el uso de incineradores de desechos peligrosos.³⁷ Al utilizar otras instalaciones para la recuperación de energía o para el tratamiento, se debe tener una especial precaución para evitar la liberación de COP producidos no intencionalmente.

7.1.2 Monitoreo de PBDD/PBDF y liberación de PXDD/PXDF

Dado que los materiales que contienen COP-PBDE tienen efecto retardante de la llama, son poco inflamables, lo que puede originar una mayor formación de productos de combustión incompleta en instalaciones que no estén equipadas con cámaras de combustión de óptima eficiencia, como se especifica en la MTD y MPA (Weber y Kuch, 2003). Dado que los materiales que contienen PBDE son excelentes precursores de PBDF, la formación de PBDF más tóxicos también es un parámetro crucial a considerar y evaluar durante la recuperación térmica y las operaciones de destrucción (Sakai y col., 2001; Weber y Kuch, 2003; OMS, 1998; Vehlow y col., 2002; PNUMA, 2010b). Como normalmente hay importantes niveles de cloro en los materiales que contienen PBDE (por ejemplo, plástico RAEE, ASR, espuma de poliuretano), la formación de dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos policlorados-polibromados (PXDD/PXDF) puede también abarcar la mayor proporción de compuestos tipo dioxina (Hunsinger y col., 2002, Zennegg y col., 2009). Por lo tanto, en esas operaciones la medición aislada de PCDD/PCDF no alcanza y es bastante engañosa.³⁸ Empero, el análisis instrumental de más de 5000 congéneres de PXDD/PXDF con varios cientos de congéneres con sustituciones en 2, 3, 7 y 8 es complejo y no puede actualmente dar una TEQ (Cantidad tóxica equivalente). Para superar este dilema del análisis instrumental de la mezcla de PXDD/PXDF halogenados, se recomienda respaldar dicho control usando bioensayos acreditados que midan la toxicidad total tipo dioxina, como

³⁷ La combinación de cloro, bromo y metales catalíticos como el cobre entraña el riesgo de generar altos niveles de PCDD/PCDF, PBDD/PBDF y PXDD/PXDF en otras plantas.

³⁸ La adición de bromo puede dar lugar a algo de PCDD/PCDF, en parte por bromación de los compuestos aromáticos clorados.

CALUX, DRCALUX o EROD (Convenio de Estocolmo, 2007). Su capacidad para evaluar esas mezclas tan complejas similares a las dioxinas ha quedado demostrada, por ejemplo, con la evaluación de los emplazamientos de reciclaje de residuos electrónicos (Yu y col., 2008).

7.1.3 Consideraciones sobre la corrosión causada por bromo/HBr

El bromo y HBr son sumamente corrosivos, atacando en particular a las piezas de metal. Por ende, cuando una planta hace el tratamiento térmico de grandes cantidades de residuos que contienen bromo, debe tener en cuenta los efectos de la corrosión. El proceso debe ser observado de cerca, evaluando los beneficios económicos y los inconvenientes, y los cálculos deben incluir el costo de mantenimiento y reparaciones. Desde el punto de vista económico, en particular preocupa la sección de la caldera. Como todos los halógenos potencian la corrosión, los operadores de instalaciones con calderas son reacios a quemar grandes cantidades de residuos que contienen bromo (Rademakers y col., 2002).

7.1.4 Consideraciones sobre la eliminación de HBr y bromo en los tratamientos de gases de combustión

Para todas las tecnologías de tratamiento térmico, se debe considerar el comportamiento del bromo dentro de la instalación y de la línea de gas de combustión. Debido a la similitud del potencial redox del bromo y el oxígeno (véase la tabla 7-1), el bromo está presente en el gas de combustión en parte como HBr y en parte como bromo elemental. La relación depende, por ejemplo, del nivel de azufre presente.

El HBr (junto con HCl y otros gases ácidos) pueden ser extraídos por las tecnologías de extracción habituales (frotado en seco o semi seco con adsorbentes básicos, frotando con una solución de NaOH, etc.) La técnica para eliminar el bromo elemental (y el yodo) del gas de combustión es una etapa reductora de lavador húmedo con la adición de sulfito o bisulfito.

Tabla 7-1: Potencial redox de los halógenos y punto de ebullición / de fusión³⁹ de halogenuros de potasio y sodio

	Fluor	Cloro	Bromo	Yodo
Punto de ebullición de los halogenuros de potasio (°C)	1505	1500	1380	1330
Punto de ebullición de los halogenuros de sodio (°C)	1704	1465	1393	1304
Punto de fusión de los halogenuros de potasio (°C)	858	790	732	686
Punto de fusión de los halogenuros de sodio (°C)	995	801	755	662
Potencial redox (Potencial estándar de O ₂ +1,23)	+2.87	+1.36	+1.09	+0.54

7.2 Recuperación de energía de materiales que contienen COP- PBDE en incineradores

Las MTD y MPA básicas para la incineración de residuos se especifica en la Sección V de la Categoría de fuente A de las Guías sobre MTD y MPA del Convenio de Estocolmo (Convenio de Estocolmo, 2007). Por una descripción más detallada, referirse al documento BREF de la UE sobre incineración de residuos (Comisión Europea, 2006)⁴⁰.

En general, los residuos de la fragmentación de los sectores del transporte o electrónicos no son adecuados para mono-incineración (Moakly y col., 2010). La incineración conjunta de dichos residuos de alta trituración puede llevarse a cabo en diversos tipos de incineradoras, tales como hornos de parrilla, incineradores de lecho fluidificado y hornos rotatorios⁴¹. Deben considerarse los materiales con un contenido de halógeno

³⁹ Base de datos GESTIS-Substance de IFA.

⁴⁰ ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/wi_bref_0806.pdf

⁴¹ Mark (1998) comparó diferentes alternativas (co incineración con RSU, co incineración en un horno de cemento y co incineración con residuos peligrosos) y concluyó que la co incineración de ASR con los RSU era lo más apropiado

superior a 1%. Estos desechos deben ser eliminados en incineradores de residuos peligrosos.⁴² Para el tratamiento de este material de desecho podría utilizarse las MTD y MPA para incineradores de residuos sólidos urbanos (RSU) o para hornos de cemento (ver más abajo). Las pruebas piloto han demostrado que los parámetros de emisión no aumentan en comparación con los procedimientos normales de operación.

Habitualmente los incineradores de escala pequeña o los móviles no sirven para la destrucción de residuos que contienen COP, en particular debido a limitaciones en la estabilidad de su funcionamiento, la calidad de su combustión secundaria y su tecnología de limpieza de gas de combustión. Para garantizar que se cumplen estos criterios y que las emisiones a largo plazo de los COP y los COP no intencionales son bajas, podría realizarse una vigilancia continua de las dioxinas y los COP no intencionales y los COP respectivos por lo menos durante algunos meses (Reinmann y col., 2010; Weber, 2007).

Como ya se mencionara, cuando se incineran residuos que contienen COP-PBDE/BFR hay que considerar la corrosión de las calderas (y otras piezas). Si el bromo es considerablemente menor en comparación con la entrada de cloro, la corrosión es causada principalmente por el cloro (Rademakers y col., 2002).

7.2.1 Incineración conjunta de plásticos de RAEE

Los incineradores de residuos MTD que operan de conformidad con MPA pueden incinerar conjuntamente material de desecho que contiene COP-PBDE sin fugas significativas de COP-PBDE o dioxinas bromadas o cloradas formadas no intencionalmente (Sakai y col., 2001; Vehlow y col., 2002; Weber y Kuch, 2003). Hay que destacar, sin embargo, que durante la quema de combustibles sólidos de los RAEE con una mezcla de residuos municipales (Hunsinger y col., 2002), se pueden formar niveles extremadamente altos de PCDD/PCDF. La formación de mezclas de PXDD/PXDF bromados - clorados en relación con PCDD/PCDF depende en gran medida de la proporción de Cl/Br de la mezcla de residuos⁴³ (Hunsinger, 2010). Estos PCDD/PCDF y PXDD/PXDF fueron destruidos de manera eficiente durante la quema controlada del gas de combustión en la zona de combustión secundaria, dando finalmente lugar a niveles moderados de PCDD/PCDF y PXDD/PXDF en el gas crudo, y niveles bajos en el gas limpio (Consejo Nórdico de Ministros, 2005; Tange y Drohmann, 2005; Vehlow y col., 2002). Estas pruebas demuestran que la incineración MTD puede soportar la adición de polímeros que contienen COP-PBDE y que los altos niveles resultantes de dioxinas bromadas, dioxinas cloradas, y dioxinas bromadas y cloradas formadas no intencionalmente pueden ser destruidos en la zona de combustión secundaria que opera de acuerdo con las mejores técnicas disponibles (con suficiente tiempo de permanencia (2 segundos), temperatura (> 850 °C) y turbulencia (Convenio de Estocolmo de 2007, Comisión Europea, 2006).

7.2.2 Incineración conjunta de ASR en incineradoras de residuos sólidos

Se han realizado amplias pruebas de incineración conjunta en incineradoras de residuos sólidos urbanos para evaluar su viabilidad técnica y su impacto ambiental. En una prueba en Suiza se co incineraba hasta el 10% de los residuos de fragmentación (Jody y col., 2006; Keller, 1999; Disler y Keller, 1997) y en un ensayo en Suecia la co incineración llegaba hasta el 20% (Aae Redin y col., 2001). Según lo declarado, la co incineración cumplía con los límites indicados en la reglamentación ambiental. En Suiza actualmente todos los ASR (55.000 t/año) se tratan en incineradoras de RSU (a un costo de 150 €/t). Se ha demostrado que las emisiones de gases de combustión no se modificaron significativamente en comparación con la incineración de RSU.

En otro estudio sobre la co incineración de ASR (31%), las concentraciones de Zn, Pb, Sn, Sb, Cu y Co en la ceniza de las calderas y que vuela, aumentaron significativamente: las respectivas concentraciones de Pb y Zn eran hasta 18 y 16 veces más altas que el nivel promedio de la línea de base (Mark y col., 1998). En Suiza algunos incineradores hacen el lixiviado de las cenizas mediante lavado ácido para eliminar los metales pesados.

⁴² La "Directiva sobre incineración de residuos" de la UE, por ejemplo, exige que si incineran juntos residuos peligrosos que contengan más de 1% de sustancias orgánicas halogenadas, expresadas en cloro, tiene que elevarse la temperatura de 850 °C a 1100 °C (Comisión Europea, 2000).

⁴³ En otra serie de experimentos en este incinerador, la adición de 0,06% de bromo a la alimentación de combustible (con un contenido de cloro aproximado de 0,6%) determinó la formación de altos niveles de PXDD/PXDF (principalmente monobromo- y dibromo-policloro DD/DF) en la primera zona de combustión, a niveles superiores a los PCDD/PCDF. Esto demuestra que a pesar de la alta relación Cl/Br > 10 en el combustible entrante, puede formarse una considerable cantidad de PXDD/PXDF (Hunsinger y col., 2001).

Mientras que la co incineración con RSU en el mencionado ensayo de ASR se llevó a cabo en hornos de parrilla, los ASR también podían ser co incinerados en tipos de hornos tales como los incineradores de lecho fluidificado (Vandecasteele, 2011).

En muchos países, las cenizas del fondo de incineradoras de RSU se utilizan como materia prima secundaria en la construcción (Arickx y col., 2007; Vandecasteele y col., 2007). Por lo tanto, cuando se incineran ASR conjuntamente, es importante vigilar los componentes tóxicos (metales pesados, COP) en las cenizas del fondo (Vermeulen y col., 2011) y evitar la contaminación ambiental en el uso y la disposición ulteriores. Es necesario establecer límites legales para la concentración de elementos tóxicos en las cenizas del fondo, para limitar la cantidad de ASR que se puede co incinerar efectivamente (Moakly y col., 2010).

7.2.3 Recuperación de metales

Las fracciones de fragmentación de ASR y RAEE todavía contienen cantidades considerables de metales pesados. Para recuperar los metales en la fracción pesada de ASR en fundiciones de metales se utilizan MTD y MPA (ver más abajo), mientras que la fracción liviana de ASR tiene que ser incinerada, o en su caso, si no se dispone de tratamientos térmicos, debe ser depositada en rellenos sanitarios seguros (véase el capítulo 8 y el anexo 3). En casi todos los incineradores, no se recuperan metales pesados de las cenizas, excepto algunas piezas de metal a granel. Actualmente se están realizando en Suiza pruebas piloto para la recuperación integral de metales de las cenizas del fondo, y los resultados son prometedores (Zar, 2011).

7.2.4 Consideraciones sobre los países en desarrollo

Si se incineran materiales que contienen COP-PBDE, entonces sólo deben utilizarse incineradores MTD, teniendo en cuenta el alto potencial de formación de COP no intencionales con el plástico de RAEE y ASR. Empero, en los países en desarrollo prácticamente no existen incineradores MTD, y su construcción en los países en desarrollo y de transición es cuestionable, por el elevado costo final del tratamiento de residuos (normalmente superior a 100 dólares EE.UU. por tonelada) (Brunner y Fellner, 2007, Banco Mundial, 2005). Por lo tanto, es poco probable (al menos en la actualidad) que los incineradores de residuos resulten una opción viable para el tratamiento de desechos que contienen COP-PBDE en los países en desarrollo.

7.3 Hornos de cemento

Algunas consideraciones clave sobre las MTD y MPA para los hornos de cemento se describen en la Sección V de la Categoría de fuente 2B de las Guías sobre MTD y MPA del Convenio de Estocolmo (Convenio de Estocolmo, 2007). Por más detalles referirse al documento BREF de la UE sobre incineración de residuos (Comisión Europea, 2010)⁴⁴. En este capítulo se abordan consideraciones específicas para el tratamiento de los materiales que contienen COP-PBDE.

Los hornos de cemento se utilizan cada vez más en los planes de gestión de residuos, tanto en los países industrializados como en desarrollo (Holcim y GTZ, 2006; Reijnders, 2007). También se hace un tratamiento parcial de ciertos materiales importantes que contienen COP-PBDE como el plástico RAEE, ASR y potencialmente otros materiales que contienen COP-PBDE/BFR.

Las Directrices sobre las MTD y MPA del Convenio de Estocolmo (Convenio de Estocolmo, 2007) incluyen los "Residuos electrónicos" en la lista negativa de "residuos en los que no se recomienda el co procesamiento en plantas de cemento". Las directrices amplían el concepto al decir:

La basura electrónica se compone de computadoras y accesorios, aparatos electrónicos de entretenimiento y de comunicaciones, juguetes y también productos de línea blanca tales como aparatos de cocina o aparatos médicos. La composición promedio muestra que los desechos electrónicos contienen, por un lado, sustancias potencialmente nocivas para la salud y el medio

⁴⁴ ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/clm_bref_0510.pdf

ambiente, tales como Cl, Br, P, Cd, Ni, Hg, PCB y retardantes de llama bromados en determinadas concentraciones, a menudo superiores a los valores límites umbrales. Por otro lado, la basura electrónica tiene un contenido tan alto de metales preciosos escasos que se justifican todos los esfuerzos por reciclarlos. El co procesamiento de las piezas de plástico de basura electrónica podría ser una opción interesante, pero requiere primero su desmontaje y segregación (según Holcim y la GTZ, 2006).

(Convenio de Estocolmo, 2007)

Esto refleja el interés de la industria por los hornos de cemento como una opción posible de recuperación de energía para los residuos de polímero que contienen COP-PBDE de aparatos eléctricos y electrónicos (Tange y Drohmann, 2005).

Los ASR (y otros residuos que contienen PBDE) también son una potencial fuente de combustible alternativo y materia prima mineral para la producción de cemento, ya que aproximadamente 50% del peso de los ASR se compone de materia combustible, como plástico o caucho, y otro 40% de su peso se compone de silicatos, calcio, aluminio y hierro (Boughton, 2007; Vermeulen, 2011). Cuando el combustible del horno de cemento contiene 50% de ASR, en lugar de la mezcla de combustible fósil regular, se han observado fuertes efectos negativos sobre la calidad del clinker (Gendebien y col., 2003). En este caso las concentraciones de Cl, Pb, Cd, Cu y Zn en el clinker aumentaron en un orden de magnitud o más (Gendebien y col., 2003), y varias sustancias, como Cl, Cd, Cu, Pb y Zn, no cumplieron con la especificación del producto de Suiza para clinker. Otros problemas relacionados con la co incineración de ASR en hornos de cemento incluyen el aumento de la formación de cenizas, la obstrucción de la zona de inyección de combustible, la volatilización del mercurio y el aumento de las concentraciones de elementos peligrosos en el polvo del horno de cemento (Reijnders, 2007; Fink, 1999). En general, es necesario actualizar y purificar los ASR antes de usarlos como sustituto de combustible en altos porcentajes en los hornos de cemento (Vermeulen, 2011).

Por desgracia, todavía no se ha publicado ningún estudio sobre el seguimiento de las emisiones de COP-PBDE y PBDD/PBDF cuando se incineran juntos materiales de desecho que contienen PBDE/BFR. Por ello no es posible estar seguro de la eficacia de los hornos de cemento para los desechos que contengan COP-PBDE, sobre todo porque el punto de alimentación está en la zona más fría de entrada del horno. La eficiencia de destrucción de COP-PBDE en los residuos dependerá en gran medida del punto de alimentación en el horno. Las moléculas estables (y los precursores de dioxinas) como el PCB o plaguicidas COP tiene que ser alimentados en el "extremo caliente" del horno, introduciéndolos en la llama del quemador, con temperaturas de hasta 2000°C, y se requieren tiempos de permanencia de más de 2 segundos, con temperaturas por encima de 1100°C para garantizar una alta eficiencia de destrucción. Esto también asegura la destrucción de COP-PBDE en combustibles secundarios y la supresión de la formación de PBDD/PBDF en este punto de alimentación. Los residuos que contienen COP-PBDE (por ejemplo plástico RAEE, desguace de automotores / transporte, espuma de poliuretano de muebles, aislantes o colchones), sin embargo, son fracciones de residuos sólidos que presentan retos para alimentar en el "extremo caliente". Esas fracciones de residuos sólidos se alimentan normalmente a la entrada más fría del horno, donde las temperaturas están entre 700°C y 1000°C, y el tiempo de permanencia depende en gran medida de la configuración de la planta del horno de cemento respectivo (Waltisberg, 2010).

Por tanto, la situación actual en la que se acepta para tratamiento en hornos de cemento residuos que contienen COP-PBDE/BFR requiere una evaluación detallada y para cada emplazamiento individual, que incluya una evaluación de los puntos de alimentación, temperatura, tiempo de residencia, eficiencia de destrucción de COP-PBDE (en particular, si el combustible se alimenta a la entrada del horno) y las emisiones relacionadas. Antes de considerar la eliminación de rutina de cualquier desecho con contaminantes orgánicos persistentes siempre debe realizarse una quema de prueba bien configurada, determinando la eficiencia de destrucción, e incluyendo un análisis de todas las emisiones del proceso que abarque las emisiones de los productos y de la chimenea de derivación.

Una segunda consideración importante en el tratamiento de residuos que contienen COP-PBDE/BFR en los hornos de cemento es la sensibilidad a la entrada de halógeno, en particular con los tipos de cemento de horno de MTD, que hacen un precalentamiento de halógenos al entrar. Para hornos de precalentado (con o sin pre-calcinador) considerados como el principal tipo de horno según las Guías sobre las MTD y MPA del Convenio de Estocolmo como opción para el tratamiento de residuos (Convenio de Estocolmo, 2007) - la entrada promedio total de cloro proveniente de la combinación de materias primas, combustibles y otros materiales (incluidos los desperdicios) debe mantenerse por debajo de 0,03% (del total de entrada que se vuelve a calcular para el clinker) para evitar que se tape (Waltisberg, 2010). En este caso, el cloruro que entra en el horno de cemento se acumula dentro del horno (en torno a su zona de entrada), dando lugar a niveles

de cloro de la harina caliente (la harina de la entrada del horno) de hasta 2% en esa área. Eso circula dentro del sistema y puede tener un impacto negativo en su funcionamiento, porque se puede taponear en las zonas más frías a la entrada del horno, dando estadios de ciclón menores (Waltisberg, 2010).

Dado que los hornos de cemento con pre-calentadores normalmente tienen niveles de emisión de PCDD/PCDF por debajo de 0,1 ng EQT/Nm³ (Karstensen y col., 2006), pero con altos niveles de cloro, los hornos húmedos y secos (largos) pueden alcanzar niveles de emisión muy por encima de 1 ng TEQ/Nm³. Se han comunicado niveles de hasta 136 ng EQT/Nm³ (Convenio de Estocolmo, 2007; Karstensen, 2008).

No hay estudios ni descripciones del comportamiento del bromo en los hornos de cemento y las emisiones asociadas de COP producidos no intencionalmente, sus subproductos, o del bromo elemental (PNUMA, 2010b). Como el bromo tiene propiedades físico químicas similares al cloro (por ejemplo, punto de ebullición de la sal de potasio (véase la tabla 7-1) para KBr/KCl) cruciales para la adsorción / desorción y por lo tanto para el comportamiento de acumulación de un halógeno en un horno de cemento, dentro de un horno de cemento el bromo probablemente actuará de una manera similar a la de cloro.

Al aumentar el aporte de bromo a través de fracciones de residuos que contienen COP-PBDE y BFR, se debe considerar y evaluar el aumento del riesgo de obstrucción en los hornos de pre-calentado y la posible formación de PXDD/PXDF bromados y clorados-bromados, y de otros compuestos orgánicos bromados en cualquier tipo de hornos (pero en particular en los hornos húmedos y secos largos).

Las diferentes opciones y limitaciones para la destrucción de desechos que contengan COP-PBDE (como los plásticos de RAEE, desguace de automotores y del sector de transporte, espuma de poliuretano de aislación de muebles o colchones) en los hornos de cemento implica una evaluación detallada de cada horno individual para decidir sobre las opciones y los límites de recuperación de energía de los materiales que contienen COP-PBDE/BFR en hornos de ese tipo. Dicha evaluación debe incluir un seguimiento exhaustivo de la liberación de COP-PBDE y otras sustancias tóxicas bromadas y bromadas-cloradas producidas no intencionalmente, lo que incluye PBDD/PBDF y PXDD/PXDF. Teniendo en cuenta que la acumulación de cloruro dentro de un horno de cemento puede demorar semanas, la mejor manera de evaluar el destino de los materiales que contienen COP-PBDE/BFR en las emisiones asociadas a lo COP es a través de un seguimiento a largo plazo (Reinmann y col., 2010).

7.3.1 Consideraciones sobre los países en desarrollo

Los hornos de cemento se utilizan cada vez más en los planes de gestión de residuos en los países en desarrollo o con economías en transición para la recuperación de materiales y energía (Holcim y GTZ, 2006).⁴⁵ Las instalaciones han sido y son utilizadas para la destrucción de aceite contaminado con PCB. En algunas pruebas experimentales en países en desarrollo se las ha utilizado también para destruir las existencias de plaguicidas (Karstensen y col., 2006). Dado que aún no se han publicado los estudios sobre la eficacia de los hornos de cemento en la destrucción de los desechos que contienen COP-PBDE/BFR (COP-PBDE y PBDD/PBDF), en la actualidad no se puede dar ninguna recomendación concluyente ni siquiera para los hornos secos de MTD.

En cuanto a los hornos largos secos sin pre-calentadores y pre calcinadores, y los hornos de proceso húmedo, se sabe que pueden formar y liberar PCDD/PCDF; en particular cuando en los hornos de este tipo se introduce combustible o material rico en cloro (alternativa). Por lo tanto, estos dos tipos de hornos no pueden considerarse como MTD y no se recomiendan para la destrucción o recuperación térmica de los materiales que contienen COP-PBDE.

Para la gestión de dichos residuos sólo se debe considerar a los hornos de cemento MTD y MPA con múltiples etapas de pre-calentamiento y pre-calcinado que ya operan con permisos y cumpliendo con sus parámetros autorizados (Holcim y GTZ, 2006).

⁴⁵ <http://www.coprochem.com/>

Antes de considerar la eliminación de rutina de cualquier desecho con COP-PBDE, siempre debe realizarse una quema de prueba bien configurada, que determine la eficiencia de destrucción del horno, y que incorpore un análisis de todas las emisiones (incluida una muestra de COP-PBDE y PXDD/PXDF) del proceso y de la chimenea de derivación, junto con las concentraciones en el polvo del horno de cemento y del clinker. La eliminación sistemática de los materiales que contienen COP-PBDE puede ser supervisada mediante un monitoreo a largo plazo de la producción no intencional de COP y PBDD/PBDF o COP-PBDE en las emisiones de las chimeneas (Reinmann y col., 2010).

7.4 Sistemas de fundición

En Japón, un estudio de un sistema de fundición directa (tecnología de fundición y gasificación tipo pozo) ha encontrado que el sistema es apropiado para el tratamiento de ASR, al indicar la descomposición eficaz de retardantes de llama bromados y dioxinas polibromadas (Sakai y col., 2001). Sin embargo, la operación a largo plazo de esta tecnología debe ser documentada antes de que se la pueda considerar como MTD y MPA para la recuperación de energía de los materiales que contienen COP-PBDE.

7.5 Pirólisis y gasificación de materiales que contienen COP- PBDE

En su definición más simple, la pirólisis es la degradación de los polímeros a temperaturas de moderadas a altas, bajo condiciones no oxidativas, para producir productos comercializables (por ejemplo, combustibles, aceites o carbón activado). La pirólisis logra convertir los residuos plásticos en combustibles, monómeros u otros materiales valiosos por procesos de craqueo térmico y catalítico (Tange y Drohmann, 2005; Scheirs y Kaminsky, 2006). Este método se puede aplicar para transformar tanto termoplásticos como termoestables en combustibles y productos químicos. Además, permite el tratamiento de los residuos de plástico mixtos sin lavar (Scheirs y Kaminsky, 2006).

Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados de termólisis en el laboratorio, cuando hay COP-PBDE presentes en los desechos, se puede esperar que los procesos de pirólisis arrojen concentraciones elevadas de PBDD/PBDF (Ebert y Bahadir, 2003; Weber y Kuch, 2003). Por ende, si se usa pirólisis / gasificación para el reciclado de materia prima a partir de residuos que contienen COP-PBDE, la formación de PBDD/PBDF podría ser problemática. También se debe considerar la posible formación de PXDD/PXDF bromados y clorados (Weber y Kuch, 2003; Weber y Sakurai, 2001).

Además, como la pirólisis y la gasificación son procesos térmicos en atmósferas reductoras, podrían tener lugar procesos de descloración y desbromación. Esto podría llevar, por ejemplo, a altas emisiones de PCDD/PCDF en la pirólisis de residuos de desguace de automóviles ricos en cloro (Weber y Sakurai, 2001). En el transcurso de la pirólisis / gasificación se da una importante desbromación de DecaBDE a PBDE menos bromados (inclusive COP-PBDE) (Hall y Williams, 2008). Por lo tanto, en todos los procesos de pirólisis y gasificación se debe considerar y evaluar el destino de la desbromación del DecaBDE a COP-PBDE para el reciclado de materiales que contienen PBDE (c-PentaBDE, c-OctaBDE y c-decaBDE) como materia prima. También se debe tener en cuenta y evaluar la conversión a PBDF durante la degradación térmica de materiales que contienen c-PentaBDE, c-OctaBDE y c-DecaBDE en el reciclaje de materia prima.

Otra cuestión a considerar es el contenido de halógeno del aceite resultante. Sólo si el aceite de pirólisis tiene menos de 50 ppm (Cl o Br) se lo puede usar como un combustible con un impacto de corrosión aceptable.

Actualmente, la pirólisis y la gasificación no pueden considerarse MTD y MPA para el tratamiento de materiales que contienen COP-PBDE hasta que se haya demostrado con aplicaciones largo plazo y a escala completa que dan lugar a productos y flujos de productos que pueden ser considerados ambientalmente racionales.

Una opción en la que se podría utilizar la pirólisis es para el tratamiento de materiales que contienen COP-PBDE/BFR en la recuperación de bromo (véase el anexo 4).

7.5.1 Consideraciones sobre los países en desarrollo

En la actualidad no se puede dar ninguna recomendación positiva para el uso de las tecnologías de pirólisis o gasificación para el tratamiento de materiales que contienen COP-PBDE para los países en desarrollo o con economías en transición, debido a la falta de informes del funcionamiento a pleno y a largo plazo de esas tecnologías para los desechos, ni siquiera de los países industrializados. Dado que la mayoría de los

proyectos de pirólisis en los países industrializados han fracasado o han sido detenidos por razones técnicas o económicas (Gleis, 2011), se puede recomendar (a la fecha), que los países en desarrollo no busquen instalar plantas a gran escala para la pirólisis de residuos.

7.6 Industria del metal

Algunos materiales que contienen COP-PBDE son tratados o terminan en fundiciones de metales integrados o en fundiciones de cobre y otras industrias metalúrgicas. Se las utiliza para recuperar metales de circuitos impresos y placas de cableado impresas (PWB), cables y otros materiales poliméricos de RAEE, que están firmemente unidos a los metales que se quiere recuperar. En la mayoría de los casos dicho material se mezcla con otros materiales primarios (concentrados de mineral, lodos anódicos, etc.) o secundarios (por ejemplo, catalizadores, residuos industriales). Se han registrado liberaciones de COP-PBDE de hornos de arco eléctrico, plantas de sinterización y fundiciones de aluminio, revelando que en estas instalaciones se procesan materiales que contienen COP-PBDE (PNUMA, 2010b). Es probable que las principales fuentes de esas liberaciones provengan de la recuperación de materiales de VFU o desechos electrónicos (PNUMA, 2010b).

Para los materiales que contengan PCB, hay que evaluar las opciones de tratamiento térmico en cuanto a su eficacia para destruir los materiales que contienen COP-PBDE. En este sentido, debe tenerse en cuenta la formación y liberación de cloro, bromo y dioxinas y furanos mixtos halogenados (Weber y Kuch, 2003; Weber, 2007; PNUMA, 2010b).

Estudios recientes han informado que las liberaciones de COP-PBDE,⁴⁶ dioxinas y furanos polibromados (PBDD/PBDF) y dioxinas bromadas-cloradas y furanos bromados-clorados (PXDD/PXDF) de estas industrias metalúrgicas también revelan materiales que contienen COP-PBDE (Du y col., 2010a, 2010b; Odabasi y col., 2009; Wang y col., 2010). Si bien no se había documentado específicamente cuál era el tipo de material de alimentación,⁴⁷ estas emisiones indican que en estas instalaciones se han tratado residuos que contienen COP-PBDE, que provocaron estas emisiones.

En este punto sólo es posible extraer conclusiones limitadas sobre el impacto ambiental y la eficacia de los procesos de recuperación de energía y de materiales de artículos que contengan COP-PBDE. Estos procesos requieren una mayor evaluación antes de que se pueda sacar conclusiones definitivas sobre MTD y MPA para el tratamiento de materiales que contienen COP-PBDE en esas instalaciones.

7.6.1 Fundiciones de cobre y fundiciones-refinerías integradas

La Categoría 2D “Procesos térmicos de la industria metalúrgica” en la Sección V de la Directriz sobre las MTD y MPA del Convenio de Estocolmo (Convenio de Estocolmo, 2007) describe algunos de los principales problemas de MTD y MPA para la producción secundaria de cobre. En particular se considerarían las MTD y MPA descritas en ese documento para reducir las emisiones de COP producidos no intencionalmente. Los detalles sobre las tecnologías MTD y MPA se describen en el documento BREF de la UE sobre las industrias de metales no ferrosos (Comisión Europea, 2001)⁴⁸ así como en el borrador actualizado del documento (Comisión Europea, 2009).⁴⁹

Las fundiciones tratan una enorme variedad de corrientes de desechos mixtos, como los residuos de fragmentación, que pueden contener altas concentraciones de PBDE, otros BFR, PVC, y metales catalíticos como el cobre (Hwang y col., 2008). Hay otros materiales tratados con retardantes de llama, especialmente

⁴⁶ Dado que los procesos térmicos pueden conducir a la desbromación del DecaBDE a PBDE menos bromados, los patrones de emisión de PBDE en estos estudios sólo permiten conclusiones limitadas sobre la entrada real de c-PentaBDE y c-OctaBDE en estos procesos. Tampoco se debe evaluar la eficiencia de destrucción o la idoneidad del tratamiento de los desechos que contienen PBDE si no se cuenta con los detalles específicos de la concentración de compuestos bromados en las entradas (PNUMA, 2010b).

⁴⁷ El estudio de Du y col. (2010) brinda algo de información sobre la materia prima en la información de apoyo .

⁴⁸ ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/nfm_bref_1201.pdf

⁴⁹ ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/nfm_2d_07-2009_public.pdf

PWB,⁵⁰ que a menudo se procesan en hornos de fundición de cobre secundario para recuperar el cobre y otros metales preciosos, incluidos los plásticos de RAEE. Los PWB tienen una composición media que incluye 15-20% de cobre, 200-250 ppm de oro, 1000 ppm de Ag y 80-100 ppm de paladio (Hagelüken, 2006). Esto se puede comparar con menas de oro, que pueden ser operadas de forma rentable con concentraciones tan bajas como 0,5 ppm.⁵¹ Eso explica el atractivo de reciclar metales preciosos como el oro de PWB.

Los PWB también contienen una amplia gama de otros metales especiales y bases, muchos de los cuales pueden ser recuperados en modernas fundiciones y refinerías integradas (Ni, Pb, Sn, Bi, Sb, etc.) Los detalles de estos procesos han sido ya descritos (Hagelüken, 2006). La escala de estas operaciones de reciclado de PWB como materia prima comprende a decenas de miles de toneladas por año (ver tabla 7-2) y se recomienda a la industria utilizar estos procesos para el tratamiento de polímeros que contienen BFR de la electrónica (Mark y Lehner, 2000; Hagelüken, 2006; Brusselaers y col., 2006). Por ende, la liberación de COP-PBDE, PBDD/PBDF y PXDD/PXDF podría ser considerable en función de la eficiencia de destrucción que tengan las instalaciones respectivas. Además, el documento europeo "Borrador del Documento de Referencia sobre las Mejores Técnicas Disponibles para las industrias de metales no ferrosos" afirma que: "El uso de grandes cantidades de chatarra electrónica con retardantes de llama bromados como materias primas, puede provocar la formación de dioxinas halogenadas mixtas" (Comisión Europea, 2009).

Los polímeros y resinas cumplen una doble función, como agentes reductores y como fuentes de energía para el proceso de fundición. Además en fundiciones integradas se puede recuperar antimonio. Si bien la temperatura en el baño de metal fundido es alta (por encima de 1100°C) y apropiada para la destrucción de COP-PBDE, la temperatura desde el punto de carga a la superficie del baño varía en todo el espectro de temperaturas, desde las condiciones ambientales hasta la temperatura del baño. Las fundiciones se pueden describir como procesos térmicos con combustión incompleta que ocurren en la carga del material. Mientras que el coque se oxida principalmente en el baño de fusión, las resinas más inflamables de placas de circuitos impresos y plásticos de RAEE que se cargan a la fundición hacen ignición y se queman o hacen pirólisis en cierta medida en la parte superior de la operación de fundición. La experiencia con los incineradores de residuos demuestra que la concentración de PCDD/PCDF y de PXDD/PXDF bromados y clorados-bromados en el gas de salida de la zona de la primera combustión es alta (hasta 1000 ng EQT/Nm³) cuando se añade una alta proporción de RAEE. Estos productos fueron destruidos en la zona de combustión secundaria (Hunsinger y col., 2002; Hunsinger, 2010). A partir de esta evidencia, además de una consideración básica sobre la formación de dioxinas, en los hornos de fundición que tratan COP-PBDE y otros polímeros que contienen BFR se pueden formar y liberar altos niveles de PBDD/PCDF bromados y PXDD/PCDF bromados-clorados. Por consiguiente, se requieren sistemas de postcombustión eficaces como MTD y MPA. Además la información de la industria sugiere que se necesitan dispositivos de poscombustión para el tratamiento de los gases de escape de los procesos de fundición en los que se tratan PWB (Kegel, 2010).

El uso de un quemador posterior MTD (850°C; tiempo de residencia de 2 segundos; suficiente turbulencia) en las fundiciones podría sustituir a una cámara de combustión secundaria. En el borrador actualizado de BREF de la UE (Comisión Europea, 2009) se comunican emisiones de PCDD/PCDF de hasta 5 ng/m³, incluso con sistemas de postcombustión. En Europa se han documentado dos estudios piloto de mayor tamaño en plantas de gran escala que recuperaban plástico de RAEE tratados con BFR, utilizando material pirorretardante bromado en hornos de fundición como sustituto del coque o del petróleo como agente reductor (Mark y Lehner, 2000; Hagelüken, 2006; Brusselaers y col., 2006). Uno de ellos fue en una fundición integrada en Suecia⁵² y el segundo caso fue una fundición integrada en Amberes, Bélgica⁵³. Si bien los dos estudios de casos mencionan los valores de PCDD/PCDF, no sirven de mucho, y pueden ser bastante engañosos para entradas de PBDE/BFR.⁵⁴ Estos estudios no midieron, o por lo menos no informan los niveles de COP-PBDE y PXDD/PXDF bromados - clorados, algo que habría sido mucho más informativo.

⁵⁰ Se usa la sigla PWB en vez de PCB (que correspondería en inglés) para evitar confusiones con los bifenilos policlorados.

⁵¹ <http://en.wikipedia.org/wiki/Gold>

⁵² <http://www.boliden.com/>

⁵³ <http://www.unicore.com/en/>

⁵⁴ En el estudio sueco el valor hallado en la planta humeante durante el reciclaje de chatarra de PC era 0,08-0,12 ng EQT/m³ (cerca del límite de emisiones de chimenea de incineradores de desechos) (Mark y Lehner, 2000), y por lo tanto por encima del nivel alemán para lugares de trabajo, es decir, 0,05 ng EQT/Nm³ (TRGS 557 2000), incluso sin tener en cuenta PBDD/PBDF o PXDD/PXDF. Además en la fundición belga sólo se midieron PCDD/PCDF y sólo en la chimenea después del tratamiento de los gases de combustión (Hagelüken, 2006; Brusselaers y col., 2006).

No se ha publicado ningún estudio que evalúe la liberación de COP-PBDE y la formación y liberación de PBDD/PBDF y PXDD/PXDF a partir del reciclaje a materia prima de materiales que contienen PBDE/BFR en fundiciones. Esta es una omisión importante, ya que este tipo de reciclaje para obtener materia prima se utiliza para decenas de miles de toneladas de placas de circuitos impresas cada año, y el método ha sido recomendado para el polímero que contiene PBDE/BFR en artículos electrónicos (Mark y Lehner, 2000; Hagelüken, 2006; Brusselaers y col., 2006).

Para las fundiciones individuales interesadas en procesar PWB y posiblemente utilizar polímeros que contienen COP-PBDE/BFR como agente reductor, es necesario medir cuidadosamente los niveles de liberación de COP-PBDE y dioxinas y furanos halogenados (PCDD/PCDF, PBDD/PBDF y PXDD/PXDF) antes de decidir sobre la idoneidad de la fundición respectiva o la eficacia de los sistemas de postcombustión y de los tratamientos de los gases de combustión.

Las fundiciones integradas de última generación requieren inversiones muy por encima de mil millones de dólares americanos. En la actualidad, sólo 5 a 10 plantas cuentan con el rendimiento tecnológico necesario para las operaciones descritas. Se trata de las plantas gestionadas por Umicore (Bélgica), Aurubis AG (ex Norddeutsche Affinerie AG) (Alemania), Boliden (Suecia y Finlandia), Johnson Noranda (Canadá), y DOWA (Japón). El empleo de instalaciones metalúrgicas MTD y MPA se traduce en importantes beneficios, más allá de su buen desempeño ambiental. Una ventaja importante es que permiten recuperar una gama mucho más amplia de metales, con mayores rendimientos y menores requerimientos de energía que las instalaciones menos sofisticadas (Hagelüken, 2006; Hagelüken y Meskers, 2008). Las corrientes de residuos finales son generalmente pequeñas, ya que las escorias inertes agotadas de las operaciones de fundición, podrían ser utilizadas como material de construcción (luego de considerar sus propiedades de lixiviado) o como aditivos para la industria del cemento.

Tabla 7-2: Capacidad de las fundiciones europeas

Plantas existentes	Capacidad de reciclaje (al año)
Boliden, Suecia	35.000 toneladas de chatarra eléctrica y electrónica (25% polímeros)
Umicore, Bélgica	Puede tratar >10.000 toneladas al año (fundamentalmente placas de circuitos)
Norddeutsche Affinerie AG, Alemania (ahora Aurubis AG)	Trata 10.000 toneladas de PWB, más otras >15.000 toneladas de plásticos de RAEE

(BSEF, 2000)⁵⁵

Las consideraciones específicas de MTD y MPA para reducir o eliminar la liberación de COP-PBDE y PXDD/PXDF de las fundiciones de cobre incluyen:

- **Quemadores MTD de post-combustión:** las Directrices sobre las MTD y MPA del Convenio de Estocolmo mencionan los quemadores para post-combustión como MTD para minimizar las emisiones de PCDD/PCDF provenientes de plantas de metales secundarios (Convenio de Estocolmo, 2007). La eficiencia de la post-combustión tiene que ser evaluada para decidir si el proceso es adecuado para tratar de manera segura material de entrada que contiene COP-PBDE/BFR.
- **Tratamiento de los gases residuales:** Como principal medida, las MTD y MPA también incluyen la adecuada manipulación de gases residuales y el adecuado acondicionamiento de gases para evitar las condiciones que conducen a la formación de la síntesis *de novo* de PCDD/PCDF. Las mismas medidas reducen la formación de PXDD/PXDF, a menos que sean emisiones del horno.

Las principales medidas secundarias para la reducción de los COP no intencionales incluyen:

- Inyección de adsorbente (por ejemplo, carbón activado)
- Alto nivel de eliminación de polvo con filtros textiles (a <5 mg de polvo/Nm³)

⁵⁵ BSEF, 2000. <http://www.bsef.com/science/brominated-flame-retardants-y-recycling/technical-recycling-y-wastesolutions/>

Por más detalles se puede consultar las Directrices sobre las MTD y MPA del Convenio de Estocolmo (Convenio de Estocolmo, 2007) y el BREF de la UE (Comisión Europea, 2009).

7.6.2 Recuperación de materiales y de energía en hornos de arco eléctrico

En la Sección VI, Parte III Categoría de fuente (b) “Procesos térmicos de la industria metalúrgica no mencionados en el Anexo C, Parte II” de las Directrices sobre las MTD y MPA del Convenio de Estocolmo se describen algunas medidas MTD y MPA clave que hay que considerar para reducir la liberación no intencional de COP de hornos de arco eléctrico (HAE) (Convenio de Estocolmo, 2007). Los detalles sobre las tecnologías MTD utilizadas se describen en el “BREF para la industria del hierro y acero” de la UE (Comisión Europea, 2011b)⁵⁶.

Los HAE no han sido considerados como instalaciones apropiadas para la recuperación de desechos que contienen COP-PBDE/BFR. Desde ya hace varios años se ha demostrado que el procesamiento de chatarra en HAE puede generar altos niveles de PCDD/PCDF en los residuos sólidos y el polvo de limpieza de los gases de combustión (ENDS, 1997). Más recientemente se han comunicado emisiones de PBDE y PBDD/PBDF de hornos eléctricos en China, Taiwán y Turquía (Du y col., 2010a, b; Odabasi y col., 2009; Wang y col., 2010). Los niveles de los procesos metalúrgicos fueron más altos que los de los incineradores (Du y col., 2010a, b). Esto demuestra que hay desechos de materias primas que contienen PBDE que están entrando en los HAE, y es preciso abordar ese aspecto en el marco del Convenio de Estocolmo. Dado que los HAE pueden facilitar la recuperación de metales, esos casos pueden caer en la categoría de reciclaje y recuperación de materiales que contengan COP-PBDE.

Las consideraciones específicas de MTD y MPA para reducir o eliminar la liberación de COP-PBDE y PXDD/PXDF de HAE incluyen:

- **Separación de los materiales de desecho que contienen COP-PBDE:** esta etapa de separación es particularmente importante para los hornos de arco eléctrico que no tienen MTD. Como los materiales recuperados o reciclados a través del HAE pueden contener COP-PBDE, hay que considerar a los siguientes tipos de residuos:
 - Chatarra de automóviles y componentes de otros vehículos de transporte (autobuses, trenes, aviones) que contienen COP-PBDE en la espuma de poliuretano de los asientos, los respaldos de cabeza, reposabrazos y techos, así como plásticos de interiores o cables.
 - Artículos de línea blanca y otros RAEE que contengan COP-PBDE en las piezas de plástico.
- **Quemadores MTD de post-combustión:** las Directrices sobre las MTD y MPA del Convenio de Estocolmo (Convenio de Estocolmo, 2007) mencionan los quemadores para post-combustión como MTD para minimizar las emisiones de PCDD/PCDF provenientes de HAE. En cuanto a las fundiciones, es preciso evaluar la eficiencia de la cámara de postcombustión para decidir en qué medida, aplicando MTD (e incluyendo dispositivos de poscombustión) los HAE serían capaces de procesar de manera segura material de entrada que contiene COP-PBDE/BFR. Se recomienda que, también para los MTD y MPA de HAE, el material de entrada que contiene COP-PBDE podría necesitar una etapa de separación adicional antes de recuperar los metales en el horno.
- **Tratamiento de los gases residuales:** Las MTD y MPA también recomiendan una adecuada manipulación de gases residuales y el adecuado acondicionamiento de los gases para evitar la formación de PCDD/PCDF *de novo*. Las mismas medidas pueden incluir el uso de quemadores de post-combustión, seguido de enfriamiento rápido de los gases residuales.

Las principales medidas secundarias para la reducción de COP no intencionales comprenden:

- Inyección de adsorbente (por ejemplo, carbón activado)
- Alto nivel de eliminación de polvo con filtros textiles (a <5 mg de polvo/Nm³)

Los detalles se pueden encontrar en las Directrices sobre las MTD y MPA del Convenio de Estocolmo y los respectivos BREF de la UE.

⁵⁶ ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/IS_11_17-06-2011.pdf

7.6.3 Reciclaje de materia prima de polímeros de COP-PBDE en la industria siderúrgica primaria

Las Directrices sobre las MTD y MPA del Convenio de Estocolmo (Convenio de Estocolmo, 2007) no incluyen MTD para operaciones de altos hornos, ya que no figuran como una fuente importante de COP no intencionales; sin embargo, los altos hornos están sí abarcados en el BREF para el hierro y el acero de la UE (Comisión Europea, 2001, 2011).

En la industria del acero primario se utilizan polímeros de plástico y posiblemente otros, ya sea i) directamente en los altos hornos como sustitutos de coque, o ii) como sustitutos de carbón en la producción de coque (Japan National Institute for Environmental Studies 2010, Comisión Europea, 2011b). Una ECV para las cubiertas de televisión que contienen COP-PBDE (Hirai y col., 2007) comparó cuatro escenarios: reciclaje de materiales, reciclaje de materia prima, incineración y depósito en rellenos sanitarios. Se llegó a la conclusión que el reciclado para materia prima de material que contiene COP-PBDE en la industria del acero primario podría ser preferible en comparación con la segunda mejor opción de reciclado de material, pero observó que la capacidad está limitada por el contenido de Br de los plásticos.

Conforme el documento de referencia de MTD europeo para el hierro y el acero, los residuos de fragmentación son materia prima en la producción primaria de acero (Comisión Europea, 2011). No hay datos publicados para emisiones procedentes de un alto horno en funcionamiento con co tratamiento explícito de materiales que contienen COP-PBDE. Sin embargo, el documento de MTD y MPA hace hincapié en que para evaluar las opciones y limitaciones del uso de materias primas de dichas fracciones ricas en polímeros (de desguace de artículos electrónicos y/o desguace de automóviles mezclados), es necesario determinar el contenido de metales pesados de la materia prima del polímero⁵⁷ con el fin de evaluar si sirve y las limitaciones de su uso⁵⁸ (Comisión Europea, 2011b). Hirai y col. (2007) encontraron que el contenido de bromo / halógeno era un factor que limitaba su uso en la industria de acero primaria⁵⁹ ya que la industria siderúrgica japonesa sólo acepta un contenido de halógeno de hasta 0,5% (bromo o cloro). En Europa, el contenido de halógeno admisible parece ser más alto.⁶⁰

Es probable que las condiciones de un alto horno logren destruir los COP-PBDE y otros compuestos orgánicos halogenados en hornos de alta eficiencia. Sin embargo, es necesario evaluar en detalle las emisiones de COP-PBDE y PBDD/PBDF, para garantizar el cumplimiento de las obligaciones del Convenio de Estocolmo.

7.6.4 Materiales que contienen COP-PBDE en las industrias secundarias de aluminio

Algunas recomendaciones clave de las MTD y MPA a tener en cuenta para las instalaciones de producción secundaria de aluminio se centran en la reducción de la liberación de COP no intencionales que se encuentran descritas en la Sección V de la Categoría de fuentes 2D "Procesos térmicos de la industria metalúrgica" de las Directrices sobre MTD y MPA del Convenio de Estocolmo (Convenio de Estocolmo, 2007). Los detalles de las tecnologías se describen en los documentos BREF de la UE sobre las industrias de metales no ferrosos (Comisión Europea, 2001)⁶¹.

Se ha detectado PBDD/PBDF y PXDD/PXDF en las emisiones de gases de chimeneas de fundiciones secundarias de aluminio (Du y col. 2010 a, 2010b). También se ha encontrado PBDE en una entrada de residuos de una planta de reciclaje de aluminio. Se tomaron muestras de residuos de la manipulación de

⁵⁷ En particular mercurio, pero también cobalto, cromo, arsénico, plomo, níquel, cadmio y zinc.

⁵⁸ El BREF europeo para el acero especifica los límites de cobalto, cromo, arsénico, plomo, níquel, mercurio, cadmio y zinc en el reciclaje de materias primas de plástico en los altos hornos (Comisión Europea, 2009).

⁵⁹ El contenido de bromo de carcasas de TV de desecho generado en Japón cada año es de 705 toneladas, o sea casi el doble de las 400 toneladas de halógeno total que podrían aceptarse o gestionarse por reciclado de materia prima plástica en la industria siderúrgica primaria japonesa. Por consiguiente, en teoría en Japón se podría recuperar un máximo de aproximadamente 50% de los plásticos de TV a través de esta vía (Hirai y col., 2007).

⁶⁰ El contenido de cloro que se informa aceptable para la industria siderúrgica en Europa es de hasta el 1,5% (Bremen / Alemania) (Tukker, 2002) y el 2% (Linz / Austria) (Comisión Europea, 2009).

⁶¹ ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/nfm_bref_1201.pdf

plásticos RAEE, polvo de los filtros de una trituradora de chatarra electrónica, de polvo del ciclón de una trituradora de chatarra electrónica y de residuos livianos de una planta de desguace de automóviles. En los análisis de cribado, se identificaron PBDE en todas las muestras, en cantidades de 245 – 67.450 ng/g. Los niveles más altos se encontraron en los plásticos procedentes de la electrónica. En todas las muestras también se observaron otros retardantes de llama bromados. Los principales congéneres de PBDE que se encontraron fueron pentaBDE (150 ng/g), hexaBDE (20 ng/g) y decaBDE (10 ng/g) (Sinkkonen y col., 2004).

Por consiguiente, las plantas de aluminio secundario deben ser correctamente evaluadas para detectar la liberación de COP-PBDE, PBDD/PBDF y PXDD/PXDF en el aire y los residuos sólidos.

7.6.5 Fundiciones de antimonio en el reciclaje de plásticos de RAEE

En las fundiciones de antimonio donde se recupera Sb_2O_3 ⁶² y el plástico sirve como agente reductor, se pueden recuperar algunos plásticos de RAEE tratados con pirorretardantes (PNUMA, 2010b). Desafortunadamente no se cuenta con datos sobre los volúmenes tratados, la eficiencia de destrucción de COP-PBDE, o la cantidad de COP-PBDE y PBDD/PBDF liberados en estos procesos. No hay informes publicados sobre el monitoreo de la liberación de PBDE y PBDD/PBDF durante la recuperación de antimonio de plásticos de RAEE.

La MTD para el procesamiento de plásticos que contienen COP-PBDE/BFR en fundiciones de antimonio requiere sistemas de postcombustión para el adecuado tratamiento de los gases de combustión. Mediante mediciones se puede entonces determinar la conveniencia de utilizar un horno de fundición de antimonio respectivo para procesar los plásticos que contienen COP-PBDE.

7.6.6 Consideraciones sobre los países en desarrollo y en transición

Estudios recientes realizados en China, Taiwán y Turquía han informado liberaciones de PBDE y PBDD/PBDF de las industrias de metales (fundiciones de cobre, hornos de arco eléctrico, plantas de sinterización, industria secundaria del aluminio), revelando que en estas instalaciones se están tratando materiales que contienen PBDE/BFR (Du y col., 2010; Odabasi y col., 2009; Wang y col., 2010). Dado que muchos países en desarrollo y en transición tienen algunas de estas industrias, es probable que haya liberaciones derivadas de ese tipo de instalaciones. Pero quizás también estas instalaciones pudieran recuperar metales y energía a partir de esas corrientes de materiales y residuos, con las ventajas asociadas de conservación de recursos y eficiencia energética.

Sin embargo, las industrias metalúrgicas de la mayoría de los países en desarrollo, están en un nivel tecnológico bajo y sus tecnologías de reducción generalmente están poco desarrolladas. Por lo tanto, a la fecha no está claro si en los países en desarrollo las industrias metalúrgicas son apropiadas para el tratamiento de materiales que contengan COP-PBDE.

Dado que todavía hay importantes lagunas de conocimiento en las distintas industrias de metales, incluso en los países industriales (fundiciones de cobre, hornos de arco eléctrico, fundiciones de antimonio y aluminio secundario), en la actualidad no se pueden recomendar tales prácticas para los países en desarrollo y en transición. El seguimiento de las emisiones de las instalaciones de tratamiento de material que contiene COP-PBDE/BFR es un primer paso vital en ese sentido.

⁶² Se utiliza como un sinergista retardante de la llama con retardantes de llama halogenados.

8 Eliminación de los materiales que contienen COP- PBDE en rellenos sanitarios

La mayoría de los países en desarrollo no han establecido programas de reciclaje para separar COP-PBDE de las grandes corrientes de material como los vehículos al final de su vida útil, los plásticos de RAEE, muebles y colchones. Tampoco tienen la capacidad, los recursos humanos o financieros,⁶³ para prácticas sofisticadas de gestión, tratamiento y eliminación de residuos. Por ello, en muchos países en desarrollo una gran proporción de los desechos siguen eliminándose en rellenos sanitarios y vertederos abiertos, a veces con quema a cielo abierto, lo que tiene graves efectos negativos sobre la salud humana y el medio ambiente. Por más información, el anexo 3 brinda información sobre el vertido de desechos que contienen COP-PBDE, y está principalmente dirigido a los países en desarrollo y países con economías en transición.

8.1 Inconvenientes de verter materiales que contienen COP- PBDE en los rellenos sanitarios

Varios estudios muestran que los COP-PBDE junto con otros COP (PCB, PCDD/PCDF y otros compuestos semi-volátiles) están filtrándose, junto con metales pesados y otras sustancias, procedentes de rellenos sanitarios y vertederos, lixiviando al suelo y la hidrosfera (Osako y col., 2004; Odusanya y col., 2009; Danon Schaffer, 2010; Danon Schaffer y Mahecha Botero, 2010; Weber y col., 2011; Zennegg y col., 2010; Götz y col., 2012). También se han detectado COP-PBDE en los suelos adyacentes a rellenos sanitarios en diversas regiones de Canadá (Danon-Schaffer, 2010), lo que indica una liberación atmosférica de COP-PBDE desde los rellenos sanitarios y la disposición posterior. Es posible que las emisiones de COP y de metales pesados de vertederos que contienen desechos de la fragmentación de vehículos al final de su vida útil y residuos electrónicos en última instancia requieran una remediación costosa⁶⁴ (Takeda, 2007).

Estos resultados ponen de relieve que la eliminación de los artículos que contienen COP-PBDE a los rellenos sanitarios es sólo una opción si ya se han explorado todas las MTD y MPA disponibles con tratamientos avanzados de la contaminación del aire o tratamientos alternativos equivalentes (véase el capítulo 7, del Convenio de Estocolmo, 2007) y si se los aplica siempre que sea posible.

8.2 Rellenos sanitarios para disposición de materiales que contienen COP-PBDE

Para la eliminación de materiales que contienen COP-PBDE, sólo se debe considerar los rellenos sanitarios bien diseñados, que cuenten al menos con las medidas técnicas que se describen a continuación (véase el anexo 3; BiPRO, 2007; Keet y col., 2010):

- Ubicación adecuada del relleno sanitario, teniendo en cuenta la proximidad a residentes y otros receptores sensibles, aguas subterráneas, aguas superficiales locales y riesgos de inundaciones.
- Estricta seguridad del emplazamiento y control total de los residuos que ingresan al relleno sanitario para su eliminación.
- Gestión del relleno sanitario para minimizar los riesgos de incendio, aplicando una compactación adecuada, tapando, etc. (ver Convenio de Estocolmo, 2007).
- Funcionamiento del relleno sanitario con cobertura diaria.
- Revestimientos de fondo de última tecnología para reducir al mínimo las fugas.
- Perfilado y tapado para minimizar la infiltración.
- Recolección, control y tratamiento de lixiviados.
- Recolección, control y tratamiento de biogás.

⁶³ Un estudio de los costos de gestión de residuos en las distintas regiones demuestra que los gastos generados por la gestión de residuos urbanos asciende a cifras que rondan el 0,2% y el 0,4% del PIB en la mayoría de los países y que los recursos financieros disponibles para la gestión de residuos abarcan un rango con un factor de 500 (Brunner y Fellner, 2007).

⁶⁴ El alto costo de la remediación o la excavación de los rellenos sanitarios que contienen COP (Weber y col., 2011; Götz y col., 2012) es otra de las razones por las que los países deben evitar el vertido de estos residuos siempre que sea posible.

- Régimen de seguimiento exhaustivo, con cuidados pos tratamiento a largo plazo (posiblemente siglos).

8.3 Consideraciones sobre los cuidados posteriores a largo plazo de los rellenos sanitarios

La expectativa de vida de las medidas de contención y la ingeniería del relleno sanitario es limitada, con estimaciones que varían entre décadas y siglos. Las experiencias prácticas actuales no son lo suficientemente amplias como para proporcionar consideraciones sobre el cuidado posterior de los rellenos sanitarios a largo plazo (Buss y col., 1995; Allen, 2001; Simon y Mueller, 2004). No obstante ello, se podría esperar que con el tiempo los artículos que contienen COP-PBDE y otros depositados en rellenos sanitarios se filtrarán a través del suelo y lixiviarán hacia los sistemas ambientales (Weber y col., 2011). Se han modelado diferentes períodos de tiempo de la vida de los PBDE y otras sustancias químicas tóxicas persistentes en los rellenos sanitarios (por ejemplo, Danon-Schaffer, 2010), y se ha indicado que la amenaza de los COP-PBDE al medio ambiente durará más que las medidas de contención diseñadas para el relleno sanitario. Se necesita saber mucho más del comportamiento a largo plazo y el destino de los PBDE y otras sustancias químicas tóxicas persistentes para evaluar la amenaza del daño de los PBDE al medio ambiente, incluido el cambio climático y los fenómenos meteorológicos extremos (Laner y col., 2009; Weber y col., 2011).

El diseño MTD del relleno sanitario debe considerar mayores precipitaciones, mayores índices de infiltración y de erosión, con un incremento en la producción de lixiviados; movilización de una mayor fracción de residuos; degradación más rápida de los revestimientos, y mayores tasas de volatilización. La situación es especialmente preocupante para las planicies de inundación, zonas bajas y costeras donde las inundaciones y la interacción con el agua de río y/o mar representan una amenaza para el medio ambiente y la salud humana por bioacumulación (Bebb y Kersey, 2003). Para definir el emplazamiento de nuevos rellenos sanitarios, se debe considerar los riesgos de inundación (y el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas y superficiales) en una escala de tiempo prolongado (por ejemplo 10.000 años) si ahí se pretende eliminar desechos que contienen COP-PBDE (y otros COP). Además, se podría ubicar en mapas y evaluar todos los rellenos sanitarios actuales y anteriores donde se hayan eliminado residuos que contuvieran COP-PBDE (y otros COP), armando una base de datos nacional que incluya las evaluaciones de riesgos de inundación (Laner y col., 2009). Estos datos estarían vinculados al inventario de emplazamientos contaminados que contienen COP-PBDE (véase el capítulo 7 de la Guía para el inventario COP-PBDE), PFOS (véase el capítulo 7 de la Guía para el inventario de PFOS) u otros contaminantes orgánicos persistentes (PNUMA, 2005; ONUDI, 2010; Hatfield Consultants y Banco Mundial, 2009).

Referencias

DRAFT

Anexos

Anexo 1: Consideraciones generales sobre las MTD y MPA

Sistemas de gestión ambiental (SGA)

Se trata de técnicas relacionadas con la mejora continua del comportamiento medioambiental. Brindan el marco para garantizar la identificación, aprobación y adhesión a opciones MTD que pese a todo siguen siendo importantes y pueden incidir en la mejora del desempeño ambiental en las plantas. En efecto, estas buenas técnicas o herramientas de gestión a menudo evitan emisiones.

Hay una serie de técnicas de gestión ambiental que se consideran MTD. El alcance y la naturaleza de un Sistema de Gestión Ambiental (SGA) por lo general dependen de la naturaleza, escala y complejidad de la instalación, y el tipo de impactos ambientales que pueda tener.

En este sentido, los MTD y MPA consisten en:

Aplicar y adherir a un SGA que incorpore, según corresponda a las circunstancias individuales, las siguientes características:

- a. Definición de una política ambiental instalada por la alta dirección/gerencia (se considera que el compromiso de la alta dirección es una condición previa para el éxito de otros aspectos del SGA)
- b. planificación y establecimiento de los procedimientos necesarios
- c. aplicación de los procedimientos, prestando especial atención a
 - Estructura y responsabilidad
 - Formación, sensibilización y competencia
 - Comunicación
 - Involucramiento de los empleados
 - Documentación
 - Control eficiente de los procesos
 - Programa de mantenimiento
 - Preparación y respuesta ante emergencias
 - Garantía de cumplimiento de la legislación ambiental.
- d. comprobación del funcionamiento y la adopción de medidas correctivas, prestando especial atención a
 - Seguimiento y medición
 - Acciones correctivas y preventivas
 - Mantenimiento de registros
 - Auditorías internas independientes (cuando sea posible) para determinar si el sistema de gestión ambiental concuerda con los planes previstos, y si se lo ha implementado y mantenido adecuadamente.
- e. un compromiso para aumentar continuamente la eficiencia energética de la instalación, mediante:
 - aa. el desarrollo de un plan de eficiencia energética
 - bb. el uso de técnicas que reducen el consumo de energía, y por lo tanto reducen tanto las emisiones directas (calor y emisiones generadas *in situ*) como las indirectas (emisiones de una central eléctrica lejana)
 - cc. definición y cálculo del consumo energético específico de la actividad (o actividades), establecimiento de indicadores clave de rendimiento sobre una base anual (por ejemplo MWh / tonelada de material y/o residuos tratados).

Dentro del SGA, tener un plan de gestión del ruido y las vibraciones donde fuere necesario.

La gestión MTD y MPA de los materiales y residuos generados en el proceso ha de:

Contar con un plan de gestión de residuos como parte del SGA, que incluya:

- a. técnicas básicas de mantenimiento
- b. técnicas de benchmarking interno

Gestión de residuos y materiales en instalaciones y procesos

Muchos de los procesos descritos en este documento están relacionados con productos o materiales que han llegado al fin de su vida. En otras palabras, implican el reciclaje, valorización del material, recuperación de energía o eliminación, ya que son los más pertinentes para los flujos de materiales que contienen COP-PBDE. En cuanto a la gestión de material y/o residuos, las MTD y MPA genéricas para los sistemas de gestión de materiales y residuos descritos en este documento apuntan a aumentar el conocimiento de los materiales y los residuos que ingresan, y de cómo almacenar, manipular y eliminar los desechos, así como la forma de mejorar los conocimientos sobre el material y los residuos salientes de la planta.

Sistema de gestión de residuos y materiales

El objetivo de las MTD y MPA es poner en marcha un sistema para garantizar la trazabilidad del tratamiento de los materiales y desechos que contengan las siguientes características:

- a. Un procedimiento para documentar el uso y tratamiento de materiales y desechos utilizando diagramas de flujo y balances de masa.
- b. Un procedimiento para llevar a cabo la trazabilidad de los datos a través de varias etapas de funcionamiento (por ejemplo antes de la aceptación/ aceptación/ almacenamiento/ tratamiento/ despacho). Se pueden hacer registros y se los puede mantener al día en forma continua para dejar constancia de las entregas, del tratamiento en la planta y los despachos. Los registros se conservan normalmente por un mínimo de seis meses después del despacho de los residuos.
- c. Un sistema claro de referencia y registro de las características de los residuos y del origen del caudal de desechos; el registro estará disponible en todo momento.
- d. Puede consistir en una base de datos o una serie de base de datos, que se respaldan periódicamente por seguridad. El sistema de seguimiento de un sistema de control de existencias o inventario de materiales y residuos debe incluir la fecha de llegada al lugar, los detalles de productores de residuos, un código único de identificación, los resultados del análisis antes de la aceptación y en la aceptación, una descripción del tipo y tamaño de paquete, el tratamiento o las vías de eliminación previstas, un registro exacto de la naturaleza y cantidad de los materiales y desechos mantenidos in situ, que incluya todos los detalles de los peligros con respecto a dónde se encuentran físicamente los materiales y/o residuos en relación con un plano del lugar, y en qué punto está actualmente de la ruta de tratamiento diseñada para el material y/o los residuos.
- e. Los tambores y otros contenedores móviles se deberían mover de un lugar a otro (o se deberían cargar para eliminarse fuera del sitio) sólo bajo las instrucciones del encargado correspondiente, asegurando que se modifica el sistema de seguimiento de los residuos de modo de registrar estos cambios.

Tener y aplicar reglas de mezclado orientadas a restringir los tipos de residuos que se puede mezclar, con el fin de evitar la emisión de una creciente contaminación de tratamientos de residuos en etapas posteriores. Estas normas deben tener en cuenta el tipo de material y residuo (por ejemplo: peligrosos y no peligrosos), el tipo de tratamiento a aplicar a esos residuos, así como los siguientes pasos que se llevarán a cabo con los residuos FUERA (véase más adelante).

Tiene que funcionar un procedimiento de segregación y compatibilidad que incluya:

- a. Los registros detallados y exactos de las pruebas, incluyendo cualquier reacción que determine los parámetros de seguridad (aumento de la temperatura, generación de gases o picos de presión), un registro de los parámetros de funcionamiento (cambios de viscosidad y separación o precipitación de sólidos) y cualquier otro parámetro relevante, como la generación de olores.

b. Embalaje de los productos químicos en tambores separados en función de su clasificación de peligro. Los productos químicos que son incompatibles (por ejemplo: líquidos inflamables y oxidantes) no deben ser almacenados en el mismo tambor.

Tener un enfoque para mejorar la eficiencia del tratamiento de los residuos. Esto habitualmente incluye la determinación de indicadores adecuados para informar sobre la eficiencia del tratamiento de los residuos, y un programa de monitoreo.

Elaborar un plan de gestión de accidentes estructurado y tener y usar correctamente un diario de incidentes.

Materiales y residuos entrantes

Para mejorar el conocimiento del material y los residuos entrantes, las MTD y MPA indican registrar la información exacta sobre los materiales y residuos entrantes en las instalaciones respectivas. Esa información ha de tener en cuenta los residuos y materiales salientes, el tratamiento a realizar, el tipo de materiales y residuos, el origen de los materiales y residuos, los procedimientos recomendados y los riesgos que entrañan.

Poner en práctica un procedimiento de pre-aceptación que contenga al menos los siguientes elementos:

- a. pruebas de los materiales y residuos entrantes con respecto al tratamiento programado.
- b. confirmación de que se recibe toda la información necesaria sobre la naturaleza del proceso o de los procesos que produjeron esos materiales y/o residuos, inclusive la variabilidad de esos procesos. El personal responsable de un posible procedimiento de pre-aceptación debe ser capaz (por su profesión y/o experiencia) de hacer frente a todas las preguntas necesarias correspondientes referentes al tratamiento de los materiales y desechos en esas dependencias.
- c. Un sistema para conseguir del titular actual y analizar una o más muestras representativas del material y/o de los residuos del proceso de producción que dio lugar a dichos materiales y residuos. Si, por ejemplo, un centro de reciclado de RAEE desea enviar plásticos para seguir su reciclaje, se le podría exigir que proporcionara datos sobre el contenido de COP-PBDE. En la Guía para el análisis de nuevos COP en los artículos y en el trabajo de Wäger y col. se describe una metodología para el muestreo y análisis de COP-PBDE en plásticos de RAEE. (Wäger, 2010).⁶⁵
- d. un sistema para verificar cuidadosamente, (si no se tiene contacto directo con el productor de los residuos) la información recibida en la etapa de pre-aceptación. Esto debe incluir los datos de contacto de los productores de residuos y una descripción apropiada del material y/o residuos, en cuanto a su composición y peligrosidad.
- e. confirmación de que la clasificación cumple con la legislación nacional y que es provista.
- f. identificación del tratamiento apropiado para cada residuo que se ha de recibir en la instalación, identificando un método de tratamiento adecuado para cada nueva consulta sobre un material y/o residuo, y tener en funcionamiento una metodología clara para evaluar el tratamiento de los residuos. Considerar las propiedades físicoquímicas del material o residuo individual, y las especificaciones para el material o residuos tratados.

Implementar un procedimiento de aceptación que contenga al menos los siguientes elementos:

- a. un sistema claro y pormenorizado que permita al operador aceptar material / desechos en la planta receptora sólo si se ha determinado un método definido de tratamiento o una vía de eliminación o recuperación para el producido del tratamiento.

⁶⁵ Wäger P, Schlupe M, Müller E. 2010. RoHS substances in mixed plastics from Waste Electrical and Electronic Equipment. Final Report September 17, 2010. (Sustancias RoHS de los plásticos mixtos procedentes de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. Informe final, 17 de septiembre de 2010).

En cuanto a la planificación de la aceptación, se debe garantizar que se respeten la capacidad de almacenamiento necesaria para el tratamiento y las condiciones de despacho (por ejemplo, los criterios de aceptación de la salida de la instalación de otro tipo).

b. Se han tomado medidas para documentar cabalmente y manejar los materiales o residuos aceptables que llegan al sitio, como un sistema de pre-reserva, para garantizar, por ejemplo, que se dispone de suficiente capacidad.

c. criterios claros e inequívocos para rechazar residuos y comunicación de todas las infracciones que no conformen.

d. un sistema instalado para identificar el límite de capacidad máxima de material y/o residuos que se puede almacenar en las dependencias.

e. inspeccionar visualmente los materiales y residuos entrantes para asegurarse que cumplen con la descripción recibida durante el procedimiento de pre-aceptación.

Aplicar diferentes procedimientos de muestreo para todos los materiales y residuos entrantes entregados a granel y/o en recipientes (contenedores). Estos procedimientos de muestra pueden contener los siguientes elementos:

a. procedimientos de muestreo basados en un enfoque de riesgos. Algunos elementos a considerar son el tipo de materiales y residuos (por ejemplo, peligrosos o no peligrosos) y el conocimiento del cliente (por ejemplo, productor de residuos).

b. comprobar los parámetros fisicoquímicos correspondientes. Los parámetros relevantes están relacionados con el conocimiento del material y los residuos que se tiene que registrar en cada caso para registrar todos los residuos y materiales.

d. disponer de procedimientos adecuados de muestreo. El procedimiento debe contar con un sistema para registrar el número de muestras y el grado de consolidación.

e. muestra antes de la aceptación.

f. un sistema para la determinación y el registro

g. un sistema para garantizar que las muestras de material y/o residuos se analizan, si es necesario. Podría analizarse COP-PBDE en el caso que se considere el material para su posterior reciclaje. Se puede utilizar el cribado de bromo (véase la sección 3,6) como un parámetro sustituto para tomar nuevas decisiones.

Tener una planta de recepción que reúna por lo menos los siguientes criterios:

a. Un laboratorio para analizar las muestras a la velocidad requerida por MTD. Habitualmente, esto requiere disponer de un sistema de garantía (aseguramiento) de calidad sólido, métodos de control de calidad y el mantenimiento de registros adecuados para conservar los resultados de los análisis. En particular para los residuos peligrosos, esto a menudo significa que el laboratorio tiene que estar en el mismo lugar. Como los COP-PBDE requieren un análisis bastante sofisticado (ver Guía para el análisis de nuevos COP en los artículos) dicha vigilancia no se realiza normalmente en el lugar.

b. tener un área especialmente dedicada a almacenamiento de residuos en cuarentena, así como procedimientos escritos para manejar los residuos rechazados. Si la inspección o el análisis indican que los residuos no cumplen con los criterios de aceptación (lo que incluye, por ejemplo: tambores dañados, corroídos o sin rotular) el material o los desechos pueden almacenarse allí transitoriamente de forma segura. Ese almacenamiento y los procedimientos correspondientes deben estar diseñados y manejados como para promover el manejo rápido (por lo general en cuestión de días o menos) para encontrar una solución para esos materiales y/o residuos.

c. tener un procedimiento claro para el manejo de aquellos desechos cuya inspección y / o análisis demuestren que no cumplen plenamente con los criterios de aceptación de la planta o no encajan con la descripción recibida del material y/o residuos durante el proceso de pre aceptación. El

procedimiento debe incluir todas las medidas requeridas por el permiso o la legislación nacional o internacional para informar a las autoridades competentes, para almacenar de forma segura la entrega durante el período de transición que sea necesario, o para rechazar el material o residuo y enviarlo de vuelta a su productor o a cualquier otro destino autorizado.

d. trasladar los materiales o residuos a la zona de almacenamiento únicamente después de su aceptación.

e. marcar las áreas de inspección, descarga y muestreo en un plano del emplazamiento.

f. tener un sistema de drenaje sellado si fuera necesario.

g. tener un sistema que garantice que el personal de la instalación que interviene en la toma de muestras, control y procedimientos de análisis esté adecuadamente calificado, y adecuadamente entrenado, y que la formación se actualiza de forma regular.

h. aplicación de un identificador específico del sistema de seguimiento de residuos (etiqueta / código) en cada recipiente en esta etapa. El identificador contendrá como mínimo la fecha de llegada al lugar y el código del residuo en cuestión.

Almacenamiento y manipulación

Los materiales y residuos que contienen COP-PBDE (por ejemplo, residuos electrónicos, residuos de fragmentación, espumas PUR) a menudo tienen que ser almacenados y manipulados antes del tratamiento o disposición final. Las MTD y MPA de almacenamiento deben incluir las siguientes técnicas:

a. ubicar las áreas de almacenamiento lejos de los cursos de agua y los perímetros sensibles, y de manera tal de eliminar o minimizar la doble manipulación de desechos dentro de la planta.

b. asegurar que la infraestructura de drenaje del área de almacenamiento puede contener toda la escorrentía posiblemente contaminada y que los drenaje de residuos incompatibles no pueden entrar en contacto unos con otros.

c. usar un área especialmente dedicada o un lugar de almacenamiento que esté equipado con todas las medidas necesarias relacionadas con el riesgo específico de los residuos para su clasificación y re embalaje de los restos de laboratorio o desechos similares. Estos residuos se separan según su clasificación de riesgo, con debida cuenta de los potenciales problemas de incompatibilidad, y se vuelven a envasar si es necesario. Después de eso, se transfieren a la zona de almacenamiento apropiada.

g. tener especial consideración de contar con las medidas de seguridad contra incendios requeridas para el almacenamiento de los desechos plásticos (véase el Convenio de Basilea de 2002)⁶⁶.

h. conservar los líquidos de residuos orgánicos con un bajo punto de inflamación bajo una atmósfera de nitrógeno para mantenerlos inertes. Cada tanque de almacenamiento se pone en una zona de retención a prueba de agua. Se recogen y tratan los efluentes gaseosos.

Aplicar las técnicas siguientes al manipular residuos.

a. contar con sistemas y procedimientos para asegurar que los residuos se transfieren al depósito adecuado de forma segura.

b. tener instalado un sistema de gestión para la carga y descarga de materiales y residuos en la planta, que también tenga en cuenta los riesgos que entrañan estas actividades.

c. garantizar que una persona calificada vaya al emplazamiento del poseedor de los residuos para comprobar los residuos antiguos originales, los residuos procedentes de un origen incierto o residuos indefinidos (especialmente si están en tambores), para clasificar las sustancias en concordancia y para envasarlas en contenedores específicos. En algunos casos, tal vez haya que

⁶⁶ Convenio de Basilea. 2002. Directrices técnicas para la identificación y el manejo ambientalmente racional de los desechos plásticos y para su eliminación.

proteger a los recipientes individuales de daños mecánicos en el tambor, con rellenos adaptados a las propiedades de los residuos envasados.

Maximizar el uso de envases reutilizables (bidones, envases, RIG, pallets, etc.)

Materiales y residuos salientes

Para mejorar el conocimiento y la gestión de los residuos y materiales salientes, las MTD y MPA tienen que:

- analizar y garantizar la calidad y composición del material y/o residuos de salida conforme los parámetros relevantes que resulten importantes para la empresa o planta receptora.
- evaluar cómo y dónde se pueden volver a utilizar los residuos, de arreglo con una gestión ambientalmente racional, como materia prima para otra industria.
- asegurar que los materiales y residuos peligrosos hayan sido rotulados de acuerdo con el catálogo de gestión de residuos y otros criterios de etiquetado del país.
- asegurar que los materiales contaminados sólo se entreguen a las empresas con capacidad de tratamiento adecuada y con marcos de gestión establecidos. Para los desechos hay que garantizar la idoneidad de las tecnologías de tratamiento (por ejemplo: categoría de relleno sanitario, co incineración en hornos de cemento MTD, incineradores MTD).

Operaciones de aplastado, triturado, cribado y lavado

Dentro de la gestión y el tratamiento de los materiales que contienen COP-PBDE, son comunes las operaciones de aplastamiento, triturado y cribado.

Las MTD y MPA son para:

Realizar las operaciones de aplastamiento, triturado y tamizado en áreas equipadas (de ser necesario) con sistemas de ventilación con extractores ligados a equipos de reducción, cuando se manipulan materiales que puedan generar emisiones a la atmósfera (por ejemplo, polvo, COV, olores).

Realizar procesos de lavado considerando que hay que:

- a. identificar los componentes lavados que pueden estar presentes en los artículos a lavar (por ejemplo, disolventes, aceite, refrigerantes).
- b. transferir los líquidos de lavado a un depósito adecuado y luego tratarlos de la misma manera que los residuos de los que derivan.
- c. utilizar aguas residuales de la planta de tratamiento de agua para el lavado en lugar de agua dulce. El agua residual resultante puede ser tratada en la planta de tratamiento de aguas residuales o puede ser reutilizada en la planta.

Consideraciones generales MTD y MPA con respecto a las emisiones al aire y el agua

Tratamiento de emisiones aéreas

Para prevenir o controlar las emisiones, principalmente de polvo, COV y olores y algunos compuestos inorgánicos, las MTD incluyen restringir el uso de tanques abiertos tapados, cubas y pozos por:

- a. evitar el venteo o descargas directas al aire conectando todos los extractores a sistemas de reducción adecuados al almacenar materiales que puedan generar emisiones a la atmósfera (como COV, polvo, olores).
- b. mantener los residuos o materiales bajo cubierta o en envases impermeables al agua.

Operar y mantener correctamente el equipo de reducción, incluyendo el manejo y tratamiento / disposición de los medios depuradores gastados. Tener un sistema de depuración instalado para las

principales emanaciones de gases inorgánicos procedentes del funcionamiento de las unidades que tienen una descarga puntual de las emisiones del proceso.

Tener procedimientos de detección y reparación de fugas instalados en las plantas que manejen a) un gran número de componentes de tuberías y depósito y b) compuestos que puedan filtrarse fácilmente y crear un problema ambiental (por ejemplo, emisiones fugitivas, contaminación del suelo). Esto puede ser visto como un elemento del SGA.

Las emisiones al aire se deben reducir por lo menos a los niveles exigidos por la legislación nacional respectiva. Se alienta a las plantas a que utilicen tecnologías MTD para alcanzar el nivel de emisión de MTD.

Se debe contar con sistemas adecuados de monitoreo para supervisar las liberaciones y documentar las fugas.

Tratamiento de aguas residuales

Las MTD y MPA pretenden reducir el uso y la contaminación del agua:

- a. aplicando, donde fuere necesario, métodos de impermeabilización del sitio y retención del depósito
- b. realizando controles periódicos de los depósitos, refugios subterráneos, pozos y tanques
- c. cuando corresponda, aplicando drenajes de agua independientes, de acuerdo con la carga de contaminación (agua de los techos, agua de los caminos, agua del proceso)
- d. aplicando una cuenca colectora de seguridad
- e. realizando auditorías periódicas del agua, con el objetivo de reducir el consumo de agua y la evitar la contaminación del agua
- f. segregando las aguas de los procesos del agua de lluvia

Contar con procedimientos establecidos para asegurar que la especificación de efluentes es adecuada para el sistema de tratamiento de efluentes o desagotes *in situ*

Evitar el efluente salteando los sistemas de la planta de tratamiento

Tener instalado y en funcionamiento un sistema de cerramiento mediante el cual el agua de lluvia que cae en las áreas de procesamiento se recoja junto con los lavados de camiones cisterna, vertidos ocasionales o lavados de tambores, etc., y que sean devueltos a la planta de procesamiento o se recojan en un interceptor combinado

Separar los sistemas colectores de agua para segregar las aguas potencialmente más contaminadas de aguas menos contaminadas

Contar con una base de hormigón completa en el área crítica, con caída hacia los sistemas internos de drenaje que conducen a tanques de almacenamiento o interceptores que pueden recoger agua de lluvia y cualquier derrame.

Recoger el agua de lluvia en una cuenca especial para control, tratarla si está contaminada y seguir usándola.

Maximizar la reutilización de las aguas residuales tratadas y el uso de agua de lluvia en la instalación

Identificar las aguas residuales que pueden contener compuestos peligrosos. Separar los flujos de aguas residuales previamente identificados de agua en la planta y tratar específicamente las aguas residuales en el mismo sitio o fuera del sitio.

Seleccionar y realizar la técnica de tratamiento adecuada para cada tipo de agua residual.

Implementar medidas para aumentar la fiabilidad con la que se puede hacer el control requerido y las operaciones de reducción (por ejemplo, la optimización de la precipitación de metales).

Identificar los principales componentes químicos del efluente tratado (incluyendo la composición de la DQO) y luego hacer una evaluación informada del destino de estos productos químicos en el medio ambiente.

Sólo desagotar las aguas residuales de su depósito después de haber concluido todas las medidas de tratamiento y una inspección final posterior.

Alcanzar los valores de emisión de agua exigidos por la legislación nacional y/o la autoridad competente antes de la descarga. Se alienta a las instalaciones a utilizar tecnologías MTD para lograr bajas emisiones de contaminantes al agua.

Prevención de la contaminación de suelos

Para evitar la contaminación del suelo, la MTD ha de:

- proporcionar y mantener las superficies de las áreas operativas, incluyendo la aplicación de medidas para prevenir o despejar rápidamente las fugas y derrames, y asegurar que se realiza el mantenimiento de los sistemas de drenaje y otras estructuras subterráneas
- utilizar una base impermeable y un drenaje interno del sitio
- reducir el emplazamiento de la planta y minimizar el uso de tanques y cañerías subterráneas
- evitar las liberaciones de vertido de aguas residuales al suelo
- asegurar que sólo se aplican al suelo lodos no contaminados del tratamiento de aguas residuales

Anexo 2: MTD y MPA genéricas para las tecnologías de procesamiento de plástico

Hay una serie de tecnologías de procesamiento que se utilizan para convertir plástico de reciclaje (y polímeros vírgenes) en la forma requerida del producto final. La etapa de procesamiento en sí es principalmente una etapa de transformación física que aplica diferentes tecnologías (Comisión Europea, 2011a),⁶⁷ tales como:

- Extrusión (para caños, perfiles, láminas y aislamiento de cables)
- Moldeo por inyección (para productos de diferentes formas, a menudo muy complejas, como piezas de máquinas, los enchufes eléctricos y equipos médicos tales como jeringas, termoplásticos y termoestables)
- Pultrusión para varillas, tubos, etc.
- Película soplada de termoplásticos
- Película de moldeo para termoplásticos
- Revestimiento (para capas delgadas sobre sustratos diferentes)
- Prensado (para resinas)
- Hilatura (para fibras)
- Moldeo de transferencia para plásticos termoestables
- Moldeo por compresión para termoestables
- Mezcla (técnica de aplicación general)

Lo que preocupa desde el punto de vista ambiental y sanitario del moldeo o extrusión de plásticos reciclados tiene que ver con las emisiones de compuestos orgánicos volátiles y semi volátiles, entre los que se incluyen COP-PBDE. En algunos casos se generan aguas residuales que pueden tener cargas elevadas de compuestos orgánicos, solventes usados y de residuos no reciclables.

Técnicas para reducir las emisiones de COV / COSV al diseñar procesos

Durante el diseño del proceso y de la planta se puede considerar ciertas técnicas para reducir las emisiones. Las condiciones de diseño del proceso (por ejemplo, temperatura, presión, presión de vapor de materiales o sustancias químicas) pueden influir sobre los niveles de emisiones de COV y COSV.

Las técnicas para reducir las emisiones de COV y COSV resultantes de diseño del proceso incluyen (Comisión Europea, 2011a):

- Optimizar el diseño del reactor y los parámetros físicos para minimizar las emisiones de COV (mezclas homogéneas de plástico reciclado, temperatura óptima, sistemas adecuados de aspiración)
- Minimizar el uso de compuestos volátiles y el uso de materiales con baja presión de vapor
- Tratar las corrientes de aguas residuales que contiene compuestos orgánicos volátiles por arrastre, o extracción con el fin de eliminar los disolventes que podrían contribuir a las emisiones de COV en las operaciones de tratamiento subsiguientes
- Para llevar a cabo la separación sólido-líquido de forma de minimizar las emisiones de COV (por ejemplo, utilizando centrifugadoras, manteniendo el sistema cerrado)

⁶⁷ Comisión Europea. 2011a. Mejores Técnicas Disponibles (MTD) Documento de Referencia para las aguas residuales y sistemas comunes de tratamiento de gases residuales / Gestión en el Sector Químico. Versión 2, 20 de julio de 2011.

Técnicas para reducir la emisión de COV/COSV en el diseño de plantas

La selección de los componentes de la planta y la forma en que se configuran puede influir en gran medida en la magnitud de las emisiones fugitivas. Se debe tener en cuenta (Comisión Europea 2011a)⁶⁸:

A) Limitar el número de posibles puntos de emisión

Diseñar la disposición de las cañerías adecuadamente, minimizando la longitud de las cañerías y reduciendo la cantidad de conectores y válvulas. Asimismo, la soldadura de juntas y caños también puede ayudar a reducir emisiones.

Reducir a un mínimo el uso de bombas y aprovechar la transferencia de presión

B) Aumentar al máximo las características de contención inherentes al proceso

Encerrar los sistemas de drenaje de efluentes y los tanques utilizados para el almacenamiento y tratamiento de las aguas residuales

C) Seleccionar equipos de alta calidad

Válvulas apropiadas

Montaje de juntas de alta integridad para aplicaciones críticas

Bombas, compresores y agitadores provistos de sellos mecánicos

D) Seleccionar el material adecuado para el equipo

Se selecciona el equipo apropiado para el proceso:

Para evitar la corrosión, seleccionando el material apropiado

Para evitar la corrosión, revistiendo o recubriendo los equipos

E) Facilitando el seguimiento de las actividades de mantenimiento mediante un buen acceso a los componentes críticos

F) Recogiendo y tratando las emisiones

Consideraciones económicas: si bien la reducción de las emisiones tal vez implique un cierto costo de inversión, también ofrece oportunidades para el ahorro de materias primas.

⁶⁸ Comisión Europea. 2011a. Mejores Técnicas Disponibles (MTD) Documento de referencia para sistemas comunes de tratamiento y gestión de gases y aguas residuales en el Sector Químico. Borrador 2, 20 de julio 2011

Anexo 3: Disposición de materiales que contienen COP-PBDE en rellenos sanitarios

Vertido de materiales que contienen COP-PBDE en rellenos sanitarios:

Las metas de la gestión de los desechos de contaminantes orgánicos persistentes son tres:

- 1) La protección de la salud humana y el medio ambiente;
- 2) la conservación de los recursos, y
- 3) la eliminación completa y estabilización de residuos con la eliminación de los contaminantes orgánicos persistentes (y sin transferencia de los problemas relacionados con los desechos a la generación siguiente como criterio de "sostenibilidad").

Por lo tanto, para una gestión de residuos orientada a objetivos, el vertido controlado de los residuos que contienen contaminantes orgánicos persistentes es la opción menos preferida, y normalmente se debe evitar. Esto es coherente con los resultados de varios análisis de ciclo de vida de eliminación de los COP-PBDE (Vermeulen y col. 2011⁶⁹; Boughton y Horvath 2006⁷⁰; Ciacci y col. 2010⁷¹; Duval y col. 2007⁷²) y con la Directriz para MTD y MPA del Convenio de Estocolmo (Convenio de Estocolmo 2007)⁷³. Esa guía recomienda, por ejemplo, que los residuos de trituración de automóviles que siempre contienen COP-PBDE se eliminen en incineradores adecuados equipados con dispositivos sofisticados de control de la contaminación. Por lo tanto, las siguientes pautas para el vertido suponen que se han explotado todas las posibilidades para establecer ciclos de materiales "limpios", o para mineralizar COP-PBDE mediante incineración moderna, con control avanzado de la contaminación aérea o un tratamiento equivalente alternativo. Tanto el reciclaje MTD y MPA como la incineración MTD y MPA implican tecnologías caras de gestión de residuos. Si bien en algunos casos el sector del reciclaje informal en los países en desarrollo es altamente eficiente a bajo costo, normalmente no cumplen con las normas ambientales o de salud ocupacional⁷⁴. Debido a sus altos costos las tecnologías MTD y MPA se aplican principalmente en países industrializados. Un estudio de los costos de gestión de residuos en las distintas regiones pone de manifiesto que los gastos en la gestión de residuos urbanos asciende a cifras que van entre el 0,2% y el 0,4% del Producto Interno Bruto (PIB) para la mayoría de los países (Brunner y Fellner, 2007⁷⁵). Pero como el PIB mundial oscila entre 200 USD y 100.000 USD per cápita (Banco Mundial, 2011)⁷⁶, los recursos financieros disponibles para la gestión de residuos varían hasta 500 veces.

Es evidente que la práctica de gestión de residuos debe variar significativamente de una región a otra, ya que muchos países todavía no pueden costear una infraestructura moderna para la gestión de residuos, lo que incluiría la incineración y otros medios sofisticados de tratamiento, reciclaje y disposición final de residuos. En los países en desarrollo, por lo tanto, se está disponiendo una proporción mucho mayor de los desechos en rellenos sanitarios y vertederos que en los países industriales. Por lo tanto, estas directrices para rellenos sanitarios están dirigidas principalmente a los países en desarrollo y los países con economías en transición. Estos países suelen recurrir a los

⁶⁹ Vermeulen I, J Van Caneghem, Block C, J Baeyens, Vandecasteele C. 2011. Automotive shredder residue (ASR): reviewing its production from end-of-life vehicles (ELVs) and its recycling, energy or chemicals' valorisation. *J Mater Hazard.* 190, 8-27.

⁷⁰ Boughton B, Horvath A. 2006. Environmental assessment of shredder residue management. *Resources, Conservation and Recycling* 47, 1-25.

⁷¹ Ciacci L, Morselli L, Passarini F, Santini A, Vassura I. 2010. A comparison among different automotive shredder residue treatment processes. *International Journal Life Cycle Assessment* 15, 896-906.

⁷² Duval D, Maclean HL. 2007. The role of product information in automotive plastics recycling: a financial and life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production* 15, 1158-1168.

⁷³ Convenio de Estocolmo. 2007. Directrices sobre las mejores técnicas disponibles y orientación provisional sobre las mejores prácticas ambientales pertinentes al Artículo 5 y el Anexo C del Convenio de Estocolmo sobre COP.

⁷⁴ La mejora de la salud ocupacional y el desempeño del sector informal de gestión de residuos son de importancia crucial para que se pueda dar una gestión de residuos más sostenible en los países en desarrollo

⁷⁵ Brunner PH, PH, Fellner J. 2007. Setting priorities for waste management strategies in developing countries. *Waste Management Research* 25, 234-240.

⁷⁶ Banco Mundial. 2011. Indicadores del Desarrollo Mundial, Green Press Initiative, Washington DC

vertidos abiertos de residuos - a veces con quema a cielo abierto - con graves impactos negativos sobre la salud humana y el medio ambiente. Este capítulo y el anexo D de la guía sigue siendo relevantes para aquellos países industriales en los que la eliminación de desechos que contienen COP en rellenos sanitarios sigue siendo común en el corto plazo - pero deben hacerse todos los esfuerzos posibles para asegurar que se realice una transición hacia un enfoque más sostenible.

Tipos de desechos vertidos que contienen COP-PBDE

Los residuos que contienen contaminantes orgánicos persistentes se pueden clasificar de la siguiente manera: A) Residuos que consisten principalmente o exclusivamente de COP, B) Residuos mixtos que contienen COP como aditivos, C) y residuos contaminados con trazas de COP. Las MTD y MPA y la buena práctica de relleno sanitario deberían asegurar que con cada envío esté disponible la información que permita identificar a los operadores de rellenos sanitarios los residuos de tipo A. Si los residuos de tipo B se derivan de un proceso único y conocido, tal como una fragmentadora de automóviles, se puede evaluar la presencia de COP-PBDE conforme las *Orientaciones para el Inventario de COP-PBDE del Convenio de Estocolmo* (capítulos 4, 5 y 6). De hecho, de acuerdo con la Orientación del Convenio de Estocolmo, los residuos de trituración de automóviles siempre contienen algunos PBDE. Sin embargo, a menudo es difícil para los operadores de rellenos sanitarios identificar los residuos de tipo C, o residuos de tipo B y C cuando están mezclados con otros residuos. También debe tenerse en cuenta que los residuos de tipo B y C probablemente comprendan otras sustancias peligrosas más, tales como otros COP y metales pesados. Por lo tanto, las decisiones sobre la gestión y vertido de los desechos que contienen COP-PBDE no pueden ser tomadas únicamente sobre la base del contenido de COP-PBDE.

Las cuatro áreas principales de aplicación de COP-PBDE, y por lo tanto los flujos de residuos más relevantes son (véase también el capítulo 4, 5 y 6 de esta guía):

- equipos eléctricos y electrónicos (computadoras, teléfonos, aparatos de oficina, cables, etc.),
- el sector del transporte (plásticos, textiles y tapicería, etc. en los vehículos al final de su vida útil),
- muebles, colchones y otros (incluyen alfombras, textiles y similares),
- El sector de la construcción (aislamiento, láminas y otros materiales poliméricos)

Hay dos formas de determinar los flujos masivos y las concentraciones de los desechos que contienen COP-PBDE: ya sea por análisis directo, como se describe en las *Orientaciones para el Inventario de COP-PBDE del Convenio de Estocolmo*, o mediante un enfoque de análisis de flujo de masas como el que aplican, por ejemplo, Morf y col. (2008)⁷⁷. En los capítulos 4 y 5 de las *Orientaciones para el Inventario de COP-PBDE y HBB del Convenio de Estocolmo* se presentan ejemplos numéricos de flujos de residuos comunes y las correspondientes concentraciones de COP-PBDE.

En general, las características físicas de los residuos que contienen COP-PBDE son las mismas que las de otros residuos que se vierten: si no son tratados previamente, los tamaños de las partículas cubren un amplio rango de 10^{-6} a 2 m, y las densidades varían entre 0,02 y 2 g/cm³. Por lo tanto, es muy difícil hacer el muestreo; la preparación de muestras y el análisis de los desechos que contienen COP-PBDE son una tarea difícil y su costo puede ser prohibitivo para los operadores de rellenos sanitarios individuales. Aún no hay procedimientos normalizados para muestrear y analizar los desechos de COP-PBDE con una desviación estándar dada y predefinida. Se puede obtener una orientación para el muestreo de residuos y su caracterización en CEN/TR 15310-1 "Caracterización de los residuos - Toma de muestras de materiales de desecho - Parte 1: Guía para la selección de un método estadístico básico de muestreo, según diferentes situaciones".

⁷⁷ Morf LS, Buser AM, Taverna R, Bader H-P, Scheidegger R. 2008. Dynamic Substance Flow Analysis as a Valuable Risk Evaluation Tool – A Case Study for Brominated Flame Retardants as an Example of Potential Endocrine Disrupters; *Chimia* 62, 424–431.

Categorías de los rellenos sanitarios que reciben residuos que contienen COP-PBDE

Las categorías de rellenos sanitarios que aparecen en la parte izquierda de la tabla A-1 son comunes en los países con gestión de rellenos sanitarios avanzada (ver por ejemplo la Ordenanza Austríaca para Vertederos, (Deponieverordnung, 2008)⁷⁸. Si bien algunas naciones avanzadas se abstienen de operar rellenos sanitarios peligrosos, en otros países se siguen diseñando rellenos sanitarios para residuos peligrosos sobre el suelo y algunos están utilizando depósitos subterráneos como las minas de sal o formaciones geológicas equivalentes que se encuentran aisladas del ciclo hidrológico por períodos de tiempo muy largos. Como la capacidad de estos depósitos subterráneos es limitada y son bastante caros, sólo se permite almacenar allí residuos tóxicos y comparativamente muy concentrados. Se aplican normas específicas para cada emplazamiento sobre la base de su ubicación y las especificaciones, pero este almacenamiento subterráneo de desechos contaminados con COP-PBDE es un tema muy específico y no será cubierto en el presente anexo.

Las categorías de los rellenos sanitarios de la Tabla A-1 normalmente no se aplican a las economías emergentes, donde es más común encontrar rellenos sanitarios que no cumplen con las especificaciones técnicas en cuanto a los revestimientos de los rellenos sanitarios junto con rellenos sanitarios diseñados para recibir materiales más complicados, como los desechos peligrosos y desechos hospitalarios. En los países con un PIB bajo, el papel principal de quienes gestionan los residuos es recogerlos de manera económica, ya que es vital para el saneamiento y la salud pública. Esto consume generalmente 80 a 90% del presupuesto de gestión de residuos. Por lo tanto, actualmente la fracción restante no permite diseños sofisticados de ingeniería de lixiviados y sistemas de recogida de gas, ni siquiera la seguridad del sitio y el control efectivo de los residuos entrantes.

Entrega de los residuos a los rellenos sanitarios

Antes de ser depositados en rellenos sanitarios, los residuos deben ser caracterizados y controlados. La caracterización incluye los antecedentes de los desechos (proceso de generación de esos residuos), su tipo, propiedades y composición. La composición de los residuos se determina de acuerdo con las regulaciones de rellenos sanitarios existentes (cf. Directiva para rellenos sanitarios de la UE (CE 1999))⁷⁹ mediante muestreo, pre tratamiento y análisis de las muestras. Está prohibido mezclar o diluir los residuos con el fin de cumplir con los umbrales críticos de concentración, por lo que esa práctica debe evitarse. Las normas modernas restringen las sustancias inorgánicas individualmente, y algunos orgánicos suman sus parámetros en las entradas de residuos, pero actualmente no están concentrados en controlar las distintas sustancias orgánicas individualmente. En las economías emergentes, el control del nivel de la sustancia a la entrada - por razones financieras - es un gran desafío tanto para los parámetros de las sustancias inorgánicas como de las orgánicas.

⁷⁸ Deponieverordnung (2008) Verordnung des Bundesministers für Land-und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien (Deponieverordnung 2008) Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 30. Januar 2008. <http://www.lebensministerium.at/umwelt/abfall-ressourcen/abfall-altlastenrecht/awg-verordnungen/deponievo.html>

⁷⁹ Comisión Europea. 1999. Directiva del Consejo relativa al vertido de residuos del 26 de abril de 1999-1999/31/CE,. Modificada 21.11.2008.

Tabla A-1: Tipos de rellenos sanitarios y restricciones correspondientes para la eliminación de desechos que contienen COP-PBDE. La tabla sirve como ejemplo con arreglo a las clasificaciones existentes en Europa (Comisión Europea, 1999)⁸⁰, y pueden variar en los diferentes países

	A. Relleno sanitario para residuos inertes	B. Relleno sanitario para residuos no peligrosos		C. Relleno sanitario para residuos peligrosos (como depósito subterráneo)
		B1. para residuos inorgánicos (Carbono total orgánico TOC<50 g/kg)	B2. para residuos orgánicos (TOC> 50 g/kg)	
Contenido de residuos generales (ejemplos)	Tierra, escombros limpios, piedras, tejas o azulejos, cerámicas, balasto de caminaria, etc.; ninguna sustancia orgánica hecha por el hombre	Desechos mixtos de construcción y demolición (como, hormigón, ladrillos, asfalto) Residuos inorgánicos del tratamiento de desechos (como cenizas del fondo de incineración de RUS)	RUS no tratados y pre tratados, fracción orgánica de desechos de construcción, fracciones residuales del reciclaje.	Residuos peligrosos Criterios: TOC < 60g/kg
Contenido en relación con los residuos de COP-PBDE	Ninguno	Residuos de COP-PBDE en materiales poliméricos mal separados, por ejemplo, si los residuos de construcción no están suficientemente separados Materiales orgánicos en residuos de combustión incompleta de residuos (solo si TOC < 50 g/kg; los residuos de pirólisis son más altos)	Puede contener algunos residuos domiciliarios peligrosos, RAEE, residuos de VFU, muebles y artículos domiciliarios, y residuos que contienen COP-PBDE del sector de la construcción (aislación, láminas metálicas y otros materiales plásticos)	Residuos concentrados de COP-PBDE de la producción o manufactura
Barreras apropiadas para retener COP-PBDE	No	Solo por períodos limitados	Solo por períodos limitados	Posiblemente, si los COP-PBDE están contenidos de forma segura, recuperables y almacenados en formación geológica seca y

⁸⁰ Comisión Europea. 1999. Directiva del Consejo 1999/31/CE, del 26 de abril de 1999 relativa al vertido de residuos. Modificada el 21.11.2008.

				estable
Recolección del lixiviado	No	Sí	Sí	Depende (No es necesario en el almacenaje ecológico)
Recolección y tratamiento de gas	No	Sí	Sí	No (No es necesario)
Regulaciones referentes a COP-PBDE en residuos, y en eluatos derivados de residuos. (Los COP-PBDE son sustancias de la lista 1 en la Directiva del Marco del Agua y debe evitarse que llegue a las aguas subterráneas)	Directiva de rellenos sanitarios de la UE ⁸¹ : sin límites ni para el contenido total ni para el eluato. Ordenanza austríaca de rellenos sanitarios (2008): No, pero sí límites para eluato: EOX < 0,3 mg/kg (como Cl)	Directiva de rellenos sanitarios de la UE: sin límites ni para el contenido total ni para el eluato. <u>Ordenanza austríaca de rellenos sanitarios :</u> Rellenos sanitarios para residuos C y D: No, pero sí límites para eluato: EOX < 3 mg/kg (como Cl) Rellenos sanitarios para residuos de la incineración de basura: No, pero sí límites para eluato: EOX < 30 mg/kg (como Cl)	Directiva de rellenos sanitarios de la UE: sin límites ni para el contenido total ni para el eluato. <u>Ordenanza austríaca de rellenos sanitarios :</u> No, pero sí límites para residuos: POX ¹⁾ (como Cl) < 1000 mg/kg (dm) para el eluato: EOX < 30 mg/kg (como Cl)	Directiva de rellenos sanitarios de la UE: sin límites ni para el contenido total ni para el eluato.
Regulaciones referentes a residuos que pueden contener COP-PBDE	Directiva de rellenos sanitarios de la UE: TOC < 30 g/kg Ordenanza austríaca de rellenos sanitarios : Plásticos < 0.5% por peso (dm)	Directiva de rellenos sanitarios de la UE: Sin límites Ordenanza austríaca de rellenos sanitarios : TOC < 50 g/kg (para rellenos sanitarios de residuos C y D < 30 g/kg)	Directiva de rellenos sanitarios de la UE: Sin límites Ordenanza austríaca de rellenos sanitarios : Valores caloríficos más bajos < 6.600 kJ/kg	Directiva de rellenos sanitarios de la UE: TOC < 60 g/kg

¹⁾ compuestos de halógenos orgánicos purgables

⁸¹ Comisión Europea. 1999. Directiva del Consejo 1999/31/CE, del 26 de abril de 1999 relativa al vertido de residuos. Modificada 21.11.2008.

Las regulaciones modernas para rellenos sanitarios no exigen analizar el contenido de COP-PBDE en los desechos. Esto se puede justificar con el argumento de que los residuos vertidos en los rellenos sanitarios están compuestos por un gran número de sustancias, muchas de ellas pertenecientes a la familia de los COP y otras sustancias peligrosas. Eso hace que los costos de los análisis para determinar las concentraciones de todas estas sustancias serían altos. Es más eficaz para regular parámetros de suma (Tab. A-1), y utilizar los resultados del análisis de estos parámetros de suma para la toma de decisiones. Si no se cumplen las especificaciones de los rellenos sanitarios, los desechos deben ser pre tratados, o deben ser eliminados en otra clase de relleno sanitario.

En los países en desarrollo, la caracterización y el control de los residuos entrantes normalmente deben basarse en la experiencia local y en las buenas prácticas de gobernanza. Los residuos entrantes deben ser examinados visualmente en el caso de aquellas categorías que se enriquecen con COP-PBDE, como los residuos procedentes de fragmentación de vehículos al fin de su vida (VFU), plásticos y paneles de desmantelamiento de los desechos electrónicos, materiales aislantes de la construcción, o residuos de la eliminación de aislamiento de cables. Los desechos que contienen COP-PBDE, como los residuos de reciclaje de VFU, se deben mezclar con otros residuos no combustibles y no reactivos, lo que reduce el riesgo de producir grandes cantidades de compuestos halogenados volátiles y tóxicos en caso de incendios de rellenos sanitarios (véase más adelante).

Operación y mantenimiento de los rellenos sanitarios que contienen COP-PBDE

Los rellenos sanitarios son las construcciones hechas por el hombre de vida más larga y se espera que los materiales enterrados en ellos “queden allí para siempre”. Teniendo en cuenta los procesos geológicos de la erosión y la meteorización, “para siempre” significa diez mil años, después de este período, la mayoría de los rellenos sanitarios serán removidos por procesos geogénicos.

Como los COP-PBDE se degradan muy lentamente, el tiempo de permanencia de estas sustancias será largo, también. Danon-Schaffer recientemente modeló la desbromación de DecaBDE para bajarlos a PBDE (incluidos los COP-PBDE) en los rellenos sanitarios (Danon-Schaffer y Mahecha-Botero 2010)⁸². Dependiendo de las tasas de degradación seleccionadas, se produce una desbromación significativa en 70 a varios cientos de años lo que aumentará los niveles de COP-PBDE con el tiempo. Por lo tanto, los rellenos sanitarios constituyen importantes sumideros y fuentes de COP-PBDE a largo plazo.

En última instancia la contención de los rellenos sanitarios se degradará y permitirá que las sustancias vertidas escapen con el tiempo. USEPA expresó la preocupación de que las “grandes cantidades de PCB conservadas en los emplazamientos de eliminación representan un grave peligro para el futuro” (USEPA 1979⁸³) y los riesgos planteados por COP-PBDE son similares. La vida útil de los sistemas de contención de los rellenos sanitarios es limitada en escalas de tiempo de décadas a siglos - la experiencia actual aún no permite extraer conclusiones más precisas (Buss y col 1995⁸⁴, Allen 2001⁸⁵, Simon y Mueller 2004⁸⁶) - Debe partirse de la base que COP-PBDE y otras sustancias contenidas en los rellenos sanitarios se emitirán durante períodos de tiempo largos (siglos) (Weber y col. 2011)⁸⁷. Por lo tanto, se debe conocer el comportamiento de los componentes de relleno, así como de la contención correspondiente, para predecir los niveles de

⁸² Danon-Schaffer M.N, Mahecha-Botero A. 2010. Influence of chemical degradation kinetic parameters on the total debromination of PBDE in a landfill system. 30th International Symposium on Halogenated Organic Pollutants, 12-17 September 2010. San Antonio, USA.

⁸³ USEPA (1979). Polychlorinated Biphenyls 1929-1979 Final Report, US Environmental Protection Agency: 94

⁸⁴ Buss SE, Butler AP, Sollars CJ, Perry R, Johnston PM. 1995. Mechanisms of Leakage through Synthetic Landfill Liner Materials. *Water and Environment Journal* 9, 353-359.

⁸⁵ Allen A. . 2001. Containment landfills: the myth of sustainability. *Engineering Geology* 60, 3-19.

⁸⁶ Simon F-G, Mueller W. 2004. Standard and alternative landfill capping design in Germany. *Environmental Science & Policy* 7, 277-290.

⁸⁷ Weber R, Watson A, Forter M, Oliaei F. 2011. Persistent Organic Pollutants and Landfills - A Review of Past Experiences and Future Challenges. *Waste Management and Research* 29, 107-121.

emisiones al medio ambiente en todo el tiempo de vida del relleno sanitario. Hay muchos estudios que evalúan la primeras décadas de rellenos sanitarios a cielo abierto, así como de los vertederos, pero todavía son escasos los estudios que investigan o modelan el ciclo de vida completo de los PBDE y otras sustancias químicas tóxicas persistentes en los rellenos sanitarios durante períodos prolongados.

Los rellenos sanitarios en las economías emergentes pueden contener un amplio rango de compuestos, ya que no es posible controlar (por completo) la recogida de residuos y la entrega a los rellenos sanitarios. En las economías ricas, esta situación se ha visto mitigada haciendo un pretratamiento de los residuos, y aplicando una normativa estricta de las entradas. Sin embargo, incluso bajo estas medidas firmes de control, aún es posible que se desechen residuos inapropiados en rellenos sanitarios de ciertas clases particulares. Por tanto, es esencial construir los rellenos sanitarios con revestimientos y sistemas de nivelación para controlar la entrada de agua y la fuga de lixiviados. Los costos de contención dependen del contenido, y por lo tanto en la clase de relleno sanitario. Al ir aumentando cada vez más la reactividad y la lixiviación de las categorías de residuos de los rellenos sanitarios tipo A a C, los revestimientos impermeabilizantes deben cumplir exigencias más estrictas. En las condiciones de las economías emergentes, donde prevalecen los rellenos sanitarios de residuos mixtos, los revestimientos deben cumplir las mismas condiciones que para los rellenos de tipo B. Sin embargo, esto implica costos que a menudo no son asequibles en las economías emergentes.

Para comprender y controlar el comportamiento de los rellenos sanitarios y sus emisiones, es preciso comprender las reacciones que tienen lugar en los rellenos sanitarios. Un relleno sanitario es básicamente un reactor bioquímico anaerobio impulsado por los nutrientes carbono y nitrógeno y controlado por el flujo de agua. En términos simplificados, los productos finales de dicho reactor son el metano, dióxido de carbono y agua. Debido a los muchos constituyentes inorgánicos y orgánicos, algunos de ellos refractarios, los productos de vertido contienen una gran cantidad de compuestos líquidos y gaseosos, tanto inocuos como peligrosos. Por lo tanto, es de vital importancia recoger los lixiviados y gases de los rellenos sanitarios a fin de lograr los objetivos de gestión de residuos.

Liberaciones de PBDE de los rellenos sanitarios

En general, las sustancias orgánicas traza del tipo de los PBDE son de poca importancia para el funcionamiento del reactor del vertedero. Esto puede ser diferente en el caso especial en el que se vierten residuos de producción o ciertos desechos industriales (Takeda 2007)⁸⁸. Sin embargo, el reactor del relleno sanitario es importante para la liberación de sustancias traza. Además de las propiedades intrínsecas de las sustancias traza (K_{ow} , coeficiente de Henry, presión de vapor, solubilidad, persistencia), hay parámetros del relleno sanitario tales como la temperatura, las condiciones de presión, fuerza iónica, pH y redox que determinan el destino de los constituyentes de cada residuos individualmente.

Al evaluar la información sobre las emisiones de COP-PBDE en los rellenos sanitarios, es importante distinguir entre los rellenos sanitarios de última generación por un lado, y por el otro otras prácticas que incluyen el vertido de grandes cantidades de desechos que contienen PBDE sin revestimientos superior e inferior, vertido a cielo abierto o el vertido ilegal. La primera práctica da lugar a flujos muy bajos de COP-PBDE en el medio ambiente (por lo menos en un plazo relativamente corto), mientras que el último puede ocasionar una grave contaminación ambiental. Varios autores reconocen que se producen lixiviados al suelo y la hidrosfera de compuestos semivolátiles como COP-PBDE y los PCB junto con metales pesados y otras sustancias procedentes de rellenos sanitarios inadecuados (Osako y col. 2004⁸⁹, Odusanya y col. 2009⁹⁰, Danon-Schaffer 2010⁹¹, Danon-Schaffer y Mahecha-Botero 2010⁹², Weber y col. 2011).

⁸⁸ Takeda N 2007. Restoration project of Teshima Island stained by illegal dumping. Organohalogen compounds 69, 873-876. <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2007/07-402.pdf>

⁸⁹ Osako M, Kim Y-J, Sakai S-I. 2004. Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan. Chemosphere 57, 1571-1579.

En un estudio de cinco diferentes rellenos sanitarios en América del Norte por Oliaei (Oliaei y col. 2002)⁹³ se encontraron concentraciones de lixiviados de PBDE en el intervalo de 30 a 250 ng/L. También se han detectado COP-PBDE en los suelos adyacentes a los rellenos sanitarios en diversas regiones de Canadá (Danon-Schaffer 2010), lo que indica liberación atmosférica de COP-PBDE de los rellenos sanitarios y la disposición posterior. Los valores más altos se registraron en los lixiviados de residuos de fragmentación de VFU vertidos ilegalmente y en residuos electrónicos, que constituyen fuentes bien conocidas de emisiones de los rellenos sanitarios de COP, que requieren acciones de remediación costosas (Takeda y col. 2007)⁹⁴.

Si se diseñan los rellenos sanitarios con el estado de la técnica, con revestimientos aislantes, recogida de los lixiviados y gases, y un manejo cuidadoso, la contaminación del sitio con COP-PBDE puede mantenerse en niveles bajos y tolerables para el medio ambiente. Este es particularmente el caso, siempre y cuando los polímeros que contienen PBDE no se degraden y no liberen la sustancia. Una evaluación de las opciones de gestión para el c-OctaBDE encargado por la Comisión Europea llegó a la conclusión que no es de esperar que el c-OctaBDE lixivie significativamente de los polímeros (BiPRO 2007⁹⁵). Los autores consideran que después de una eliminación adecuada las emisiones son insignificantes, una conclusión que parece aplicable a toda la región de la UNECE en conjunto (BiPRO 2007). A una conclusión similar se llegó en un informe preparado por el Departamento de Nueva Zelanda de Medio Ambiente para el proceso de CECOP (Keet y col. 2010⁹⁶). Haciendo referencia a tres rellenos sanitarios estudiados, los autores afirman que la eliminación de los residuos plásticos que contienen PBDE en los rellenos sanitarios controlados es una actividad bien desarrollada y segura que da lugar a niveles muy bajos de COP-PBDE en los lixiviados. En comparación con las cantidades de PBDE almacenadas, se consideró que la cantidad de estos productos liberada por el relleno sanitario es infinitesimal. Sin embargo, los autores recomiendan validar más sus conclusiones y, al hacerlo, es importante hacer modelados que tengan en cuenta escalas de tiempo más largas durante las cuales persistan los riesgos tras fallar la ingeniería.

Con base en estos hallazgos, el problema medioambiental clave – aparte de los incendios de rellenos sanitarios (véase más adelante) - consiste en el vertido inadecuado que redundaría en la contaminación de la hidrosfera, ya que se observa más frecuentemente en los países emergentes y las economías en transición. Esto puede dar lugar a la exposición de los seres humanos en las cercanías de los rellenos sanitarios, según lo informado por los niveles hallados en la leche materna de las mujeres que viven cerca de un vertedero en la

Para los países industriales con rellenos sanitarios MTD modernos, es necesario determinar si la desbromación / transformación de los PBDE es más rápida que la degradación de los sistemas de contención - teniendo en cuenta la desbromación de la reserva más grande de DecaBDE a COP-PBDE dentro del

⁹⁰ Odusanya DO, Okonkwo JO, Botha B. 2009. Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in leachates from selected landfill sites in South Africa. *Waste Management* 29, 96-102.

⁹¹ Danon-Schaffer MN. 2010. Polybrominated Diphenyl Ethers in Landfills from Electronic Waste February 2010. PhD thesis. Faculty of Graduate Studies. University of British Columbia. Vancouver, Canada.

⁹² Danon-Schaffer M.N, Mahecha-Botero A. 2010. Influence of chemical degradation kinetic parameters on the total debromination of PBDE in a landfill system. 30th International Symposium on Halogenated Organic Pollutants, 12-17 September 2010. San Antonio, USA.

⁹³ OLIAEI F, F, King P, Phillips L. 2002. Occurrence and concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in Minnesota environment. *Organohalogen Compounds* 58, 185-188.

⁹⁴ Takeda N 2007. Restoration project of Teshima Island stained by illegal dumping. *Organohalogen compounds* 69, 873-876. <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2007/07-402.pdf>

⁹⁵ BiPRO. 2007. Management Option Dossier for commercial octabromodiphenyl ether (c-OctaBDE) 12 June 2007. Updated version on the basis of the outcome of the Sixth Meeting of the Task Force on POPs, 4-6 June 2007, Vienna, Austria. Service Contract ENV.D.1/SER/2006/0123r DG Environment, European Commission.

⁹⁶ Keet B, Giera N, Gillett R, Verschueren K. 2010. Investigation of brominated flame retardants present in articles being used, recycled and disposed of in New Zealand, A technical report prepared for the Ministry for the Environment.

emplazamiento del relleno sanitario. India (Someya y col. 2010)⁹⁷ y para menores clasificadores que viven y trabajan en un relleno sanitario de Nicaragua (Athanasidou y col. 2008)⁹⁸.

Para las consideraciones a largo plazo, han de considerarse el cambio climático y los fenómenos meteorológicos extremos (Laner y col. 2009⁹⁹; Weber y col. 2011¹⁰⁰). Sin embargo, estas causas son efectos genéricos, y no sólo de importancia específica para COP-PBDE. Por lo tanto, la práctica MTD para rellenos sanitarios tiene que tener en cuenta estos impactos, que pueden incluir una degradación más rápida de los revestimientos, una intensificación de la producción de lixiviados, la movilización de mayores fracciones de residuos y mayores tasas de volatilización. La situación es especialmente preocupante en las zonas costeras donde las inundaciones y la interacción con el agua de mar representan una amenaza para el medio ambiente y la salud humana por bioacumulación (Bebb y Kersey 2003)¹⁰¹.

Liberación de COP-PBDE de incendios de rellenos sanitarios

Los incendios de rellenos sanitarios son inevitables y se observan a menudo - especialmente en las economías emergentes. De hecho, a veces se los incendia deliberadamente con el fin de ahorrar espacio en los rellenos sanitarios, para recuperar los metales, o para mejorar las condiciones de higiene (roedores, aves). Incluso en los países industriales con la práctica moderna de los rellenos sanitarios, en ocasiones puede suceder que un relleno sanitario se prenda fuego por razones desconocidas. Un estudio realizado en Finlandia informó una frecuencia de 0,6 incendios anuales por cada predio, 25% de los cuales se daban a una profundidad de más de 2 m (Ettala y col. 1996)¹⁰² donde las condiciones térmicas son favorables para producir dioxinas y furanos bromados (PBDD/PBDF).

Los incendios de estos emplazamientos siempre son difíciles de extinguir, y liberan cantidades considerables de sustancias peligrosas volátiles y pirogénicas al aire. Son una fuente importante de PCDD/PCDF, en particular para países en desarrollo y en transición (PNUMA 2005)¹⁰³. La mejor práctica para reducir el riesgo de incendios de rellenos sanitarios es un estricto control de entrada para los desechos comburentes y altamente inflamables, con una rápida compactación de los residuos recién depositados, y seguido por la cubierta diaria utilizando materiales inertes, tales como residuos inorgánicos de la construcción.

La principal preocupación en lo que respecta a los incendios de rellenos sanitarios y COP-PBDE se refiere a la posible formación y liberación de PBDD y PBDF (PNUMA 2010)¹⁰⁴. Se han medido PBDE y PBDD/DF en incendios intencionales de vertederos a cielo abierto en México como parte de un estudio científico sobre

⁹⁷ Someya M, Ohtake M, Kunisue T, Subramanian A, Takahashi S, Chakraborty P, Ramesh R, Tanabe S. 2010. Persistent organic pollutants in breast milk of mothers residing around an open dumping site in Kolkata, India: Specific dioxin-like PCB levels and fish as a potential source. *Environmental International* 36, 27–35

⁹⁸ Athanasidou M, Cuadra SN, Marsh G, Bergman A, Jakobsson K. (2008). Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) and bioaccumulative hydroxylated PBDE metabolites in young humans from Managua, Nicaragua. *Environ Health Perspect* 116, 400-408.

⁹⁹ Laner D, Fellner H and Brunner PH. 2009. Flooding of municipal solid waste landfills — An environmental hazard? *Science of the Total Environment* 407, 3674–3680.

¹⁰⁰ Weber R, Watson A, Forter M, Oliaei F. 2011. Persistent Organic Pollutants and Landfills - A Review of Past Experiences and Future Challenges. *Waste Management and Research* 29, 107-121.

¹⁰¹ Bebb J, Kersey J. 2003. Potential Impacts of Climate Change on Waste Management R and D Technical report X1-042. Bristol, UK: Environment Agency.

¹⁰² Ettala M, M, Rahkonen P, Rossi E, Mangs J, Keski-Rahkonen O. 1996. Landfill fires in Finland. *Waste Management and Research* 14, 377-384.

¹⁰³ PNUMA. 2005. Instrumental Normalizado para la Identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos. Edición 2.1.

¹⁰⁴ PNUMA. 2010. Documento de Apoyo para el examen técnico de las implicaciones de reciclaje penta comercial y éteres de octabromodifenilo. Convenio de Estocolmo documento para POP sexta reunión del Comité de Revisión (UNEP/POPS/POPRC.6/INF/6) Ginebra 11-15. Octubre de 2010.

los factores de emisión de la quema a cielo abierto en rellenos sanitarios (Gullet y col. 2009)¹⁰⁵. Los estudios demostraron que los PBDE se originan probablemente a partir de retardantes de llama bromados comerciales y no se forman por procesos térmicos. Las emisiones de PBDD/PBDF fueron de similar magnitud a las de sus contrapartes cloradas (PCDD/PCDF). La combustión lenta produce mayores emisiones que la combustión con llama. Para una mejor comprensión de la formación de PBDD/PBDF, hay que investigar el proceso de desbromación térmica a diferentes concentraciones de oxígeno y diferentes temperaturas, y en particular estudiar la conversión térmica de DecaBDE a COP-PBDE menores que podrían contribuir de forma importante a la formación de COP-PBDE y PBDD/PBDF en los procesos térmicos (PNUMA 2010).

Medidas MTD para evitar la liberación a corto y largo plazo de COP-PBDE de los rellenos sanitarios

Práctica de vertido:

Para evitar la disposición ilegal de residuos, los rellenos sanitarios deben ser seguros y deben estar circundados por una valla eficaz con un portón de entrada que se pueda trancar con llave, junto con áreas de recepción apropiadas y controladas adecuadamente para desechos con una báscula de puente. También se necesita una oficina donde se registra el tipo y la masa o el volumen de los residuos, junto con la ubicación en la que han sido enterrados en el emplazamiento. Se debe contar con un área de depósito transitorio de los residuos entrantes problemáticos que permita su retención y, de ser necesario, el rechazo de los residuos que no cumplen con las reglamentaciones. Si un relleno sanitario consiste en clases diferentes de A a C (tabla A-1), tiene que haber caminos separados para conectar la zona de entrada con cada clase de relleno sanitario. Se debe tomar la precaución de evitar que las ruedas y los neumáticos de los vehículos acarreen materiales de desecho fuera del relleno sanitario.

Según la MTD, los residuos deben disponerse en capas compactadas, cubriendo diariamente con material inerte (por ejemplo, residuos de construcción; el compost no es adecuado para las coberturas diarias y debe ser evitado). Además, ese tipo de medidas también reduce el riesgo de incendios. Se debe cuidar que sea posible aislar los incendios rápidamente, para que no se diseminen por todo el predio, y para que no dañen edificios o sistemas de recogida y tratamiento de gases y lixiviados. Es de vital importancia que el personal de los rellenos sanitarios esté bien capacitado y entrenado en precaución de incendios y seguridad. Asimismo, se debe respetar las temperaturas y las concentraciones de gases de la superficie de los emplazamientos. Se puede minimizar los riesgos debidos a falta de estabilidad geotécnica mediante una selección cuidadosa de los materiales de desecho que sean apropiados para la clase de relleno sanitario y el diseño de la pendiente, y haciendo una compactación regular e intensa de los residuos vertidos, combinada con cubrimientos diarios.

Antes de poder cerrar un relleno sanitario, se lo debe recubrir con un sistema de revestimiento de nivelación con los siguientes objetivos: i) Reducción a un mínimo del agua que entra al cuerpo del vertido y de la producción de lixiviados, ii) prevención de la salida no controlada de gases del relleno sanitario, iii) protección contra la erosión; iv) garantizar el re-cultivo. Para alcanzar el primer objetivo, el sitio debe tener los declives y caídas adecuados, además de una capa de revestimiento superior que incluye un sistema para juntar el agua, o una capa superficial para manejar el agua (que equilibre las precipitaciones y la evapotranspiración).

Recogida y tratamiento de lixiviados:

La recogida y el tratamiento de los lixiviados son factores de costo importantes en los rellenos sanitarios, en particular si se tienen en cuenta los periodos de tiempo muy largos de pos tratamiento, requiriendo la purificación y vigilancia de los lixiviados. Por lo tanto, la primera prioridad en la gestión del relleno sanitario de agua es asegurarse que el agua superficial y subterránea están aisladas del relleno sanitario, para generar

¹⁰⁵ Gullett BK, Wyrzykowska B, Grandesso E, Touati A, Tabor DG, Ochoa GS. 2009. PCDD/F, PBDD/F, and PBDE Emissions from Open Burning of a Residential Waste Dump. *Environmental Science Technology* 44, 394-399.

la menor cantidad de lixiviados posible. El tipo, la construcción y la época de instalación de los revestimientos aislantes superior e inferior dependen de la clasificación de los rellenos sanitarios, los residuos depositados, el clima, la pendiente del sitio, su topografía y el asentamiento del cuerpo del vertido.

Las clases de desechos resumidas en la Tabla A-1 presentan diferentes desafíos en cuanto a la gestión del agua: Si bien la concentración de contaminantes en el lixiviado de la clase A es baja, los lixiviados de la clase B1 es baja y los de la Clase B2, sobre todo en las primeras etapas, tienen una muy alta concentración de sustancias orgánicas y de nitrógeno. La Clase B2, por lo tanto, requiere un tratamiento sofisticado durante largos periodos de tiempo (décadas o siglos), la Clase B1 necesita menos esfuerzos, pero aún debe ser controlada y monitoreada. Dado el carácter peligroso de los desechos en la clase C, no debe ponerse en contacto con el agua y por lo tanto se debería producir relativamente poco lixiviado.

Los materiales de desecho en rellenos sanitarios de la clase B2 contienen agua y son biodegradables; por lo tanto, la clase B2 sirve como un biorreactor. La variable clave para los procesos en este biorreactor es el agua. Por lo tanto, el control del agua es crucial. Antes de hacer un vertido, se tiene que elaborar un concepto con objetivos estratégicos claros: ¿Habría que mejorar el biorreactor para acelerar las reacciones bioquímicas y concentrar las emisiones en las primeras décadas del relleno sanitario?, ¿o más bien se prefiere una estrategia de contención de ("tumba seca"), donde el reactor no se gestiona como para lograr una estabilización biológica, y se enfrenta a los riesgos futuros de emisiones a largo plazo si entra agua en la masa de desechos?

Un balance de agua es la clave para la gestión cuantitativa del agua, y una condición previa para optimizar el tratamiento de lixiviados. Hay que evaluar las precipitaciones, así como la evapotranspiración, y se registra la cantidad de lixiviados como fracción de la precipitación neta sobre una base mensual y anual.

El sistema de revestimiento de contención inferior de un relleno sanitario es un sistema artificial que impide el transporte de contaminantes hacia la capa sub-superficial y subterránea. Se compone de un revestimiento base y un sistema de recogida de lixiviados. Para un relleno sanitario de Clase A, el revestimiento base se compone de una doble capa de material mineral geogénico con un espesor total de 50 cm. Para los rellenos de clase B, el revestimiento consta de i) 3 capas minerales geogénicas que juntas llegan a 75 cm, y ii) una lámina de polietileno de alta densidad de 2,5 mm de espesor. Hay otras alternativas para estos revestimientos. Con el fin de recoger eficazmente el lixiviado, la superficie del revestimiento de base debe tener un gradiente longitudinal de 2%, y un gradiente lateral de 3%. Los vertederos para residuos peligrosos requieren la recogida de lixiviados que garantice la eliminación de aguas residuales del relleno sanitario. Como se señalara anteriormente, dadas las características fisicoquímicas de los COP-PBDE, su fracción en el lixiviado es generalmente pequeña en comparación con el contenido total de COP-PBDE en los residuos vertidos. Las concentraciones en los lixiviados son aún más bajas cuando se aplican los procedimientos normalizados para el tratamiento de aguas residuales.

Recogida y tratamiento de gases de relleno sanitario:

Debido a la degradación anaeróbica de los residuos orgánicos, los rellenos sanitarios de clase B2 producen entre 100 - 300 m³ de biogás por tonelada de residuos durante un período de 20 años. Lo que se produce es principalmente metano (40-60% en volumen), dióxido de carbono (40-60%) (Mackie 2009)¹⁰⁶ y otros compuestos volátiles en cantidades variables. Otros tipos de relleno también pueden producir gases, aunque en cantidades mucho menores. Por lo tanto, los rellenos sanitarios de clase B2 requieren sistemas de recogida de gases. El objetivo principal de la recogida de gases es evitar el cambio climático mediante la prevención de las emisiones de CH₄ y CO₂. La MTD es la recogida y la utilización de los gases de relleno sanitario para la utilización de energía. Si la recuperación de energía no es factible, es necesario quemar el gas de manera controlada a temperaturas elevadas. En general, la fracción de PBDE transferido al gas de relleno sanitario y al ambiente es pequeña, y será insignificante si el gas se recoge y se trata adecuadamente.

¹⁰⁶ Mackie KR, Cooper CD. 2009. Landfill gas emission prediction using Voronoi diagrams and importance sampling. *Environmental Modelling & Software* 24, 1223–1232.

MTD y MPA para la atención posterior del relleno sanitario

Como los rellenos sanitarios son la construcción antropogénica más duradera, la atención posterior es un tema crucial. En base a estimaciones aproximadas de la atención posterior, se espera que – según el tipo de residuos depositados en los rellenos sanitarios y el tipo de tratamiento previo – se podría necesitar atención ulterior de uno a varios siglos (Belevi y Baccini 1989¹⁰⁷, Laner y col. 2011¹⁰⁸). Todavía hay yacimientos romanos de rellenos sanitarios que producen lixiviados contaminantes - aunque muy diferentes de las liberaciones de los rellenos sanitarios más recientes (Freeze y Cherry, 1979)¹⁰⁹. El objetivo de la atención posterior es garantizar la protección del medio ambiente para la vida plena de un relleno sanitario. Esto no significa que haya que supervisar el relleno sanitario durante toda su vida. Pero exige investigar, modelar u observar el destino del relleno sanitario, según el modelo u observados hasta que haya suficiente certeza que las emisiones se mantengan por debajo de los umbrales ambientales durante el resto de la vida útil del relleno sanitario. Los COP-PBDE pueden tener un tiempo de residencia de varios cientos de años antes de que se degraden a compuestos más simples. En los rellenos sanitarios hay otras sustancias, incluso más persistentes. Esto significa que no es necesario vigilar particularmente los COP-PBDE en una estrategia de atención posterior de los rellenos sanitarios. Es suficiente para controlar los parámetros de suma como la que se da en la Tabla A-1.

Medios para la atención posterior

El mantenimiento posterior MTD comienza realmente durante la fase de operación del relleno sanitario: se hace un monitoreo de las emisiones tales como lixiviados y gases de relleno sanitario, y de la composición de las aguas subterráneas, con el fin de seguir su evolución en el tiempo. Luego se hace una estimación de las emisiones futuras, y una evaluación de los efectos previstos en el medio ambiente. Dado que hay una gran incertidumbre con respecto a las condiciones futuras en y alrededor de los rellenos sanitarios, hay que combinar un modelo de previsión de las emisiones en condiciones constantes con un segundo modelo que tenga en cuenta diversas situaciones hipotéticas (Laner y col. 2010)¹¹⁰. En cualquier caso, el control de, por ejemplo, volumen y la composición de lixiviados y gas, el comportamiento de asentamiento, y otros aspectos son una parte esencial de la atención posterior de un relleno sanitario. Si bien se suele concentrar en aniones, metales, y los parámetros orgánicos sumados, puede también incluir COP-PBDE.

Minería de rellenos sanitarios e impacto de COP-PBDE

Los objetivos de la minería del relleno sanitario son tres:

- A Recuperación de tierras
- B Recuperación de materiales
- C Protección del medio ambiente

Desde el punto de vista económico, la "recuperación de tierras" a menudo es atractiva y suele ser la fuerza impulsora detrás de la minería de rellenos sanitarios. Esto es especialmente lo que sucede en las ciudades y las zonas urbanas de rápido desarrollo, donde los antiguos rellenos sanitarios quedan rodeadas por urbanizaciones residenciales o de oficinas y suben el valor de las tierras. Aún no se ha demostrado que la recuperación de materiales valiosos a partir de los rellenos sanitarios sea económicamente factible y sólo

¹⁰⁷ Belevi H, Baccini P. 1989. Long-Term Behavior of Municipal Solid Waste Landfills. *Waste Management Research* 7, 43-56.

¹⁰⁸ Laner D, Fellner J, Brunner PH. 2011. Future landfill emissions and the effect of final cover installation - A case study. *Waste Management* 31, 1522-1531.

¹⁰⁹ Freeze RA, Cherry J A. 1979. *Groundwater*. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall

¹¹⁰ Laner D, Fellner H, Brunner PH. 2010. Environmental compatibility of closed landfills – assessing future pollution hazards. *Waste Management Research* 29, 89-98.

rara vez se han explorado los rellenos sanitarios mente con fines de protección medioambiental. Cada vez más la consecución de los tres objetivos juntos puede ser una solución atractiva en muchas circunstancias. Desde la perspectiva de COP-PBDE y otros COP la única fuera impulsora es la protección del medio ambiente. En cuanto a otros COP, la excavación de los cuerpos de los rellenos sanitarios permite la separación física y el tratamiento térmico de los componentes de los desechos peligrosos que transportan sustancias orgánicas para su destrucción. Se debe tener cuidado para evitar que durante la excavación se produzca lixiviación y volatilización de los COP y otras sustancias químicas tóxicas. Dependiendo de los residuos que hayan sido depositados en los rellenos sanitarios, tal vez sea necesario cubrir el sitio con el fin de evitar la liberación de COP y otras sustancias tóxicas (para un ejemplo detallado, consulte SMDK 2011).¹¹¹ Además de generar productos de mineralización completa, la minería de rellenos sanitarios puede generar otros productos, como fracciones de suelos, metales y plásticos. Estas fracciones normalmente tienen niveles importantes de contaminación que puedan afectar su comerciabilidad. De todos modos, será difícil separar los COP mecánicamente de dichas fracciones (¡suelo y plásticos!) con eficacia, dando lugar a contaminación con COP de los productos obtenidos de la separación. Por lo tanto, considerando una gestión de residuos orientada a objetivos, la práctica de minería de rellenos sanitarios debería producir una fracción que contenga la mayor parte de los COP, inclusive COP-PBDE y otros productos químicos orgánicos peligrosos. Esta fracción debe ser mineralizada en un incinerador de MTD y MPA o de otro tipo de tecnología de destrucción MTD y MPA.

Resumen, conclusiones y perspectivas sobre el vertido de materiales que contienen COP-PBDE con respecto a las MTD y MPA

Las emisiones de COP-PBDE provenientes de rellenos sanitarios son un problema particular, pero de importancia secundaria para el vertido de los países en desarrollo en comparación con otros temas como la higiene y el saneamiento. En los países industrializados rellenos sanitarios de última generación, las emisiones de COP-PBDE deberían ser de escasa entidad y de importancia ambiental relativamente menor. Entre las excepciones se encuentran los incendios de rellenos sanitarios, y posiblemente la lixiviación a largo plazo de COP-PBDE y metabolitos al fallar la contención de los rellenos sanitarios debido a daños o deterioro de los forros construidos. A una escala global, los rellenos sanitarios de última generación siguen siendo una minoría, por lo que se ha observado contaminación con COP-PBDE y otros COP en las cercanías de los rellenos sanitarios de todo el mundo, tanto en países emergentes como industriales.

Si se aplican MTD, se debería controlar las emisiones de COP-PBDE. La MTD incluyen la eliminación de los desechos que contienen COP-PBDE en los tipos de rellenos sanitarios adecuados, con controles de entrada estrictos, operación de vertido con cubiertas diarias, forros de revestimiento de última generación y topes de cobertura finales, recogida y tratamiento de lixiviados y gases, y atención posterior con seguimiento durante largos períodos de tiempo (siglos). Al considerar las MTD, se debe tener en cuenta que las normativas para los rellenos sanitarios no suelen incluir las distintas sustancias orgánicas como COP, sino que más bien se fijan normas para un determinado grupo de productos químicos tales como haluros orgánicos extraíbles (EOX) y haluros orgánicos adsorbibles (AOX) para una gestión racional de los rellenos sanitarios.

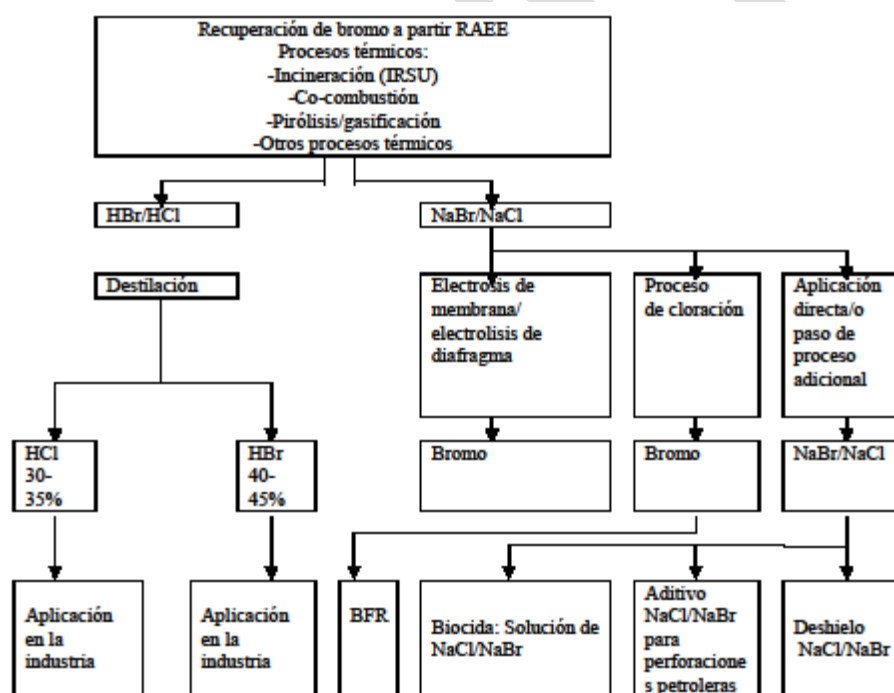
¹¹¹ SMDK. 2011. Sondermülldeponie Kölliken, <http://www.smdk.ch/index.cfm?andcontent=0101andpage=3>, retrieved December 8, 2011

Anexo 4: Recuperación de bromo a partir de materiales que contienen COP-PBDE/BFR

Hay una serie de tecnologías prometedoras en fase de desarrollo o piloto, que pueden recuperar el bromo de los polímeros, y por lo tanto, posiblemente permitan el reciclaje o la recuperación de materia prima de forma segura. La recuperación de bromo incluye técnicas para la recuperación de materiales para reciclado, para el reciclaje de materias primas – ya sea como combustible o para usar como insumo de fabricación, pirólisis de polímeros con recuperación de bromo, recuperación de bromo en incineradores, y separación de PBDE/BFR de los polímeros para la recuperación de bromo en uso industrial. Sin embargo, es posible que la falta de incentivos de mercado reales para extraer los COP-PBDE/BFR de los artículos al final de su vida útil sea una de las razones por las que estas tecnologías parecen seguir en fase experimental o piloto. No hay información disponible sobre ninguna operación a gran escala aproximadamente 10 años después de que la industria anunciara este método como un objetivo (BSEF 2000)¹¹².

Dado que la opción de recuperar el bromo está aumentando con instalaciones a escala completa que separan polímeros que contienen bromo, si bien estas tecnologías no están disponibles a escala completa, se las describe aquí brevemente para su consideración ulterior.

Sin embargo, estas tecnologías necesitan una mayor evaluación antes de que se pueda hacer una recomendación firme en cuanto a si se las podrá considerar MTD y MPA. Cualquier evaluación que se haga debe abordar también la cuestión del nivel práctico de la separación de BFR/bromo a partir de materiales que contienen BFR y considerar el alto precio actual del bromo (aproximadamente \$ 2.500 dólares la tonelada en 2010 y \$ 4000 USD en 2011) junto con los futuros mercados para ese bromo y la contribución de esto en relación con los aspectos de rentabilidad del proceso.



¹¹² BSEF Bromine Science and Environment Forum. 2000. Introducción a los retardantes de llama bromados. BSEF 19 de octubre 2000.

Figura A-1 Posibles opciones para el proceso de recuperación de bromo y cierre del ciclo de bromo (Tange y Drohmann 2002)¹¹³.

Recuperación térmica del bromo

Recuperación de bromo de incineradores de residuos

Para los incineradores MTD que tratan niveles relativamente altos de residuos que contienen COP-PBDE/BFR, Vehlow sugirió que tal vez la recuperación de bromo sería posible (Vehlow y col. 2002)¹¹⁴. Se sugirió que una línea típica de combustión de RSU trata 20 toneladas de RSU por hora y que normalmente, para lograr economías de escala adecuadas, funcionan varias líneas una al lado de la otra. Suponiendo que se añadiera a las tres líneas 3% de plásticos RAEE con un contenido de 2,5% de bromo en peso, (1800 kg/h de plásticos RAEE), esto representaría 45 kg/h de bromo en la alimentación. A una eficiencia típica de depurador de >97% y un rendimiento de reciclado de bromo de > 90%, dicha unidad podría, en teoría, reciclar 310 toneladas anuales de bromo. Es posible destilar HBr como una solución al 48%, en cuyo caso el nivel de reciclado sería de alrededor de 660 toneladas de HBr al 48% por año. Kennedy y Donkin calcularon que esto podría contribuir con 7% de los ingresos de una incineradora de residuos urbanos (PB Kennedy y Donkin, 1999).

Recuperación de bromo a partir de pirólisis

Se han desarrollado dos procesos térmicos que utilizan pirólisis a escala piloto, siendo la recuperación de bromo a partir de residuos electrónicos y residuos de plástico una característica del proyecto. Un tema importante es conseguir una clara separación entre el combustible gaseoso/líquido y el HBr. Si queda una concentración demasiado elevada de halógenos en el combustible (> 50 ppm de Cl o Br) no se lo puede utilizar más por su mayor potencial de corrosión.

El proceso Haloclean

El proceso Haloclean consiste en una pirólisis a baja temperatura desarrollada como un proceso termoquímico para el tratamiento de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (Hornung y Seiffert 2006¹¹⁵, Koch 2007¹¹⁶). El reactor Haloclean® fue desarrollado con un horno rotatorio hermético al gas. El proceso intenta dividir chatarra electrónica desguazada en una corriente de material valioso y un flujo de energía. En una pirólisis de dos etapas los componentes de polímero se convierten en petróleo y gas. Un paso adicional del proceso químico (llamado "Reactor de polipropileno") pretende despojar y recuperar bromo y otros halógenos de estos productos. A partir del residuo restante de la pirólisis se pueden separar metales preciosos y otros metales. Hasta la fecha sólo se ha desarrollado una planta de demostración. El proceso se utiliza actualmente para la pirólisis de biomasa.

¹¹³ Tange L, Drohmann D. 2002. Concepto de gestión de residuos de plásticos de RAEE que contienen retardantes de llama bromados, incluido el reciclado del bromo y recuperación de energía. Retardantes de llama 2002. Actas de una conferencia celebrada en Londres, 5 a 6 febrero 2002.

Tange L, Drohmann D. 2002. (Waste management concept for WEEE plastics containing brominated flame retardants, including bromine recycling and energy recovery. Flame Retardants 2002. Proceedings of a conference held in London, 5th-6th Feb. 2002)

¹¹⁴ Vehlow J, Bergfeldt B, Hunsinger H, Jay K, Mark FE, Tange L, Drohman D, Fisch H. 2002. Recycling of bromine from plastics containing brominated flame retardants in state-of-the-art combustion facilities.

¹¹⁵ Hornung A, Seifert H (2006) Rotary kiln pyrolysis of polymers containing heteroatoms. In: Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastic. Editors Scheirs J and Kaminsky W. John Wiley & Sons, Ltd. pp. 549-567

¹¹⁶ W Koch (2007) Entwicklung eines thermisch-Chemischen Prozesses zur Verwertung von Abfällen aus Elektro-und Elektronikaltgeräten - die "Haloclean"-Pyrolyse. Disertación. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe / Alemania

Recuperación de bromo de la pirólisis- gasificación en dos etapas

En un estudio piloto llevado a cabo por la industria del bromo (EBFRIP) en el Centro de Investigación Energética (ECN) (Boerrigter 2001¹¹⁷, Tange y Drohmann 2005¹¹⁸) en los Países Bajos se ha demostrado que es posible recuperar bromo a través de procesos térmicos. El proceso ("Pyromaat") consiste en una gasificación por etapas, que comprende pirólisis (550 ° C) y una gasificación a alta temperatura (> 1230 ° C). En partidas de prueba piloto, el HBr se recuperó mediante lavado húmedo alcalino del gas de síntesis del tratamiento de la fracción de plástico de los RAEE.

Tecnologías para separar COP-PBDE/BFR de la matriz de polímeros

Las tecnologías de separación de BFR (incluso COP-PBDE) de la matriz de polímeros sólo se han establecido en escala piloto para a) polímero que contiene COP-PBDE/BFR, y b) de placas de circuitos impresas.

Estas dos categorías de materiales que contienen COP-PBDE/BFR tienen valor en el mercado comercial, lo que ha sido la principal fuerza que impulsó el desarrollo de tecnologías de reciclado mejoradas. Actualmente ninguna de las tecnologías de separación está operando a una escala industrial. Para la separación del polímero de COP-PBDE/BFR la tecnología parece ahora lista para su aplicación industrial. Para las placas de circuitos impresas, la tecnología de separación de COP-PBDE/BFR recién ha sido desarrollada y está operando a una escala de laboratorio (ver más abajo).

Separación de BFR y bromo y recuperación de polímero

Los enfoques de clasificación comunes se basan en una separación muy selectiva ("*cherry picking*") de los componentes más valiosos de la electrónica / polímeros de la entrada. Los rendimientos son en general bastante bajos y van normalmente de 20% a 60% dependiendo de la entrada, el diseño de la planta y las tecnologías utilizadas. Sin embargo, la carga de COP-PBDE/BFR y bromo está enriquecida en la fracción de los desechos residuales.

El proceso CreaSolv[®] extrae PBDE/BFR de ciertos polímeros objetivo de la fracción rica en polímeros y logra extraer la contaminación no disuelta (por ejemplo, polímeros que no constituyen el objetivo y otros materiales que interfieren) y disuelta (por ejemplo, COP-PBDE, PBB u otros BFR) de los polímeros objetivo (Schlummer y col. 2006¹¹⁹) utilizando una formulación de disolvente patentada CreaSolv[®]. El subproducto tiene altos niveles de BFR y con un precio de mercado de bromo de aproximadamente U\$ 4000 por tonelada se lo podría utilizar para la recuperación de bromo. Otra posibilidad es que se lo trate químicamente o que se incinere. Se ha desarrollado y optimizado el proceso para ciertas fracciones de plástico RAEE y es capaz de producir polímeros de alta calidad que cumplan con RoHS incluso a partir de fracciones ricas en BFR (Schlummer y col. 2006).

Una evaluación del Reino Unido de la aplicabilidad práctica y comercial de la tecnología (WRAP 2006)¹²⁰ muestra que el CreaSolv[®] tiene el potencial de ser comercialmente viable, con una capacidad de producción

¹¹⁷ Boerrigter, H. (2001). Implementation of Thermal Processes for Feedstock Recycling of Bromine, with Energy Recovery, from Plastic Waste of Electrical and Electronic Equipment (WEEE) – Phase 2: Production of Bromine Salt in Staged-gasification to Determine Technical Feasibility of Bromine Recovery. ECN-C-01-110 Report (Final version), October 2001

¹¹⁸ Tange L, Drohmann D. 2005. Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants - from legislation to separate treatment - thermal processes. Polymer Degradation and Stability 88, 35-40.

¹¹⁹ Schlummer M, Maurer A, Leitner T, Spruzina W. 2006. Report: Recycling of flame-retarded plastics from waste electric and electronic equipment (WEEE). Waste Management Research 24, 573-583.

¹²⁰ WRAP. 2006. Develop a process to separate brominated flame retardants from WEEE polymers Final Report Project code: PLA- 037 November 2006. Banbury, Waste Resources Action Program.

de 10.000 toneladas por año. Según el Instituto Fraunhofer IVV, donde se desarrolló el proceso inicialmente, el proceso podría ser desarrollado comercialmente con capacidades de producción de tan sólo 2.000 t/año (Schlummer 2011)¹²¹.

El proceso podría competir con la incineración (\$ 100 + tarifa de puerta por tonelada) o la eliminación en un relleno sanitario¹²² (el costo de la tarifa de puerta del relleno sanitario depende en gran medida de la política de la región y el país) o como métodos de tratamiento para corrientes de polímero segregadas (WRAP 2006)¹²³. CreaSolv competirá por procesos de eliminación de BFR usando técnicas espectroscópicas de clasificación, ya que alcanza un mayor rendimiento y salen productos de alta calidad. La evaluación de WRAP concluyó que el proceso podía competir con la exportación de plástico mixto de RAEE fuera de la UE (valor actual de ventas alrededor de \$ 100/tonelada) si el plástico compuesto de alto grado acabado para el reciclaje puede ser vendido a aproximadamente 80% del precio del compuesto virgen .

Recuperación de metales, bromo y energía de PWBs

El reciclado mecánico de PWBs que también separa los BFR de otros materiales en el proceso de recuperación se ha desarrollado a escala de laboratorio (Kolbe 2010)¹²⁴. En el marco de la estrategia de recuperación completa de materiales también se piensa recuperar el bromo (Kolbe 2011)¹²⁵. En un primer paso se extraen las partes principales de los metales de PWB mecánicamente. En un segundo paso, se disuelve la resina de PWB y se recuperan los restantes metales y la fibra de vidrio. Los metales se siguen recuperando en fundiciones de metal. Se recupera el bromo (como NaBr) quitándose a la resina disuelta. Está previsto que el aceite desbromado resultante sea utilizado en una planta de energía. La fibra de vidrio se prensa, se lava y se seca, y se la puede volver a utilizar como material de relleno. La compañía también planea reciclar los residuos y el polvo que se origina en la producción de placas de circuito impresas.

¹²¹ Schlummer M. 2011. M. 2011. Contributions to the Stockholm Convention guideline drafts. Vienna, Austria 23.11.2011 (Contribuciones a los borradores de la directriz del Convenio de Estocolmo. Viena, Austria 23.11.2011.)

¹²² De acuerdo con el convenio, los residuos con COP deben ser destruidos o transformados de forma irreversible. Los rellenos sanitarios se deben evitar en la medida de lo posible, ya que, en la mayoría de las circunstancias, no pueden garantizar la seguridad a largo plazo. Los estudios de COP hechos en diferentes regiones están mostrando que hay fugas de PBDE de los rellenos sanitarios, y que contaminan las aguas subterráneas y superficiales y el suelo circundante. Además, en los países en desarrollo y en transición se ha documentado contaminación de los seres humanos que trabajan o viven alrededor de los rellenos sanitarios, como se comenta en la sección sobre la disposición final.

¹²³ WRAP. 2006. Develop a process to separate brominated flame retardants from WEEE polymers Final Report Project code: PLA- 037 November 2006. Banbury, Waste Resources Action Program.

¹²⁴ Kolbe, P. (2010). Innovative Ansätze im Leiterplattenrecycling in "Recycling und Rohstoffe - Band 3 Karl J. Editors Thome-Kozmiensky/Daniel Goldmann Neuruppin : TK Verlag ISBN 978 3 935317 50 4.

¹²⁵ Kolbe, P. (2011). Comunicación personal con R. Weber (31.10.2011).

Anexo 5. Determinación de COP- PBDE en artículos

Identificación de COP- PBDE por análisis estándar de PBDE

La norma internacional IEC 62321 Ed.1 (International Electrotechnical Commission, 2008) ha sido desarrollada con el fin de determinar los niveles de seis sustancias reguladas (plomo, mercurio, cadmio, cromo hexavalente, bifenilos polibromados, PBDE) en productos electrotécnicos. La determinación de los PBDE (monoBDE al decaBDE) en polímeros por cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS) se describe en el Anexo A. IEC 62321, incluyendo la extracción, el análisis y la garantía de calidad. Hasta ahora, el método de análisis descrito en la norma IEC 62321 es solo de carácter informativo y aparentemente necesita mejorar,¹²⁶ y la segunda edición está en etapa de evaluación.

El actual "estado del arte" de las técnicas analíticas de GC-MS para COP-PBDE requiere extracción y limpieza adecuadas. La extracción se realiza por extracción líquido-sólido (soxhlet, extracción presurizada de líquidos o técnicas asistidas por ultrasonido) o por disolución en un disolvente apropiado (Schlummer y col., 2005). Los disolventes orgánicos suelen co extraer oligómeros y polímeros, y se necesita una limpieza apropiada para proporcionar un extracto adecuado para los instrumentos sensibles de GC-MS.

La extracción y limpieza de las muestras lleva un tiempo considerable - normalmente lleva días desde la entrega de una muestra hasta que se reciben los resultados del laboratorio. Eso hace que el análisis convencional de GC-MS no sea un método práctico para la separación de COP-PBDE en las operaciones de reciclado comerciales.

Técnicas rápidas de análisis GC- MS para COP- PBDE

Para lograr un método de detección práctico, es necesario utilizar técnicas de extracción más rápidas y omitir los pasos de limpieza. Poehlein y col. (2008) desarrollaron un método de diagnóstico rápido para BFR que incluyen los bifenilos polibromados (PBB) y los PBDE en muestras de plásticos por extracción de ultrasonidos y análisis por GC-MS. El tiempo de análisis es de 9 minutos (GC-MS) o 15 minutos (GC-ECD); se validó la idoneidad de este método para determinar los PBB, PBDE y otros polímeros de estireno en BFR industriales de RAEE.

Se ha establecido un método alternativo para detectar BFR que incluyan COP-PBDE de un modo selectivo sin extracción y limpieza. Danzer y col. (1997) usaron pirólisis en línea de plástico pulverizado e hicieron el análisis con pirólisis-GC-MS. Desde entonces este método de termo-desorción para los plásticos se ha optimizado y se utiliza en la detección de aproximadamente 100 televisores y 80 computadoras (Riess y col., 2000). Shimadzu (2010) desarrolló el método de la pirólisis GC-MS en un método de aplicación disponible en el mercado con un muestreador automático de 48 muestras.

El requisito de tiempo mínimo de 15 minutos (muestreo, preparación y análisis) sería demasiado largo para una aplicación práctica de separación en las plantas de reciclaje de RAEE u otras plantas (PNUMA, 2010a, b). Estas tecnologías pueden ser utilizadas como análisis de confirmación de una tecnología de separación.

Supervisión in situ de PBDE por espectroscopia Raman

Los equipos de espectroscopia Raman de alta velocidad para tamizaje de plástico fueron desarrollados en Japón por Saimu Corporation.¹²⁷ De acuerdo a la información facilitada por la empresa, la tecnología puede filtrar los plásticos según su contenido de COP-PBDE (Tsuchida y col., 2009; Kawazumi y col., 2011). Este equipo fue montado en una planta piloto para la separación de los plásticos.

¹²⁶ Los estudios entre laboratorios no han dado resultados muy positivos hasta la fecha.

¹²⁷ http://akane.saimu-net.ne.jp/plastic_en.html

Medición in situ de bromo en artículos

Se han desarrollado métodos alternativos de monitoreo para tamizaje de plásticos que contienen bromo. Actualmente hay tres tecnologías que pueden considerarse MTD y MPA para la detección de bromo, que han demostrado su capacidad para detectar bromo en ensayos a largo plazo (WRAP, 2006a) y/o que se utilizan en instalaciones a gran escala:

- Espectroscopia de chispa deslizante
- Fluorescencia de rayos X (XRF)
- Rayos X de transmisión (XRT)

La aplicación de estas tecnologías se describe en la sección 4.4.

Espectroscopia por chispa deslizante

La espectroscopia de chispa deslizante es un método de cribado de superficies que puede detectar rápidamente bromo, cloro y aditivos inorgánicos, con un límite de detección de aproximadamente 1.000 ppm. Con un sistema relativamente simple, la espectroscopia de chispa deslizante permite un análisis in situ directo de material no conductor práctico, compacto, que no requiere preparación previa de la muestra.

Se ha descrito la identificación de materiales que contienen bromo, plásticos que contienen cloro (PVC o retardadores de llama clorados), y aditivos inorgánicos (rellenos, estabilizadores, sinergistas retardantes de llama bromados) se ha descrito (Schlummer y Maeurer, 2006). El instrumento cuesta aproximadamente 6.000 dólares EE.UU. (PNUMA, 2010b).

Fluorescencia de rayos X (XRF)

La tecnología de XRF puede ser utilizada para detección y separación de polímeros que contienen bromo con un límite de detección de 10 ppm a 100 ppm. El análisis de XRF se limita a la detección de bromo en el material, sin ninguna capacidad para identificar el tipo de compuesto de BFR. Usando instrumentos de mano, el requisito de tiempo para una medición es menos de un minuto. La precisión de las mediciones de detección de XRF es limitada, por lo que las desviaciones estándar relativas podrían ser de hasta un 30%. Sin embargo, esto sólo es crítico al medir niveles muy cercanos a un determinado umbral. Por lo tanto, el umbral de medición debe ser al menos 30% inferior al umbral definido para la separación. El coste de un instrumento estándar es de aprox. 30.000. a \$ 50.000 dólares EE.UU. Se pueden conseguir aparatos de XRF a precios más bajos.

Transmisión de rayos X (XRT)

La tecnología de transmisión eléctrica de rayos X utiliza un fuente de rayos X que crea una radiación de banda ancha en el rango de energía de 80 KeV a 160 KeV. Esta radiación penetra en el material de segregación, y, cuando se atenúa, golpea un sensor de la cámara de rayos X utilizando dos líneas de sensores independientes con una sensibilidad espectral diferente. Para compensar este problema técnico, el material a clasificar se ilumina desde dos direcciones diferentes. Las distintas trayectorias de transmisión resultantes permiten ignorar el espesor del material, al aplicar procesamiento de rayos X de alta velocidad.

En contraste con el instrumento de detección de mano (XRF y SSS) que normalmente se aplica en plantas de desguace, este equipo está diseñado para clasificar automáticamente la chatarra. El equipo cuesta alrededor de 400.000 dólares EE.UU. (PNUMA, 2010b).