

Determinación de propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de dioxinas y furanos por el método de contribución de grupos

Physico-chemical and thermodynamic properties determination in dioxins and furans by the group contribution method

CÉSAR AUGUSTO GARCÍA UBAQUE

Ingeniero Civil, doctor en Ingeniería. Docente de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Bogotá, Colombia.

Contacto: cagarciau@udistrital.edu.co

MARÍA CAMILA GARCÍA VACA

Ingeniera Química. Estudiante de Maestría en Ingeniería Química de la Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia. Contacto: mc.garcia149@uniandes.edu.co

MARTHA LUCÍA VACA BOHÓRQUEZ

Psicóloga, magíster en Administración y Negocios. Consultora independiente. Bogotá, Colombia. Contacto: ml.vaca68@uniandes.edu.co

Fecha de recepción: 15 de octubre de 2012

Fecha de aceptación: 12 de febrero de 2013

Clasificación del artículo: investigación

Financiamiento: Universidad de los Andes
- Universidad Distrital Francisco José de Caldas

Palabras clave: combustión, dioxinas, furanos, incineración, método de contribución de grupos, residuos sólidos urbanos.

Key words: combustion, dioxins, furans, incineration, group contribution method, municipal solid wastes.

RESUMEN

Mediante el método de contribución de grupos propuesto por Joback se determinan algunas propiedades termodinámicas tales como: Entalpía Estándar de Formación (ΔH_f°), Energía Libre de Gibbs Estándar de Formación (ΔG_f°) y Capacidad Calorífica Estándar a presión constante (C_p°). Para

el caso específico de dioxinas y furanos en estado estándar de gas ideal se estimaron propiedades fisicoquímicas como Temperatura crítica (T_c), Presión crítica (P_c), Volumen crítico (V_c), Temperatura de ebullición (T_b) y Temperatura de fusión (T_f) usando algunas relaciones termodinámicas. Se encontraron variaciones en las temperaturas de fusión de las dioxinas entre los datos experimentales y los

estimados que van desde 12,2% en tetra-dioxinas hasta 61,2% en tri-dioxinas. En comparación con los trabajos anteriores que emplean el método semi-empírico y el método de estructura electrónica, la estimación realizada arroja valores mayores para las propiedades termodinámicas, con excepción de la ΔG_f° en la familia de las octa-dioxinas. Los resultados pueden ser usados como datos de entrada en simuladores de combustión para determinar el equilibrio químico de estas sustancias y sus elementos constitutivos.

ABSTRACT

Thermodynamic properties as: Standard Formation Enthalpy (ΔH_f°), Free Gibbs Energy Standard Formation (ΔG_f°) and Standard Calorific Capacity at a constant pressure (C_p°) are determined

by the Group Contribution Method proposed by Joback. In Dioxins and Furans case, assuming an ideal gas behavior, physicochemical properties like Critical Temperature (T_c), Critical Pressure (P_c), Critical Volume (V_c), Boiling Temperature (T_b) and Melting Temperature (T_f), were estimated using thermodynamic relationships. Dioxins show a melting temperatures variation between 12,2% for tetra-dioxins and 61,2% for Tri-dioxins. Comparing these results with previous studies where semi empirical method and electronic structure method were used, higher values of thermodynamic properties were found except for Free Gibbs Energy Standard Formation in Octa-dioxins family. These results may be used as input data for combustion simulation software to determine chemical balance of such substances and their constituting elements.

* * *

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de los principales problemas ambientales críticos en Latinoamérica se encuentra la disposición de los residuos sólidos. Actualmente existen 2 alternativas fundamentales para la disposición de residuos sólidos urbanos (RSU): el sistema de

relleno sanitario y la incineración. En la tabla 1 se presenta una comparación entre estas 2 opciones.

La incineración es un tratamiento térmico que permite resolver en gran medida los principales problemas causados por los rellenos sanitarios, pero a su vez genera 2 peligrosos productos de

Tabla 1. Comparación de sistemas de disposición de residuos sólidos urbanos

Punto evaluación	Relleno sanitario	Incineración
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> Baja incidencia ambiental si existen terrenos adecuados y el método de explotación es aplicado correctamente. Fácil operación y bajos costos de tratamiento. 	<ul style="list-style-type: none"> Gran reducción en volumen de los residuos. Posibilidades de recuperación de energía. Ocupación de un espacio reducido.
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> Necesidad de instalaciones complejas de tratamiento de lixiviados. Necesidad de emplazamientos adecuados, impermeables, alejados de poblaciones y de considerable superficie. Riesgo de contaminación de aguas superficiales y subterráneas. 	<ul style="list-style-type: none"> Necesidad de depuración de gases exigente. Inversión inicial muy alta. Riesgo para la salud pública por las emisiones de dioxinas y furanos al ambiente.

Fuente: tomado de [1].

combustión a nivel de residuos sólidos y emisiones atmosféricas. Se trata de las dioxinas y furanos (PCDD/PCDF), un grupo de sustancias tóxicas y cancerígenas formadas como subproducto de la incineración de RSU [2]. Dado su gran impacto de tipo ambiental, se hace necesario disponer de una caracterización detallada de su formación para plantear posibles alternativas de control.

Teniendo en cuenta la alta toxicidad asociada a estos compuestos no es fácil su manipulación a nivel de laboratorio, por tanto es necesario realizar las estimaciones usando diversas herramientas de tipo matemático como el método de contribución de grupos propuesto por Joback [3], para la determinación de algunas propiedades fisicoquímicas y termodinámicas elementales que son requeridas como información básica en simuladores específicos de combustión como GASEQ (Chemical Equilibrium Program in Perfect Gases), lo cual permite modelar la formación de dioxinas y furanos en procesos de incineración de residuos sólidos urbanos. La mayoría de los simuladores requieren datos de entrada correspondientes a propiedades fisicoquímicas y termodinámicas sin los cuales es imposible realizar una adecuada aproximación.

Este trabajo forma parte de un proyecto de investigación que estudió la viabilidad técnica y ambiental de incinerar residuos sólidos urbanos de origen doméstico en hornos ladrilleros de tipo continuo. Con los resultados obtenidos, se llevó a cabo la evaluación teórica de la termodinámica de formación de PCDD/PCDF que podrían llegar a generarse en este tipo de procesos [4].

2. METODOLOGÍA

2.1 Características de las PCDD/PCDF

Las dioxinas y furanos son sólidos cristalinos de color blanco, con puntos de fusión y ebullición

Tabla 2. Puntos de fusión experimentales de dioxinas

Compuesto	Punto de fusión (°C)	Promedio (°C)
1-MonoCDD	105	97,0
2-MonoCDD	89	
2,3-DiCDD	164	157,5
2,8-DiCDD	151	
1,2,4-TriCDD	129	146,0
2,3,7-TriCDD	163	
1,2,3,4-TCDD	190	247,5
2,3,7,8-TCDD	305	
1,2,3,7,8-PeCDD	241	223,5
1,2,4,7,8-PeCDD	206	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	275	268,3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	286	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	244	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	265	265,0
OCDD	332	332,0

Fuente: tomado de [6].

relativamente altos (tabla 2), poseen alta estabilidad térmica y se descomponen a temperaturas por encima de 750 °C [5].

Están conformados por la unión de dos anillos bencénicos a través de un anillo mono o di oxigenado (figura 1). Presentan diversas sustituciones de hidrógeno por cloro, por lo que se les conoce como Policlorodibenzil Dioxinas (PCDD) y Policlorodibencil Furanos (PCDF). Se caracterizan por tener propiedades altamente tóxicas y de estos, el compuesto más peligroso corresponde al 2, 3, 7, 8 TCDD [7]. Existen 135 isómeros para los furanos y 75 para las dioxinas que son generados en una gran variedad de procesos industriales y de combustión. Están clasificados como compuestos

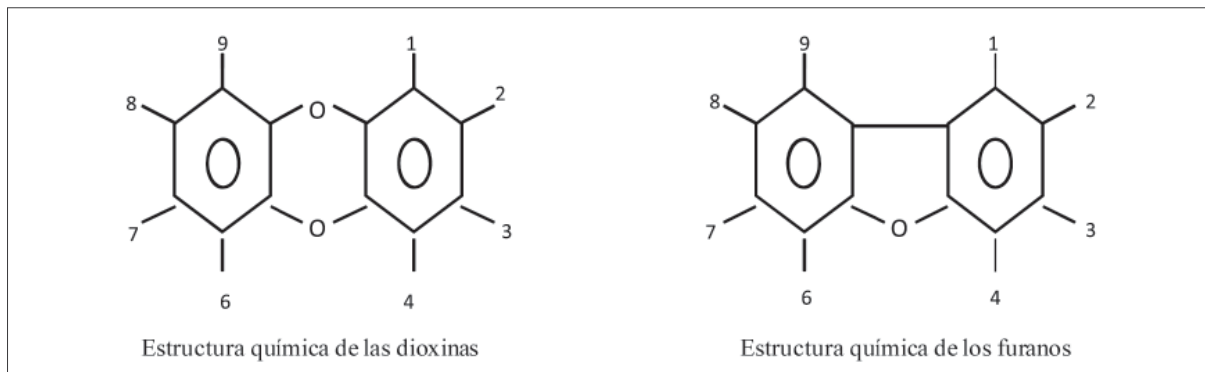


Figura 1. Estructura química de las dioxinas y furanos
Fuente: elaboración propia.

orgánicos persistentes y se encuentran dispersos en concentraciones pequeñas [8].

En un proceso de incineración, estos compuestos se presentan principalmente debido a las siguientes condiciones [9] - [12].

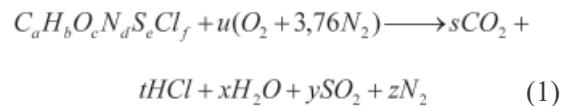
- Estar presentes en la alimentación del incinerador.
- A partir de precursores similares, como fenoles clorados y bifenilos policlorados.
- Por síntesis por combustión incompleta en las diferentes fases del incinerador, de acuerdo con los precursores originados de especies orgánicas presentes en los residuos y especies donadoras de cloro.
- A partir de precursores organoclorados por reacciones térmicas.
- Por síntesis de novo a partir de productos químicos no relacionados.

En los residuos sólidos urbanos existen precursores de dioxinas y furanos debido a la presencia de cloro y/o anillos bencénicos en cierto tipo de productos de uso común como insecticidas, pesticidas y limpiadores, entre otros. Sustancias como benceno, etilbenceno, tolueno, clorobenceno, cloroetano, silvex, diclorometano, toxaphen,

methoxychlor y tetracloroetano, son algunos de los precursores presentes.

2.2 Combustión de RSU

La fórmula estequiométrica para la combustión de RSU se representa en forma condensada en la ecuación (1).



Los contaminantes emitidos producto de la reacción de combustión, están directamente relacionados con la composición química de los residuos y el suministro de aire [13].

La heterogeneidad de los RSU no permite establecer una condición estable en la combustión y por ende las condiciones de formación de PCDD/PCDF varían en términos de la composición de los residuos y las condiciones de combustión.

2.3 Estimación de propiedades

Es necesaria la estimación de propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de las dioxinas y furanos de forma no experimental, ya que la

Tabla 3. Contribución de grupos

Grupo	ΔT_c	ΔP_c	ΔV_c	ΔT_b	ΔT_f
1	0,0105	0,0049	58	38,13	13,55
2	0,0143	0,008	32	31,01	37,02
3	0,0082	0,0011	41	26,73	8,13
4	0,0098	0,0048	13	31,22	23,05

Fuente: elaboración propia.

toxicidad de este tipo de compuestos no permite manipularlas de manera confiable y segura. Aunque existen varios métodos termodinámicos para realizar la estimación de propiedades de diferentes compuestos como el de Ambrose [14], Klinczewics [15] y otros que a su vez están basados en Lyndersen [16], se utilizó el método de contribución de grupos propuesto por Joback debido a su sencillez y amplia correlación con datos experimentales.

Este método asume que cada grupo funcional dentro de una molécula contribuye de forma diferente a cada una de las propiedades de la sustancia [17]. En la tabla 3 se listan los valores establecidos por Joback para la contribución de los grupos presentes en las moléculas de dioxinas y furanos que se pueden ver en la figura 2.

La sumatoria algebraica de cada uno de los aportes de los grupos moleculares establecidos que conforman el compuesto de análisis, teniendo en cuenta algunos coeficientes y número de grupos,

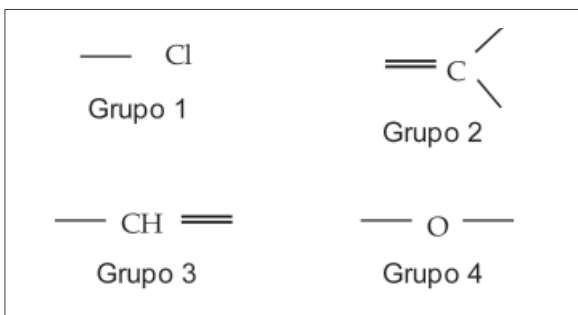


Figura 2. Grupos presentes en las PCDD/PCDF

Fuente: elaboración propia.

da como resultado el valor de la propiedad analizada. A continuación se presentan las ecuaciones específicas para el método de Joback (ecuación (2), ecuación (3), ecuación (4), ecuación (5), ecuación (6), ecuación (7), ecuación (8), ecuación (9)):

$$T_c = T_b \left[0,584 + 0,965 \sum \Delta_T - \left(\sum \Delta_T \right)^2 \right]^{-1} \quad (2)$$

$$P_c = \left(0,113 + 0,0032 n_A - \sum \Delta_P \right)^{-2} \quad (3)$$

$$V_c = 17,5 + \sum \Delta_V \quad (4)$$

$$T_b = 198 + \sum \Delta_B \quad (5)$$

$$T_f = 122 + \sum \Delta_F \quad (6)$$

$$\Delta H_f^\circ(298K) = 68,29 + \sum_j n_j \Delta_H \quad (7)$$

$$\Delta G_f^\circ(298K) = 53,88 + \sum_j n_j \Delta_G \quad (8)$$

$$C_p^\circ = \left(\sum_j n_j \Delta_a - 37,93 \right) + \left(\sum_j n_j \Delta_b + 0,210 \right) T + \left(\sum_j n_j \Delta_c - 3,91 * 10^{-4} \right) T^2 + \left(\sum_j n_j \Delta_d + 2,06 * 10^{-7} \right) T^3 \quad (9)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en la estimación de las propiedades se presentan en las tablas 4, 5, 6 y 7, donde M, D, T, TT, P, H, HT y O indican el número de cloros que posee la estructura, F corresponde a furano y D a dioxina.

Los valores obtenidos en la estimación de las propiedades fisicoquímicas son consistentes para las 2 familias de sustancias. Los rangos de datos obtenidos son adecuados, ya que a medida que aumenta el número de cloros presentes en las moléculas, la presión crítica disminuye y las temperaturas críticas de ebullición y fusión, así como el

Tabla 4. Propiedades críticas de furanos

	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm ³ /mol)	Tb (K)	Tf (K)
MF	863,67	35,18	535,5	609,51	400,61
DF	909,86	33,11	584,5	651,92	443,05
TF	955,40	31,21	633,5	694,33	485,49
TTF	1.000,42	29,47	682,5	736,74	527,93
PF	1.045,04	27,88	731,5	779,15	570,37
HF	1.089,38	26,41	780,5	821,56	612,81
HTF	1.133,54	25,05	829,5	863,97	655,25
OF	1.177,62	23,80	878,5	906,38	697,69

Fuente: elaboración propia.

Tabla 5. Propiedades críticas de dioxinas

	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm ³ /mol)	Tb (K)	Tf (K)
MD	899,71	35,86	548,5	640,73	423,66
DD	945,37	33,72	597,5	683,14	466,10
TD	990,47	31,78	646,5	725,55	508,54
TTD	1.035,13	29,99	695,5	767,96	550,98
PD	1.079,96	28,35	744,5	810,73	593,42
HD	1.123,61	26,85	793,5	852,78	638,86
HTD	1.167,63	25,46	842,5	895,19	678,30
OD	1.211,63	24,17	891,5	937,60	720,74

Fuente: elaboración propia.

Tabla 6. Propiedades termodinámicas de furanos

	DH _f ^o (kJ/mol)	DG _f ^o (kJ/mol)	C _p ^o (J/mol K)
MF	105,36	240,70	-48,66+1,008T-8,65E-04T ² +2,95E-07T ³
DF	78,15	219,14	-21,47+0,9555T-8,19E-04T ² +2,79E-07T ³
TF	50,94	197,58	5,72+0,902T-7,72E-04T ² +2,63E-07T ³
TTF	23,73	176,02	32,91+0,849T-7,25E-04T ² +2,47E-07T ³
PF	-3,48	154,46	60,1+0,797T-6,79E-04T ² +2,32E-07T ³
HF	-30,69	132,90	87,29+0,744T-6,32E-04T ² +2,16E-07T ³
HTF	-57,90	111,34	114,48+0,692T-5,85E-04T ² +2,00E-07T ³
OF	-85,11	89,78	141,67+0,639T-5,39E-04T ² +1,84E-07T ³

Fuente: elaboración propia.

Tabla 7. Propiedades termodinámicas de dioxinas

	DHof (kJ/mol)	DGof (kJ/mol)	Cop (J/mol K)
MD	-32,80	142,48	-36,46+0,995T-8,05E-04T ² +2,57E-07T ³
DD	-60,01	120,92	-9,27+0,942T-7,58E-04T ² +2,41E-07T ³
TD	-87,22	99,36	17,92+0,889T-7,12E-04T ² +2,25E-07T ³
TTD	-114,43	77,80	45,11+0,837T-6,65E-04T ² +2,09E-07T ³
PD	-141,63	56,24	72,30+0,784T-6,18E-04T ² +1,93E-07T ³
HD	-168,85	34,68	99,49+0,732T-5,72E-04T ² +1,77E-07T ³
HTD	-196,06	13,12	126,68+0,679T-5,25E-04T ² +1,61E-07T ³
OD	-223,37	-8,44	153,87+0,626T-4,78E-04T ² +1,45E-07T ³

Fuente: elaboración propia.

volumen crítico, aumentan. Lo anterior es evidenciado en las tablas de resultados 4 y 5, al comparar los valores y la tendencia de disminución de los valores así: $T_c > T_b > T_f$.

La comparación del valor promedio del punto de fusión de la tabla 2, con respecto a los resultados estimados en la tabla 5, se presenta en la tabla 8. Estos resultados indican que existen porcentajes de variación entre los datos experimentales y los valores estimados, que van desde 12,2% para la familia de TTD hasta 61,2% para la familia de TD.

Tabla 8. Comparación de Tf en dioxinas

	Valor experimental (°C)	Dato estimado (°C)	Porcentaje de variación
MD	97,0	150,5	55,2
DD	157,5	193,0	22,5
TD	146,0	235,4	61,2
TTD	247,5	277,8	12,2
PD	223,5	320,3	43,3
HD	268,3	365,7	36,3
HTD	265,0	405,2	52,9
OD	332,0	447,6	34,8

Fuente: elaboración propia.

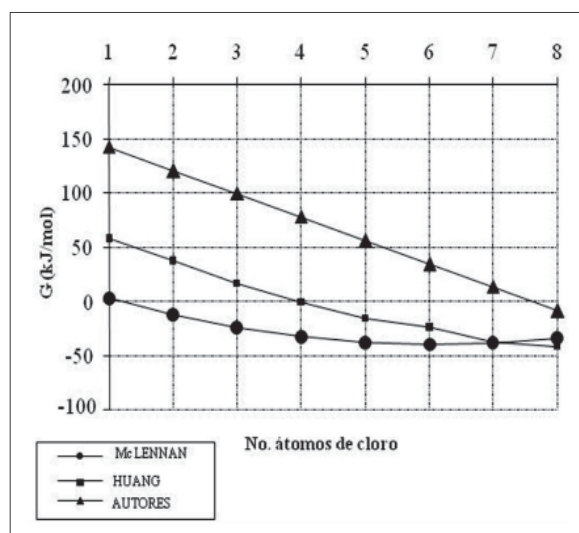


Figura 3. Perfil general de entalpía de formación en estado gaseoso de las dioxinas

Fuente: elaboración propia.

El comportamiento general de los resultados obtenidos para las propiedades termodinámicas es coherente con lo reportado en la bibliografía para estas sustancias. Los resultados de dioxinas se comparan con los datos reportados en los trabajos de McLennan [18] y Huang [19] en las figuras 3, 4 y 5.

En la figura 3 se aprecia que en ambos casos existe una tendencia a la disminución en el valor de

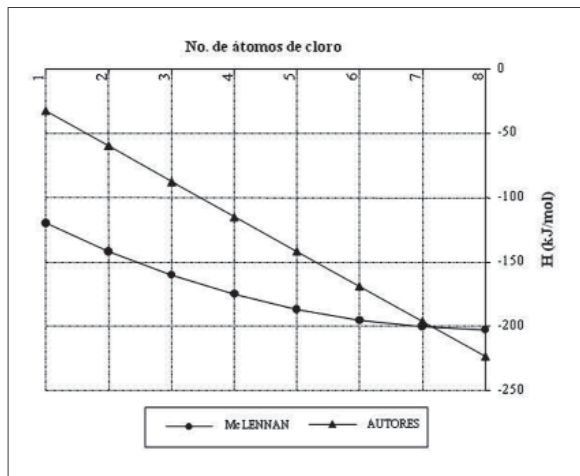


Figura 4. Perfil general de energía libre de formación en estado gaseoso de las dioxinas

Fuente: elaboración propia.

la entalpía de formación a medida que aumenta el número de cloros presente en la molécula. La estimación por el método de Joback presenta valores más altos que el método semiempírico. La mayor variación se presenta en la familia de monodioxinas y para la familia de heptadioxinas, hay coincidencia en el valor del resultado obtenido.

En todos los casos existe una tendencia a la disminución en el valor de la energía libre de formación (figura 4), a medida que aumenta el número de cloros presentes en la molécula. La estimación por el método de Joback presenta valores mayores que los métodos semiempírico y de estructura electrónica. La mayor variación se presenta en la familia de monodioxinas y en el caso de la familia de octadioxinas, la diferencia disminuye.

Existe una tendencia al aumento en el valor de la capacidad calorífica a presión constante a medida que aumenta el número de cloros presentes en la molécula (figura 5). La estimación por el método de Joback presenta valores mayores que el método semiempírico, pero las pendientes son muy similares. Las variaciones en los valores estimados son menores al 10%.

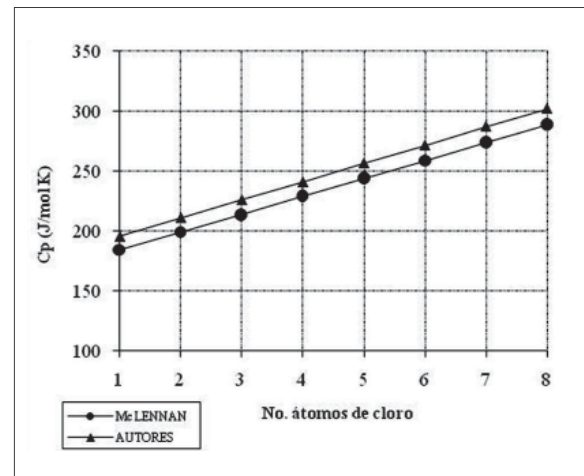


Figura 5. Perfil general de la capacidad calorífica a presión constante en estado gaseoso de las dioxinas

Fuente: elaboración propia.

4. CONCLUSIONES

Se puede concluir que los valores obtenidos en la estimación de las propiedades fisicoquímicas son consistentes con la información disponible tanto para las dioxinas como para los furanos.

Los valores obtenidos muestran que a medida que aumenta el número de cloros presentes en las moléculas, la presión crítica disminuye y las temperaturas críticas de ebullición y fusión, así como el volumen crítico, aumentan.

El comportamiento general de los resultados obtenidos para las propiedades termodinámicas es coherente con lo reportado en la bibliografía para estas sustancias.

Se aprecia que existe una tendencia a la disminución en el valor de la entalpía de formación a medida que aumenta el número de cloros presente en las moléculas estudiadas.

La estimación por el método de Joback presenta valores más altos que el método semiempírico y se presenta mayor variación en la familia de las monodioxinas.

En todos los casos se observa que existe una tendencia a la disminución en el valor de la energía libre de formación a medida que aumenta el número de cloros presentes en la molécula.

La estimación por el método de Joback también arroja valores mayores que los métodos semiempírico y de estructura electrónica. La mayor variación se presenta en la familia de monodioxinas y en el caso de la familia de octadioxinas esta diferencia disminuye. Se observa una tendencia al aumento en el valor de la capacidad calorífica a presión constante a medida que aumenta el número de cloros presentes en la molécula.

En general se puede concluir que los resultados obtenidos pueden tomarse como base de información para realizar la evaluación termodinámica de la formación de dioxinas y furanos en procesos de combustión. Como trabajo complementario, se recomienda llevar a cabo esta evaluación por medio de programas y simuladores computacionales para poder establecer de manera preliminar los equilibrios químicos de formación para estos compuestos con sus elementos constitutivos, ya que esta herramienta puede ser de utilidad en estimaciones teóricas de procesos de incineración de residuos, a partir de información lo más detallada posible de la composición fisicoquímica de los residuos.

REFERENCIAS

- [1] Fundación Mapfre, *Implicación Ambiental de la Incineración de Residuos Urbanos, Hospitalarios e Industriales*. Madrid: Fundación Mapfre, Itsemap Ambiental, 1994.
- [2] G. Tchobanoglous, H. Theisen, y S. Vigil, *Gestión Integral de Residuos Sólidos*. Madrid: McGraw-Hill, 1998.
- [3] K. Joback, and R. Reid, "Estimation of Pure-compounds Properties from Group Contribution", *Chemical Engineering Communications*, vol. 57, no. 1, pp. 233-243, 1987.
- [4] J. Moreno-Piraján, C. García-Ubaque and R. Fajardo, "Evaluation of the Dioxin and Furan formation thermodynamics in combustion processes of Municipal Solid Wastes MSW", *Eclética Química*, vol. 32, no. 1, pp. 15-18, 2007.
- [5] U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Dioxins and Furans*, USEPA, Research Triangle Park, North Carolina, EPA-454/R-97-003, pp 3.1-3.9, 1997.
- [6] K. Tuppurainen, I. Halonen, P. Ruokojärvi, J. Tarhanen and J. Ruuskanen, "Formation of PCDDs and PCDFs in Municipal Solid Waste Incineration and its Inhibition Mechanisms", *Chemosphere*, vol. 36, no. 7, pp. 1493-1511, 1998.
- [7] M. La Grega, P. Buckingham, y J. Evans, *Gestión de Residuos Tóxicos*. Madrid: McGraw-Hill, 1996.
- [8] Organización de Naciones Unidas, *Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes*, ONU, Estocolmo, Apéndice C, p. 33, 2001.
- [9] I. Halonen, T. Kari, and R. Juhani, "Formation of aromatic chlorinated compounds catalyzed by copper and iron", *Chemosphere*, vol. 34, no. 12, pp. 2649-2662, 1997.
- [10] H. Huang, and A. Buekens, "On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes", *Chemosphere*, vol. 31 no. 9, pp. 4099-4117, 1995.

- [11] H. Fiedler, "Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment", *Chemosphere*, vol. 32, no. 1, pp. 55-64, 1996.
- [12] N. Teruyaki, A. Osamu, O. Souichi and M. Hideaki, "Formation of toxic chemical including PCDD related compounds by combustion from a small home waste incinerator", *Chemosphere*, vol. 62, no. 3, pp. 459-468, 2006.
- [13] D. Tillman, *The Combustion of Solid Fuels and Wastes*. Academic Press, San Diego, 1991.
- [14] B. Poling, J. Prausnitz and J. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*. New York: McGraw - Hill, 2001.
- [15] J. Connett, J. Counsell and D. Lee, "Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XLIV. Vapour heat capacities and enthalpies of vaporization of methyl acetate, ethyl acetate, and propyl acetate", *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 8, no. 12, pp 1199-1203, 1976.
- [16] K. Klncewicz an R. Reid. "Estimation of Critical Properties with Group Contribution Methods", *AIChE Journal*, vol. 30, no. 1, pp. 137-142, 1984.
- [17] A. Lydersen. *Estimation of critical properties of organic compounds*, Madison: University of Wisconsin College Engineering, pp. 87-124, 1978.
- [18] A. McLennan. *Thermodynamics of Dioxin Formation*, Ms.C. Chemical Engineering Thesis, University of Queensland, pp. 120-122, Australia, 1988.
- [19] C. Huang, K. Harrison, J. Madura and J. Dolfing, "Gibbs free energies of formation of PCDDS: Evaluation of estimation methods and application for predicting dehalogenation pathways", *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 15, no. 6, pp. 824-836, 1996.