



IMPACTE DE LA UTILITZACIÓ DE COMBUSTIBLES ALTERNATIUS EN FÀBRriques DE CIMENT SOBRE LA SALUT HUMANA

Joaquim Rovira Solano

Dipòsit Legal: T. 612-2013

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

Joaquim Rovira Solano

IMPACTE DE LA UTILITZACIÓ DE
COMBUSTIBLES ALTERNATIUS
EN FÀBRriques DE CIMENT
SOBRE LA SALUT HUMANA

Tesi Doctoral



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Joaquim Rovira Solano

IMPACTE DE LA UTILITZACIÓ DE COMBUSTIBLES ALTERNATIUS EN FÀBRIQUES DE CIMENT SOBRE LA SALUT HUMANA

TESI DOCTORAL

Direcció:

Dra. Marta Schuhmacher Ansuategui

Dr. Josep Lluís Domingo Roig

DEPARTAMENT CIÈNCIES MÈDIQUES BÀSIQUES



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Reus
2012



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

FACULTAT DE MEDICINA I CIÈNCIES DE LA SALUT

DEPARTAMENT DE CIÈNCIES MÈDIQUES BÀSIQUES

Carrer Sant Llorenç, 21
43201 Reus
Tel. 977 759 300
Fax 977 759 322

Josep Lluís Domingo Roig, Catedràtic de Toxicologia de la Facultat de Medicina i Ciències de la Salut de la Universitat Rovira i Virgili i Marta Schuhmacher Ansuategui, Catedràtica de Tecnologia del mediambient de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química de la Universitat Rovira i Virgili.

FEM CONSTAR:

Que la Tesi Doctoral titulada **“Impacte de la utilització de combustibles alternatius en fàbriques de ciment sobre la salut humana.”** presentada per Joaquim Rovira Solano, ha estat realitzada sota la nostra direcció i compleix els requisits necessaris per a optar al títol de Doctor.

I perquè se'n prengui coneixement i tingui els efectes que correspongui, signem aquesta certificació.

Reus, 18 de Desembre de 2012.

Dr. Josep Lluís Domingo Roig

Dra. Marta Schuhmacher Ansuategui

La salut humana és el reflex de la salut de la Terra.

—Heràclit.

Agraïments.

Voldria agrair a tothom que m'ha donat suport al llarg de tot aquest camí, als qui em van guiar a l'inici, als qui t'aconsellen per on és millor passar, als qui em van animar a donar el primer pas i als qui t'animen a fer-ne un de més. Moltes gràcies a tothom!.

En primer lloc voldria agrair als meus supervisors el Dr. Josep Lluís Domingo i la Dra. Marta Schuhmacher per donar-me la possibilitat de realitzar aquest treball, confiar en mi i fer-me créixer professionalment. Gràcies per totes les lliçons.

Voldria donar el meu sincer agraïment al Dr. Francesc Castells per acollir-me com a membre del grup AGA i al Dr. Martí Nadal per tots els comentaris, suggeriments i ajuda durant tot aquest temps. Al Dr. Jordi Sierra sempre disposat a donar algun cop de mà, alguna idea o plantejar qüestions d'allò més interessants. A la Dra. Teresa Colomina per l'interès i l'ajuda durant el màster i tots aquests anys.

Aquesta tesi doctoral ha estat possible gràcies a la concessió de la beca FPI per part l'Agència de Gestió d'Ajuts i de Recerca (AGAUR) de la Generalitat de Catalunya.

Voldria agrair molt especialment a tots els directors i caps d'estudi de les escoles i instituts, als conserges, personal dels ajuntaments, a les empreses i als particulars que ens han permès instal·lar desinteressadament els captadors ambientals i realitzar les preses de mostra. Al personal de GAVI per adaptar-se als canvis d'última hora. Moltes gràcies i disculpeu les molèsties.

Moltes gràcies a tots els meus companys de l'AGA, LTSM i TecnaTox han estat uns anys molt enriquidors. Gràcies a la Neus, una gran companya des del primer dia; a la Montse Mari per l'ajuda i la paciència; a l'Amores per tenir encara més paciència i anar sempre tan "mona"; a l'Ana Passuello (i família); al Eskinder i a la Fatima (Thanks for all!); al Francesc Fàbrega (el del AGA, no el futbolista), la Montse "nova" i al Vikas. A tothom que en algun moment ha passat pel 213: la Isabela (Gràcies per l'acollida), la Pepa (Per les macro activitats i ser la millor persona adoptada mai pel grup AGA), l'Oda (pel bon "rotllo", aquí i a Saragossa), la Jor (el Henry i el Santi petit), la Guadalupe, l'Óscar, la Montse Meneses, el Rafa, la Maribel i a tots el que han fet algun tipus d'estada al grup i ens han ensenyat a ser més "internacionals" (la Ju, el Nicklas, la Maria de Santander, l'Ana Paula i al Renato de Brasil). A la secció de Reus: Is, Bea, Lolita, Gemma, Núria, Roser, Jordi Blanco i Íngrid per acollir-me a Reus i ajudar-me en tot el que ha vingut i el que vindrà. Gràcies a tots per l'ajuda al laboratori,

a la furgoneta, amb els captadors, pels cafès, dinars, viatges, excursions, per les indignacions col·lectives, i sobretot, per tots els bons moments i el bon ambient.

A tots els que m'he deixat d'anomenar en aquesta llista: No m'ho tingueu en compte, intentaré reparar aquesta errada.

A la meva família, pares i germà, sense ells això no hagués estat possible, les llibretes casi sense fulles han degut servir per alguna cosa. A l'Aleix tan petit i ja surts en una tesi. A l'Ana gràcies per ser-hi sempre, sobretot en els moments menys bons, tampoc hagués estat possible sense tu.

Llista d'abreviacions.

AAS-GF: Espectrometria d'absorció atòmica acoblada a forn de grafit.

ACV: Anàlisi del cicle de vida.

AhR: Receptor d'hidrocarburs d'aril.

ATSDR: *Agency for Toxic substances and Disease Registry*. Agència per les substàncies tòxiques i registre de malalties.

CDR: Combustible derivat de residus.

CEMBUREAU: *The European Cement Association*. Associació europea del ciment.

COP: Contaminants orgànics persistents.

COT: Carboni orgànic total.

Dref: Dosi de referència.

FUCEMA: *Fundación laboral del cemento y el medio ambiente*.

HAPs: Hidrocarburs aromàtics policíclics.

HRGC: Cromatografia de gasos d'alta resolució.

HRMS: Espectrometria de masses d'alta resolució.

IARC: *International Agency for Research on Cancer*. Agència Internacional per la Investigació del Càncer.

ICP-MS: Espectrometria de masses amb font de plasma acoblada inductivament.

IEA: *International Energy Agency*. Agència Internacional de l'Energia.

IPCC: *Intergovernmental Panel on Climate Change*. Grup Intergovernamental d'Experts sobre el Canvi Climàtic.

I-TEF: Factor d'equivalència tòxica internacional.

LD: Límit de detecció.

LOEL: Nivell més baix amb efecte observat.

MTD: Millors tècniques disponibles.

ND: No detectat.

NOEL: Nivell sense efecte observat.

OECD: *Organisation for Economic Co-operation and Development*. Organització per a la Cooperació i el Desenvolupament Econòmic.

OMS: Organització Mundial de la Salut.

OMS-TEF: Factor d'equivalència tòxica de l'Organització Mundial de la Salut.

OTAN: Organització del Tractat de l'Atlàntic Nord.

PCDD/Fs: Dibenzo-*p*-dioxines policlorades i dibenzofurans policlorats.

PCDD: Dibenzo-*p*-dioxines policlorades.

PCDF: Dibenzofurans policlorats.

PM: Material particulat.

PM₁₀: Material particulat de diàmetre inferior a 10 micròmetres.

PUF: Espumes de poliuretà.

QFF: Filtres de fibra de quars.

QP: Quocient de perill.

RSU: Residus sòlids urbans.

SF: Factor de pendent cancerigen.

TEF: Factor d'equivalència tòxica.

TEQ: Equivalents tòxics.

UE: Unió Europea.

US EPA: *United States Environmental Protection Agency*. Agència protecció mediambiental dels Estats Units d'Amèrica.

VDI: *Verein Deutscher Ingenieure*. Associació d'Enginyers Alemanys.

WBCSD: *World Business Council for Sustainable Development*. El Consell Empresarial Mundial per al Desenvolupament Sostenible.

Índex.

Agraïments.....	ix
Llista d'abreviacions.....	xi
Índex.....	xiii
Resum.....	1
1. Introducció.....	5
1.1. Ciment: producte i fabricació.....	7
1.2. Aspectes ambientals de la producció de ciment. Els combustibles alternatius.....	8
1.3. Contaminants emesos per les fàbriques de ciment.....	10
1.3.1. Compostos orgànics.....	11
1.3.1.1. Dibenzo- <i>p</i> -dioxines policlorades i dibenzofurans policlorats (PCDD/Fs).....	11
1.3.2. Metalls.....	13
1.4. Avaluació del risc.....	19
1.4.1. Avaluació de l'exposició.....	20
1.4.2. Caracterització del risc.....	22
1.5. Antecedents.....	23
1.5.1. Impactes ambientals al voltant de fàbriques de ciment.....	23
1.5.2. Impactes sobre la salut humana al voltant de fàbriques de ciment.....	25
1.5.2.1. Estudis en població general.....	25
1.5.2.2. Estudis ocupacionals.....	25
1.5.3. Emissions per xemeneia de les fàbriques de ciment.....	26
1.5.4. Estudis d'avaluació del cycle de vida.....	29
1.5.5. Resum dels antecedents.....	29
2. Hipòtesi i objectius.....	31
2.1. Hipòtesi.....	33
2.2. Objectius.....	33
3. Materials i mètodes.....	35
3.1. Presa de mostra.....	37
3.1.1. Sòls.....	37
3.1.2. Vegetació.....	37
3.1.3. Aire.....	37
3.2. Mètodes analítics.....	39
3.2.1. PCDD/Fs.....	39
3.2.2. Metalls.....	40
3.3. Anàlisi estadístic.....	40
4. Estudis d'impacte sobre la salut	41
4.1. Article I: "Monitoring environmental pollutants in the vicinity of a cement plant: A temporal study".....	43
4.2 Article II: "Partial replacement of fossil fuel in a cement plant: Risk assessment for the population living in the neighbourhood".....	59
4.3. Article III: "Use of sewage sludge as secondary fuel in a cement plant: Human health risks".....	71
4.4 Article IV: "Levels of metals and PCDD/Fs in the vicinity of a cement plant: Assessment of human health risks".....	81
5. Discussió general.....	93
6. Conclusions.....	99
7. Bibliografia.....	103

Resum

La producció de ciment és un procés d'alta demanda energètica i, en conseqüència, emet una gran quantitat de CO₂ a l'atmosfera. Per reduir aquestes emissions, la indústria del ciment, entre altres estratègies, està substituint parcialment els combustibles fòssils tradicionals per combustibles alternatius, com fangs de depuradora i combustibles derivats de residus (CDR). Altres avantatges de la utilització de combustibles alternatius són: (1) Estalvi de combustibles fòssils no renovables; (2) Combustible més barat per les plantes de ciment; i (3) Solució al problema de la gestió de residus. Segons la Directiva Marc de Residus (2008/98/EC) una recuperació eficient de l'energia està classificada com "altres recuperacions" (valorització energètica) en la jerarquia del tractament dels residus.

Malgrat que la revalorització energètica dels residus no reciclables en fàbriques de ciment és una pràctica freqüent en països mediambientalment desenvolupats, les instal·lacions que utilitzen combustibles alternatius generen preocupació. Aquesta preocupació és especialment intensa quan les plantes es troben a prop de zones poblades, tenint en compte que els nuclis habitats es podrien veure directament afectats per possibles canvis en les emissions de les plantes de ciment.

El principal objectiu d'aquesta tesi ha estat avaluar l'impacte sobre la salut humana deguda a l'exposició a dibenzo-*p*-dioxines policlorades i dibenzofurans policlorats (PCDD/Fs), As i metalls (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Tl, V i Zn) al voltant de les plantes de ciment que estan utilitzant combustibles alternatius. Per tal d'avaluar aquest impacte es van dissenyar diverses campanyes de monitorització ambiental al voltant de quatre plantes de ciment ubicades a Catalunya.

En la primera planta de ciment estudiada es van dur a terme tres campanyes semestrals, entre 2008 i 2009, durant la utilització de combustibles tradicionals. La planta de ciment està ubicada en una àrea amb la presència d'altres indústries i un parell d'autopistes molt transitades. Es van recollir mostres d'aire, sòls i vegetació al voltant de la planta, i s'hi van analitzar As, metalls (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Tl, V i Zn) i PCDD/Fs. Els nivells trobats van ser més alts que al voltant d'altres plantes ubicades en entorns rurals. Tot i això, els riscos no cancerígens van ser inferiors al límit de seguretat, el quocient de perill (QP) és inferior a la unitat. Els riscos cancerígens van estar per sota del llindar considerat com acceptable (10⁻⁵), amb l'excepció del risc derivat de l'exposició a As, que el va excedir lleugerament. No

obstant, el risc cancerigen degut a l'exposició a As es va trobar dins del rang considerat assumible, en les tres campanyes.

La segona i la tercera planta de ciment van utilitzar combustibles alternatius. L'estudi al voltant de la segona planta es va dividir en dues campanyes anuals (Octubre de 2008 i 2009). El Juliol de 2009, es va iniciar l'ús de CDR amb una substitució mitjana del 15% del poder calorífic del combustible tradicional, que va arribar al 20%. Les mostres d'aire, sòls i vegetació es van recollir al voltant de la planta en ambdues campanyes, i s'hi van analitzar els nivells de PCDD/Fs i metalls. En sòls, només es va detectar una disminució estadísticament significativa ($p < 0.05$) en el cas del Mn. Pel que fa a vegetació, es van trobar disminucions significatives ($p < 0.05$) pel Co, Cr, Mn, Ni, i en el total de PCDD/Fs. En aire, només es va observar una disminució estadísticament significativa ($p < 0.05$) en el Sn.

Pel que fa a l'estudi de la tercera planta de ciment, es va dividir en 3 campanyes (2003, 2006 i 2009). Es van recollir mostres de vegetació, sòls i aire, d'aquest últim monitor únicament al 2009. Al 2005, la fàbrica de ciment va començar a utilitzar fangs de depuradora com a prova pilot, amb una substitució entre el 15 i 20% del poder calorífic del combustible utilitzat (coc de petroli). Al 2008 els fangs de depuradora s'utilitzaven amb una substitució permanent aproximada del 20%. Respecte els nivells de PCDD/Fs, només es va trobar una diferència significativa: ($p < 0.05$), la disminució del nivell total de PCDD/Fs en vegetació. Pel que fa als metalls, entre 2003 i 2009, en vegetació es van detectar augments significatius ($p < 0.05$) pel Cr, Cu, Mn, Tl i V; i disminucions significatives ($p < 0.05$) pel Co i Pb. En sòls, entre les campanyes de 2003 i 2009, només es va detectar un increment estadísticament significatiu ($p < 0.05$) pel Cu.

Per les dues plantes de ciment que van iniciar l'ús de combustibles alternatius, els quocients de perill (risks no cancerígens) van estar per sota del límit de seguretat ($QP < 1$) en tots els punts de mostreig per a tots els metalls i PCDD/Fs, abans i després de la substitució del combustible alternatiu. En el cas dels riscos cancerígens, per a tots els metalls i PCDD/Fs, van estar per sota del líndar de 10^{-5} , independentment del combustible utilitzat, amb l'excepció del risc derivat de l'exposició a As que el va superar lleugerament, però va estar en el rang considerat assumible.

L'estudi al voltant de la quarta planta de ciment es va dividir en tres campanyes trimestrals (Setembre 2008, Març 2009 i Setembre 2009). La importància d'aquest estudi radica en la parada del forn de la planta sis mesos abans de l'última campanya, transformant aquest estudi en una avaluació de l'impacte de l'activitat de la fàbrica de

ciment. Els nivells de PCDD/Fs i metalls van ser analitzats en tres monitors ambientals (aire, sòls i vegetació). Les úniques diferències significatives ($p < 0.05$) van ser les disminucions d'un parell de congèneres de PCDD/Fs i l'augment de As, Co, Mn, Ni, Pb, Sb, V en vegetació, i alguns congèneres de PCDD/Fs en aire. Els quocients de perill van ser inferiors a la unitat en tots els punts de mostreig per a tots els contaminants analitzats, i per els dos estats de funcionament de la planta. En el cas dels riscos cancerígens, per a tots els metalls i PCDD/Fs, en els dos estats operacionals de la planta, van estar per sota de 10^{-5} , amb l'excepció del risc derivat de l'exposició a As que va superar lleugerament aquest valor, però que es va trobar dins l'interval considerat com assumible.

En termes generals, per a gairebé tots els punts de presa de mostra, i en totes les plantes de ciment estudiades, els nivells de metalls en sòls van estar per sota dels nivells genèrics de referència de protecció de la salut humana aplicables a Catalunya, establerts per l'Agència de Residus. Referent al As, en les determinacions analítiques es van determinar els nivells totals, però el valor toxicològic per avaluar el risc per la salut humana només està definit per l'As inorgànic. Per aquesta raó, tot i que en tots els punts de mostreig, els nivells d'As van estar per sota del seu nivell genèric de referència (30 mg/kg per a tots els usos del sòl) els riscos cancerígens deguts a l'exposició a As van superar lleugerament el 10^{-5} , ja que els riscos deguts a As van ser sobreestimats.

Es poden extreure algunes conclusions a partir dels casos d'estudi avaluats en les plantes de ciment de Catalunya: (1) Els riscos per a la salut humana deguts a l'exposició a metalls i PCDD/Fs són acceptables segons els estàndards nacionals i internacionals al voltant de les plantes de ciment. (2) No es van detectar diferències estadísticament significatives en els nivells de riscos cancerígens i no cancerígens per cada planta, en funció de la utilització de combustible alternatiu o de l'estat operacional en les fàbriques de ciment. (3) Les emissions de les plantes de ciment no semblen tenir una influència significativa en els nivells ambientals. Així ho van assenyalar els resultats, quan una de les plantes estudiades va cessar la seva activitat. Altres fonts emissores semblen ser més importants sobre els nivells ambientals de contaminants que la planta de ciment. Aquests resultats estan en concordança amb els estudis d'emissions de xemeneia trobats en la bibliografia científica. A més a més, altres estudis també indiquen que: (1) Les plantes de ciment modernes que treballen amb la millor tecnologia disponible, poden complir amb l'actual legislació europea sobre les emissions a l'aire, i (2) l'ús de combustibles alternatius com els fangs de depuradora o

els CDR, no modifica les emissions per xemeneia de les plantes de ciment, i fins i tot en certs casos redueixen els nivells d'alguns contaminants.

1. Introducció

1.1. Ciment: producte i fabricació

El ciment és un conglomerant hidràulic, és a dir, s'endureix amb l'adició d'aigua. A l'afegir aigua, el ciment es transforma en una pasta mal·leable amb propietats adherents, que després d'unes hores s'endureix, fins a adquirir consistència pètria.

La producció mundial de ciment l'any 2011 va ser de 3600 milions de tones, un 7.6% major que l'any 2010. El principal productor va ser la Xina amb un 57.3% de la producció mundial, mentre que en la Unió Europea s'hi van produir el 5.4% (Taula 1.1) (CEMBUREAU, 2011).

Taula 1.1: Productors mundials de ciment l'any 2011 (Font: CEMBUREAU, 2011).

Productor	Producció (10 ⁶ tones)	% Producció mundial
Xina	2063.2	57.3
Índia	223.5	6.2
Unió Europea	195.3	5.4
Estats Units d'Amèrica	67.7	1.9
Brasil	63.9	1.8
Turquia	63.4	1.8
Federació Russa	56.1	1.6
Japó	51.5	1.4
República de Corea	48.3	1.3
Aràbia Saudí	47.0	1.3
Indonèsia	45.2	1.3
Mèxic	39.8	1.1
Altres	635.1	17.6

El ciment Portland es compon de: silicats de calci (Ca_3SiO_5 i Ca_2SiO_4) entre el 69 i 79%, aluminat tricàlcic ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) entre el 6 i 10%, aluminoferrita tetracàlcica ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$) entre 6 i 10%, i sulfat de calci dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) entre el 3 i 7% (van Oss i Padovani, 2002). El silicat tricàlcic o "Alita" és el responsable de la resistència primerenca amb una hidratació ràpida, mentre que el silicat bicàlcic o "Belita" s'encarrega de la resistència a llarg termini, ja que s'hidrata lentament (van Oss i Padovani, 2002).

El procés de fabricació del ciment es mostra en la Figura 1.1. El ciment s'obté a partir de matèries primeres (pedra calcària, argila, sorra i minerals de ferro) triturades i homogeneïtzades que són calcinades a temperatures al voltant dels 1450°C en un forn. En l'interior del forn el carbonat de calci (CaCO_3) es descarboxila, alliberant CO_2 , i obtenint òxid de calci (CaO), que reacciona amb els silicats (SiO_2) i els òxids d'alumini (Al_2O_3) i de ferro (Fe_2O_3) per formar silicats de calci ($\text{Ca}_2\text{SiO}_5/\text{Ca}_3\text{SiO}_4$), aluminat

tricàlcic ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) i aluminoferrita tetracàlcica ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$) (van Oss i Padovani, 2002). El producte resultant, anomenat clínquer, es refreda i se l'hi addicionen additius, com el guix, que evita un enduriment prematur durant la hidratació. Finalment el clínquer i els additius són triturats fins a obtenir una pols fina de color gris, anomenada ciment.



Figura 1.1: Procés de fabricació de ciment (Adaptat de: WBCSD i IEA, 2009).

La producció de clínquer en forns de ciment és un procés d'alta demanda energètica. Les altes temperatures necessàries per produir clínquer, superiors a 1450°C en els materials i 1800°C en la flama del cremador, s'han aconseguit tradicionalment amb la utilització de combustibles fòssils com el coc de petroli i el carbó (CEMBUREAU, 2009).

1.2. Aspectes ambientals de la producció de ciment. Els combustibles alternatius

El procés de producció de ciment allibera una gran quantitat de CO_2 a l'atmosfera, entre el 5% i 6% de les emissions antropogèniques globals (IPCC, 2007; IEA, 2008). El factor d'emissió de CO_2 de la indústria del ciment és d'entre 0.8 i 1.2 tones de CO_2 emeses per cada tona de clínquer produïda. (van Oss i Padovani, 2003; Deja i col·ls, 2010). De les emissions totals de CO_2 , aproximadament el 50% prové de la descarboxilació de les matèries primeres, el 40% dels combustibles fòssils i el 10% és causa de l'ús de electricitat durant el procés (van Oss i Padovani, 2003).

La indústria del ciment està fent un esforç per reduir la quantitat de CO_2 emesa per complir amb els objectius del protocol de Kyoto. Segons l'Agència

Internacional de l'Energia (IEA), les quatre opcions principals per al sector del ciment per tal de reduir les emissions de CO₂ (IEA, 2010) són:

- L'augment de l'eficiència energètica i la implantació de les Millors Tècniques Disponibles (MTD).
- L'increment de l'ús de combustibles alternatius.
- L'increment de l'ús de matèries primeres alternatives.
- La captura i emmagatzematge de CO₂.

Els combustibles alternatius es poden classificar, de diverses maneres. Segons el seu contingut en biomassa es classifiquen en:

- Combustibles alternatius de biomassa: farines càrniques, fangs de depuradora, olis vegetals, restes forestals o agrícoles.
- Combustibles alternatius amb contingut parcial en biomassa: combustibles derivats de residus (CDR), pneumàtics usats, fusta tractada o residus tèxtils.
- Combustibles alternatius d'origen fòssil: dissolvents, olis minerals, plàstics o residus de hidrocarburs.

Les emissions de CO₂ provinents de la combustió de biomassa no són tingudes en compte en el còmput global, degut que el CO₂ alliberat ha estat prèviament capturat durant el recent creixement de la biomassa (IPCC,1995); és a dir la combustió de biomassa tanca el cicle, produint-se una emissió global de CO₂ nul·la. A més, si s'utilitzen combustibles alternatius majoritàriament provinents de residus en plantes de ciment, aquestes estalvien combustibles fòssil i eviten el tractament d'aquests residus en incineradores, amb la reducció d'emissions de CO₂ (Figura 1.2). Per tant, l'ús de combustibles alternatius redueix l'emissió de CO₂ i estalvia recursos no renovables, com són els combustibles fòssils. Addicionalment, els subproductes de la combustió (cendres) s'integren en el clínquer evitant la disposició final a abocador de les restes de incineració. Segons la Directiva Marc de Residus (2008/98/EC), la jerarquia de gestió de residus és: en primer lloc la reducció de la generació; a continuació la reutilització, el reciclatge i altres valoritzacions; i en última instància, la disposició a abocador. Segons la mateixa Directiva, una recuperació eficient de l'energia està classificada com valorització energètica (altres valoritzacions), gestió ambientalment més eficient que la disposició en abocadors. Per això, la revalorització energètica dels residus no reciclables ni reutilitzables en forns de ciment com a combustibles alternatius, és una practica ambientalment beneficiosa.

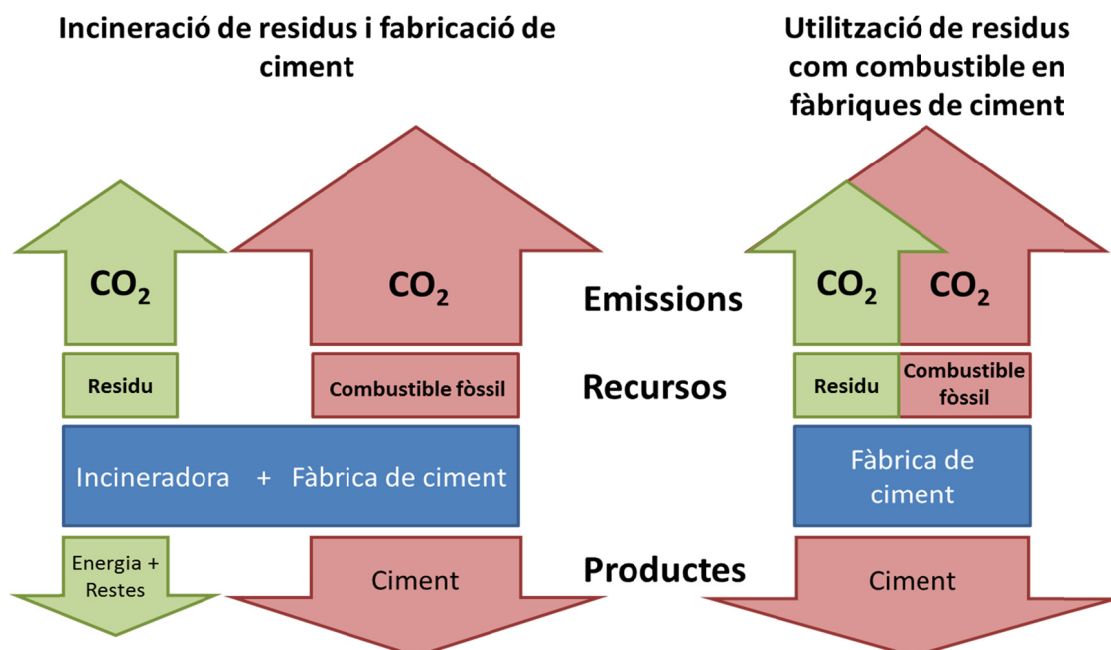


Figura 1.2: La incineració de residus i la fabricació de ciment enfront la utilització de combustibles alternatius en fàbriques de ciment (Adaptat de: CEMBUREAU, 2009).

L'any 2011, a l'estat espanyol es va arribar a un percentatge de substitució del poder calorífic de combustibles tradicionals (carbó i coc de petroli) per combustibles alternatius del 22.4% (FUCEMA, 2012). Amb dades de l'any 2010, en la Unió Europea el percentatge de substitució va ser del 30.5%, tot i que hi van haver diferències notables entre països. Per exemple, als Països Baixos va ser del 83%, mentre que a Irlanda i Itàlia aquesta substitució va ser del 4% i 8.6 %, respectivament (FUCEMA, 2012). En països com Alemanya, Bèlgica i Noruega, la substitució va ser lleugerament superior al 60% (FUCEMA, 2012).

Tot i que la revalorització energètica de residus no reciclables en les fàbriques de ciment és una pràctica freqüent en països capdavanters mediambientalment, les instal·lacions que utilitzen aquest combustibles segueixen generant preocupació social. Aquesta preocupació és especialment intensa quan les instal·lacions es troben en les proximitats de zones poblades (Síndrome NIMBY: "no al meu pati del darrere").

1.3. Contaminants emesos per les fàbriques de ciment

Les emissions a l'atmosfera d'una fàbrica de ciment, igualment que en altres instal·lacions on es produeixen processos de combustió, inclouen entre altres: material particulat (PM), òxids de nitrogen (NO_x), òxids de sofre (SO_x), monòxid i diòxid de carboni (CO i CO₂), HF, HCl, metalls, i compostos orgànics com dibenzo-*p*-dioxines

policlorades (PCDD), dibenzofurans policlorats (PCDF) i hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP). (Schuhmacher i col·ls, 2004; Giannopoulos i col·ls, 2007; Kabir i Madugu, 2010; Orecchio, 2010; Weigel i col·ls, 2011; Zemba i col·ls, 2011; Gupta i col·ls, 2012). A més de les emissions per xemeneia, les emissions difuses de pols i material particulat (PM) de ciment, o de les matèries primeres, són emissions importants d'aquestes instal·lacions (Yubero i col·ls, 2011). Aquestes fonts difuses poden ser també un problema important per la salut i el medi ambient (Kumar i col·ls, 2008).

1.3.1. Compostos orgànics

Les altes temperatures del forn de ciment (>1450°C del material i >1800°C de la flama), els llargs temps de residència dels gasos de combustió (>5-6 segons a 1800°C i entre 12-15 a >1200°C) i l'excés d'oxigen durant la combustió, asseguren la completa destrucció dels compostos orgànics existents en la matèria primera i combustibles (CEMBUREAU, 2009; Rodrigues i Joekes, 2011). Malgrat això, els compostos orgànics es poden sintetitzar "de novo" en les zones de temperatura més baixes de la planta de ciment (Giannopoulos i col·ls, 2007; Karstensen, 2008; Rodrigues i Joekes, 2011).

1.3.1.1. Dibenzo-*p*-dioxines policlorades i dibenzofurans policlorats (PCDD/Fs)

Les PCDD/Fs han estat classificades com a contaminants orgànics persistents (COP), per les seves propietats de persistència en el medi, bioacumulació en teixits i toxicitat. A més, les PCDD/Fs poden transportar-se lluny de les fonts emissores, ja sigui en fase gas, en el cas dels congèneres més lleugers, o unides a partícules, en el cas dels congèneres més pesants. Les PCDD/Fs són dos dels dotze COP originalment inclosos en el Conveni d'Estocolm.

Les PCDD/Fs, conegudes sota el nom general de "dioxines i furans", són un grup de 210 congèneres, 75 PCDD i 135 PCDF, d'acord amb el nombre i posició dels àtoms de clor (Figura 1.3). Els 17 congèneres, (7 PCDDs i 10 PCDFs) amb àtoms de clor en les posicions 2, 3, 7 i 8 són els més tòxics. Els altres congèneres, que no tenen àtoms de clor en les posicions 2, 3, 7 i 8, no s'uneixen al receptor d'hidrocarburs d'aril (AhR), o es metabolitzen molt més ràpid que els congèneres substituïts en les posicions 2,3,7,8, i per tan, són considerats menys tòxics (Lindén i col·ls, 2010).

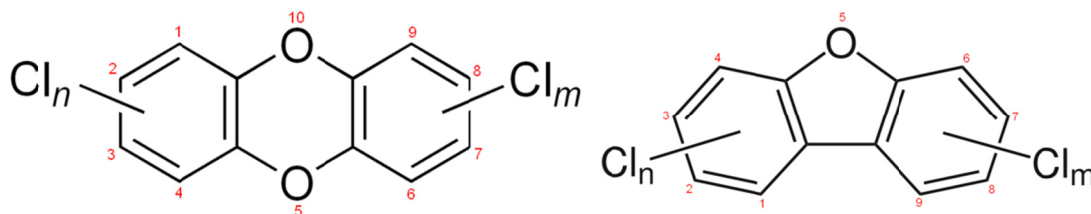


Figura 1.3: Estructura general de les dibenzo-*p*-dioxines policlorades a l'esquerra i dibenzofurans policlorats a la dreta.

La toxicitat de les PCDD/Fs s'expressa mitjançant l'ús del factor d'equivalència tòxica (TEF). El congènere més tòxic, la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (2,3,7,8-TCDD), té assignat un valor igual a la unitat (TEF=1). La concentració global de PCDD/Fs (en equivalents tòxics o TEQ) és el resultat de sumar, pels 17 congèneres amb àtoms de clor en la posició 2, 3, 7 i 8, el producte de la seva concentració pel seu corresponent TEF (Equació 1.1).

$$TEQ = \sum_{n=1}^{17} (Concentració_n \times TEF_n) \quad (\text{Equació 1.1}).$$

Existeixen dues series de valors TEF per determinar els TEQs, les quals que han estat establertes per l'Organització Mundial de la Salut (OMS-TEF) i per l'Organització del Tractat de l'Atlàntic Nord (OTAN), conegut com els TEF Internacionals (I-TEF) (Taula 1.2).

Taula 1.2: Valors de I-TEF (OTAN, 1998) i OMS-TEF (van den Berg i col·ls, 2006).

Congèneres	OMS ₂₀₀₅ -TEF	I-TEF
2,3,7,8-TCDD	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01
OCDD	0.0003	0.001
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.03	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.3	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01
OCDF	0.0003	0.001

Les PCDD/Fs no es produeixen intencionadament, ja que no tenen usos industrials o comercials. Es formen com a subproductes en els processos de

combustió en presència de clor, i en determinades síntesi químiques en les que intervé el clor, tal com la fabricació de PVC, paper i herbicides (ASTDR 1998). D'altra banda, els processos industrials de combustió (incineració de residus, la metal·lúrgia i la producció de ciment), els incendis forestals, i el trànsit també són fonts potencials d'emissió (Kulkarni i col·ls, 2008).

En quant a l'exposició humana, diferents estudis han demostrat que més del 95% de l'exposició total a PCDD/Fs es produeix a través de la dieta (Linares i col·ls, 2010; Nadal i col·ls, 2008, 2011).

Referent al mecanisme d'acció de les PCDD/Fs sembla estar-hi implicat l'Ahr (Barouki i col·ls, 2012). Així doncs el mecanisme d'acció és molt similar als de les hormones. Per això, les PCDD/Fs són considerats com "disruptors endocrins" (Schug i col·ls, 2011; Fowler i col·ls, 2012). Els efectes no cancerígens deguts a l'exposició a curt termini són: danys en la funció hepàtica i cloracné, mentre que l'exposició a llarg termini afecta diversos sistemes (nerviós, endocrí, reproductiu i immunològic), poden causar problemes en el desenvolupament, diabetis, dolors musculars i articulars, problemes visuals, fatiga, mal de cap, pèrdua de memòria, irritabilitat i alteracions del son (ATSDR, 1998; Pelclová i col·ls, 2006; Marinković i col·ls, 2010).

L'Agència Internacional de Investigació del Càncer (IARC) va classificar la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (2,3,7,8-TCDD) i també més recentment, el 2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurà (2,3,4,7,8-PeCDF), com cancerígens pels humans (Grup 1) (IARC, 1997, 2012a).

1.3.2. Metalls

Els metalls, entren en el forn de ciment amb els combustibles i les matèries primeres i es distribueixen a l'interior de la planta d'acord amb la seva volatilitat. Gairebé la totalitat dels metalls de nul·la o baixa volatilitat (As, Co, Cr, Cu, Mn, Sb, V i Zn) queden incorporats al clínquer, mentre que els semi-volàtils (Cd, Pb i Tl) s'incorporen parcialment al clínquer i a les partícules en suspensió (Conesa i col·ls, 2008). Els metalls volàtils, com el Hg, romanen en fase gas sense unir-se les partícules de pols o al clínquer (Conesa i col·ls, 2008).

L'Antimoni (Sb) es utilitza per fer aliatges, especialment amb plom, i també amb alumini, gal·li o indi. Els aliatges amb plom s'utilitzen en bateries, en soldadura, revestiments de cables i en materials antifricció i coixinets. El triòxid d'antimoni (Sb₂O₃) s'utilitza com retardant de flama en plàstics, pintures i productes tèxtils, mentre el trisulfur d'antimoni (Sb₂S₃) s'utilitza com pigment en pintures. Les fonts

antropogèniques més importants de l'antimoni en el medi ambient són les foneries, la combustió de carbó i la incineració de residus. La intoxicació aguda per antimoni pot causar irritació als ulls, la pell i els pulmons, mentre que la intoxicació crònica pot causar problemes en els pulmons, vòmits, diarrea i úlceres estomacals (ATSDR, 1992a). La IARC no ha avaluat la carcinogenicitat de l'antimoni, però ha classificat el Sb_2O_3 com un possible cancerigen (Grup 2B) i el Sb_2S_3 com no cancerigen pels humans (Grup 3) (IARC, 1989).

L'arsènic (As) es classifica com un metal·loide, ja que té propietats de metall i no metall. L'arsènic es pot trobar en forma elemental, encara que generalment es troba en forma inorgànica (As_2O_3 , As_2O_5 o AsH_3) o orgànica. La contribució antropogènica d'arsènic en el medi ambient pot ser causa de la combustió de carbó i fusta, incineració de residus, mineria, foneries, producció de vidre i l'ús de fertilitzants i pesticides en l'agricultura. L'exposició no professional a arsènic es produeix predominantment (>90%) a través de la dieta, sobretot a causa de la ingesta de marisc (Linares i col·ls, 2010; Giné-Bordonaba i col·ls, 2011). Els efectes no cancerígens deguts a l'exposició a arsènic inclouen alteracions cutànies, problemes del sistema nerviós i malalties cardiovasculars (ATSDR, 2007a; Guha-Mazumdar i Dasgupta, 2011). La IARC ha classificat l'As i l'As inorgànic com a cancerigen per l'ésser humà (Grup 1) (IARC, 2012b). Existeixen evidències i correlacions positives entre l'exposició a arsènic i els seus compostos amb el càncer de pulmó, ronyó, bufeta de l'orina, fetge i pell (Bissen i Frimmel, 2003; Rossman i col·ls, 2004; ATSDR, 2007a; Martínez i col·ls, 2011; Guha-Mazumdar i Dasgupta, 2011; IARC, 2012b).

El cadmi (Cd) s'utilitza per la electrodeposició de metalls, fabricació de bateries alcalines, i de pintures i plàstics. Algunes propietats mecàniques dels aliatges de coure milloren amb l'addició de cadmi. La dieta i el tabac són les principals vies d'exposició pels éssers humans (ATSDR, 2008a). Els efectes de la sobreexposició al cadmi inclouen emfisema pulmonar, anèmia, i disfuncions en el metabolisme del calci, el fòsfor i la vitamina D (Järup i col·ls, 1998; Satarug i Moore, 2004; ATSDR, 2008a; Satarug, 2012). L'exposició al cadmi està associada amb la malaltia "Itai-Itai", un cas d'intoxicació per cadmi que va aparèixer al Japó en els anys 40 (Godt i col·ls, 2006). La IARC ha classificat el cadmi en el Grup 1, cancerigen per als humans amb evidència epidemiològica suficient (IARC, 2012b). El cadmi i els seus compostos causen càncer de pulmó. També s'ha observat relació entre l'exposició a cadmi i els seus compostos, amb el càncer de ronyó i de pròstata (IARC, 2012b).

El cobalt (Co) es troba present en aliatges utilitzats en motors d'avions, pròtesis i eines de mòlta i tall. Els compostos de cobalt s'utilitzen també en el color blau del vidre, ceràmica i pintures. A més de les fonts naturals, el cobalt es alliberat a l'atmosfera per la crema de carbó i petroli, la incineració de residus, el trànsit i altres fonts industrials relacionades amb la mineria i l'extracció de cobalt (ATSDR, 2004a). El cobalt és essencial per als éssers humans, forma part de la vitamina B12 (Krautler, 2005). Tanmateix, a dosis altes pot ser perjudicial per a la salut humana. Una sobreexposició al cobalt pot tenir efectes sobre els pulmons (asma i pneumònia), el cor i la pell (Linna i col·ls, 2003, ATSDR, 2004a). La IARC ha determinat que el cobalt i els seus compostos són possiblement cancerígens pels humans (Grup 2B) (IARC, 2006a).

El coure (Cu) s'utilitza en aliatges, com el llautó i el bronze, i també en l'agricultura, en el tractament d'aigües i la preservació de la roba i cuir. El coure és un element essencial per als animals i les plantes amb un paper important en la respiració cel·lular, regulació dels nivells de l'hemoglobina, i biosíntesis de neurotransmissors, entre altres funcions (Krupanidhi i col·ls, 2008). Les principals fonts antropogèniques de coure són la mineria del coure i la indústria relacionada, l'ús de combustibles fòssils, la crema de residus i l'ús de fertilitzants (ATSDR, 2004b). Tot i ser un element essencial per als éssers humans, l'exposició a nivells alts de coure pot ser perjudicial per la salut. L'exposició a llarg termini a nivells alts de coure pot danyar el fetge i els ronyons (Gaetke i Chow, 2003; ATSDR, 2004b). La IARC no ha avaluat la carcinogenicitat del coure.

El crom (Cr) és utilitzat en aliatges resistents a la corrosió, en l'acer inoxidable i com a colorant en la indústria del vidre i la ceràmica. El crom (III) és un element essencial pels éssers humans, participa en el metabolisme de lípids, proteïnes i hidrats de carboni (Pechova i Pavlata, 2007; Sharama i col·ls, 2011). El crom metàl·lic és lleugerament tòxic, mentre que el crom hexavalent és la forma més tòxica (Saha i col·ls, 2011). Els principals efectes tòxics, vinculats a la presència de crom hexavalent, desnaturalitzen les proteïnes i precipiten els àcids nucleics (Pechova i Pavlata, 2007; ATSDR, 2008b). Els efectes de l'exposició cutània consisteixen en úlceres a la pell i dermatitis al·lèrgica. L'exposició a través d'inhalació provoca inflamació de les vies respiratòries (ATSDR, 2008b). L'exposició crònica al crom hexavalent també pot causar danys a fetge, ronyons i als sistemes gastrointestinal i immunològic (ATSDR, 2008b). El crom hexavalent ha estat classificat per la IARC com cancerigen per als humans (Grup 1) (IARC, 2012b). També s'ha associat a càncers de pulmó i sinus nasals (IARC, 2012b). El crom metàl·lic i el crom (III) es troben en el Grup 3, no classificable com cancerigen pels humans segons la IARC (1990).

El manganès (Mn) s'utilitza en la producció d'acer, focs artificials, fertilitzants, pintures, cosmètics i com additiu de la gasolina. Les fonts antropogèniques de manganès inclouen la fabricació del ciment, la incineració de residus i la combustió de combustibles fòssils. El manganès és un metall essencial que intervé en diversos sistemes enzimàtics, la formació d'ossos i cartillags i participa en el cicle de la urea, entre d'altres funcions (ATSDR, 2008c). El consum d'aliments és la principal via d'exposició no ocupacional (ATSDR, 2008c). La sobreexposició crònica a manganès causa principalment efectes en el sistema nerviós com canvis d'humor, moviments lents i maldestres, coneguts com "manganisme" (Rivera-Mancía i col·ls, 2011; ATSDR, 2008c). L'exposició excessiva al manganès també pot afectar al cor, fetge, sistema reproductor i al desenvolupament fetal (Crossgrove i Zheng, 2004). La IARC no ha classificat el manganès pel que fa a la carcinogènesi.

El mercuri (Hg) es pot trobar com mercuri elemental o metàl·lic, mercuri inorgànic, quan es combina amb sofre, oxigen o clor, i mercuri orgànic, en forma de metil o etil-mercuri, principalment (ATSDR, 1999). Els combustibles fòssils, la incineració de residus municipals i hospitalaris, la fabricació del ciment, la mineria d'or i plata i les plantes de clor i sosa càustica són una font important d'emissions de mercuri inorgànic i elemental (Chang i col·ls, 2000). L'exposició a mercuri és deguda principalment a la dieta, majoritàriament a través de la ingestió de peix i marisc (Falcó i col·ls, 2006; Martí-Cid i col·ls, 2008; Perelló i col·ls, 2008). L'episodi més important d'exposició a mercuri (metil-mercuri) es va produir per la ingestió de peix contaminat durant els anys 60 del segle XX a la badia de Minamata, Japó. Aquesta intoxicació va provocar trastorns neurològics en la població, que van ser anomenats com malaltia de Minamata (Eto i col·ls, 2010; Yorifuji i col·ls, 2011). En alguns països, l'ús de mercuri com a fungicida va causar episodis d'intoxicació. El mercuri de les amalgames dentals pot ser també una via d'exposició addicional per a pacients i dentistes (De Oliveira i col·ls, 2010; Svendsen i col·ls, 2010). L'exposició a nivells alts de mercuri (metàl·lic, inorgànic o orgànic) pot causar danys als ronyons, cervell i al fetus (ATSDR, 1999). Els efectes neurològics del mercuri inclouen tremolors involuntaris en les extremitats, la llengua i els llavis, i trastorns psicològics, com ara nerviosisme, irritabilitat i confusió (Bernhoft, 2012). La IARC ha classificat el mercuri metàl·lic i inorgànic com a Grup 3, no classificable com carcinogen per als éssers humans. El metil-mercuri s'ha classificat al Grup 2B, com possible carcinogen humà (IARC, 1993).

El níquel (Ni) s'utilitza principalment en aliatges i fabricació d'acer. Els compostos de níquel s'utilitzen també per galvanitzar, com a pigment per la ceràmica, com catalitzador de reaccions químiques, i en bateries (ATSDR, 2005a). La major part

de l'exposició és a través de la dieta. L'exposició ocupacional es dona a través de la inhalació de pols i fums, i per contacte dèrmic de la pell amb els aliatges, pols o sòls (ATSDR, 2005a). L'efecte advers més comú a l'exposició a níquel és la reacció al·lèrgica. Aproximadament entre el 10 i el 20% de la població és sensible al níquel (ATSDR, 2005a; Schaumlöffel, 2012). Entre els treballadors exposats a altes dosis de níquel s'han observat efectes adversos com bronquitis crònica i funció pulmonar reduïda (ATSDR, 2005a). La IARC ha classificat els compostos de níquel com cancerígens pels humans (Grup 1), i el níquel i els seus aliatges com possiblement cancerígens pels éssers humans (grup 2B) (IARC 1990, 2012b).

El plom (Pb), per la seva mal·leabilitat i baix punt de fusió, és àmpliament utilitzat en canonades, soldadures, bateries i piles elèctriques. Els compostos de plom tenen també aplicació com a pigments en pintures, colorants i esmalts ceràmics, encara que els últims anys s'han reduït notablement a causa dels efectes adversos per a la salut (ATSDR, 2007b). El plom s'utilitzava com additiu en la gasolina fins a la seva prohibició l'any 2000 a la Unió Europea (1998/70/EC). La principal via d'exposició al plom és a través d'aliments i aigua (ATSDR, 2007b; Linares i col·ls, 2010). El plom pot afectar gairebé tots els òrgans i sistemes del cos, però el més sensible és el sistema nerviós central (Papanikolaou i col·ls, 2005; Sanders i col·ls, 2009). També pot causar debilitat en turmells, canells i dits, a més de provocar anèmia (ATSDR, 2007b). Si l'exposició es produeix a alts nivells pot causar lesions al cervell i als ronyons (Papanikolaou i col·ls, 2005; ATSDR, 2007b). L'exposició crònica en nens s'associa amb problemes de conducta, dificultats d'aprenentatge i hiperactivitat (Sanders i col·ls, 2009; Pradeep-Kumar i Hegde, 2011). La IARC ha classificat el plom metàl·lic com possible cancerigen pels humans (Grup 2B), el plom inorgànic com probablement cancerigen pels humans (Grup 2A), mentre que el plom orgànic no es considera classificable com carcinogen humà (Grup 3) (IARC, 1987, 2006b).

El tal·li (Tl) s'utilitza principalment en la fabricació de terminals electrònics, en la indústria dels semiconductors i lents òptiques. També s'utilitza en la fabricació de vidres especials i focs artificials. El tal·li entra a l'ambient principalment amb la crema de carbó, foneries, fàbriques de ciment i refineries (Saha, 2005). L'exposició a grans quantitats de tal·li en curts períodes de temps pot afectar el sistema nerviós, pulmons, cor, fetge i ronyons (ATSDR, 1992b). De vegades apareixen signes cutanis com eritema palmar, acne i pell escamosa i seca, causada pels efectes tòxics del tal·li en les glàndules sudorípares i sebàcies (Peter i Viraraghavan, 2005). Finalment també pot provocar trastorns neurològics, com al·lucinacions, debilitat, deliris, convulsions i

formigueig en les extremitats (Saha, 2005). La IARC no ha classificat al tal·li pel que fa a carcinogenicitat.

L'estany (Sn) és present en el llautó, bronze i en alguns materials de soldadura. L'estany metàl·lic s'utilitza en el recobriment de llaunes d'aliments, begudes i aerosols. Els compostos inorgànics d'estany s'utilitzen en pastes de dents, perfums, sabons i additius alimentaris (ATSDR, 2005b). Alguns compostos orgànics d'estany s'utilitzen per a la fabricació de plàstics per envasos alimentaris, plaguicides, pintures i repel·lents d'animals (ATSDR, 2005b). L'estany s'allibera en el medi ambient en processos naturals i en les activitats humanes com ara la mineria, la crema de combustibles fòssils, la incineració de residus i la producció de compostos d'estany. La principal via d'exposició és la dieta, especialment la ingesta de marisc, mol·luscs, cereals i aigua potable (Nath, 2008). L'estany metàl·lic no és tòxic a través de la ingesta, ja que s'absorbeix poc a través del tracte gastrointestinal, però la ingesta de grans quantitats de compostos inorgànics d'estany pot causar mal de panxa, anèmia i trastorns del fetge i els ronyons (ATSDR, 2005b). La inhalació de compostos orgànics d'estany pot provocar efectes neurotòxics i, en casos severes, la mort (ATSDR, 2005b; Florea i Büsselberg, 2006). La IARC no ha classificat l'estany metàl·lic i els compostos d'estany pel que fa a la seva carcinogènesi.

El vanadi (V) és un additiu de l'acer, mentre que, el pentòxid de vanadi (V_2O_5) s'utilitza com a catalitzador i en imants superconductors. El petroli és relativament ric en aquest element i la combustió de grans quantitats representa una aportació considerable pel medi ambient (ATSDR, 2009). Es distribueix per tots els teixits a través de la sang, unit a la transferrina, i es diposita en els ossos, fetge i pulmons (ATSDR, 2009). El vanadi afecta a les vies respiratòries, al desenvolupament i als sistemes gastrointestinal, nerviós i reproductiu (Domingo, 1996; ATSDR, 2009; Olopade i Connor, 2011). La IARC ha classificat el V_2O_5 com a possible cancerigen en humans (grup 2B) (IARC, 2006a).

El zinc (Zn) entra al medi ambient com a resultat de la mineria, la producció d'acer, i la crema de carbó i de residus (ATSDR, 2005c). Un ús comú del zinc és la galvanització. El zinc metàl·lic amb altres metalls forma aliatges com el llautó i el bronze. El sulfur de zinc i l'òxid de zinc s'utilitzen per fer pintures de color blanc i ceràmica. Els compostos de zinc són utilitzats com suplementes vitamínics, protectors solars, desodorants, productes per al peu d'atleta, acné, i xampús anticaspas. El zinc és un nutrient essencial pels éssers humans, animals i plantes superiors, necessari per l'activitat de més de 300 enzims, l'estabilització del ADN i l'expressió genètica

(Frassinetti i col·ls. 2006). L'efecte més freqüent de la inhalació de zinc és conegut com "febre dels fundidors", que es caracteritza per dolor al pit, tos, volum pulmonar reduït, nàusees, malestar general i leucocitosi (ATSDR, 2005c). Una ingesta excessiva de zinc a través d'aliments, aigua, o suplementes dietètics també pot afectar la salut. La ingesta crònica de grans quantitats de zinc pot causar anèmia i dany al pàncrees (ATSDR, 2005c). La IARC no ha classificat el zinc respecte la seva carcinogènesi.

1.4. Avaluació del risc

L'Organització per a la Cooperació Econòmica i el Desenvolupament (OCDE) defineix l'avaluació del risc com el procés destinat a calcular o estimar la probabilitat, incloent la identificació de les incerteses, de desenvolupar efectes adversos sobre un organisme, sistema o població, provocats per l'exposició a un agent (OCDE, 2003). Aquesta avaluació ha de tenir en compte les característiques inherents de l'agent, així com les característiques específiques del organisme, sistema o població diana i les circumstàncies determinades de l'exposició (OCDE, 2003). L'avaluació del risc consisteix bàsicament en quatre etapes principals:

- La identificació del perill consisteix a identificar el tipus i la naturalesa dels efectes adversos causats per l'agent en el receptor (organisme, sistema o població diana).
- La caracterització del perill. És la descripció qualitativa i, en la mesura del possible, quantitativa, de les propietats inherents d'un agent que té el potencial de causar efectes adversos. Aquesta etapa ha d'incloure una avaluació de la dosi-resposta on es descriu la gravetat dels efectes adversos (les respostes) en funció a la quantitat i l'estat d'exposició a un agent (la dosi).
- L'avaluació de l'exposició és el procés de predir o estimar la concentració o quantitat d'un agent, la freqüència i la durada en que entra amb contacte amb el receptor (organisme, sistema o població objectiu).
- La caracterització del risc és la determinació qualitativa i, en la mesura del possible, quantitativa de la probabilitat d'aparició d'efectes adversos en un receptor determinat, d'acord amb les condicions d'exposició previstes o estimades.

1.4.1. Avaluació de l'exposició

L'avaluació de l'exposició és un dels passos més importants en l'avaluació del risc. En l'avaluació de risc per a la salut humana, l'avaluació de l'exposició és el procés que prediu o estima la quantitat de la substància que entra en contacte amb l'individu. Per tal d'avaluar aquesta exposició, cal definir amb detall la via i el escenari d'exposició, la concentració del contaminant en el medi de contacte, la taxa de contacte, la freqüència d'exposició i la població exposada (edat, gènere i la presència de població vulnerable, entre d'altres). L'equació general (Equació 1.2) per determinar la dosi d'exposició és:

$$Dosi = \frac{\text{Concentració} \times \text{Tasa contacte} \times \text{Freqüència}}{\text{Pes corporal}}$$

(Equació 1.2).

La via d'exposició descriu com una substància entra en contacte amb el cos humà. Totes les possibles vies no es consideren per a totes les substàncies i els escenaris d'exposició. Només aquelles que són representatives o rellevants per a una substància i escenari d'exposició específics, són tingudes en compte. Les vies d'exposició són les següents:

- La inhalació d'aire i de partícules.
- La ingestió d'aigua, sòls, pols, menjar i begudes.
- Contacte dèrmic; és a dir, l'absorció a través de la pell de substàncies.
- Altres vies com podrien ser la percutània, en el cas que la substància entra al cos a través d'una ferida a la pell, o la intravenosa, en el cas d'injecció directa en el torrent sanguini.

L'escenari d'exposició és el context en el qual una substància entra en contacte amb el cos humà, ja sigui a nivell individual o de població. Per cada context, és essencial definir els paràmetres més adequats per una avaluació d'exposició el més realista possible. Els escenaris d'exposició més habituals són:

- Ambiental (directe). L'exposició per inhalació d'aire, ingestió de sòls i de pols i contacte dèrmic amb sòls, són les principals vies d'exposició. Altres vies d'exposició com per exemple, contacte dèrmic amb l'aigua, poden ser tingudes en compte en alguns escenaris concrets. La monitorització ambiental i els

models multicompartimentals de distribució i transport són les eines més emprades per avaluar la concentració de contaminants en els compartiments ambientals d'interès.

- **Dietètica.** Per avaluar l'exposició dietètica, es necessari conèixer les taxes d'ingestió dels diferents productes alimentaris. Els models multicompartimentals de distribució i les campanyes de presa de mostres d'aliments són els principals mitjans per determinar la concentració de substàncies en els aliments i l'aigua. Aquests models multicompartimentals són similars als emprats per calcular l'exposició ambiental, però tenen en compte altres compartiments com la llet, cultius, peixos i animals entre d'altres, per predir les concentracions dels contaminants estudiats en els aliments.
- **Ocupacional (exposició en el lloc de treball).** L'exposició pot ocórrer com un esdeveniment puntual, una repetició d'esdeveniments puntuals, o com esdeveniment continu durant la jornada laboral. Les exposicions més habituals poden ser per inhalació, ingestió o contacte dèrmic. Cada lloc de treball té les seves característiques. Per tant, és important recopilar informació sobre les circumstàncies de l'exposició, abans de crear el escenari. Un aspecte important a considerar és l'ús d'equips de protecció personal. Models d'exposició i campanyes de control i vigilància de contaminants en el lloc de treball són les dues eines més utilitzades per a l'avaluació de l'exposició ocupacional. La monitorització biològica (per exemple, sang, cabells, llet materna, etc) dels treballadors, pot donar informació sobre l'exposició ocupacional.
- **Béns de consum (no dietètica).** Els consumidors són membre de la població general, que poden estar exposats a substàncies mitjançant l'ús de productes de consum. Els exemples són gairebé infinits: l'exposició als dissolvents usats en adhesius, pintures i mobles, les substàncies que es poden alliberar a partir d'un producte de consum, l'exposició a les substàncies utilitzades per la neteja i la decoració de les cases, l'exposició a les matèries primeres dels cosmètics, productes d'higiene, etc. La gran varietat de casos fa que sigui impossible generalitzar un escenari. És essencial tenir dades de qualitat sobre els bens de consum (substàncies que incorporen i en quines quantitats) i sobre l'ús dels bens de consum (freqüència i durada d'ús, vies d'exposició, els usuaris d'aquests productes) per poder construir uns escenaris d'exposició realistes.

1.4.2. Caracterització del risc

L'últim pas en l'avaluació del risc és la caracterització d'aquest, on s'avaluen la probabilitat i la gravetat dels efectes adversos per a la salut de la població exposada.

En el cas de substàncies no cancerígenes existeix, un llindar; és a dir una exposició per sota de la qual no hi hauran efectes adversos sobre la població exposada. Aquesta és la dosi de referència (Dref) que es defineix com l'exposició sense efectes adversos apreciables al llarg de la vida. El valor de la dosi de referència es calcula dividint la dosi sense efecte observat (No Observed Effect Level NOEL) entre diversos factors d'incertesa. Quan el NOEL és desconegut, s'utilitza el nivell més baix amb efecte observat (Lowest Observed Effect Level LOEL). El NOEL i el LOEL s'obtenen normalment en estudis d'experimentació animal. Els principals factors d'incertesa, que en general tenen un valor de 10, per calcular la dosi de referència (Dref) són els següents: les variacions entre espècies (extrapolació d'animals a humans), la presència de persones sensibles (nens i ancians), l'extrapolació de la toxicitat subcrònica a crònica i l'ús de LOEL en lloc de NOEL. Els riscos no cancerígens s'avaluen mitjançant la comparació de la dosi d'exposició calculada en l'avaluació de l'exposició i la Dref. El quocient entre ambdós, anomenat quocient de perill (QP), és calcula segons l'equació 1.3. Un valor de QP superior a la unitat suposa l'existència d'un risc de desenvolupar algun efecte advers a la substància exposada.

$$Risc_{no\ cancerigen} = Quocient\ de\ Perill = \frac{Dosi}{Dref}$$

(Equació 1.3).

Hi ha dos punts de vista principals que defineixen la caracterització del risc cancerigen (US EPA, 2005). El primer, considera que no hi ha una dosi llindar d'exposició per les substàncies cancerígenes, i per tant, a qualsevol nivell hi ha una probabilitat de patir efectes adversos (US EPA, 2005). El segon punt de vista suggereix que el cos humà pot destoxificar certs nivells d'una substància cancerígena, i per tant, existirà un llindar d'exposició per aquesta substància. Per la protecció de la salut humana, l'enfocament no-llindar és el més utilitzat. S'utilitza l'equació 1.4 per avaluar el risc en la regió de dosis baixes, on SF és el factor de pendent cancerigen, un valor de toxicitat per avaluar la probabilitat d'un individu de desenvolupar càncer per l'exposició a la substància al llarg de tota la vida.

$$Risc_{cancerigen} = Dosi \times SF$$

(Equació 1.4).

1.5. Antecedents

S'ha realitzat una exhaustiva revisió de la literatura científica recent relativa als impactes sobre el medi ambient i la salut al voltant de fàbriques de ciment. Aquesta revisió també inclou estudis de les emissions per xemeneia de diverses plantes de ciment que utilitzen diferents combustibles com són els fòssils tradicionals, combustibles alternatius, i combustibles potencialment perillosos, entre altres.

1.5.1. Impactes ambientals al voltant de fàbriques de ciment

Un estudi de monitorització biològica (Ferreira i col·ls, 2012) d'escorces d'arbres al voltant de dues plantes de ciment de Brasil, va mostrar nivells alts de Ca i S, tots dos elements principals del ciment. Així mateix, es va detectar influència antropogènica de Cu i Zn al voltant d'una de les fàbriques de ciment.

Un altre estudi realitzat en quatre zones amb diferents fonts emissores de la província de Córdoba, Argentina (Rodríguez i col·ls, 2011), on es van utilitzar plantes com biomonitor passiu, va destacar una correlació positiva entre els nivells de Ca i Cu amb la presència d'una fàbrica de ciment. Prèviament, Carreras i col·ls (2002) van utilitzar líquens com bioindicadors al voltant de diverses fonts emissores en l'àrea de la ciutat de Córdoba, Argentina. L'estudi va trobar nivells alts de Fe i Cu en líquens al voltant de la cementera.

Predicatori i col·ls (2009) van monitoritzar metalls en aire i moleses trasplantades al voltant d'una planta de ciment italiana, juntament amb una modelització de la dispersió de les seves emissions. Els resultats van mostrar que la deposició atmosfèrica de metalls pesants pot considerar-se insignificant, i únicament els nivells elevats de Ca, revelen la presència d'activitat de la planta de ciment en la zona.

Al voltant d'una planta de ciment eslovena (Mlakar i col·ls, 2011), les concentracions de mercuri en aire van estar per sota de 10 ng/m³. La monitorització de

líquens al voltant de la instal·lació va mostrar nivells similars a l'àrea considerada com a blanc. Les concentracions de mercuri en líquens van correlacionar amb les hores de treball del forn (Mlakar i col·ls, 2011).

Una fàbrica de ciment ubicada al nord-est d'Estònia, va reduir les emissions de pols de ciment de 98.600 tones el 1991, a 193 tones el 2006, a causa de la implementació de nous processos de producció i mesures de control d'emissions (Ots i col·ls, 2011; Ots i Mandre, 2012; Mandre i col·ls, 2012). Diferents estudis duts a terme entre 1999 i 2007 van observar un augment significatiu d'agulles de pi i d'abet en la zona d'influència de la planta de ciment, però no en la zona de control, efecte positiu que es va relacionar amb la reducció de les emissions de pols de la planta (Ots i col·ls, 2011). A més, en la zona afectada per la pols s'han trobat nivells més elevats de Pb en els pins i nivells elevats de Cr, Fe i Cu en les agulles i brots (Ots i Mandre, 2012). Per altra banda, es van detectar valors més elevats de pH, concentracions més altes de Ca, Mg i K (components del ciment), i nivells de nitrogen i de matèria orgànica més baixos en les capes superiors del sòl en comparació amb l'àrea de control (Mandre i col·ls, 2012).

Amal i Migahid (2011) van investigar els impactes sobre la vegetació del desert costaner d'Egipte deguts a la contaminació per pols de ciment al voltant d'una fàbrica cementera. D'acord amb els autors, els resultats van mostrar una disminució en la diversitat de la vegetació i les espècies van resultar ser més sensibles a la contaminació per pols de ciment. D'altra banda, les llavors d'algunes espècies afectades van tornar-se més fèrtils i van aconseguir un major percentatge de germinació, a més de ser més resistents contra la sequera que les espècies no afectades (Amal i Migahid, 2011).

Els efectes adversos de la pols de ciment s'observen també en les cèl·lules del sistema immunitari de cucs de terra, encara que els autors van concloure que eren necessaris més estudis (Massicotte i col·ls, 2004). Una investigació duta a terme amb rates exposades a la pols de ciment en una planta nigeriana va mostrar major concentracions d'Al, Ca, Cr, Pb i Si en els pulmons de les rates exposades que en les rates control (Tajudeen i col·ls, 2011). Així mateix, en les histologies de teixit pulmonar i hepàtic de les rates exposades a la pols del ciment, es van observar anormalitats.

Bieln (2010) va observar una disminució en l'activitat enzimàtica en sòls de Turquia deguda a la contaminació de pols de ciment, que va impactar negativament en les propietats del sòl (alcalinització) i també en l'activitat i en el nombre de poblacions microbianes del sòl.

1.5.2. Impactes sobre la salut humana al voltant de fàbriques de ciment

A continuació es presenta un resum dels estudis trobats en la literatura científica recent, referents als impactes sobre la salut humana de les fàbriques de ciment. Els estudis es divideixen en dos grans grups, els relatius a la població general resident al voltant de les instal·lacions, i els relatius als impactes sobre els treballadors de plantes de ciment.

1.5.2.1. Estudis en població general

Un estudi de cas control que es va dur a terme al voltant d'una planta de ciment italiana (Bertoldi i col·ls, 2012) va mesurar les concentracions de NO_x com a representatives de les emissions de la planta. Es va trobar una associació, més forta en el cas dels nens, entre l'exposició a NO_x i el risc d'hospitalització per causes cardiovasculars o respiratòries. És important destacar que la planta de ciment no era l'única font d'emissió de NO_x a la zona. Altres fonts de contaminació properes a l'àrea d'estudi també podrien ser responsables dels efectes observats (Bertoldi i col·ls, 2012).

Schuhmacher i col·ls (2004) van estudiar els riscos per la salut dels residents al voltant d'una planta de ciment ubicada a Catalunya, deguts a l'exposició a NO₂, SO₂, PM₁₀, metalls i PCDD/Fs. Els nivells en aire van ser calculats a partir de models de dispersió atmosfèrics i les concentracions de metalls en sòls i vegetació van ser modelitzades. Els resultats van mostrar que les emissions de la planta de ciment no provoquen increments significatius en el risc per la salut.

1.5.2.2. Estudis ocupacionals

Giordano i col·ls (2011) van realitzar un estudi de cohort, que consistia en 748 treballadors d'una fàbrica de ciment al districte de Roma, per als que va ser possible reconstruir la història laboral i d'exposició a la producció de ciment durant el període entre 1940 a 2006. Els treballadors de la planta de ciment van mostrar un menor risc de mortalitat total i per càncer. L'estudi va confirmar un augment del risc de càncer en el sistema respiratori només en el subgrup amb exposició laboral prèvia en una planta d'amiant.

En els treballadors d'una fàbrica de ciment noruega (Fell i col·ls, 2003) no es van trobar evidències que l'exposició ocupacional a la pols de ciment tingués un impacte negatiu en la funció pulmonar o un augment dels símptomes negatius com

tos, flemes o manca d'alè. En un altre estudi (Fell i col·ls, 2011), es van observar petits canvis en la funció pulmonar i els marcadors inflamatoris entre els treballadors de la fàbrica de ciment. Tanmateix, la correlació entre aquests canvis i les mesures d'exposició dels treballadors va ser feble, fet que fa concloure que aquests resultats havien de ser provats en un estudi de seguiment a llarg termini (Fell i col·ls, 2011).

D'altra banda, els resultats d'estudis en plantes de ciment a l'Iran, Tanzània, Etiòpia i els Emirats Àrabs Units mostren una disminució significativa en els paràmetres de funció pulmonar en el grup de treballadors d'alta exposició a pols de ciment respecte al grup control (Al-Neaimi i col·ls, 2001; Mwaiselage i col·ls, 2004, 2006; Mirzaee i col·ls, 2008; Zeleke i col·ls, 2010, 2011; Kakooei i col·ls, 2012a). Aquests últims resultats ressalten el risc per la salut deguts a l'exposició laboral a la pols de ciment. A més a més, remarquen la importància de treballar amb les mesures de seguretat i amb equips de protecció adequats, especialment en les seccions de la planta de ciment amb altes concentracions de pols, com ara en la secció d'envasat, en els molins de ciment i de matèria primera, i durant les tasques de neteja i manteniment (Peters i col·ls, 2009; Kakooei i col·ls, 2012b).

1.5.3. Emissions per xemeneia de les fàbriques de ciment

A continuació es comenten alguns estudis sobre emissió per xemeneia de plantes de ciment que utilitzen diversos combustibles com combustibles tradicionals, CDR, fangs de depuradora, pneumàtics usats i dissolvents orgànics, entre altres.

Karstensen i col·ls (2008) van realitzar més de 2000 mesures de PCDD/Fs en les emissions per xemeneia. Els resultats van indicar que els forns de ciment moderns funcionant correctament, poden treballar per sota dels nivells d'emissió legislats ($0.1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$). Els autors (Karstensen i col·ls, 2008) conclouen que els forns de ciment moderns semblen tenir menys emissions que les antigues plantes de via humida, o les de via seca sense preescalfament. A més, identifiquen que la disponibilitat de precursors orgànics en les matèries primeres i la temperatura dels dispositius de control de contaminació són els principals paràmetres que influeixen en la formació de PCDD/Fs (Karstensen i col·ls, 2008). Anteriorment, Abad i col·ls (2004) van mesurar emissions de PCDD/Fs en tres fàbriques de ciment espanyoles que utilitzaven farines càrniques (4.8-6% del valor calorífic), pneumàtics (9.4% del poder calorífic) i una combinació d'ambdós combustibles (13-14% del valor calorífic) en condicions operacionals normals. Les emissions de PCDD/Fs van ser inferiors a les marcades per la legislació europea, i no es van observar diferències estadísticament

significatives en les emissions de la fàbrica de ciment que va utilitzar combustibles tradicionals i de les que van utilitzar aquests combustibles secundaris.

Conesa i col·ls (2011) van mesurar les emissions per xemeneia d'un forn de ciment espanyol que utilitzava combustible derivat de residus (CDR) en diferents condicions, del 0% al 74% de substitució del poder calorífic del combustible habitual. Les emissions (metalls, PCDD/Fs, HAPs, HF i HCl) van ser menors als vigents límits legiscats. En un altre estudi similar (Conesa i col·ls, 2008), neumàtics i llots de depuradora van substituir part del combustible tradicional. Una vegada més, els límits d'emissió no van ser superats per cap dels contaminants. No obstant això, els nivells de PCDD/Fs i PAHs van augmentar amb la quantitat dels neumàtics que alimenten el forn. D'acord amb els autors, aquest efecte podria ser degut als diferents punts d'alimentació d'ambdós materials (Conesa i col·ls, 2008).

Kara i col·ls (2011) van mesurar els efectes de l'ús de diferents percentatges de CDR (del 0% al 15%) en una fàbrica de ciment de Turquia. Els nivells de tots els contaminants mesurats, van ser inferiors als límits de la legislació, i van ser similars independentment del percentatge de substitució de CDR. L'únic canvi destacable va ser la disminució de NO_x i l'increment de CO amb l'augment del percentatge de CDR utilitzat. Aquest efecte també es va observar en altres estudis (Genon i Brizio, 2008; Rovira i col·ls, 2010), probablement a causa del descens en la temperatura de la flama o el menor excés d'aire. En canvi, la disminució del NO_x i l'augment del CO no es van observar en altres estudis (Jovović i col·ls, 2010).

Es van realitzar 152 proves d'emissió de PCDD/Fs en una planta portuguesa alimentada amb diferents tipus de combustible (Ames i col·ls, 2012). L'estudi va concloure que els perfils dels congèneres de PCDD/Fs van ser significativament diferents quan es va utilitzar carbó, que quan es va utilitzar coc de petroli com a combustible en el forn. Tanmateix, la utilització de residus perillosos com a combustible secundari no va modificar significativament els perfils dels congèneres de PCDD/Fs. També es van observar diferències significatives entre el perfil dels congèneres d'emissió i el perfil de congèneres en l'aire ambiental. Finalment, els autors (Ames i col·ls, 2012) conclouen que la petita quantitat de PCDD/Fs emeses per un forn de ciment ben controlat, no és diferenciable dels nivells ambientals. Zemba i col·ls (2011) van realitzar més de 150 proves d'emissió per xemeneia en el mateix forn de ciment que Ames i col·ls (2012), i van analitzar metalls i PCDD/Fs. Tots els contaminants mesurats en les 150 proves van estar per sota dels valors marcats per la legislació de la UE, tot i l'enorme variabilitat que mostraren els nivells d'aquests

contaminants, els quals van ser més alts quan es va utilitzar carbó com a combustible principal en comptes de coc de petroli. No obstant això, els combustibles secundaris, inclosos els residus potencialment perillosos, van tenir una influència insignificant en les emissions.

Un altre estudi en dues plantes italianes (Prisciandaro i col·ls, 2003) va destacar que les emissions de NO_x, SO₂ i CO es van incrementar lleugerament quan s'utilitzaven neumàtics com a combustible, i van disminuir quan es van utilitzar olis usats. Tanmateix, els nivells d'emissió van romandre per sota els límits de la legislació europea.

En dues plantes de ciment de Sèrbia (Jovović i col·ls, 2010), es va substituir parcialment el combustible tradicional (coc i carbó) per neumàtics usats. Les proves realitzades durant cinc anys, van mostrar unes característiques del clínquer similars. Les emissions per xemeneia (NO_x, SO₂ i CO) van augmentar lleugerament, però es van mantenir per sota dels límits legals.

Un estudi (Del Borghi i col·ls, 2009) realitzat en 73 fàbriques de ciment a Itàlia durant l'any 2006, va arribar a la conclusió que l'ús de combustibles alternatius no influeix negativament en les emissions dels contaminants mesurats (pols total, SO₂, NO_x, CO, COT, HCl, HF, metalls, HAP i PCDD/Fs).

A Xipre, una planta de ciment que utilitzava fangs de depuradora com a combustible secundari va emetre nivells de metalls i de PCDD/Fs molt per sota dels límits legislats a la UE (Zabaniotou i Theofilou, 2008).

En resum, les plantes de ciment modernes i que treballen amb les millors tècniques disponibles (MTD) poden complir amb l'actual legislació de la UE sobre les emissions a l'aire (Directiva 2000/76/EC) (Taula 1.3). L'ús de combustibles secundaris com els fangs de depuradora i els CDR entre d'altres, no modifiquen substancialment les emissions per xemeneia de les fàbriques de ciment, i fins i tot en alguns casos les poden reduir.

Taula 1.3: Límits d'emissió a l'aire per fàbriques de ciment que coincideren residus.
(Directiva 2000/76/EC).

Contaminant	Valor límit
Pols total	30 mg/Nm ³
HCl	10 mg/Nm ³
HF	1 mg/Nm ³
NO _x per plantes existents	800 mg/Nm ³
NO _x per plantes noves	500 mg/Nm ³
Cd+Tl	0.05 mg/Nm ³
Hg	0.05 mg/Nm ³
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni +V	0.5 mg/Nm ³
PCDD/Fs	0.1 ng/Nm ³
SO ₂	50 mg/Nm ³
COT	10 mg/Nm ³

Les mesures s'han d'estandarditzar a les condicions següents:
Temperatura 273° K, pressió 101.3 kPa, 10 % oxigen, gas sec.

1.5.4. Estudis d'avaluació del cicle de vida

Valderrama i col·ls (2012) van estudiar l'impacte de la implantació de les MTD en una planta de ciment de Catalunya des del punt de vista de l'anàlisi del cicle de vida (ACV). Els resultats mostren una reducció en els impactes de l'escalfament global, acidificació i eutrofització del 5, 15, i 17% respectivament, i representen un estalvi de recursos del 13%. Així mateix, l'avaluació dels danys mostra reduccions en els danys als recursos (14%), danys a la qualitat de l'ecosistema (11%) i danys a la salut humana (11%). Un altre estudi (Strazza i col·ls, 2011) va realitzar un ACV en una planta de ciment italiana que va utilitzar CDR com a combustible secundari. Segons els autors, la reducció relativa de les càrregues ambientals va ser notable en totes les categories d'impacte. No es va identificar cap empitjorament en els impactes.

Altrament, Nadal i col·ls (2009) van dur a terme un anàlisi de cost-benefici en una fàbrica de ciment catalana amb un valor de substitució del 20% del poder calorífic del combustible tradicional per fangs de depuradora. La conclusió va ser que l'ús de combustibles alternatius és beneficiós a causa de la disminució de les emissions de CO₂, i també, per que no s'incrementen els riscos per a la salut de la població que viu a prop de la planta. Cal assenyalar que en aquest estudi no es van tenir en compte les emissions d'altres gasos d'efecte hivernacle, ni els efectes no cancerígens per la salut humana.

1.5.5. Resum dels antecedents

En termes generals, els estudis trobats a la literatura conclouen que: (1) les plantes de ciment modernes que treballen amb les MTD, poden complir amb la legislació actual de la UE sobre emissions a l'aire; (2) l'ús de combustibles secundaris

no modifica les emissions per xemeneia de les fàbriques de ciment i en algun cas les redueix.

D'aquesta revisió de la bibliografia també en cal destacar que: (1) les emissions de pols de ciment poden ser un risc potencial per al medi ambient, per a la població que viu a prop, i per als treballadors de les fàbriques de ciment; (2) implantar les MTD i treballar amb les mesures de seguretat i protecció adequades en les fàbriques, sembla minimitzar l'emissió i l'exposició a la pols de ciment, i en conseqüència, l'impacte pel medi ambient i sobre la salut dels treballadors i dels veïns de les fàbriques de ciment.

2. Hipòtesi i objectius

2.1. Hipòtesi

L'ús de combustibles alternatius amb alts percentatges de substitució del poder calorífic dels combustibles tradicionals en fàbriques de ciment, és una pràctica molt estesa en diversos països europeus. D'acord amb la Directiva marc sobre residus (2008/98/EC), aquesta pràctica es considera una valorització energètica dels residus, essent un tractament ambientalment més avantatjós pels residus no reutilitzables i no reciclables, que la disposició a abocador.

Malgrat això, l'ús d'aquests combustibles alternatius en fàbriques de ciment genera controvèrsia, i sol preocupar a la població resident a les proximitats d'aquestes instal·lacions (CECIRC, 2012; Aire net, 2012). Hi ha la percepció per part del veïnat de les plantes de ciment, que la implantació d'aquests combustibles, pot provocar un canvi en les emissions de la planta, i en conseqüència, un augment dels riscos sobre la seva salut.

Tenint en compte això, la hipòtesi aquí formulada és que l'ús de combustibles alternatius (CDR o fangs de depuradora) en fàbriques de ciment pot modificar les emissions de metalls i de PCDD/Fs de la planta i, en conseqüència, podrà suposar un potencial risc per la salut de la població resident a les rodalies.

2.2. Objectius

Per corroborar o refutar la hipòtesi plantejada es van definir els següents objectius:

- Determinar els nivells d'As i diversos metalls (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Tl, V i Zn) en diferents matrius ambientals (aire (PM₁₀), vegetació i sòls), al voltant de plantes de ciment.
- Determinar els nivells de PCDD/Fs en diferents matrius ambientals (aire, vegetació i sòls), al voltant de plantes de ciment.
- Avaluar el risc per a la salut degut a l'exposició a metalls i PCDD/Fs al voltant de les plantes de ciment, en funció del combustible utilitzat o de l'estat de funcionament de la instal·lació.

Les fàbriques de ciment estudiades, ubicades totes elles a Catalunya, es troben en entorns de característiques diferents. Cada instal·lació va treballar en

diferents condicions durant les campanyes de monitorització. Aquestes condicions fan referència a l'ús de combustibles alternatius (utilitzant combustibles tradicionals, fangs de depuradora o CDR) i a l'estat operacional de la instal·lació (amb el forn treballant o aturat).

3. Materials i mètodes

3.1. Presa de mostra

3.1.1. Sòls

Es van recollir aproximadament 500 g de sòl superficial (profunditat entre 0 i 5 cm) en un àrea d'uns 25 m². Els sòls es van assecar a temperatura ambient i es van passar a través d'un tamís de malla de 2 mm per homogeneïtzar la grandària de la partícula. Les mostres es van emmagatzemar en bosses de polietilè fins el moment de la determinació analítica.

3.1.2. Vegetació

Es van recollir aproximadament 500 g d'herbes fresques (*Piptatherum paradoxum* L.) (Figura 3.1) en un àrea d'uns 25 m². Les mostres van ser obtingudes tallant les plantes entre 5 i 10 cm sobre el terra per evitar la resuspensió de sòls. Les herbes es van emmagatzemar en bosses de polietilè, i una vegada al laboratori, es van deixar assecar protegides de la llum solar. Un cop seques, es van eliminar els elements estranys i es van emmagatzemar en bosses de polietilè fins el moment de la determinació analítica.



Figura 3.1: *Piptatherum paradoxum* L.

3.1.3. Aire

El mostreig es va dur a terme seguint els criteris de la Directiva sobre la qualitat de l'aire 2008/50/EC. Breument, aquests criteris són:

- Mostreig a una distància mínima de 0.5 m de l'edifici més proper.
- Captació de la mostra entre 1.5 m (zona de respiració) i 4 m sobre el terra.
- No estar situat en les proximitats de fonts d'emissió per evitar l'entrada directa d'emissions sense barrejar amb l'aire ambient.

En la presa de mostra de PCDD/Fs es van utilitzar mostrejadors d'alt volum TE-1000 (Tisch Environmental, Cleves, OH, EUA), d'acord amb el mètode US EPA TO-9A (US EPA, 1999a). Les PCDD/Fs lligades a partícules es van recollir en filtres de microfibra de quars, mentre que les PCDD/Fs en fase vapor es van recollir en espumes de poliuretà (PUF) (Figura 3.2). Aquestes espumes es van netejar prèviament amb diclormetà en un equip Soxhelt durant 24 hores per tal d'eliminar possibles contaminacions. El flux de presa de mostra es va calibrar a $0.225 \text{ m}^3/\text{min}$ abans de cada campanya de mostreig. Un volum d'aire, comprés entre els 500 i 750 m^3 , va ser recollit durant aproximadament 48 hores. Els PUFs i filtres de microfibras es van emmagatzemar junts en un recipient hermètic de vidre ambre per prevenir la fotodegradació dels compostos. Les mostres van ser emmagatzemades a una temperatura de $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ fins la determinació analítica.

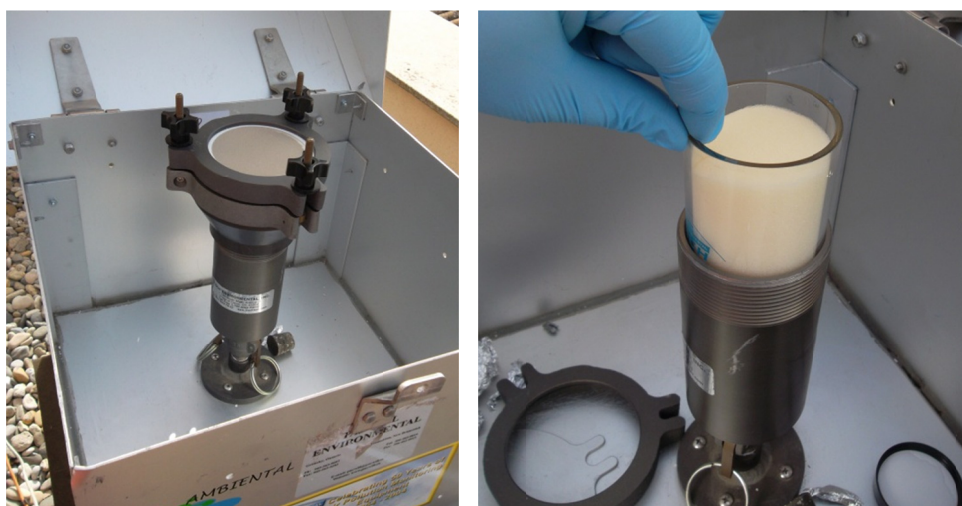


Figura 3.2: A l'esquerra, el capçal del TE-1000 amb el filtre on es recullen les partícules. A la dreta, el PUF on van ser retingudes les PCDD/Fs en fase gas.

En la presa de mostra de metalls associats a PM_{10} , es van utilitzar captadors d'alt volum model 6070-DV (Tisch Environmental, Cleves, OH, EUA) segons el mètode US EPA IO-2.1 (US EPA, 1999b). Aquests captadors tenen un sensor de control de flux volumètric i una entrada selectiva de partícules inferiors a 10 micròmetres a un flux de $1.13 \text{ m}^3/\text{min}$. El temps de presa de mostra va ser de al voltant de les 24 hores. Les PM_{10} van ser recollides en filtres de fibra de quars (QFF) Whatman ($20.3 \times 25.4 \text{ cm}$) (Figura 3.3). Els filtres es van emmagatzemar protegits amb fulls de paper de seda. Un cop al laboratori, els filtres es van mantenir en un lloc fresc i sec fins al moment de la determinació analítica.



Figura 3.3: A l'esquerra, capçal selectiu de PM₁₀ del captador d'alt volum 6070-DV. A la dreta, captador sense el capçal selectiu de PM₁₀ deixant a la vista el QFF.

3.2. Mètodes analítics

3.2.1. PCDD/Fs

En les mostres d'aire, vegetació i sòls, les concentracions de PCDD/Fs es van analitzar seguint el següent procediment:

- Extracció. A les mostres se'ls va afegir una quantitat coneguda de patró de recuperació marcat amb ¹³C₁₂. Després es realitzà una extracció amb el sistema d'extracció accelerada DIONEX ASE 300, utilitzant toluè com a solvent.
- Purificació o "clean-up" per columna de cromatografia. L'objectiu d'aquesta etapa va ser l'eliminació de compostos interferents extrets juntament amb les PCDD/Fs. Aquest procés de purificació es va dur a terme utilitzant cromatografia d'absorció sòlid-líquid en columnes obertes eluïdes per gravetat. L'extracte es va eluir consecutivament per dos tipus de columnes, una primera columna mescla de sílica gel activada bàsica, neutra i àcida, i una segona d'alúmina.
- Anàlisi de l'extracte purificat. L'anàlisi de les mostres de sòls i vegetació es va realitzar per cromatografia de gasos d'alta resolució (HRGC) acoblada a espectrometria de masses d'alta resolució (HRMS), en combinació amb la tècnica de dilució d'isòtops, en base del mètode 1613 de la US EPA (US EPA, 1994). L'anàlisi de les mostres d'aire es va realitzar també per HRGC/HRMS d'acord amb el mètode alemany VDI 3499 (VDI, 2003).

3.2.2. Metalls

Per l'extracció de metalls en sòls i vegetació, es van tractar 0.5 g de mostra seca amb 5 ml de HNO₃ 65% Suprapur (E. Merck, Darmstadt, Alemanya) en un sistema digestió per microones Milestone D durant 10 minuts fins a arribar a 165°C. Es va mantenir a aquesta temperatura durant 20 minuts. Per l'extracció de metalls dels QFF, es van tractar amb una barreja de 2 ml de HNO₃ (65% Suprapur) i 3 ml de HF (37.5%), en bombes hermètiques de Teflon[®] durant 8 hores a temperatura ambient, i durant 8 hores més a 80°C. Posteriorment, els extractes obtinguts es van evaporar en un bany de sorra i es van reconstituir amb HNO₃. Les concentracions d'arsènic (As), cadmi (Cd), cobalt (Co), crom (Cr), coure (Cu), mercuri (Hg), manganès (Mn), níquel (Ni), plom (Pb), antimoni (Sb), estany (Sn), tal·li (Tl), vanadi (V) i zinc (Zn) es van determinar en les tres matrius mitjançant espectrometria de masses amb font de plasma acoblada inductivament (ICP-MS), amb excepció de les concentracions de Cr i V en vegetació, que es van determinar per espectrometria d'absorció atòmica acoblada a forn de grafit (AAS-GF). Blancs i patrons de referència (*Loamy clay*, CRM 052, Resource Technology Corporation, EUA, per a sòls i filtres d'aire i *spinach leaves*, SRM 1570a, US NIST, EUA, per a vegetació) es van utilitzar per comprovar l'exactitud dels mètodes instrumentals.

3.3. Anàlisi estadístic

Per l'anàlisi estadística de les dades, els contaminats amb nivells per sota del límit de detecció es van considerar que tenien una concentració igual a la meitat del seu corresponent límit de detecció ($ND = \frac{1}{2} LD$). L'anàlisi estadístic es va realitzar mitjançant el software SPSS Statistics. Es va considerar un nivell de significació de 0.05 ($p < 0.05$). Per avaluar les diferències significatives entre grups es va aplicar el test de Levene per verificar la igualtat de les variàncies. Finalment, es va aplicar l'anàlisi de la variància (ANOVA), o el test de Kruskal-Wallis, depenent de si les dades seguien una distribució normal o no, respectivament.

4.- Estudis d'impacte sobre la salut

4.1 Article I: “Monitoring environmental pollutants in the vicinity of a cement plant: A temporal study”

Rovira J, Mari M, Schuhmacher M, Nadal M, Domingo JL (2011) Archives of Environmental Contamination and Toxicology 60:372-384.

Resum. *En 2008 i 2009, es va avaluar l'impacte ambiental d'una planta de ciment (Montcada i Reixac) propera a zones densament poblades. També es van avaluar els potencials riscos per a la salut de la població resident a les rodalies. Els nivells de diversos metalls pesants i PCDD/Fs es van determinar en mostres de sòls, vegetació i aire recollides en diferents direccions i distàncies de la planta. Per establir tendències temporals i estacionals es van realitzar tres campanyes semestrals consecutives. Es van utilitzar tècniques estadístiques multivariants, com l'anàlisi de components principals. Es va calcular l'exposició humana a metalls i PCDD/Fs així com també els riscos cancerígens i no cancerígens associats. Les concentracions ambientals dels contaminants, especialment les que es van trobar en entorns urbans, van ser lleugerament més altes que les reportades recentment al voltant d'altres plantes de ciment de Catalunya. Es va observar un patró estacional, amb nivells més alts registrats durant els períodes de mostreig més freds. Tot i això, els riscos cancerígens i no cancerígens derivats de l'exposició als metalls i PCDD/Fs es van trobar dins dels rangs considerats acceptables per part dels organismes reguladors internacionals.*

4.2 Article II: “Partial replacement of fossil fuel in a cement plant: Risk assessment for the population living in the neighbourhood”

Rovira J, Mari M, Schuhmacher M, Nadal M, Domingo JL. (2010) *Science of the Total Environment* 408: 5372-5380.

Resum. *En les fàbriques de ciment, la substitució dels combustibles fòssils tradicionals no només permet una reducció de les emissions de CO₂, sinó també donar sortida a materials residuals, com ara fangs de depuradora o residus sòlids urbans (RSU), que haurien de ser eliminats d'alguna manera o dipositats en algun lloc. Una planta de ciment ubicada a Alcanar va realitzar proves per substituir part del combustible fòssil per CDR provinent de RSU. El juliol de 2009, es va iniciar una prova que va arribar a un màxim de substitució parcial del 20% de l'energia requerida pel forn. Per tal d'estudiar la influència del nou procés, es van realitzar dues campanyes de monitorització ambiental, una abans i una després de l'inici de la utilització de CDR. Els nivells de metalls i PCDD/Fs es van determinar en mostres de sòls, vegetació i aire recollides al voltant de la instal·lació. Després de l'inici de la utilització de CDR en la planta, es van detectar disminucions significatives en els nivells totals de PCDD/Fs en vegetació, així com en alguns metalls, mentre que no es van observar augments en les concentracions d'aquests contaminants. Al seu torn, els nivells de PM₁₀ es van mantenir constants, amb un valor de 16 µg/m³. En ambdós períodes, els riscos cancerígens i no cancerígens derivats de l'exposició als metalls i PCDD/Fs, per a la població que viu a les proximitats de la instal·lació, van estar dins dels rangs considerats com acceptables d'acord amb les normes nacionals i internacionals. Això vol dir que, els CDR poden ser una opció d'èxit enfront dels combustibles fòssils tradicional, ja que estan conforme amb les noves polítiques mediambientals de la UE, suposen la reducció de les emissions de CO₂ i es valoritzen energèticament residus. No obstant això, són necessaris altres estudis ambientals a més llarg termini per corroborar la innocuïtat del CDR, en termes de riscos per a la salut humana.*

4.3 Article III: “Use of sewage sludge as secondary fuel in a cement plant: Human health risks”

Rovira J, Mari M, Schuhmacher M, Nadal M, Domingo JL. (2011) *Environment International* 37:105-111.

Resum. *En 2008, es va iniciar la utilització permanent de fangs de depuradora com a combustible alternatiu en una fàbrica de ciment ubicada a Vallcarca (Sitges). Després d'aproximadament un any de la substitució parcial permanent, es van recollir mostres de sòls, vegetació, i aire al voltant de la instal·lació per tal d'avaluar l'evolució temporal dels nivells ambientals de PCDD/Fs i de metalls i els potencials riscos per la salut humana derivats de exposició a aquests contaminants. L'evolució temporal dels nivells dels contaminants es va avaluar mitjançant la comparació de les concentracions mesurades el 2009, amb les concentracions de les mostres recollides en les campanyes anteriors (2003 i 2006) en els mateixos punts de mostreig. Les concentracions de PCDD/Fs en vegetació i sòls van ser de 0.10 i 1.11 ng I-TEQ/kg, respectivament, valors molt similars als trobats en les campanyes anteriors. Pels metalls, encara que no es va poder observar cap tendència clara, hi va haver fluctuacions temporals. En aquest estudi, els nivells de metalls en aire, que no havien estat analitzats en campanyes anteriors, també es van determinar juntament amb els nivells en sòls i vegetació. Les concentracions de metall en aire van ser similars a les trobades en altres àrees industrials arreu del món. Els riscos sobre la salut humana per la població que viu a prop de la planta de ciment van ser comparables als obtinguts en estudis previs, quan el coc de petroli s'utilitzava exclusivament com a combustible, sent en ambdós casos tolerables d'acord amb les normes internacionals.*

4.4 Article IV: “Levels of metals and PCDD/Fs in the vicinity of a cement plant: Assessment of human health risks”

Rovira J, Mari M, Schuhmacher M, Nadal M, Domingo JL. (2011) Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering 46: 1075-1084.

Resum. *L'abril de 2009, una planta de ciment situada a Sant Feliu de Llobregat va cessar la seva activitat. Per establir l'impacte ambiental i els riscos per a la salut de la població que viu en les proximitats, deguts a l'activitat de la instal·lació, es van determinar les concentracions de diversos metalls i de PCDD/Fs. Es van recollir mostres de sòls, vegetació i aire en tres campanyes, dues abans i una després que la instal·lació aturés la producció de ciment. No es va observar cap disminució de les concentracions d'immissió després que la instal·lació parés la seva activitat industrial. En canvi, es van detectar alguns augments estadísticament significatius en els nivells d'alguns metalls en aire. Degut a aquests resultats es pot afirmar que la influència de la planta de ciment va ser baixa en comparació amb altres fonts potencials d'emissió de la zona. No es van observar diferències significatives en els riscos per a la salut humana derivats de l'exposició a metalls i a PCDD/Fs abans i després que la planta aturés la producció de ciment. Els nivells del risc per a la població que viu a prop de la planta van ser similars als trobats per als residents que viuen en altres àrees urbanes i suburbanes.*

5. Discussió general

En aquesta tesi van ser estudiades quatre plantes de ciment que operaven en entorns de característiques diferenciades i sota condicions diverses, d'acord al combustible utilitzat i al estat operacional de la instal·lació. Els nivells de PCDD/Fs, As, i metalls pesants (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb, Ni, Sb, Tl, Sn, V i Zn) van ser analitzats en diferents monitors ambientals (aire, sòls i vegetació).

La primera planta de ciment (Apartat 4.1) (Rovira i col·ls, 2011a), situada en una zona densament poblada de la Regió Metropolitana de Barcelona, va utilitzar únicament combustibles fòssils tradicionals. Els nivells de PCDD/Fs i de metalls detectats en els monitors ambientals (aire, vegetació i sòls) al voltant d'aquesta fàbrica de ciment van ser característics de zones urbanes sota trànsit intens. Els nivells ambientals van ser lleugerament superiors als reportats entorn d'altres plantes de ciment situada en àrees semi-rurals i rurals de Catalunya. Els resultats van indicar que els punts més pròxims van mostrar un perfil similar de PCDD/Fs que els punts més allunyats i situats en direcció contrària als vents predominants de la zona. S'ha observat un cert patró estacional dels contaminants ambientals en l'entorn de la planta, amb nivells més elevats en els mesos freds, que s'associa amb la influència d'altres fonts emissores, com ara les calefaccions, o els episodis anticiclònics típics de l'hivern (Pey i col·ls, 2010). Els riscos cancerígens i no cancerígens es trobaven en els rangs considerats acceptables segons els estàndards nacionals i internacionals, amb l'excepció d'As i Cr que van superar lleugerament el rang de risc cancerigen acceptable, fixat en 10^{-5} , però van estar en el rang assumible, entre 10^{-6} i 10^{-4} .

La segona i tercera fàbriques de ciment (Apartats 4.2 i 4.3), totes dues situats en entorns rurals, van substituir un percentatge del combustible tradicional per CDR i fangs de depuradora, respectivament. Al voltant de la segona planta de ciment (Rovira i col·ls, 2010), no es va observar cap augment significatiu en els nivells de contaminants ambientals després del inici de la utilització del CDR (substitució mitjana de 15% del poder calorífic dels combustibles tradicionals). Es van observar algunes disminucions significatives en els nivells de vegetació (PCDD/Fs, Co, Cr, Mn i Ni), sòls (Mn) i aire (Sn). Els riscos, cancerígens i no cancerígens, no van augmentar després de la utilització del CDR i es van mantenir per sota dels líndars de seguretat per a tots els contaminants analitzats, amb l'excepció de l'As, que va superar lleugerament el nivell de 10^{-5} , però es va mantenir en l'interval assumible de 10^{-6} - 10^{-4} . Respecte a la tercera planta de ciment (Schuhmacher i col·ls, 2009; Rovira i col·ls, 2011b), es van observar disminucions en els nivells PCDD/Fs, Co i Pb i augments en els nivells de Cr, Cu, Mn, Tl i V en vegetació i pels nivells de Cu en sòls, després de l'ús continu de fangs de depuradora (2003-2009). Malgrat aquests canvis, els riscos sobre la salut humana van

seguir sent acceptables segons els estàndards nacionals i internacionals, en totes les campanyes de presa de mostra.

La quarta fàbrica de ciment (Apartat 4.4) va aturar la seva activitat durant l'estudi (Rovira i col·ls, 2011c). Per tant, es va poder establir la seva influència sobre l'entorn. Al comparar els nivells de contaminants al voltant de la planta durant el funcionament normal i una vegada aturada l'activitat, no es van observar disminucions estadísticament significatives. Fins i tot, es van detectar alguns augments significatius, sobretot en els nivells d'aire (As, Co i V). Els riscos cancerígens i no cancerígens a causa de l'exposició als contaminants van estar dins del rang considerat com acceptable, amb l'excepció del risc cancerigen de As que estaven lleugerament per sobre de 10^{-5} , però dins el rang considerat com assumible (10^{-6} - 10^{-4}). Els resultats indiquen que les emissions de la planta de ciment no contribueix en manera significativa als nivells d'immissió dels contaminants estudiats al voltant de la instal·lació. Els resultats posen de manifest l'existència d'altres fonts d'emissió principals a la zona.

En termes generals, els nivells de metalls en sòls van estar per sota del nivells genèrics de referència per la protecció de la salut humana aplicables a Catalunya segons l'ús del sòl establert per l'Agència de Residus de Catalunya (ACR, 2009). Els nivells associats a PM_{10} de Pb, Ni, Cd i As detectats al voltant de les quatre plantes de ciment, tot i no ser nivells mitjans anuals, estan molt lluny de superar els límits marcats pel Reial decret 102/2011, relatiu a la millora de la qualitat de l'aire.

És important destacar que es van analitzar les concentracions d'As total, mentre que els paràmetres toxicològics del As només s'ha establert per la forma inorgànica, amb la qual cosa s'han sobreestimat el risc per exposició a As. Per això, tot i que els valors d'As en sòls i aire van estar per sota dels nivells de referència de diferents organismes i legislacions (30 mg/kg i 6 ng/m³, en sòls i aire respectivament), els riscos cancerígens derivats de l'exposició d'As van ser lleugerament superiors al llindar establert per la legislació nacional, 10^{-5} (Reial decret 9/2005).

Els estudis presentats en aquesta tesi es van dur a terme al voltant de plantes de ciment sota la hipòtesi de pitjor escenari, que significa que es va considerar que tots els nivells ambientals de metalls i PCDD/Fs procedien de les emissions per xemeneia de les fàbriques de ciment estudiades. Aquesta és una hipòtesi conservadora pel fet que en les zones estudiades existeixen més fonts d'emissió, com per exemple el trànsit, calefaccions i altres fonts industrials.

Els resultats presentats en aquesta tesi (apartats 4.2 i 4.4) relatius a la monitorització ambiental en les fàbriques de ciment que van utilitzar fangs de depuradora i CDR (Rovira i col·ls, 2010; 2011b), concorden amb els resultats dels estudis d'emissions per xemeneia trobats a la literatura científica. En primer lloc, els nivells de metalls i PCDD/Fs, però també dels altres contaminants, emesos per xemeneia de les fàbriques de ciment que van utilitzar combustibles alternatius, com CDR i fangs de depuradora entre altres, van ser similars als nivells quan únicament s'utilitzaven combustibles fòssils tradicionals (Abad i col·ls, 2004; Del Borghi i col·ls, 2009; Kara i col·ls 2011; Zembra i col·ls, 2011; Conesa i col·ls, 2011; Ames i col·ls, 2012). En alguns casos s'han detectat nivells d'emissió superiors quan s'utilitzava carbó que quan el combustible va ser coc de petroli (Zembra i col·ls, 2011; Ames i col·ls, 2012). A més a més, els estudis d'emissions per xemeneia indiquen que els emissions de les plantes de ciment (metalls, PCDD/Fs, HF, HCl NO_x, SO_x i CO) són inferiors als límits legislats en la UE, independentment del combustible utilitzat (Prisciandaro i col·ls; 2003; Abad i col·ls, 2004; Karstensen i col·ls, 2008; Zabaniotou i Theofilou, 2008; Del Borghi i col·ls, 2009; Jovović i col·ls, 2010; Kara i col·ls 2011; Zembra i col·ls, 2011; Conesa i col·ls, 2011; Ames i col·ls, 2012). Addicionalment, alguns estudis trobats en la bibliografia destaquen que els nivells de metalls (Predicatori i col·ls, 2009) i els de PCDD/Fs (Ames i col·ls, 2012) emesos per fàbriques de ciment poden considerar-se insignificants i, en el cas de les PCDD/Fs, mostren perfils de congèneres diferents als perfils ambientals. Aquests últims estudis, a més d'estar d'acord amb els resultats presentats en els apartats 4.2 i 4.3 d'aquesta tesi, també estan en concordança amb els resultats de la planta de ciment que va aturar l'activitat (apartat 4.4) (Rovira i col·ls, 2011c). En els resultats d'aquest estudi no es van detectar disminucions significatives dels nivells ambientals tot i l'aturada en l'activitat de la fàbrica de ciment.

Els riscos sobre la salut de la població resident al voltant de les quatre plantes de ciment estudiades en aquesta tesi estan d'acord amb un treball trobat en la literatura, on les emissions de la planta no van provocar un augment significatiu dels riscos (Schuhmacher i col·ls, 2004). Diversos estudis en treballadors de fàbriques de ciment han obtingut diferents resultats pel que respecta als riscos sobre la salut. Alguns no han trobat impactes negatius sobre la salut dels treballadors (Giordano i col·ls, 2011; Fell i col·ls, 2003), mentre que altres han trobat correlacions entre l'exposició a la pols de ciment i la disminució de paràmetres de la funció pulmonar (Al-Neaimi i col·ls, 2001; Mwaeselage i col·ls, 2004, 2006; Mirzaee i col·ls, 2008; Zeleke i col·ls,

2010, 2011; Kakooei i col·ls, 2012a). Aquest resultat posen de manifest la importància de treballar amb mesures de seguretat i higiene laboral adequades.

Els impactes ambientals deguts a l'activitat de plantes de ciment trobades en la literatura científica són deguts principalment a la pols de ciment. Al voltant de fàbriques s'han trobat nivells alts d'elements que componen el ciment (Ca, Mg, K, Si i Al) en diferents biomonitors (Predicatori i col·ls, 2009; Rodriguez i col·ls, 2011; Ferreira i col·ls, 2012) i en sòls (Mandre i col·ls, 2012). A més, la pols de ciment afecta negativament a diversos paràmetres del sòl i als microorganismes presents (Bieln, 2010; Mandre i col·ls, 2012). La pols de ciment també pot impactar negativament la vegetació (Amal i Migahid, 2011; Ots i col·ls) i els animals (Massicotte i col·ls, 2004; Tajuddin i col·ls, 2011). La pols de ciment és emesa per fonts difuses de la planta com els molins, la secció d'envasat i durant el transport del ciment (Kakooei i col·ls, 2012b).

Finalment, s'ha de tenir en compte que el sòl és un monitor ambiental a llarg termini, on s'acumulen per deposició els contaminant atmosfèrics durant períodes llargs de temps. Els possibles canvis en les emissions de les plantes de ciment degut als canvis operacionals (canvis de combustible o aturada de l'activitat) podrien no observar-se en els nivells dels sòls, sobretot pel que respecta a la segona i la quarta planta de ciment estudiada (Rovira i col·ls, 2010, 2011c) on únicament va transcórrer un any entre la primera i l'última campanya de presa de mostra. Per altra banda canvis en els nivells en vegetació, monitor a curt termini, i aire, monitor de l'estat actual, és veuen influenciats per la meteorologia i per l'estacionalitat de les fonts emissores, com es va observar en la primera planta estudiada (Rovira i col·ls, 2011a). Per tant, els possibles canvis en les emissions de la fàbrica de ciment es podrien no haver registrat en els monitors ambientals estudiats. Per això, la prolongació en el temps de la monitorització ambiental seria necessària per detectar possibles canvis en les emissions deguts als canvis operacionals en les plantes de ciment.

6. Conclusions

- 1) Els riscos cancerígens i no cancerígens derivats de l'exposició a As, metalls pesants i PCDD/Fs per part de la població resident a les rodalies de la planta cimentera, que utilitza únicament combustibles fòssils, van estar dins dels rangs considerats acceptables d'acord amb els estàndards nacionals i internacionals.
- 2) La implementació de combustibles alternatius en dues fàbriques de ciment (substitució mitjana del 15% i 20% del poder calorífic dels combustibles tradicionals per CDR, i fangs de depuradora, respectivament) no va modificar els riscos cancerígens i no cancerígens derivats de l'exposició a PCDD/Fs, As, i metalls pesants de la població resident en les proximitats de les fàbriques. Aquests riscos van ser considerats acceptables d'acord amb els estàndards nacionals i internacionals, tant abans, com durant la utilització de combustibles alternatius.
- 3) Després de l'aturada en l'activitat d'una de les plantes de ciment avaluades, no es van observar diferències significatives en els riscos cancerígens i no cancerígens deguts a l'exposició a PCDD/Fs, As, i metalls pesants. Els riscos van ser considerats acceptables d'acord amb els estàndards nacionals i internacionals, independentment de l'estat operacional de la planta.
- 4) Els resultats experimentals obtinguts en les fàbriques de ciment aquí estudiades van estar d'acord amb les dades de la literatura científica. Les plantes de ciment que treballen amb les MTD poden complir amb l'actual legislació de la UE sobre emissions a l'aire. L'ús de combustibles alternatius (com fangs de depuradora i CDR) en fàbriques de ciment no modifica substancialment les emissions per xemeneia.
- 5) Tot i no observar-se diferències en els nivells de risc després de la implantació de combustibles alternatius en plantes cementeres, és necessari realitzar estudis de monitorització ambiental a més llarg termini per assegurar que el seu ús no comporti amb el temps cap situació addicional de risc sobre la salut de la població resident a les rodalies de fàbriques de ciment.

7.- Bibliografia

- Abad E, Caixach J, Rivera J, Gustems L, Massaguei G, Puig O (2004) Temporal trends of PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain). *Sci Total Environ* 334-335:279-285
- Aire net, Salut i aire net (2012) Pàgina web: <http://salutarenet.blogspot.com.es>. Últim accés: 20/01/13
- Al-Neami Y, Gomes J, Lloyd OL (2001) Respiratory illnesses and ventilatory function among workers at a cement factory in a rapidly developing country. *Occup Med* 51:367-373
- Amal MF, Migahid MM (2011) Effect of cement-kiln dust pollution on the vegetation in the western Mediterranean desert of Egypt. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 81:28-34
- Ames M, Zemba S, Green L, Botelho MJ, Gossman D, Linkov I, Palma-Oliveira J (2012) Polychlorinated dibenzo(p)dioxin and furan (PCDD/F) congener profiles in cement kiln emissions and impacts. *Sci Total Environ* 419:37-43
- ARC, Agència de Residus de Catalunya (2009) Nivells genèrics de referència dels elements traça en sòls a Catalunya per la protecció de la salut humana. Disponibles en la pàgina web: http://www20.gencat.cat/docs/arc/Home/LAgencia/Publicacions/Sols%20Contaminats/sols_nivellprotsalut.pdf. Últim accés: 7/11/12
- ATSDR, Agency for Toxic substances and Disease Registry (1992a) Toxicological profile for antimony and compounds. U.S. Department of health and human services. Public health service
- ATSDR, Agency for Toxic substances and Disease Registry (1992b) Toxicological profile for Thallium. U.S. Department of health and human services. Public health service
- ATSDR, Agency for Toxic substances and Disease Registry (1998) Toxicological profile for chlorinated dibenzo-p-dioxins. U.S. Department of health and human services. Public health service
- ATSDR, Agency for Toxic substances and Disease Registry (1999) Toxicological profile for mercury. U.S. Department of health and human services. Public health service
- ATSDR, Agency for Toxic substances and Disease Registry (2004a) Toxicological profile for cobalt. U.S. Department of health and human services. Public health service
- ATSDR, Agency for Toxic substances and Disease Registry (2004b) Toxicological profile for copper. U.S. Department of health and human services. Public health service
- ATSDR, Agency for Toxic substances and Disease Registry (2005a) Toxicological profile for nickel. U.S. Department of health and human services. Public health service

- ATSDR, Agency for Toxic substances and Disease Registry (2005b) Toxicological profile for tin and tin compounds. U.S. Department of health and human services. Public health service
- ATSDR, Agency for Toxic substances and Disease Registry (2005c) Toxicological profile for Zinc. U.S. Department of health and human services. Public health service
- ATSDR, Agency for Toxic substances and Disease Registry (2007a) Toxicological profile for arsenic. U.S. Department of health and human services. Public health service
- ATSDR, Agency for Toxic substances and Disease Registry (2007b) Toxicological profile for lead. U.S. Department of health and human services. Public health service
- ATSDR, Agency for Toxic substances and Disease Registry (2008a) Draft toxicological profile for cadmium. U.S. Department of health and human services. Public health service
- ATSDR, Agency for Toxic substances and Disease Registry (2008b) Toxicological profile for chromium. U.S. Department of health and human services. Public health service
- ATSDR, Agency for Toxic substances and Disease Registry (2008c) Draft toxicological profile for manganese. U.S. Department of health and human services. Public health service
- ATSDR, Agency for Toxic substances and Disease Registry (2009) Draft Toxicological profile for Vanadium. U.S. Department of health and human services. Public health service
- Barouki R, Aggerbeck M, Aggerbeck L, Coumoul X (2012) The aryl hydrocarbon receptor system. *Drug Metab Drug Interact* 27:3-8
- Bernhoff RA (2012) Mercury toxicity and treatment: A review of the literature. *J Environ Public Health* 2012:460-508
- Bertoldi M, Borgini A, Tittarelli A, Fattore E, Cau A, Fanelli R, Crosignani P (2012) Health effects for the population living near a cement plant: An epidemiological assessment. *Environ Int* 41:1-7
- Bilen S (2010) Effect of cement dust pollution on microbial properties and enzyme activities in cultivated and no-till soils. *Afr J Microbiol Res* 4:2418-2425
- Bissen M, Frimmel FH (2003) Arsenic-A review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochim Hydrobiol* 31:9-18
- Carreras HA, Pignata ML (2002) Biomonitoring of heavy metals and air quality in Cordoba City, Argentina, using transplanted lichens. *Environ Pol* 117:77-87
- CECIRC, Coordinadora estatal contra la incineración de residuos en cementeras (2012). Pàgina web: <http://www.airelimpio.org>. Últim accés: 20/01/13

- CEMBUREAU, The European cement association (2009) Sustainable cement production. Disponibles en la pàgina web:
<http://www.cembureau.be/sites/default/files/Sustainable%20cement%20production%20Brochure.pdf>. Últim accés: 31/05/12
- CEMBUREAU, The European cement association (2011) Activity report 2011. Disponibles en la pàgina web:
<http://www.cembureau.be/sites/default/files/AR2011.pdf>. Últim accés: 30/07/12
- Chang M, Wu H, Huang C (2000) Evaluation on speciation and removal efficiencies of mercury from municipal solid waste incinerators in Taiwan. *Sci. Total Environ.* 246:165-173
- Conesa JA, Gálvez A, Mateos F, Martín-Gullón I, Font R (2008) Organic and inorganic pollutants from cement kiln stack feeding alternative fuels. *J Hazard Mater* 158:585-592
- Conesa JA, Rey L, Egea S, Rey MD (2011) Pollutant formation and emissions from cement kiln stack using a solid recovered fuel from municipal solid waste. *Environ Sci Tech* 45:5878-5884
- Crossgrove J, Zheng W (2004) Manganese toxicity upon overexposure. *NMR Biomed* 17:544-553
- De Oliveira MT, Pereira JR, Ghizoni JS, Bittencourt ST, Molina GO (2010) Effects from exposure to dental amalgam on systemic mercury levels in patients and dental school students. *Photomed Laser Surg* 28:111-114
- Deja J, Uliasz-Bochenczyk A, Mokrzycki E (2010) CO₂ emissions from Polish cement industry. *Int J Greenh control* 4:583-588
- Del Borghi M, Strazza C, Del Borghi A (2009) The use of alternative fuels in cement kilns. Influence of the atmospheric emissions: The Italian experience. *Rivista dei Combustibili* 63:27-40
- Directive 1998/70/EC of the european parliament and of the council of 13 october 1998, relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Council Directive 93/12/EEC. *Official Journal of the European Communities* L350:58-68
- Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste. *Official Journal of the European Communities* L332:91-111
- Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. *Official Journal of the European Communities* L152:1-44
- Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on the waste and repealing certain Directives. *Official Journal of the European Communities* L312:3-30
- Domingo JL (1996) Vanadium: A review of the reproductive and developmental toxicity. *Reprod Toxicol* 10:175-182

- Eto K, Marumoto M, Takeya M (2010) The pathology of methylmercury poisoning (Minamata disease): The 50th Anniversary of Japanese Society of Neuropathology. *Neuropathology* 30:471-479
- Falcó G, Llobet JM, Bocio A, Domingo JL (2006) Daily Intake of Arsenic, Cadmium, Mercury, and Lead by Consumption of Edible Marine Species. *J Agr Food Chem* 54:6106-6112
- Fell AKM, Thomassen TR, Kristensen P, Egeland T, Kongerud J (2003) Respiratory symptoms and ventilatory function in workers exposed to Portland cement dust. *J Occup Environ Med* 45:1008-1014
- Fell AKM, Notø H, Skogstad M, Nordby K, Eduard W, Svendsen MV, Øvstebø R, Trøseid AMS, Kongerud J (2011) A cross-shift study of lung function, exhaled nitric oxide and inflammatory markers in blood in Norwegian cement production workers. *Occup Environ Med* 68:799-805
- Ferreira AB, Santos JO, Souza SO, Júnior WNS, Alves JDPH (2012) Use of passive biomonitoring to evaluate the environmental impact of emissions from cement industries in Sergipe State, northeast Brazil. *Microchem J* 103:15-20
- Florea AM, Büsselberg D (2006) Occurrence, use and potential toxic effects of metals and metal compounds. *BioMetals* 19:419-427
- Fowler PA, Bellingham M, Sinclair KD, Evans NP, Pocar P, Fischer B, Schaedlich K, Schmidt JS, Amezaga MR, Bhattacharya S, Rhind SM, O'Shaughnessy PJ (2012) Impact of endocrine-disrupting compounds (EDCs) on female reproductive health. *Mol and Cell Endocrinol* 355:231-239
- Frassinetti S, Bronzetti GL, Caltavuturo L, Cini M, Croce CD (2006) The role of zinc in life: A review. *J Environ Pathol Tox* 25:597-610
- FUCEMA, Fundación laboral del cemento y el medio ambiente (2012) Recuperación energética de residuos en la industria cementera. Información técnica. Madrid, Espanya. Disponibles en la pàgina web
<http://www.fundacioncema.org/Uploads/docs/Informaci%F3n%20T%E9cnica%20Recuperaci%F3n%20energ%E9tica.pdf> Últim accés: 14/11/12
- Gaetke LM, Chow CK (2003) Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology* 189:147-163
- Genon G, Brizio E (2008) Perspectives and limits for cement kilns as a destination for RDF. *Waste Manage* 28:2375-2385
- Giannopoulos D, Kolaitis DI, Togkalidou A, Skevis G, Founti MA (2007) Quantification of emissions from the co-incineration of cutting oil emulsions in cement plants - Part II: Trace species. *Fuel* 86:2491-2501
- Giné-Bordonaba J, Vilavert L, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2011) Monitoring environmental levels of trace elements near a hazardous waste incinerator human health risks after a decade of regular operations. *Biol Trace Elem Res* 144:1419-1429

- Giordano F, Dell'Orco V, Fantini F, Grippo F, Perretta V, Testa A, Figà-Talamanca I (2011) Mortality in a cohort of cement workers in a plant of Central Italy. *Int Arch Occup Environ Health* 85:373-379
- Godt J, Scheidig F, Grosse-Siestrup C, Esche V, Brandenburg P, Reich A, Groneberg DA (2006) The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *J Occupational Med Toxicol* 1:1
- Guha Mazumder D, Dasgupta UB (2011) Chronic arsenic toxicity: Studies in West Bengal, India. *Kaohsiung J Med Sci* 27:360-370
- Gupta RK, Majumdar D, Trivedi JV, Bhanarkar AD (2012) Particulate matter and elemental emissions from a cement kiln. *Fuel Process Technol* 104:343-351
- IARC, International Agency for Research on Cancer (1987) Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* 23(7)
- IARC, International Agency for Research on Cancer (1989) Some Organic Solvents, Resin Monomers and Related Compounds, Pigments and Occupational Exposures in Paint Manufacture and Painting. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* 47
- IARC, International Agency for Research on Cancer (1990) Beryllium, Chromium, Nickel and Welding. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* 49
- IARC, International Agency for Research on Cancer (1993) Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufacturing Industry. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* 58
- IARC, International Agency for Research on Cancer (1997) Polychlorinated Dibenzo-para-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* 69
- IARC, International Agency for Research on Cancer (2006a) Cobalt in Hard Metals and Cobalt Sulfate, Gallium Arsenide, Indium Phosphide and Vanadium Pentoxide. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* 86
- IARC, International Agency for Research on Cancer (2006b) Inorganic and Organic Lead Compounds. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* 87
- IARC, International Agency for Research on Cancer (2012a) A Review of Human Carcinogens: Chemical Agents and Related Occupations. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* 100F
- IARC, International Agency for Research on Cancer (2012b) A Review of Human Carcinogens: Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* 100C
- IEA, International Energy Agency (2008) *Energy Technology Perspectives 2008: Scenarios & Strategies to 2050*. Paris, France

- IEA, International Energy Agency (2010) Energy Technology Perspectives 2010: Scenarios & Strategies to 2050. Paris, France
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change (1995) Climate change 1994; radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS92 emission scenarios. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change (2007) Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA
- Järup L, Berglund M, Elinder CG, Nordberg G, Vahter M (1998) Health effects of cadmium exposure - A review of the literature and a risk estimate. Scand J Work Env Health 24:1-51
- Jovović A, Kovačević Z, Radić D, Stojiljković D, Obradović M, Todorović D, Stanojević M (2010) The emission of particulate matters and heavy metals from cement kilns - case study: Co-incineration of tires in Serbia. Chem Ind Chem Eng Q 16:213-217
- Kabir G, Madugu AI (2010) Assessment of environmental impact on air quality by cement industry and mitigating measures: A case study. Environ Monit Assess 160:91-99
- Kakooei H, Gholami A, Ghasemkhani M, Hosseini M, Panahi D, Pouryaghoub G (2012a) Dust exposure and respiratory health effects in cement production. Acta Med Iran 50:122-126
- Kakooei H, Kakouei AA, Poornajaf A, Ferasaty F (2012b) Variability in total dust exposure in a cement factory. Ind Health 50:64-68
- Kara M, Günay E, Tabak Y, Durgut U, Yildiz S, Enç V (2011) Development of refuse derived fuel for cement factories in Turkey. Combustion Sci Technol 183:203-219
- Karstensen KH (2008) Formation, release and control of dioxins in cement kilns. Chemosphere 70:543-560
- Krautler B (2005) Vitamin B12: Chemistry and biochemistry Biochem Soc T 33:806-810
- Krupanidhi S, Sreekumar A, Sanjeevi CB (2008) Copper & biological health. Indian J Med Res 128:448-461
- Kulkarni PS, Crespo JG, Afonso CAM (2008) Dioxins sources and current remediation technologies - A review. Environ Int 34:139-153
- Kumar SS, Singh NA, Kumar V, Sunisha B, Preeti S, Deepali S, Nath SR (2008) Impact of dust emission on plant vegetation in the vicinity of cement plant. Environ Eng Manag J 7:31-35
- Linares V, Perelló G, Nadal M, Gómez-Catalán J, Llobet JM, Domingo JL (2010) Environmental versus dietary exposure to POPs and metals: A probabilistic assessment of human health risks. J Environ Monitor 12:681-688

- Lindén J, Lensu S, Tuomisto J, Pohjanvirta R (2010) Dioxins, the aryl hydrocarbon receptor and the central regulation of energy balance. *Front Neuroendocrinol* 31:452-478
- Linna A, Oksa P, Palmroos P, Roto P, Laippala P, Uitti J (2003) Respiratory health of cobalt production workers. *Am J Ind Med* 44:124-132
- Mandre M, Tuju K, Pärn H, Pikk J, Paasrand K, Kört M (2012) Variation in the morphological structure of the crown of Norway spruce in North Estonian alkalised soil. *For Ecol Manage* 278:9-16
- Marinković N, Pašalić D, Ferenčak G, Gršković B, Rukavina AS (2010) Dioxins and human toxicity. *Arh Hig Rada Toksikol* 61:445-453
- Martí-Cid R, Llobet JM, Castell V, Domingo JL (2008) Dietary intake of arsenic, cadmium, mercury, and lead by the population of Catalonia, Spain. *Biol Trace Elem Res* 125:120-132
- Martinez VD, Vucic EA, Becker-Santos DD, Gil L, Lam WL (2011) Arsenic exposure and the induction of human cancers. *J Environ Public Health* 2011:431287
- Massicotte R, Robidoux P, Sauvé S, Flipo D, Mathiot A, Fournier M, Trottier B (2004) Immunotoxicological response of the earthworm *Lumbricus terrestris* following exposure to cement kiln dusts. *Ecotoxicol Environ Saf* 59:10-16
- Mirzaee R, Kebriaei A, Hashemi SR, Sadeghi M, Shahrakipour M (2008) Effects of exposure to Portland and cement dust on lung function in Portland cement factory workers in Khash, Iran. *Iran J Environ Health Sci Eng* 5:201-206
- Mlakar TL, Horvat M, Kotnik J, Jeran Z, Vuk T, Mrak T, Fajon V (2011) Biomonitoring with epiphytic lichens as a complementary method for the study of mercury contamination near a cement plant. *Environ Monit Assess* 181:225-241
- Mwaiselage J, Bråtveit M, Moen B, Mashalla Y (2004) Cement dust exposure and ventilatory function impairment: An exposure-response study. *J Occup Environ Med* 46:658-667
- Mwaiselage J, Moen B, Bråtveit M (2006) Acute respiratory health effects among cement factory workers in Tanzania: An evaluation of a simple health surveillance tool. *Int Arch Occup Environ Health* 79:49-56
- Nadal M, Perelló G, Schuhmacher M, Cid J, Domingo JL (2008) Concentrations of PCDD/PCDFs in plasma of subjects living in the vicinity of a hazardous waste incinerator: Follow-up and modeling validation. *Chemosphere* 73:901-906
- Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2009) Cost-benefit analysis of using sewage sludge as alternative fuel in a cement plant: A case study. *Environ Sci Polut R* 16:322-328
- Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2011) Long-term environmental monitoring of persistent organic pollutants and metals in a chemical/petrochemical area: Human health risks. *Environ Pollut* 159:1769-1777

- Nath M (2008) Toxicity and the cardiovascular activity of organotin compounds: A review. *Applied Organomet Chem* 22:598-612
- OECD, Organisation for Economic Co-operation and Development (2003) Descriptions of selected key generic terms used in chemical hazard/risk assessment. ENV/JM/MONO(2003)15. OECD Series on Testing and assessment 44
- Olopade JO, Connor JR (2011) Vanadium and neurotoxicity: A review. *Curr T Toxicol* 7:33-39
- Orecchio S (2010) Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of a Natural Reserve (Isola delle Femmine) (Italy) located in front of a plant for the production of cement. *J Hazard Mater* 173:358-368
- OTAN, North Atlantic Treaty Organization (1998) International Toxicity Equivalence Factors (I-TEF) Method of Risk Assessment for Complex Mixture of Dioxins and Related Compounds. Committee on Challenges of Modern Society Report Number 176
- Ots K, Indriksons A, Varnagiryte-Kabasinskiene I, Mandre M, Kuznetsova T, Klõšeiko J, Tilk M, Kõresaar K, Lukjanova A, Kikamägi K (2011) Changes in the canopies of *Pinus sylvestris* and *Picea abies* under alkaline dust impact in the industrial region of Northeast Estonia. *For Ecol Manage* 262:82-87
- Ots K, Mandre M (2012) Monitoring of heavy metals uptake and allocation in *Pinus sylvestris* organs in alkalisated soil. *Environ Monit Assess* 184:4105-4117
- Papanikolaou NC, Hatzidaki EG, Belivanis S, Tzanakakis GN, Tsatsakis AM (2005) Lead toxicity update. A brief review. *Med Sci Monitor* 11:329-336
- Pechova A, Pavlata L (2007) Chromium as an essential nutrient: A review. *Vet Med* 52:1-18
- Pelclová D, Urban P, Preiss J, Lukáš E, Fenclová Z, Navrátil T, Dubská Z, Šenholdova Z (2006) Adverse health effects in humans exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD). *Rev Environ Health* 21:119-138
- Perelló G, Martí-Cid R, Llobet JM, Domingo JL (2008) Effects of Various Cooking Processes on the Concentrations of Arsenic, Cadmium, Mercury, and Lead in Foods. *J Agr Food Chem* 56:11262-11269
- Peter ALJ, Viraraghavan T (2005) Thallium: a review of public health and environmental concerns. *Environ Int* 31:493-501
- Peters S, Thomassen Y, Fechter-Rink E, Kromhout H (2009) Personal exposure to inhalable cement dust among construction workers. *J Environ Monit* 11:174-180
- Pey J, Pérez N, Querol X, Alastuey A, Cusack M, Reche C (2010) Intense winter atmospheric pollution episodes affecting the Western Mediterranean. *Sci Total Environ* 408:1951-1959
- Pradeep Kumar KN, Hegde AM (2011) Lead toxicity in children: A review. *Medico-Legal Update* 11:100-103

- Predicatori F, Intini B, Frontero P, Martinelli C, Culmone LR, Brunelli S, Salomoni A, Mosconi C, Mattiolo G (2009) Influence of a cement industry on the fine and ultrafine particles composition in a rural area. *Radiat Prot Dosimet* 137:288-293
- Prisciandaro M, Mazziotti G, Veglió F (2003) Effect of burning supplementary waste fuels on the pollutant emissions by cement plants: A statistical analysis of process data. *Resour Conserv Recycling* 39:161-184
- Real Decreto 9/2005 de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. *Boletín oficial del estado* 15: 1833-1843
- Real Decreto 102/2011 de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. *Boletín oficial del estado* 25: 9574-9626
- Rivera-Mancía, S, Ríos, C, Montes, S (2011) Manganese accumulation in the CNS and associated pathologies. *BioMetals* 24:811-825
- Rodrigues FA, Joeke I (2011) Cement industry: sustainability, challenges and perspectives. *Environ Chem Lett* 9:151-166
- Rodriguez JH, Weller SB, Wannaz ED, Klumpp A, Pignata ML (2011) Air quality biomonitoring in agricultural areas nearby to urban and industrial emission sources in Córdoba province, Argentina, employing the bioindicator *Tillandsia capillaris*. *Ecol Ind* 11:1673-1680
- Rossmann TG, Uddin AN, Burns FJ (2004) Evidence that arsenite acts as a cocarcinogen in skin cancer. *Toxicol Appl Pharmacol* 198:394-404
- Rovira J, Mari M, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2010) Partial replacement of fossil fuel in a cement plant: Risk assessment for the population living in the neighborhood. *Sci Total Environ* 408:5372-5380
- Rovira J, Mari M, Schuhmacher M, Nadal M, Domingo JL (2011a) Monitoring environmental pollutants in the vicinity of a cement plant: A temporal study. *Arch Environ Contam Toxicol* 60:372-384
- Rovira J, Mari M, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2011b) Use of sewage sludge as secondary fuel in a cement plant: Human health risks. *Environ Int* 37:105-111
- Rovira J, Mari M, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2011c) Levels of metals and PCDD/Fs in the vicinity of a cement plant: Assessment of human health risks. *J Environ Sci Heal A* 46:1075-1084
- Saha A (2005) Thallium toxicity: A growing concern. *Indian J Occupational Environ Med* 9:53-56
- Saha R, Nandi R, Saha B (2011) Sources and toxicity of hexavalent chromium. *J Coord Chem* 64:1782-1806
- Sanders T, Liu Y, Buchner V, Tchounwou PB (2009) Neurotoxic effects and biomarkers of lead exposure: A review. *Rev Environ Health* 24:15-45

- Satarug S (2012) Long-term exposure to cadmium in food and cigarette smoke, liver effects and hepatocellular carcinoma. *Curr Drug Metab* 13:257-271
- Satarug S, Moore MR (2004) Adverse health effects of chronic exposure to low-level cadmium in foodstuffs and cigarette smoke. *Environ Health Perspect* 112:1099-1103
- Schaumlöffel D (2012) Nickel species: Analysis and toxic effects. *J Trace Elem Med Bio* 26:1-6
- Schug TT, Janesick A, Blumberg B, Heindel JJ (2011) Endocrine disrupting chemicals and disease susceptibility. *J Steroid Biochem* 127:204-215
- Schuhmacher M, Domingo JL, Garreta J (2004) Pollutants emitted by a cement plant: health risks for the population living in the neighborhood. *Environ Res* 95:198-206
- Schuhmacher M, Nadal M, Domingo JL (2009) Environmental monitoring of PCDD/Fs and metals in the vicinity of a cement plant after using sewage sludge as a secondary fuel. *Chemosphere* 74:1502-1508
- Sharma S, Agrawal RP, Choudhary M, Jain S, Goyal S, Agarwal V (2011) Beneficial effect of chromium supplementation on glucose, HbA1C and lipid variables in individuals with newly onset type-2 diabetes. *J Trace Elem Med Bio* 25:149-153
- Strazza C, Del Borghi A, Gallo M, Del Borghi M (2011) Resource productivity enhancement as means for promoting cleaner production: Analysis of co-incineration in cement plants through a life cycle approach. *J Clean Prod* 19:1615-1621
- Svendsen K, Syversen T, Melø I, Hilt B (2010) Historical exposure to mercury among Norwegian dental personnel. *Scand J Work Env Health* 36:231-241
- Tajudeen Y, Okpuzor J, Fausat AT (2011) Investigation of general effects of cement dust to clear the controversy surrounding its toxicity. *Asian Journal of Scientific Research* 4:315-325
- US EPA, United States Environmental Protection Agency (1999a) Method TO-9A. Determination of Polychlorinated, Polybrominated and Brominated/Chlorinated, Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Ambient Air. Center for Environmental Research Information Office of Research and Development Development, Cincinnati, OH, USA
- US EPA, United States Environmental Protection Agency (1999b) Method IO-1.2 Determination of PM10 in Ambient Air Using the Thermo Environmental Instruments (formerly Wedding) Continuous Beta Attenuation Monitor. Center for Environmental Research Information Office of Research and Development, Cincinnati, OH, USA
- US EPA, United States Environmental Protection Agency (2005). Guidelines for Carcinogen Risk Assessment EPA/630/P-03/001F. Risk Assessment Forum, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, USA

- Valderrama C, Granados R, Cortina JL, Gasol CM, Guillem M, Josa A (2012) Implementation of best available techniques in cement manufacturing: A life-cycle assessment study. *J Clean Prod* 25:60-67
- van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M, De Vito M, Farland W, Feeley M, Fiedler H, Hakansson H, Hanberg A, Haws L, Rose M, Safe S, Schrenk D, Tohyama C, Tritscher A, Tuomisto J, Tysklind M, Walker N, Peterson RE (2006) The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol Sci* 93:223-241
- van Oss HG, Padovani AC (2002) Cement manufacture and the environment - Part I: Chemistry and technology. *J Ind Ecol* 6:89-106
- van Oss HG, Padovani AC (2003) Cement manufacture and the environment - Part II: Environmental challenges and opportunities. *J Ind Ecol* 7:93-126
- VDI, Verein Deutscher Ingenieure (2003) Emission measurement - Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) - Dilution method; Example of application of DIN EN 1948 for the concentration range 0,1 ng I-TEQ/m³ and supplement to DIN EN 194. Düsseldorf, Germany
- WBCSD, IEA, World Business Council for Sustainable Development, International Energy Agency (2008) Cement Technology Roadmap 2009. Carbon emissions reductions up to 2009. Paris, France
- Wegiel M, Chrzaszcz R, Maślanka A, Grochowalski A (2011) Study on the determination of PCDDs/Fs and HCB in exhaust gas. *Chemosphere* 85:481-486
- Yorifuji T, Tsuda T, Inoue S, Takao S, Harada M (2011) Long-term exposure to methylmercury and psychiatric symptoms in residents of Minamata, Japan. *Environ Int* 37:907-913
- Yubero E, Carratalá A, Crespo J, Nicolás J, Santacatalina M, Nava S, Lucarelli F, Chiari M (2011) PM₁₀ source apportionment in the surroundings of the San Vicente del Raspeig cement plant complex in southeastern Spain. *Environ Sci Pollut R* 18:64-67
- Zabaniotou A, Theofilou C (2008) Green energy at cement kiln in Cyprus-Use of sewage sludge as a conventional fuel substitute. *Renew Sust Energ Rev* 12:531-541
- Zelege ZK, Moen BE, Bråtveit M (2010) Cement dust exposure and acute lung function: A cross shift study. *BMC Pulmonary Medicine* 10:19
- Zelege ZK, Moen BE, Bråtveit M (2011) Lung function reduction and chronic respiratory symptoms among workers in the cement industry: A follow up study. *BMC Pulmonary Medicine* 11:50
- Zemba S, Ames M, Green L, Botelho MJ, Gossman D, Linkov I, Palma-Oliveira J (2011) Emissions of metals and polychlorinated dibenzo(p)dioxins and furans (PCDD/Fs) from Portland cement manufacturing plants: Inter-kiln variability and dependence on fuel-types. *Sci Total Environ* 409:4198-4205

