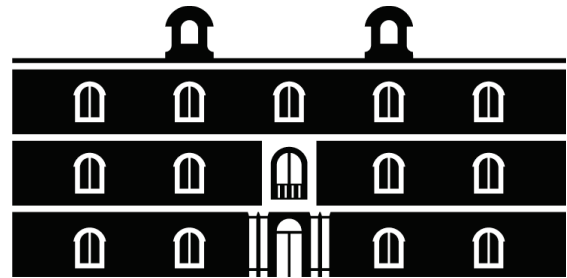


Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales
etsii UPCT

METODOLOGÍA PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS PROCEDENTES DE LAVADEROS DE INSTALACIONES MINERAS

Titulación: I.T.I. Química Industrial
Alumno: Carlos Almau López
Director: Dr. Isidro Jesús Ibarra Berrocal

Cartagena, 27 de septiembre de 2012

Índice General

Índice de figuras	V
Índice de tablas	VII
CAPÍTULO 1 Introducción.	1
1.1. Contaminación de las aguas.	1
1.1.1. Introducción	1
1.1.2. Tipos de aguas	2
1.1.3. Perspectivas ecológicas de la contaminación del agua.	3
1.1.4. La industria y la protección del medio ambiente.	5
1.1.5. Los vertidos.	7
1.1.5.1. Clasificación de los residuos industriales líquidos.	7
1.1.6. Metales pesados.	9
1.2. Parámetros de calidad del agua.	11
1.2.1. Introducción.	11
1.2.2. Parámetros físicos.	12
1.2.3. Parámetros químicos.	14
1.2.4. Parámetros indicativos de contaminación orgánica y biológica.	20
1.2.5. Parámetros radiológicos.	21
1.3. Explotaciones mineras.	21
1.3.1 Actividades mineras.	21
1.3.2. Tipos de explotaciones. Características generales.	23
1.3.3. Afecciones ambientales asociadas a la minería metálica.	26
1.3.4. Mina de aguas teñidas.	29
1.4. Técnicas de remediación de aguas ácidas.	31
1.4.1. Introducción.	31

1.4.2. Criterios de selección de los sistemas adecuados de tratamientos de agua.	33
1.4.3. Técnicas de tratamiento en superficie.	35
1.4.3.1. Balsas de sedimentación.	36
1.4.3.2. Acciones químicas.	36
1.4.3.2.1. Extracción en fase sólida.	36
1.4.3.2.2. Agentes extractores. Virotec.	37
1.5. Legislación sobre protección de aguas.	39
1.5.1. Ensayo de extracción.	42
1.5.2. Valores límite de referencia.	42
1.6. Determinación del contenido de metales pesados e iones en disolución acuosa.	43
1.6.1. Métodos de muestreo de agua.	44
1.6.2. Determinación cualitativa y cuantitativa de metales pesados en disolución acuosa.	45
1.6.1.1. ICP-MS.	46
1.6.1.2. Cromatografía iónica.	54
CAPÍTULO 2 Resumen, objetivos y fases del proyecto.	61
2.1. Resumen.	61
2.2. Objetivos.	61
2.3. Fases del proyecto.	62
2.4. Recursos disponibles.	62
CAPÍTULO 3 Materiales y métodos.	63

3.1. Instrumental utilizado.	63
3.2. Procedimientos analíticos.	64
3.2.1. Muestreo.	64
3.2.2. Preparación de la muestra.	64
3.2.3. Ensayo de tratamiento.	64
3.2.3.1. Ensayo de extracción.	64
3.2.3.2. Agitador rotativo.	65
3.2.3.3. Balanza.	65
3.2.4. Determinación del pH.	66
3.2.5. Determinación de la conductividad.	66
3.2.6. Determinación del contenido de metales pesados y los aniones en disolución acuosa procedentes del tratamiento.	66
3.2.6.1. ICP-MS.	67
3.2.6.2. Cromatografía iónica.	67
3.2.7. Tratamiento químico para la recuperación del agua.	67
3.2.7.1. Determinación de la influencia del tiempo de contacto entre el agente y el agua contaminada sobre el pH de las muestras.	68
3.2.7.2. Preparación de las muestras para el ensayo de lixiviación.	68
CAPÍTULO 4 Resultados obtenidos	69
4.1. Valores de pH, conductividad y concentración en el agua contaminada.	69
4.2. Determinación de la variación de la concentración de los componentes a estudio.	72
4.3. Selección del agente tratante.	81
4.4. Medidas de pH y conductividad.	82

CAPÍTULO 5 Conclusiones	85
Bibliografía	87
Anejo I	89

Índice de figuras

Fig.1 Mina de Aguas Teñidas.	30
Fig.2 Uno de los domos para pilas de almacenamiento de Aguas Teñidas con fajas transportadoras.	31
Fig.3 Pluma de contaminación generada por el vertido a partir de un foco puntual.	33
Fig.4 Iconografía que denota residuos peligrosos.	39
Fig.5 Bahía de Portman.	41
Fig.6 Antiguo muelle Portman.	41
Fig.7 Esquema general de un ICP-MS.	47
Fig.8 Generación del aerosol en un nebulizador.	48
Fig.9 Esquema de funcionamiento de una cámara de spray.	49
Fig.10 Fases del plasma.	50
Fig.11 a) Interfase de extracción.	51
Fig.11 b) Interfase de extracción.	51
Fig.12 Esquema de funcionamiento del analizador cuadrupolar.	53
Fig.13 Esquema de funcionamiento de un detector.	54
Fig.14 Principio de la cromatografía de intercambio iónico.	55
Fig.15 Supresión iónica por micromembrana supresora.	58
Fig.16 Cromatografía de exclusión iónica.	60
Fig.17 Comparación entre los valores límite de concentración y valores medidos experimentalmente del agua para los elementos Zn y Pb.	71
Fig.18 Comparación entre el valor límite de concentración y valor medido experimentalmente del agua para el sulfato.	71
Fig.19 Variación a distintas cantidades de agente trantante en el agua contaminada de Pb.	72
Fig.20 Variación a distintas cantidades de agente trantante en el agua	

contaminada de Zn.	73
Fig.21 Variación a distintas cantidades de agente trantante en el agua contaminada de SO_4^{2-} .	74
Fig.22 Variación a distintas cantidades de agente trantante en el agua contaminada de Mn.	75
Fig.23 Variación a distintas cantidades de agente trantante en el agua contaminada de Sr.	76
Fig.24 Variación a distintas cantidades de agente trantante en el agua contaminada de Al.	77
Fig.25 Variación a distintas cantidades de agente trantante en el agua contaminada de Fe.	78
Fig.26 Variación a distintas cantidades de agente trantante en el agua contaminada de Ca.	79
Fig.27 Variación a distintas cantidades de agente trantante en el agua contaminada de Cu.	80
Fig.28 Variación del pH según cantidad de agente tratante.	83
Fig.29 Variación de la conductividad según cantidad de agente tratante.	83
Fig. 30 Influencia del tiempo de contacto agua-agente tratante sobre el pH	84

Índice de tablas

Tabla 1. Información geológico-química de la mina de Aguas Teñidas.	30
Tabla 2. Valores límite de lixiviación para los residuos inertes admisibles en vertederos.	43
Tabla 3. pH, conductividad y concentración en el agua contaminada.	69
Tabla 4. Comparativa de los valores límite exigidos y los obtenidos en el ICP-MS.	70
Tabla 5. Valores de concentración de Pb y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.	72
Tabla 6. Valores de concentración de Zn y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.	73
Tabla 7. Valores de concentración de SO_4^{2-} y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.	74
Tabla 8. Valores de concentración de Mn y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.	75
Tabla 9. Valores de concentración de Sr y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.	76
Tabla 10. Valores de concentración de Al y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.	77
Tabla 11. Valores de concentración de Fe y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.	78
Tabla 12. Valores de concentración de Ca y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.	79
Tabla 13. Valores de concentración de Cu y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.	80
Tabla 14. Medidas de pH y conductividad.	82

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Contaminación de las aguas

1.1.1 Introducción

El agua es uno de los compuestos químicos más importantes para los seres humanos y la vida en general, tal como se desarrolla en nuestro planeta.

Atendiendo al aspecto puramente cuantitativo, se debe indicar que el agua cubre aproximadamente el 72 % de la superficie terrestre, y que la materia viva incluye en su composición altísimos porcentajes de esta sustancia.

Desde el punto de vista cualitativo, podemos señalar que todas las formas de vida, aún en el desierto, requieren una entrada importante de agua y casi todas las funciones de nutrición y excreción en los seres vivos se basan en el agua.⁽¹⁾

En la Tierra habitan actualmente unos 6000 millones de personas, de las cuales cerca del 20% viven en 50 países que tienen graves insuficiencias de este vital líquido, consecuentemente este déficit es el factor limitante a su desarrollo económico y social.

Debido a la contaminación ambiental (aguas residuales, emisiones a la atmósfera, residuos sólidos, actividades industriales, etc.), una fracción importante del agua dulce disponible sufre algún tipo de contaminación. Las fuentes naturales de agua cuentan con procesos de autodepuración, pero cuando se sobreexplotan, en general empeora su calidad. Según la OMS, más de 1.200 millones de personas consumen aguas sin garantías sanitarias, lo que provoca entre 20.000 y 30.000 muertes diarias y gran cantidad de enfermedades.

Se puede establecer que a pesar de que la cantidad de agua disponible en el planeta teóricamente es suficiente para cubrir las necesidades de la población, su irregular distribución en el espacio y en el tiempo, irregularidad que también se halla en la distribución de demanda unida a su consumo excesivo e incorrecto en muchos países, podría provocar un grave empeoramiento en la disponibilidad de este recurso dentro de

pocos años. Ante esta situación es necesario un cambio del actual modelo, para pasar al establecido en la denominada nueva cultura del agua, basado en el ahorro de agua, la optimización de su gestión, el respeto y la sensibilización hacia este recurso, su reparto equitativo y la valoración como activo ecológico y social.⁽²⁾

1.1.2. Tipos de aguas

- *Aguas residuales.* O aguas con cierta cantidad de polución. Su concentración en los parámetros convencionales como: sólidos en suspensión, DQO, DBO, etc., se halla en rangos en los que después de un tratamiento convencional pueden ser vertidas a cauce público.
- *Residuos líquidos.* Aunque técnicamente se trata de aguas, uno o varios contaminantes contenidos supera de tal manera los límites permitidos que imposibilita su tratamiento, por ello se prohíbe su vertido al medio natural (normalmente un río) y debe ser gestionado por una empresa especializada.
- *Aguas residuales urbanas.* Desde el punto de vista de los residuos y el reciclaje, el gran reto es la gestión de los grandes volúmenes de estos fangos.
- *Aguas residuales industriales.* A diferencia de las anteriores y debido a su origen la cantidad y calidad son muy variables y con frecuencia causa disfunciones en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) donde finalmente inciden. En este apartado también deben incluirse las aguas procedentes de explotaciones mineras que son las que se tratan en este PFC. La gestión de estos lodos residuales suele ser compleja, especialmente, cuando contienen metales u otros contaminantes de riesgo.
- Las *aguas y lixiviados de residuos sólidos* de la ganadería estabulada se suelen aplicar como abono en la agricultura. Su gestión deficiente (por sobredosificación) provoca grandes problemas en muchas zonas de Europa, al contaminarse con nitratos sus aguas subterráneas. Existe una directiva de la UE para afrontar este problema.⁽²⁾

1.1.3. Perspectivas ecológicas de la contaminación del agua.

El agua es un recurso renovable que se recicla naturalmente mediante el ciclo hidrológico. El tiempo de residencia de las aguas superficiales en el ciclo hidrológico suele ser corto, en comparación con el de las aguas subterráneas, normalmente bastante largo. Esta forma de reciclaje renueva los recursos hídricos y proporciona un abastecimiento continuo potencial. Con la llegada de la industrialización, la intensificación de la agricultura y la multiplicación de la población, la demanda de agua ha aumentado.

Los modelos de uso varían de una región a otra y según las diferentes etapas de desarrollo del país. El medio marino y sus recursos adquieren asimismo gran importancia, no tanto por la utilización directa de agua marina (excepto en estaciones desalinizadoras de zonas áridas) como en términos de explotación de recursos biológicos (pesca, algas marinas) y geológicos (petróleo, gas, minerales), usos recreativos y para la producción de energía (energía de oleaje).

A pesar del hecho de que el agua es renovable, los recursos de agua dulce son finitos. Las entradas de agua (de lluvia) a la cuenca de recepción se equilibran mediante la reposición de aguas subterráneas y las salidas de la cuenca de recepción a través del curso superficial del río, la evapotranspiración y la abstracción. Sin embargo, todos los usos posibles del agua, incluida la abstracción producen un impacto específico en los recursos hídricos. El uso doméstico, industrial y agrario del agua genera grandes cantidades de residuos para los cuales las vías fluviales naturales constituyen conductos de eliminación baratos y siempre disponibles. En ríos y lagos, las aguas residuales de algunos usuarios pueden convertirse en el abastecimiento de aguas de otros. El proceso de tratamiento del agua antes y después de su consumo resulta fundamental para la sociedad moderna.

Los recursos hídricos se ven afectados de manera indirecta. El uso del suelo para la construcción, la agricultura, la repoblación forestal, la deforestación y la lixiviación de los residuos de los vertederos también influye en su naturaleza. Un claro ejemplo de ello se encuentra en la intensificación de la agricultura mediante la aplicación de los fertilizantes al suelo y la consiguiente alteración de los niveles de nutrientes de los ríos que drenan las tierras bajas de tales cuencas de recepción. Debido al problema que

supone los ratios de demanda y abastecimiento, la mayor parte de la abstracción del agua se realiza en estos tramos del río. Intervenciones de la ingeniería en el ciclo hidrológico, como la canalización, contención o trasvase del agua de uno o más cauces también afectan a los recursos hídricos.

Resulta evidente que todos los factores que se han mencionado también influyen en la calidad del medio acuático que inciden en sus condiciones físico-químicas y en el estado de la flora y de la fauna. Sin embargo, hoy en día, la mayor preocupación la constituyen los procesos de consumo directo y las actividades humanas indirectas que utilizan el agua como recurso. En este sentido, interesa la calidad del agua.

Para cada uno de los procesos de consumo existe una serie de requisitos relativos a la calidad del agua que se utiliza (casi siempre relacionado con las concentraciones de varios parámetros químicos, materiales en suspensión y contenido bacteriano). Si el agua reúne estos requisitos o normas, se dice que es de buena calidad para ese proceso de consumo en concreto; si no, se juzga inaceptable y de mala calidad. Por lo tanto, la calidad del agua es un término que implica un juicio de valor sobre este recurso en función de un uso concreto. Por esta razón, resulta difícil elaborar una definición simple de la calidad del agua, dada la complejidad de los factores que influyen en ella y el abanico de funciones que deben cumplir los recursos hídricos, a menudo varias al mismo tiempo. La abstracción para el abastecimiento doméstico requiere las normas más severas y aguas de la mejor calidad, mientras que la navegación será posible aun en aguas de escasa calidad. Las mayores demandas de cantidad (por ejemplo, la navegación y los sistemas de refrigeración industrial) suelen ser las menos exigentes en términos de calidad, pero para posibilitar que el ecosistema de agua dulce sea utilizable en todos los procesos de consumo, es necesario mantener la calidad del agua en los niveles requeridos por el usuario más exigente.

Todo cambio en la calidad del agua natural implica contaminación, si bien sus propiedades también se ven deterioradas por algunos fenómenos naturales, como huracanes, corrientes de lodo, lluvias torrenciales y vuelcos convectivos de lagos debidos a la diferente densidad de las capas frías y calientes. Pero los problemas más graves, de mayor alcance y duración, son sin duda los provocados por la mano del hombre. La contaminación del medio acuático significa la introducción por parte del

hombre, ya sea de manera directa o indirecta, de sustancias o energía (calor) que producen efectos nocivos, entre ellos, daños a los recursos vivos (biológicos), riesgos para la salud humana (patógenos), obstaculización de las actividades acuáticas, incluida la pesca, y deterioro de la calidad del agua en relación con los procesos de consumo deseados, tales como la agricultura, la industria, los usos recreativos o el abastecimiento doméstico.

La presión perjudicial ejercida sobre la calidad del medio acuático resulta especialmente pronunciada en los países tecnológicamente avanzados, en los que el abanico de requisitos que deben cumplir los recursos hídricos va en aumento, al igual que la demanda de agua de primera calidad. De este modo el uso de los recursos acuáticos resulta conflictivo: por un lado existe una demanda de agua de alta calidad para su consumo y usos recreativos, y por otro, más agua para usos sanitarios, industriales, eliminación de basuras, etc.; y ambos tipos provienen de la misma fuente. Así, el volumen de aguas residuales aumenta y el tratamiento de agua se hace necesario para intentar mantener una calidad de los recursos hídricos lo suficientemente buena como para satisfacer la demanda de consumo. ⁽³⁾

1.1.4 La industria y la protección del medio ambiente.

Con el desarrollo industrial se genera una serie de daños y perturbaciones, entre ellos la contaminación, que son una amenaza constante para el medio ambiente. Las industrias, sometidas a una enorme presión por el mercado, los precios y las normativas, tienden a maximizar su producción, sus ventas y sus beneficios. Por estas causas, muchas veces no se desarrollan programas de minimización de los daños medioambientales derivados de sus actividades y de su producción. Sin embargo, algunas industrias han empezado a comprometerse, aceptando su responsabilidad y tomando conciencia en materia de medio ambiente. ⁽⁴⁾

Una gestión responsable del medio ambiente, a nivel industrial, debe proponer y aplicar soluciones prácticas, como son:

- Creación de un departamento de medio ambiente.

- Promocionar programas de información y formación ambiental de sus empleados, trabajadores y responsables de departamento y directivos.
- Elaborar nuevos códigos de buena conducta medioambiental.
- Asistencia técnica medioambiental, ecoauditorías, ingeniería ambiental, etc.
- Promocionar programas de mejora ambiental de sus productos: productos con coste ambiental de fabricación mínimo, productos ecológicos, productos con posibilidad de reciclado, etc.
- Cambios en los procesos productivos: sustitución de los productos más tóxicos y nocivos por otros menos perjudiciales.
- Participación activa en las campañas de mejora ambiental para las industrias realizadas por el gobierno o por las cámaras de comercio e industria.
- Gestión de los residuos: identificación, transporte, almacenamiento, tratamiento.
- Desarrollo de tecnologías “limpias” de producción, para disminuir la generación de residuos.
- Disminución del consumo de materias primas, recursos, agua y energía, y de las emisiones contaminantes, reutilizando los subproductos de los procesos de fabricación.
- Recuperación, reciclado y reutilización de productos y subproductos.
- Promocionar e incentivar la investigación de nuevas tecnologías y nuevos productos de bajo coste medioambiental y alta rentabilidad económica.
- Programas de reducción de vertidos y emisiones contaminantes.
- Minimizar la producción de residuos, y en caso de seguir produciéndolos asegurar su tratamiento ecológicamente más correcto.

Muchas de las soluciones citadas se abordan en este PFC.

1.1.5. Los vertidos

Existe gran número de industrias que de una forma o de otra utilizan el agua, de forma que al terminar el proceso industrial el líquido usado se ha degradado por adición de sustancias o características físicas contaminantes.

Desde el punto de vista ecológico, la degradación de las aguas tiene unos límites a partir de los cuales el daño es irreversible, y esto depende, entre otros factores, de la capacidad de admisión del vertido por parte del receptor, en el sentido de que pueda asimilar las sustancias más o menos nocivas, pero siempre extrañas, presentes en un vertido de origen industrial.

En principio, el criterio de base debe ser que los vertidos industriales sean procesados de forma que se eliminen de ellos los productos contaminantes, que se reciclen y se aprovechen o que se utilicen en aplicaciones sustitutivas. ⁽⁴⁾

1.1.5.1 Clasificación de los residuos industriales líquidos

Dentro del grupo de residuos industriales, los vertido líquidos juegan un papel fundamental.

En la mayoría de las ocasiones los residuos industriales líquidos representan un riesgo potencial para el medio ambiente debido a la carga contaminante que llevan. Esta situación se ve agudizada en determinadas industrias, como pueden ser las químicas, las mineras, etc., pues las sustancias tóxicas presentes en sus vertidos son difícilmente biodegradables y precisan de un tratamiento intenso.

Para facilitar la gestión de los distintos vertidos, es conveniente realizar una clasificación de estos en función de sus propiedades y según su naturaleza, y de estas va a depender el sistema de tratamiento que se aplique.

Debido a la gran variedad de sectores industriales diferentes que existen, hoy día resulta casi imposible llevar a cabo una clasificación minuciosa extendida a todos ellos, y se hace aconsejable el estudio individual y específico de cada actividad industrial concreta y de los residuos que produce.

De forma orientativa se indica una clasificación muy general de los residuos líquidos en función de la naturaleza de sus constituyentes, citando en cada caso las principales industrias que lo producen. ⁽⁴⁾

Según esta clasificación se puede distinguir cinco grupos:

a) *Residuos industriales líquidos con constituyentes orgánicos:*

La carga orgánica de un efluente residual puede ser muy variada dependiendo de la actividad industrial que lo haya generado. Especialmente existen determinadas sustancias orgánicas tales como la celulosa, los taninos, los compuestos azufrados y clorados, etc., que resultan particularmente difíciles de biodegradar, y por tanto se hace necesario un control estricto que asegure su correcto tratamiento antes de ser vertidos al receptor.

Entre actividades industriales que producen este tipo de residuos, podemos citar como ejemplo las relacionadas con la industria farmacéutica y la industria alimentaria.

b) *Residuos líquidos industriales con constituyentes de naturaleza radioactiva.*

Estos vertidos, debido a su especialidad, son fácilmente localizables en determinadas actividades relacionadas con ciertas industrias.

Las impurezas radiactivas presentan problemas graves, por una parte a causa de su elevada peligrosidad, tanto para el hombre como para las demás formas de vida, y por otra por su persistencia, pues la vida media de la mayoría de los compuestos radiactivos es muy elevada.

Los efluentes con sustancias radiactivas se producen por el contacto con procesos en los que se emplean materiales radiactivos, tales como reactores nucleares, laboratorios de investigación, determinadas técnicas médicas, etc.

c) *Residuos líquidos industriales que producen contaminación térmica.*

Este grupo se refiere a todos aquellos vertidos que una vez incorporados al receptor provocan un cambio de temperatura en éste, con el consiguiente peligro que ello comporta para la flora y la fauna acuática presentes a causa de la alteración de las condiciones térmicas del ecosistema.

Las industrias que producen este tipo de vertidos abarcan un grupo muy amplio, ya que cualquier emisión de vapor o de líquidos enfriados es suficiente para desencadenar efectos perniciosos.

d) *Residuos industriales líquidos con constituyentes minerales.*

Son efluentes que contienen fundamentalmente metales, complejos, compuestos halogenados y otra serie de sustancias inorgánicas que presentan un elevado índice de toxicidad y peligrosidad.

Las principales actividades industriales en las que se producen este tipo de vertidos son las vinculadas con la industria metalúrgica y siderúrgica, la minería, determinados procesos de la industria petroquímica y también los procesos vanoplásticos.

e) *Residuos industriales líquidos con constituyentes minerales y orgánicos.*

Estos vertidos residuales resultan de una combinación del primer y cuarto apartado que se nombra, por lo que además de abarcar un amplio espectro de sustancias tóxicas y peligrosas también van a requerir sistemas mixtos de tratamiento.

Este PFC abordará el tratamiento de aguas contaminadas o residuos industriales líquidos con constituyentes minerales.

1.1.6 Metales pesados

Los metales pesados normalmente aparecen en el agua superficial procedentes de las actividades comerciales e industriales y tienen que eliminarse si el agua residual se va a reutilizar.

Se consideran metales pesados aquellos elementos metálicos con gran peso atómico, por ejemplo: mercurio, cromo, cadmio, arsénico, plomo, cobre, zinc y níquel. A bajas concentraciones pueden afectar a los seres vivos y tienden a acumularse en la cadena alimentaria.

Los metales pesados son elementos que tienen pesos atómicos entre 60 y 300 una con una gravedad específica mayor a 4,011.

La mayoría de los elementos de la Tierra están ampliamente distribuidos en la litosfera, la hidrosfera y la atmósfera. El hombre está expuesto a estos elementos cuando ingiere sus alimentos, bebe agua y respira el aire. Algunos de esos elementos son beneficiosos y esenciales para sus procesos vitales, aunque solo se encuentran en cantidades muy pequeñas en los tejidos del cuerpo, donde se pueden encontrar trazas de cobalto, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, vanadio, estroncio y zinc; otros son muy tóxicos. Los metales pesados no esenciales de interés particular para los sistemas acuíferos superficiales son cadmio, cromo, mercurio, plomo, arsénico y antimonio.

Todos los metales tienen niveles óptimos de concentración, por encima de los cuales resultan tóxicos. La toxicidad de un metal depende de su vía de entrada al organismo y del compuesto químico al que está ligado. La combinación de un metal con un compuesto orgánico puede aumentar o disminuir sus efectos tóxicos sobre las células. En cambio, la combinación de un metal con el azufre, en forma de sulfuro, da lugar a un compuesto menos tóxico que el hidróxido u óxido correspondiente, debido a que el sulfuro es menos soluble en los humores corporales que los otros dos tipos de compuestos.

La toxicidad suele resultar:

- Cuando el organismo se ve sometido a una concentración excesiva del metal durante un periodo prolongado.
- Cuando el metal se presenta en una forma bioquímica.
- Cuando el organismo lo absorbe por vía inusitada.

La exposición del hombre a metales pesados ha ido aumentando al ser introducidos en el medio ambiente por la actividad industrial.

Existen tres tipos principales de fuentes de emisión de metales en el medio ambiente. El más evidente es el proceso de extracción y purificación: minería, fundición y refinación. El segundo, menos conocido, es la emisión de metales al quemarse combustibles fósiles como: el carbón. Tales combustibles contienen cadmio, plomo, mercurio, níquel, vanadio, cromo y cobre. La tercera fuente, la más diversa, es la

producción y utilización de productos industriales que contienen metales, que aumenta al descubrirse nuevas tecnologías y aplicaciones.

Los metales siguen muchas vías y ciclos en el medio ambiente, y algunos de ellos experimentan transformaciones. Algunas plantas y animales invertebrados acumulan metales hasta niveles potencialmente tóxicos. Cuando se formulan juicios sobre la inocuidad de una determinada descarga con contenido metálico en el medio ambiente, es preciso considerar la posibilidad de que se produzca acumulación y/o transformación.⁽⁸⁾

1.2. Parámetros de calidad del agua

1.2.1. Introducción

La calidad del agua ha de definirse en relación con el uso o actividad a la que se le quiere dedicar, y por ello no se puede hablar de “buena” o “mala” calidad en abstracto, sino que cada actividad exige una calidad adecuada.

Para evaluar los cambios que las diferentes aplicaciones del agua pueden originar en su calidad, se emplean parámetros físicos, químicos, biológicos, bacteriológicos o radiológicos. A estos parámetros se les denomina indicadores de calidad del agua. De los parámetros que se comentan a continuación, los que se han medido y controlado en este PFC para determinar la calidad del agua, son la conductividad, el pH y el contenido de ciertos iones.

Con el fin de poder establecer los límites dentro de los cuales una modificación de los componentes del agua pueda ser aceptada de manera que resulte impropia para los distintos usos o para el medio mismo, en las reglamentaciones internacionales se establecen distintas limitaciones:⁽⁴⁾

- La concentración máxima recomendada representa un tope que no se debe alcanzar. Si el agua se encuentra dentro de esta limitación se puede asegurar su excelente calidad.

- La concentración máxima aceptable representa un límite a partir del cual ya no se puede garantizar la calidad del agua, pues aparecen una serie de factores que resultan incómodos al consumidor.
- La concentración máxima admisible representa el punto a partir del cual las aguas no solo representan características molestas para el consumidor, sino que su ingestión puede resultar peligrosa para la salud, y por tanto el consumo de este tipo de aguas debe quedar prohibido.

1.2.2 Parámetros físicos

- *Color*

El color azul que presentan los grandes volúmenes de agua pura se puede ver alterado por la presencia de determinadas sustancias en disolución, fruto del vertido de productos industriales de desecho. El principal efecto derivado de las alteraciones intensas del color de las aguas lo constituye la contaminación estética, aunque puede llegar a afectar también su potabilidad. ⁽⁴⁾

- *Turbidez*

La turbidez de un agua está ocasionada por la presencia de partículas sólidas en suspensión o coloides, con un diámetro muy pequeño ($0,1 \mu$), que impiden que la luz se transmita tal y como lo haría a través de un agua pura.

Las partículas en suspensión pueden ser de naturaleza muy variada, como arcillas, limos, granos de sílice, materia orgánica, etc. Por tanto, la determinación del grado de turbidez del agua nos puede dar información, si no acerca de los elementos contaminantes específicos presentes, sí sobre el grado de contaminación general, y un control de turbidez a la salida de un proceso de tratamiento de aguas nos dará una idea sobre la eficacia del proceso de depuración que haya sido aplicado. ⁽⁴⁾

- *Temperatura*

La temperatura a la que se encuentre un agua es un parámetro importante a tener en cuenta, ya que de ella dependen los valores de otros muchos parámetros.

En primer lugar, la conductividad eléctrica de un agua varía con la temperatura. Ello es debido a que dependiendo de la temperatura aumenta o disminuye la solubilidad de las sales y en especial la de los gases, modificándose por tanto la concentración de las especies iónicas presentes. Por razones análogas se explica la variación del pH con la temperatura.

Otro parámetro que es función de la temperatura es la densidad del agua, lo que es importante, pues una alteración de la densidad modifica los movimientos de mezcla de diferentes masas de agua.

Además, la temperatura del agua es un dato a considerar, para poder predecir los intercambios térmicos que van a tener lugar entre el líquido y las instalaciones por las que pase. ⁽⁴⁾

- *Sabor y olor*

El sabor y el olor del agua son determinaciones organolépticas de determinación subjetiva, para las cuales no existen instrumentos de observación, ni registro, ni unidades de medida. Tienen un interés evidente en las aguas potables destinadas al consumo humano. ⁽⁵⁾

- *Conductividad y resistividad*

La conductividad eléctrica del agua se refiere a la mayor o menor resistencia del agua a permitir el paso de la electricidad. Conductividad y resistividad son valores recíprocos.

El agua en estado puro no presenta prácticamente carácter conductor, debido al bajo grado de conductividad iónica que presenta. Por tanto, para que su conductividad aumente será preciso que haya compuestos disueltos en ella y disociados en sus iones. Estos compuestos son, principalmente, las sales minerales.

Una medida de la conductividad de un agua dará por tanto una estimación acerca de la concentración aproximada de las sales minerales presentes, lo que es de mucha utilidad en muchos sectores. No aportará sin embargo información acerca de la contaminación orgánica de un agua en el caso de que esta exista, pues las materias orgánicas del agua apenas modifican la conductividad de esta. Para llevar a cabo

medidas de la conductividad de un agua se introduce en ella un cátodo y un ánodo de igual superficie conectados a un generador, y se mide la resistencia a que equivale la columna de agua situada entre ambas placas. Los resultados se comparan con los obtenidos a partir de disoluciones de KCl de concentración conocida en las mismas condiciones.

Se debe tener en cuenta que, como ya se advirtió anteriormente, la conductividad es una función que varía con la temperatura. ⁽⁴⁾

1.2.3. Parámetros químicos

- *Dureza*

La dureza de un agua corresponde a la suma de las concentraciones de los cationes metálicos. En la mayoría de los casos, la dureza se debe principalmente a los iones calcio y magnesio, a los que se suman a veces los iones hierro, manganeso y estroncio. Debido a esto se suele emplear de una manera general la denominación “dureza cálcica y magnésica”, y los resultados obtenidos de la medición de la dureza de un agua se expresan normalmente en miliequivalentes de carbonato cálcico por litro de solución. ⁽⁴⁾

- *Alcalinidad*

La alcalinidad o basicidad de un agua es fruto de la presencia de determinadas especies en disolución, y aporta al agua la capacidad de reaccionar con ácidos, neutralizando sus efectos. Las especies que confieren esta propiedad al agua son fundamentalmente los aniones hidróxido (OH^-), carbonato (CO_3^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-), además de los aniones provenientes de la disociación de ácidos débiles.

Para medir el grado de alcalinidad de un agua se valora con un ácido, viendo la cantidad de éste que puede neutralizar el agua hasta llegar a un pH determinado. ⁽⁴⁾

- *Acidez mineral*

Así como se ha definido la alcalinidad de un agua como su capacidad para reaccionar con ácidos, neutralizándolos, también debemos tener en cuenta el parámetro opuesto, es decir, la capacidad de un agua de reaccionar con bases y neutralizarlas. Esta capacidad es lo que se denomina acidez mineral, y al igual que la alcalinidad, es muy

importante controlar las aguas que presenten valores elevados, pues pueden desencadenar problemas de corrosión de los sistemas de conducción y suponen un peligro potencial para el medio ambiente.

De manera análoga al caso de aguas alcalinas, la acidez se determina por valoración del agua, empleando una base como reactivo valorante. ⁽⁴⁾

- *Sólidos disueltos*

Es una medida de la cantidad de materia disuelta en el agua, determinada por evaporación de un volumen de agua previamente filtrada. Corresponde al residuo seco con filtración previa. El origen de los sólidos disueltos puede ser múltiple, orgánico e inorgánico, tanto en aguas subterráneas como superficiales. Aunque para las aguas potables se indica un valor máximo deseable de 500ppm, el valor de los sólidos disueltos no es por sí solo suficiente para determinar la bondad del agua. En los usos industriales la concentración elevada de sólidos disueltos puede ser un inconveniente por la posible interferencia en procesos de fabricación, o como causa de espuma en calderas.

Los procesos de tratamiento son múltiples en función de la composición, incluyendo la precipitación, intercambio iónico, destilación, electrodiálisis y ósmosis inversa. ⁽⁵⁾

- *Sólidos en suspensión*

Es una medida de los sólidos sedimentables (no disueltos) que pueden ser retenidos en un filtro. Se pueden determinar pesando el residuo que queda en el filtro, después de secado. Son indeseables en las aguas de proceso porque pueden causar depósitos en las conducciones, calderas, equipos, etc. Las aguas subterráneas suelen tener menos de 1 ppm, pero en las superficiales varía mucho en función del origen y las circunstancias de captación.

Se separan por filtración y captación. ⁽⁵⁾

- *Sólidos totales*

Son la suma de sólidos disueltos y sólidos en suspensión. ⁽⁵⁾

- *Residuo seco*

Cuando en una muestra hacemos evaporar el agua presente, en el recipiente que la contenía queda un residuo sólido que corresponde a las sustancias no volátiles (o al menos de menor volatilidad que el agua) que se encontraban en el seno de la disolución.

Una vez retiradas de la muestra los sólidos en suspensión mediante técnicas de filtración o centrifugación, el resto de los materiales que transporta la muestra son sustancias disueltas, que no pueden ser separadas por métodos mecánicos y son evaluadas pesando el residuo seco de una muestra que haya sido filtrada previamente. ⁽⁴⁾

- *pH*

El pH es un parámetro que indica la concentración de protones (iones hidrógeno H⁺) presentes en una disolución acuosa. Es bien conocida la expresión que nos da el pH de una disolución como una relación logarítmica, con la concentración de dichos iones:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

donde:

[H⁺] = concentración de protones en el equilibrio de disolución, medida en mol/l.

La escala de pH puede tomar valores de 0 a 14, siendo el punto pH=7 el correspondiente a una disolución neutra, esto es sin carácter ácido ni alcalino.

Para valores menores de 7 se trata de una disolución de carácter ácido, siendo mayor la acidez cuanto menor sea el valor de pH registrado. Por el contrario, una disolución cuyo pH sea mayor que 7 será una disolución alcalina o básica, siendo mayor el carácter alcalino cuanto mayor sea el valor del pH.

La medida del pH de una disolución se puede realizar por diversos métodos, el que se emplea en este PFC es el pH-metro, que se basa en métodos conductimétricos y permite conocer con gran exactitud el valor del pH de una disolución. ⁽⁴⁾

La acidez es una propiedad determinante en la calidad de las aguas y sobre todo en el posible destino que se le podrá dar después en su uso.

- *Cloruros*

El ión cloruro, Cl^- , forma sales en general muy solubles. Suele ir asociado al ión Na^+ , especialmente en aguas muy salinas. Las aguas dulces contienen entre 10 y 250 ppm de cloruros, pero no es raro encontrar valores mucho mayores. Las aguas salobres pueden tener centenares e incluso millares de ppm. El agua de mar contiene alrededor de 20000 ppm.

El contenido en cloruros afecta la potabilidad del agua y su potencial uso agrícola e industrial. A partir de 300 ppm el agua empieza a adquirir un sabor salado. Las aguas con cloruros pueden ser muy corrosivas debido al pequeño tamaño del ión que puede penetrar la capa protectora en la interfase óxido-metal y reaccionar con el hierro estructural. Clásicamente se determina mediante la valoración con nitrato de plata usando cromato potásico como indicador.⁽⁵⁾

- *Sulfatos*

El ión sulfato, SO_4^{2-} , corresponde a sales desde moderadamente solubles a muy solubles. Las aguas dulces contienen de 2 a 150 ppm, y el agua de mar cerca de 3000 ppm. Aunque en agua pura se satura a unos 1500 ppm, como CaSO_4 , la presencia de otras sales aumenta su solubilidad.

No afecta al agua especialmente en cantidades moderadas. Algunos centenares de ppm perjudican la resistencia del hormigón. Industrialmente es importante porque, en presencia de iones calcio, se combina para formar incrustaciones de sulfato cálcico.⁽⁵⁾

- *Fluoruros*

El anión fluoruro, F^- , corresponde a las sales de solubilidad en general, muy limitada. No suele hallarse en proporciones superiores a 1ppm.⁽⁵⁾

- *Sodio*

El ión sodio, Na^+ , corresponde a sales de solubilidad muy elevada y difíciles de precipitar. Suele estar asociado al ión cloruro. El contenido en aguas dulces suele estar entre 1 y 150 ppm. El agua de mar contiene cerca de 11000ppm. Es un indicador potencial de corrosión por su relación con el cloruro.⁽⁵⁾

- *Potasio*

El ión potasio, K^+ , corresponde a sales de solubilidad muy elevada y difíciles de precipitar. Las aguas dulces no suelen contener más de 10 ppm y el agua del mar contiene alrededor de 400ppm, por lo cual es un catión mucho menos significativo que el sodio. ⁽⁵⁾

- *Calcio*

El ión calcio, Ca^{2+} , forma sales desde moderadamente solubles a muy insolubles. Precipita fácilmente como $CaCO_3$. Contribuye de forma muy especial a la dureza del agua y a la formación de incrustaciones. Las aguas dulces suelen contener de 10 a 250 ppm, o incluso 600 ppm. El agua de mar contiene unos 400 ppm. ⁽⁵⁾

- *Magnesio*

El ión magnesio, Mg^{2+} , tiene propiedades muy similares a las de ión calcio, pero sus sales son, en general, más solubles y difíciles de precipitar; por el contrario su hidróxido, $Mg(OH)_2$, es menos soluble. Las aguas dulces suelen contener entre 1 y 100 ppm, y el agua de mar contiene unos 1300 ppm. Cuando el contenido en agua alcanza varios centenares le da un sabor amargo y propiedades laxantes, que pueden afectar su potabilidad. Contribuye a la dureza del agua y a pH alcalino puede formar incrustaciones de hidróxido. ⁽⁵⁾

- *Hierro*

El ión hierro se puede presentar como ión ferroso, Fe^{2+} , o en la forma oxidada de ión férrico, Fe^{3+} . La estabilidad de las distintas formas químicas depende del pH, condiciones oxidantes o reductoras del medio, composición de la solución, presencia de materia orgánica, complejantes, etc. La presencia de hierro puede afectar a la potabilidad del agua y, en general, es un inconveniente en las aguas industriales por dar lugar a depósitos e incrustaciones. Las condiciones de estabilidad hacen que las aguas subterráneas normalmente sólo contengan Fe^{2+} disuelto. La concentración suele estar entre 0 y 10 ppm de Fe^{2+} , pero al airear el agua precipita $Fe(OH)_3$, de color pardo-rojizo, y el contenido en ión disuelto se reduce a menos de 0,5 ppm. Sólo las aguas de pH ácido pueden tener contenidos en hierro de varias decenas de ppm. ⁽⁵⁾

- *Manganeso*

El ión manganeso se comporta en muchos aspectos de forma similar al hierro. Además de actuar con 2 y 3 cargas positivas, actúa con valencia +4 formando el MnO_2 insoluble. Rara vez un agua contiene más de 1ppm, y entonces requiere un pH ácido. La forma más general es la Mn^{2+} , que por aeración oxidativa da un precipitado negruzco de MnO_2 . Igual que el hierro, forma compuestos orgánicos estables. ⁽⁵⁾

- *Níquel*

Símbolo Ni, número atómico 28, metal duro, blanco plateado, dúctil y maleable. La masa atómica del níquel presente en la naturaleza es 58.71.

El níquel es liberado al aire por las plantas de energía y las incineradoras de basuras. Este se depositará en el suelo o caerá después de reaccionar con las gotas de lluvia. Usualmente lleva un largo periodo de tiempo para que el níquel sea eliminado del aire. El níquel puede también terminar en la superficie del agua cuando es parte de las aguas residuales. La mayor parte de todos los compuestos del níquel que son liberados al ambiente se absorberán por los sedimentos o partículas del suelo y llegará a inmovilizarse. En suelos ácidos, el níquel se une para llegar a ser más móvil y a menudo alcanza el agua subterránea. ⁽¹³⁾

- *Cobre*

Elemento químico, de símbolo Cu, con número atómico 29; uno de los metales de transición e importante metal no ferroso. Su utilidad se debe a la combinación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, así como a sus propiedades eléctricas y su abundancia.

El Cobre puede ser liberado en el medioambiente tanto por actividades humanas como por procesos naturales. Unos pocos ejemplos son la minería, la producción de metal, la producción de madera y la producción de fertilizantes fosfatados. ⁽¹³⁾

- *Aluminio*

El aluminio es el elemento metálico más abundante en la Tierra y en la Luna, pero nunca se encuentra en forma libre en la naturaleza. Se halla ampliamente distribuido en

las plantas y en casi todas las rocas, sobre todo en las ígneas, que contienen aluminio en forma de minerales de aluminio silicato. Cuando estos minerales se disuelven, según las condiciones químicas, es posible precipitar el aluminio en forma de arcillas minerales, hidróxidos de aluminio o ambos. En esas condiciones se forman las bauxitas que sirven de materia prima fundamental en la producción de aluminio.

El Aluminio es un riesgo para ciertos ambientes de trabajo, como son las minas, donde se puede encontrar en el agua. La gente que trabaja en fábricas donde el Aluminio es aplicado durante el proceso de producción puede aumentar los problemas de pulmón cuando ellos respiran el polvo de Aluminio. ⁽¹³⁾

- *Estroncio*

Elemento químico, símbolo Sr, de número atómico 38 y peso atómico 87.62. El estroncio es el menos abundante de los metales alcalinotérreos.

Las concentraciones de Estroncio en el suelo pueden también ser incrementadas por actividades humanas, como es la disposición de ceniza de carbón y las cenizas de incineración, y residuos industriales. El Estroncio del suelo se disuelve en agua. Así que es probable que se mueva hacia la zona profunda del suelo y entre en el agua subterránea. Una parte del Estroncio que es introducido por los humanos no se moverá hacia el agua subterránea y puede estar en el suelo por décadas. Debido a la naturaleza del Estroncio, algo de él puede terminar en peces, vegetales, animales de granja y otros animales. ⁽¹³⁾

1.2.4 Parámetros indicativos de contaminación orgánica y biológica

Tanto la actividad natural como humana contribuyen a la contaminación orgánica de las aguas naturales. La descomposición de la materia animal y vegetal da lugar a ácidos húmico y fúlvico y a materias colorantes. Los residuos domésticos contienen materias orgánicas en descomposición, detergentes y microorganismos. Los vertidos industriales contienen múltiples productos orgánicos, tales como aceites y disolventes. De la actividad agrícola resultan residuos de herbicidas y pesticidas, etc. La concentración de estos compuestos orgánicos en el agua no es constante, sino variable por múltiples causas, y obliga a ajustes permanentes en las plantas de tratamiento. La implantación de tratamientos biológicos para su eliminación implica el uso de

parámetros de medida menos específicos que los que miden radicales químicos, y que, sin embargo, permiten el control de las unidades de tratamiento. ⁽⁵⁾

- *Demanda bioquímica de oxígeno(DBO)*
- *Demanda química de oxígeno(DQO)*
- *Carbono orgánico total(COT)*

1.2.5 Parámetros radiológicos

La presencia de materiales radioactivos en las aguas es un riesgo de importancia creciente. Al estar sometidas las fuentes de suministro a un creciente peligro de contaminación, las autoridades han establecido valores límites de aceptación. Suelen medirse las actividades alfa y beta mediante contadores de centelleo. La importancia de controlar estos parámetros es más sanitaria que industrial. ⁽⁵⁾

1.3. Explotaciones mineras

1.3.1 Actividades mineras

La minería es una de las actividades industriales más peligrosas desde el punto de vista de la contaminación debido a la gran cantidad de residuos que se generan y a los elementos que los forman, estando principalmente compuestos de ácidos y metales fuertemente tóxicos para los organismos vivos. Además, aunque su origen suele estar localizado como una fuente puntual, el efecto de la contaminación asociada a este tipo de actividad puede extenderse lejos de dicha fuente. En este sentido se clasifican en tres los tipos de contaminación generada por la extracción de metales a gran escala:

1. Residuos producidos durante la explotación, la molienda y fundición y que son depositados cerca de la fuente de origen.

2. Efectos producidos en suelos, atmósfera, ríos, aguas subterráneas, etc., como consecuencia del transporte de contaminantes generados en el lugar de explotación a través de corrientes de aguas o de la atmósfera.

3. Transporte y activación de contaminantes a muchos kilómetros de distancia de la fuente.

En otro estudio se recogen varios casos de contaminación producidos por actividades mineras en distintas zonas del mundo. En el área minera metalífera del suroeste de Inglaterra, donde existen numerosas explotaciones mineras abandonadas, el cierre y la inundación, en enero de 1992, de la mina de estaño Whale Jean situada en Cornwall condujo a una mezcla fuertemente ácida de distintos metales (cobre, plomo, cadmio, estaño y arsénico) que se introdujo en los ríos Carnon y Fal. A pesar de la magnitud del accidente, que liberó unos 50000 m³ de agua contaminada, los efectos negativos sobre la biota del río no fueron significativos gracias a que se trata de un estuario bien estratificado, por lo que la pluma contaminante no llegó a afectar a la biota del fondo y al mantener las aguas contaminadas en la columna de agua se contribuyó a su eliminación por dilución y dispersión.

En el Amazonas la técnica habitual utilizada para la extracción de oro era su amalgama con mercurio. Los efectos producidos por esta actividad fueron un aumento de turbidez y la mortandad de peces, al ser el mercurio liberado al medio acuático. Otra técnica alternativa a la amalgama con mercurio se basa en el uso de cianuro, el cual es también altamente tóxico. Aunque se han hecho numerosos intentos para que el cianuro permanezca en un circuito cerrado, generalmente se producen pérdidas hacia las aguas subterráneas y superficiales. En el caso de las superficiales, si son ácidas y están bien oxigenadas la descomposición de este elemento se realiza en poco tiempo, pero no así en las aguas subterráneas, donde puede permanecer durante largos periodos de tiempo.

La mina de cobre Mt Lyell en Queenstown (Tasmania) que fue cerrada en 1994 produjo más de 100 millones de toneladas de escoria de fundición, así como cantidades desconocidas de drenaje ácido que fueron descargadas a través de los ríos King y Queen ocasionando bajos pH, altos contenidos en materia particulada y niveles elevados de distintos metales, principalmente cobre.

En España las actividades mineras han sido identificadas en numerosas ocasiones como fuentes de metales al medio acuático, incluso una vez que estas actividades han cesado. Este es el caso de la mina abandonada de Troya (Guipúzcoa), que ocasionó la contaminación de las aguas subterráneas cuando se produjo su cierre debido a que estas aguas recuperaron el nivel piezométrico permitiendo que las aguas contaminadas de la mina se mezclaran con ellas. Esto supuso un aumento en los sulfatos

y el hierro disueltos, ocasionando la desaparición de la población de peces de la zona principalmente por los metales tóxicos disueltos y por la precipitación de oxihidróxidos de hierro.

Por otro lado, las actividades mineras realizadas desde los tiempos de los romanos en los ríos Tinto y Odiel han ocasionado que en algunos lugares sus aguas posean un pH inferior a 3, con altos contenidos en metales pesados. Así pues, el río Tinto se encuentra contaminado por varios metales como consecuencia de las actividades mineras desarrolladas en sus proximidades. Esta zona presenta un buen ejemplo de cómo las actividades mineras pueden extender la contaminación que ocasionan a otros lugares. Las anomalías detectadas en los sedimentos y materia en suspensión en la plataforma interna del Golfo de Cádiz serían el resultado del intercambio producido entre los sedimentos de la plataforma y los metales procedentes del traslado a este lugar de los residuos de una planta de extracción de titanio, cobalto y cromo situada en el río Tinto.

Aunque estos autores señalan que es difícil determinar el enriquecimiento natural y diferenciarlo de las entradas antropogénicas, ya que en el estuario del Tinto los metales pesados podrían proceder de la erosión natural de los depósitos de sulfatos que forman parte del Cinturón de Pirita Ibérico, o bien podrían proceder de las actividades mineras desarrolladas en estos depósitos o del procesamiento de arena negra importada que se realiza en zonas industriales del estuario del Tinto. A esto se añade la dificultad de distinguir inequívocamente entre los posibles mecanismos que rigen el enriquecimiento de metales pesados en la costa española. ⁽⁹⁾

1.3.2. Tipos de explotaciones. Características generales.

Los tipos de explotaciones mineras son tan variados en su concepción y diseño como los yacimientos que se benefician. La elección del método a aplicar depende de numerosos factores tales como: la profundidad, la forma e inclinación del depósito, la distribución de leyes del mineral, las características geomecánicas de las rocas encajantes y del propio mineral, los costes de explotación, etc.

Las explotaciones mineras pueden clasificarse genéricamente en dos grandes grupos: subterráneas y a cielo abierto. Existen casos intermedios en los que se combinan

o coexisten técnicas propias de cada uno de los grupos y se dice que son explotaciones mixtas.

De una forma somera se describen los tipos de minería que más frecuentemente se utilizan en la actividad extractiva, destacando algunas particularidades y aspectos de interés.

- *Canteras*

Canteras es el término genérico que se utiliza para referirse a las explotaciones de rocas industriales y ornamentales. Constituyen, con mucho, el sector más importante en cuanto a número, ya que desde muy antiguo se han venido explotando para la extracción y abastecimiento de materias primas con uso final en la construcción, en las áreas próximas a núcleos habitados, y en obras de infraestructura en las más alejadas.

Debido al valor relativamente pequeño que tienen los materiales extraídos, las canteras se sitúan muy cercanas a los centros de consumo y poseen unas dimensiones generalmente reducidas. El método de explotación aplicado suele ser el de banqueo, con uno o varios niveles, situándose un gran número de canteras a media ladera, aunque también pueden desarrollarse en huecos.

- *Graveras*

Los materiales detríticos, como las arenas y las gravas, albergados en los depósitos de valle y terrazas de los ríos son objeto de una explotación intensa debido a la demanda de la construcción. El arranque se efectúa con equipos mecánicos. Las explotaciones suelen llevarse a cabo en un solo banco con una profundidad inferior, por lo general, a los 20 m.

Cuando las formaciones se encuentran en niveles altos se utilizan equipos convencionales, como son las palas de ruedas y los volquetes. Pero es frecuente que los materiales se presenten en contacto con el subálveo o con los acuíferos infrayacentes, empleándose entonces otros equipos mineros como son las dragas, las dragalinas o las raspas.

- *Minería energética*

Tradicionalmente la minería del carbón ha sido subterránea hasta la década de los sesentas donde comenzaron a adoptarse la explotación a cielo abierto por el método de cortas, similares a la minería metálica.

La profundidad de estas explotaciones suele ser grande, llegándose en algunos casos a superar los 300 metros. En la mayoría de los casos suele ser viable la transferencia de los estériles a los huecos creados, pues los yacimientos son, generalmente, alargados y, una vez alcanzada la fase de hueco inicial en un extremo del depósito, es factible efectuar el autorrelleno.

Las escombreras exteriores de estériles que se crean sólo proceden de los materiales del hueco inicial, por lo que en estas explotaciones las posibilidades de recuperación son más amplias que en la minería metálica, al ser las modificaciones fisiográficas menos importantes que si fuera preciso abandonar grandes huecos y depósitos de estériles.

El autorrelleno de los huecos no sólo es conveniente desde la óptica medio ambiental, sino que operativamente es ventajoso al reducirse las distancias de transporte.

El método de explotación puede requerir el uso de explosivos en unos casos ó el empleo de grandes rotopalas en otros.

- *Aprovechamiento de escombreras*

Este tipo de minería consiste en el aprovechamiento de viejas escombreras, generalmente para utilizar como áridos, la ganga de explotaciones subterráneas y en algún caso muy concreto para recuperar algunos de los metales que se han depositado en dichas escombreras, como es el caso de algún aprovechamiento en la provincia de Córdoba.

El método de explotación es arranque mecánico, basado en carga, clasificación y transporte.

- *Salinas*

La sal se utiliza en la industria química como fuente de sodio y cloro. Como condimento, para conservación de alimentos y para curtido de pieles. Igualmente para abono, alimento de ganado y herbicida.

El origen de estas explotaciones puede ser:

- Como precipitado de aguas marinas
- Interestratificado con rocas sedimentarias de tipo evaporítico
- Como producto de sublimación en áreas volcánicas

- *Minería metálica*

Como su nombre indica se refiere a la minería relacionada con la extracción de metales, bien de forma diferenciada ó bien como concentrados de más de un metal. Hasta la década de los cuarenta casi el 100% de esta minería era subterránea, pero a partir de esa época crecientemente se fue aceptando el sistema de minería a cielo abierto, conocido como Cortas. En yacimientos masivos o de capas inclinadas la explotación se lleva a cabo tridimensionalmente por banqueo descendente, con secciones transversales en forma troncocónica. Necesitan el uso de explosivo para la extracción de mineral.

1.3.3. Afecciones ambientales asociadas a la minería metálica

La minería metálica engloba la extracción y explotación de diferentes minerales que contienen metales como son: Zinc, cobre, estaño, hierro, níquel, plomo, oro, paladio, plata, platino, etc. La extracción en yacimientos metálicos a cielo abierto se efectúa tradicionalmente mediante cortas; la corta se puede iniciar en ladera, mediante bancos descendentes, continuando hasta llegar a crear un hueco, en general de gran profundidad, cuya sección transversal es troncocónica. Este sistema de explotación es propio de grandes yacimientos y explotaciones masivas. La profundidad de estas explotaciones suele ser grande, llegándose en algunos casos a superar los 300 m. Salvo en los yacimientos con una gran corrida, las posibilidades de relleno del hueco con los propios estériles obtenidos de la mina son escasas. Es siempre necesario crear depósitos

exteriores para albergar esos desechos. Las estructuras típicas son: las grandes escombreras para los materiales estériles gruesos que son necesarios extraer de las minas para descubrir el mineral, y las balsas o presas, para almacenar los residuos procedentes de las plantas de concentración.

Las minas metálicas se caracterizan por el importante cambio de formas y volúmenes en el paisaje, debido a la excavación de grandes huecos y a la creación de estructuras para almacenar todos los materiales de desecho que se producen. Por otro lado, como los procesos mineralúrgicos suelen ser más complejos, se precisan instalaciones de dimensiones apreciables, en las que se llevan a cabo la trituración, molienda y concentración de los metales que se benefician. Además se dispone de otra serie de obras e instalaciones auxiliares, tanto para el servicio de la planta como de la propia mina. Entre ellas cabe destacar las presas de agua que se necesitan para el funcionamiento de las plantas de tratamiento, pues aunque se proceda a la recirculación de una gran parte de ese recurso siempre se precisa contar con un cierto aporte de agua fresca.

Las principales afecciones sobre el medio ambiente que supone la minería metálica son las que se enumeran a continuación:

En la fase de desarrollo y puesta en marcha:

- Alteración de los usos del suelo y de la masa vegetal en el terreno donde se instalará la explotación y sus instalaciones y accesos. Esto supone la eliminación de la cubierta vegetal en toda el área de la explotación, así como la desaparición de la capa fértil del suelo.

- Importante modificación del paisaje, debido al cambio en formas y volúmenes de gran dimensión que supone la instalación de una explotación minera.

En la fase de explotación:

- Alteración de los drenajes naturales de las aguas superficiales y subterráneas, debido tanto a la alteración que sufren los cauces para la construcción de las balsas, escombreras y presas de residuos y de agua, como al aporte de materiales de desecho y partículas al cauce receptor. Los depósitos de las escombreras pueden modificar los

cauces de las corrientes de agua, modificando con ello los estados hídricos de la zona; este hecho afecta profundamente a la vegetación y fauna natural de la zona.

- Variación de procesos geofísicos del terreno, derivados de la construcción de escombreras y balsas y de la creación de huecos y galerías perforados en el terreno. Los procesos que se ven afectados en mayor medida son: la estabilidad y subsidencia del terreno y los procesos de erosión, sedimentación e inundación.

- Generación de aguas ácidas de minas resultantes de la oxidación de minerales sulfurados, principalmente pirita, en presencia de aire, agua y bacterias. La pirita es uno de los sulfuros más comunes y abundante y normalmente es parte de la ganga, siendo incorporada en los desechos mineros. Su oxidación produce ácido sulfúrico y óxidos de hierro, con graves consecuencias sobre el medio y las aguas del entorno.

- Acumulación de metales pesados en el medio, generados por drenajes de aguas de minas, de desmontes o de lavados mineros. Algunos de estos metales son altamente tóxicos y pueden ser absorbidos por los seres vivos.

- Acidificación del suelo debido a los líquidos ácidos de lavado, con las consecuencias que ello lleva implícitas, principalmente la eliminación de bases y un desequilibrio nutricional para las plantas. El deterioro de la vegetación lleva consigo un decrecimiento en la biomasa y una bajada en el aporte orgánico al suelo, lo cual provoca una gran pérdida de nutrientes aniónicos y la ruptura de los ciclos biogeoquímicos de los elementos.

- Daños a los suelos cercanos a las instalaciones mineras, asociados a la deposición de materiales inútiles como a la llegada de aguas con productos de desecho del lavado y tratamiento del mineral. Uno de los efectos que se producen es desequilibrio textural por la llegada de materiales con diferentes granulometrías; como dichos materiales llegan a la superficie del suelo, desaparece la estructura del mismo, que es reemplazada por una de tipo particular o masiva según el tamaño predominante del aporte. Igualmente, los arrastres de material que merman el espesor del suelo provocan un decrecimiento de la capacidad de intercambio catiónico y de la retención de agua; ello incide sobre la disminución de la vegetación, que se hace más acusada por

la toxicidad generada, o aumentada, a causa de la acidificación del terreno. Estos efectos pueden persistir después de terminada la actividad extractiva.

- Importante contaminación acústica generada por los ruidos procedentes de voladuras y arranque de minerales del yacimiento, así como a la circulación de vehículos y maquinaria por los terrenos de la explotación y sus accesos. El impacto acústico derivado de las explotaciones de minerales metálicos cobra mayor importancia por el hecho de que estas actividades mantienen un trabajo continuado durante las veinticuatro horas del día, lo que provoca un grave impacto acústico nocturno a la fauna del entorno.

- Contaminación atmosférica por polvo y partículas en suspensión, debida a las voladuras y extracción mecánicas de los minerales, la circulación de maquinaria y vehículos y a las operaciones de carga y descarga de los minerales extraídos y los de desecho. Igualmente, las balsas de lodos inactivas(secas) y las escombreras donde se acumulan los materiales de desecho de la mina pueden contribuir al aporte de partículas y polvo a la atmósfera en el caso de arrastre por el viento.

Una vez que la explotación metálica cesa su actividad, en la fase de abandono, muchos de los problemas antes mencionados continúan afectando al medio. El drenaje ácido de minas, la acidificación producida en el suelo, la acumulación de metales pesados o los cambios en los sistemas de drenajes de las aguas, con sus respectivas consecuencias sobre la vegetación y la fauna del entorno, son algunas de las afecciones ambientales que persisten en el medio a pesar del cese de la actividad minera. Esto implica la realización de una restauración ambiental en el entorno afectado por la explotación minera.

1.3.4. Mina de aguas teñidas

Iberian Minerals Corp. es una empresa canadiense con operaciones globales que cotiza en bolsa, y que se dedica a la producción de metales base, con intereses en el Perú y España.

La Mina de Aguas Teñidas, está ubicada en la Faja Pirítica Ibérica en la región de Andalucía en España a unos 110 km. al noroeste de Sevilla, opera una mina

subterránea de 2,2 millones de toneladas anuales y una planta concentradora que produce cobre, zinc y plomo que a su vez contienen oro y plata.



Figura 1. Mina de Aguas Teñidas

Tabla 1. Información geológico-química de la mina de Aguas Teñidas

PROPIEDAD	100%
SITUACIÓN	Producción
UBICACIÓN DE LA MINA	España (Región de Andalucía, Provincia de Huelva)
TAMAÑO	297.51 km ² en total
GEOLOGÍA	Ubicada en el extremo más septentrional de la Faja Pirítica Ibérica
TIPO DE YACIMIENTO	Sulfuro Masivo Volcanogénico (“SMV”)
TIPO DE MINA	Subterránea
VIDA ÚTIL DE LA MINA	11 años
PRODUCTO FINAL	Concentrados de Cobre, Zinc y Plomo



Figura 2. Uno de los domos para pilas de almacenamiento de Aguas Teñidas con fajas transportadoras

1.4. Técnicas de remediación de aguas ácidas.

1.4.1. Introducción

La remediación de los lugares mineros a menudo sobrepasa la capacidad financiera de casi todas las corporaciones. Grandes depósitos abiertos, suelos, ríos, llanuras, lagos y zonas costeras (tales como fiordos) contaminados abundan, incluso en las naciones más avanzadas y conscientes del problema medioambiental. Dado el número de minas, históricas y actuales, y sus correspondientes escombreras y zonas con ecosistemas acuáticos contaminados, la remediación o al menos la mitigación constituyen tareas monumentales.

Durante las operaciones de minería, la remediación debería llevarse a cabo lo más posible mientras la mina está produciendo y generando beneficios. Para sitios abandonados en minas operativas, deberían tomarse medidas retroactivas como la revegetación, el de los lixiviados y otras. La viabilidad de las minas de metales a cielo abierto depende de la fluctuación en el ámbito mundial del valor de los metales y de la oferta y la demanda. Cuando una mina a cielo abierto se abandona, normalmente no significa que todos los metales hayan sido extraídos, sino que económicamente era factible hasta el momento del cierre. De este modo, las minas de metales se abren, se cierran y se vuelven a abrir si se necesitara para generaciones futuras cuando se utilicen o desarrollen técnicas de extracción de menas de menor ley o cuando la economía cambie. La remediación de tales depósitos puede únicamente facilitar o incluso impedir la reapertura. ⁽¹⁴⁾

En concreto, tres son los factores fundamentales a considerar al analizar las alternativas de remediación:

- El foco de contaminación (puntual o fijo)
- El mecanismo de infiltración (acceso directo o difuso)
- El tipo de contaminante (partículas en suspensión, sales en disolución, contaminantes físico-químicos, NAPLs: “Non Aqueous Phase Liquid”, como hidrocarburos, DNAPLs: “Dense Non Aqueous Phase Liquid”: como disolventes orgánicos)

Con estas cuestiones básicas, el primer estudio a llevar a cabo para definir las posibilidades de remediación de un problema de este tipo es el de distribución geométrica de los contaminantes en el área problema, que puede ser básicamente de tres tipos:

- Generalizada. Es decir, que afecte aproximadamente por igual a todo un acuífero o a todo un suelo. Suele ser consecuencia de contaminación difusa o directa, y por lo general corresponde a sales en disolución, con un potencial de difusión alto.

- Puntual. Afecta solamente a un área de extensión limitada, y suele estar constituida por un contaminante químico o un líquido inmisible con agua, con escasa capacidad de infiltración, ya sea por su naturaleza o su escaso volumen, o por la naturaleza del terreno que la alberga.

- Plumas. Las plumas son la derivación de una contaminación puntual, cuando persiste durante largos periodos de tiempo, o está constituida por un volumen importante de contaminantes. La siguiente figura muestra de forma esquemática la geometría que suelen presentar.

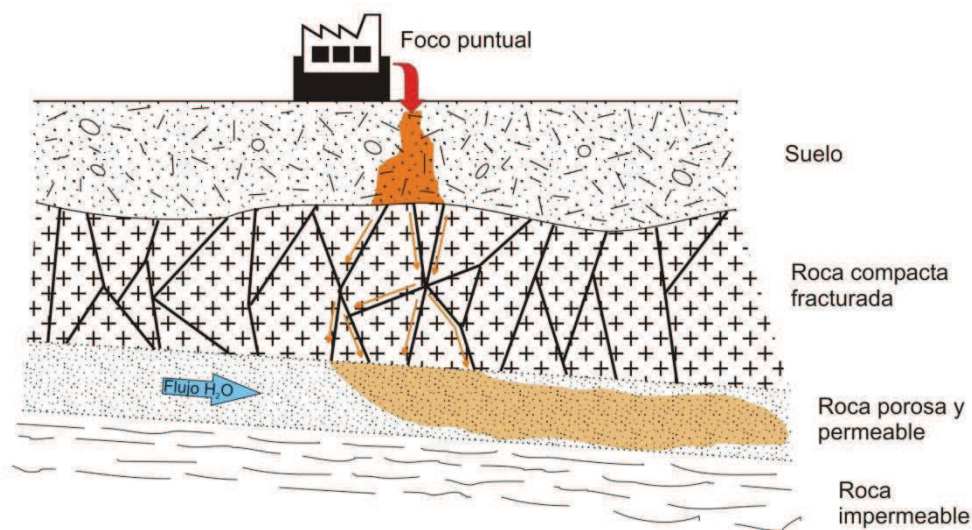


Figura 3. Pluma de contaminación generada por el vertido a partir de un foco puntual

A la vista de la diversidad de problemas que plantea la contaminación de aguas, las alternativas para su solución o mitigación son muy variadas, y en la actualidad prosigue el desarrollo de nuevas posibilidades basadas en diversas tecnologías. En términos generales, las técnicas concretas aplicables se pueden clasificar en dos grandes grupos. ⁽¹⁵⁾

- Técnicas de tratamiento en superficie
- Técnicas de tratamiento ex situ/ in situ

1.4.2. Criterios de selección de los sistemas adecuados de tratamientos de aguas.

Para la elección de un sistema de tratamiento de un vertido residual industrial, el primer paso a dar es realizar un análisis exhaustivo del efluente que va a ser tratado. Para ello debe estudiarse a fondo el proceso industrial generador del vertido, a fin de poder calcular cuál puede ser la carga máxima de cada contaminante que puede presentar el vertido, así como la regularidad con que cada una de estas especies es vertida al efluente final. Es muy importante certificar y garantizar la calidad de este análisis, asegurándose de que las muestras estudiadas en el laboratorio se corresponde

con el efluente que se va a tratar, y que a lo largo de la investigación han sido conservadas correctamente, evitando cualquier riesgo de contaminación externa o de degradación no deseada.

Una vez que se conoce la carga contaminada del vertido, se decide el grado de calidad que se desea en el agua tratada. Este punto reviste suma importancia, ya que a partir de esta información se diseñará la estación de tratamiento adecuada para alcanzar el rendimiento que se desea obtener.

Otro aspecto importante a tener en cuenta en todo momento es el presupuesto de que se dispone para llevar a cabo el proyecto. Como es evidente, cuanto mayor sea el rendimiento de la estación depuradora mayor también será su coste; por lo tanto, se debe llegar a una situación de equilibrio coste-rendimiento, buscando la salida más beneficiosa económicamente, pero respetando los límites mínimos de calidad exigidos por las normativas pertinentes.

Es necesaria una buena planificación del aspecto económico para evitar posibles problemas posteriores. A la hora de realizar el presupuesto no se deben dejar de lado aspectos tales como la mano de obra, la compra de productos químicos, la energía necesaria, los gastos de mantenimiento, etc.

Por otro lado, se deben tener en cuenta los posibles ahorros que se pueden derivar de la instalación de un sistema de tratamiento más eficaz, como son los incentivos o subvenciones institucionales, la posibilidad de reciclar determinados productos, evitar posibles multas, etc.

Para minimizar el coste del sistema de tratamiento es bueno procurar minimizar primero la producción de vertidos. Para ello se debe analizar detenidamente todo el proceso y actuar allí donde se detecten fugas o consumo indiscriminado de productos intermedios.

A modo indicativo, se debe tener en cuenta al elegir el sistema de tratamiento que si bien los procesos físico-químicos precisan del aporte de reactivos químicos, no consumen grandes cantidades de energía, como sucede en los procesos biológicos, a los que es necesario proporcionar aporte de oxígeno, aunque esto último puede solucionarse en parte utilizando sistemas anaerobios.⁽⁴⁾

1.4.3. Técnicas de tratamiento en superficie.

Una vez contaminada el agua subterránea, la actuación más común es el bombeo, su descontaminación externa en planta y su posterior recarga al acuífero. Sin embargo, estudios recientes han mostrado que la variación de la conductividad hidráulica puede hacer muy difícil el bombeo del agua impidiendo eliminar suficiente cantidad de contaminante para conseguir los estándares de calidad.

El bombeo y tratamiento consiste, en primer lugar, en la extracción del agua subterránea mediante tecnología de recuperación, incluyendo pozos y sistemas de drenaje. Posteriormente, el agua extraída es tratada utilizando algunas de las tecnologías de tratamiento de agua existentes, tales como adsorción en carbón o tratamientos biológicos para los compuestos orgánicos y métodos físicos-químicos para los inorgánicos. El agua tratada puede ser reincorporada de nuevo al acuífero. Las implicaciones de esta solución son altamente antiecológicas, ya que deberían perforarse cientos de pozos, lo que alteraría las propiedades físicas del terreno, además de causar un impacto visual permanente de considerable magnitud.

Por lo tanto siempre que se pueda se utilizarán técnicas de tratamiento en superficie, que se basan en el aislamiento de las aguas o suelos contaminados, de forma que su objetivo básico es evitar que esa contaminación se transfiera lateralmente. Por lo general son de aplicación cuando la contaminación está muy localizada y no resulta viable ninguna de las demás alternativas. La base de estos sistemas pasivos es la de crear condiciones fisicoquímicas que promuevan los procesos de precipitación rápida de los contaminantes. La idea de los sistemas de tratamiento pasivo, es el intentar reproducir en sistemas contruidos con este fin, las reacciones que producen la mejora de la calidad del agua, produciéndose los precipitados sólidos en un lugar dedicado a este fin, en vez de permitir que se produzcan en un medio natural.⁽¹⁵⁾

Dentro de estos tratamientos encontramos las técnicas que se nombran a continuación:

- Humedales.
- Drenaje anóxico en caliza (ALD).

- Sistemas sucesivos de producción de alcalinidad (SAPS).
- Balsas de sedimentación.
- Acciones químicas.

1.4.3.1. Balsas de sedimentación.

Cuando el agua sólo necesita airearse para que se depositen los contaminantes, se puede recurrir a las balsas de sedimentación. Las balsas de sedimentación son sistemas pasivos en los que, únicamente, se busca poner en contacto el agua con el aire, con el fin de producir reacciones de oxidación, al producirse esas reacciones aparece la sedimentación de contaminantes, por lo que se debe de intentar que el flujo de agua por la balsa sea lo más lento y tranquilo posible, con el fin de facilitar la sedimentación. Las balsas de sedimentación ocupan un área grande, pues se intenta maximizar el área de contacto con la atmósfera. Pero al contrario que en los pantanales, las balsas de sedimentación son profundas, pues por un lado no es necesaria la existencia de plantas ni ninguna otra forma de vida, y por el otro se busca la profundidad para que tarden mucho tiempo en colmatarse como consecuencia de la acumulación de sedimentos. ⁽¹⁵⁾

1.4.3.2. Acciones químicas.

La eliminación de metales pesados y de determinados aniones no deseados en las aguas se conocen como tratamientos especiales o específicos. Mediante la adición de productos químicos bien elegidos puede reducirse la concentración de ciertas sales disueltas y modificar el pH y el grado de oxidación de ciertos compuestos. ⁽¹⁵⁾

1.4.3.2.1. Extracción en fase sólida.

El fundamento de la extracción en fase sólida (*solid-phase extraction*, SPE) se basa en la diferente afinidad que presenta el analito por una fase sólida o por la propia muestra líquida. De esta manera, al hacer pasar la muestra a través de una fase sólida (polar, apolar, intercambio iónico, etc.), algunos compuestos quedarán retenidos en ella mientras que otros pasarán inalterados. ⁽¹⁷⁾

Esta técnica es ideal para la extracción de analitos presentes en muestras líquidas.

- *Extracción con cartuchos*

La forma habitual de trabajo consiste en colocar la fase sólida (sorbente) en un cartucho de vidrio o de polietileno (similar al cuerpo de un jeringuilla). Un determinado volumen de muestra se pasa a través de él quedando así los analitos retenidos.

Lógicamente, la elección del sorbente a utilizar dependerá del analito y de su nivel de concentración. ⁽¹⁷⁾

Deben ser tenidos en cuenta en el desarrollo de un método de extracción en fase sólida:

- *Capacidad del sorbente:* es la máxima cantidad de analito (y compuestos interferentes) que puede ser retenida en una determinada cantidad de sorbente. Es decir, una vez que todos los centros activos del sorbente están ocupados, el resto de compuestos pasa a través del sólido sin quedar retenidos en él.
- *Volumen de ruptura:* es el volumen máximo de muestra de muestra que puede hacerse pasar a través del sorbente sin que se produzcan pérdidas de analito. La extracción en fase sólida puede ser considerada como un proceso cromatográfico sencillo en donde el sorbente es la fase estacionaria y la propia muestra líquida la fase móvil. De esta manera, si las interacciones entre los analitos y el sorbente son débiles, éstos irán avanzando a través de él, de tal forma que para un determinado volumen de muestra (volumen de ruptura) parte de los analitos empezará a ser eluida a la vez que otros empiezan a ser retenidos. Para volúmenes mayores del volumen de ruptura, la cantidad de analitos retenida se mantendrá constante y por tanto las recuperaciones obtenidas empezarán a disminuir. ⁽¹⁷⁾

1.4.3.2.2 Agentes extractores. Virotec.

El objetivo de esta técnica es fijar los contaminantes, utilizando para ello agentes químicos que reaccionan con los contaminantes en disolución acuosa generando

productos de reacción estables y poco solubles en agua de modo que queden retenidos y no puedan ser incorporados a las aguas subterráneas ni a la cadena trófica.

Es necesario por tanto estudiar y optimizar con precisión la cantidad de agente tratante a utilizar para encontrar aquellas condiciones que supongan la proporción óptima de producto tratante que asegure, además de la necesaria descontaminación del agua, el cumplimiento de otra situación muy deseable: un mínimo coste económico debido a una menor demanda de producto tratante.

Virotec es una empresa que comenzó a operar en el año 2000. Antes de esto, Virotec era una compañía minera, Tin Australia Ltd, con negocios en Queensland y New South Wales. Dado el éxito obtenido en el tratamiento de uno de los residuos de sus presas, utilizando una nueva tecnología derivada del Refino de Residuos de Alúmina (RRA) en 1999-2000, decidieron concentrar sus esfuerzos en la investigación, desarrollo y comercialización de dicha tecnología, que inicialmente se centraba en el tratamiento de las aguas residuales de la minería. Actualmente, como resultado de su estrategia de comercialización durante estos doce años (2000-2012), Virotec provee servicios para las siguientes categorías industriales⁽¹²⁾:

- ViroFlow: trata las aguas residuales provenientes de la actividad industrial, y trata y reclasifica residuos peligrosos sólidos, lodos y sedimentos.

- ViroSoil: trata metales pesados y suelos contaminados con hidrocarburos y la repoblación vegetal de lugares contaminados por la industria.

- ViroMine: trata los residuos sólidos y líquidos generados por la actividad minera, incluyendo presas de relaves, rocas contaminadas y reforestación de emplazamientos mineros.

- ViroSewage: trata aguas residuales municipales y biosólidos para la generación de compost.

Dentro de cada uno de los cuatro grupos tecnológicos mencionados anteriormente, Virotec tiene un conjunto de productos químicos denominados agentes. Dichos productos son los siguientes:

- ViroFlow: ElectroBind, ViroChrome, ViroPhos, ViroBond, Radium ProActiv, Arsenic ProActiv, ViroFresh.

- ViroSoil: ViroBind, ViroGrow.

- ViroMine: Alka B, Neutra B, Acid B, Acid B Extra, Terra B.

- ViroSewage: ViroSewagw, ViroSolid, ViroBlend.

1.5. Legislación sobre protección de aguas

La humanidad genera volúmenes inmensos y crecientes de residuos de todo tipo, cuya gestión se está transformando en uno de los mayores problemas que tiene planteada la sociedad moderna. En este ámbito, la conciencia conservacionista surgida a partir de los años 70 ha hecho surgir normativas muy diversas, basadas fundamentalmente en el reciclado y reutilización de los materiales ya utilizados. Sin embargo, un volumen muy significativo de residuos no puede ser reciclado ni reutilizado por motivos diversos: pueden ser materiales para los que no se encuentren usos adecuados en ese momento, o cuyo empleo represente un riesgo para la salud o para el medio ambiente. Estos últimos son los denominados “residuos tóxicos y peligrosos”.



Figura 4. Iconografía que denota residuos peligrosos.

A la izquierda biológicos, a la derecha radioactivos

En el ámbito legislativo relativo a residuos tóxicos y peligrosos, en España se ha dado en los últimos años un proceso similar al que se había producido con anterioridad en los países más avanzados. Hasta mediados de la década de los 80, no se ha contado con la legislación específica sobre esta materia. La Ley sobre “Desechos y Residuos

Sólidos Urbanos” de 1975 (BOE, 1975) fue promulgada en el mismo año que la CEE dictaba su Directiva 75/442/CEE relativa a la gestión de residuos sólidos en general (DOCE, 1975). Aunque la ley española era competente sobre los residuos industriales, no regulaba su gestión, ni establecía base alguna para su desarrollo reglamentario. Por lo tanto la gestión de residuos tóxicos y peligrosos (RTPs) no ha existido prácticamente hasta el momento en que se promulgó la Ley 20/1986 de 14 de Mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos (BOE, 1986), pudiendo afirmarse que antes de esta ley más del 85% de este tipo de residuos eran eliminados incontroladamente.

Estas consideraciones y la circunstancia del ingreso en la CEE, condujeron a la promulgación de dicha ley, que establece la siguiente definición de Residuos Tóxicos y Peligrosos (capítulo 1º, artículo 2º):

“Los materiales sólidos, pastosos, líquidos, así como los gaseosos contenidos en recipientes, que, siendo el resultado de un proceso de producción, transformación, utilización o consumo, su productor destine al abandono y contengan en su composición alguna de las sustancias y materias que figuran en el Anexo de la presente ley en cantidades o concentraciones tales que representen un riesgo para la salud humana, recursos naturales y medio ambiente”.

Quedan excluidas de su ámbito las actividades o los residuos que por sus características poseen un tratamiento legislativo propio, como son los residuos radiactivos, mineros, emisiones a la atmósfera y efluentes cuyo vertido al alcantarillado, a los cursos de agua o al mar esté regulado por la normativa vigente.⁽¹⁰⁾

Uno de los casos más notable de vertidos no regulados en España son los que se realizaron en la Bahía de Portman (figura 5). Durante unos 30 años, hasta fines de los 80's se vertieron “directamente” los lodos de rechazo (*tailings*) de la planta de flotación de la compañía minera Peñarroya. Debido a esto la bahía se colmató con unos 50 Mt de materiales. En la figura 6 se puede apreciar el antiguo muelle, hoy rodeado por tierra.



Figura 5. Bahía de Portman.



Figura 6. Antiguo muelle Portman

Actualmente en España se encuentra vigente la Decisión del Consejo de 19 de Diciembre de 2002 por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CEE expuesta en el anejo I de este PFC. Por lo que la gestión de los residuos tóxicos, considerados a priori como peligrosos, contenidos en las aguas a estudio de la mina de Aguas Teñidas, están sometidos a dicha legislación vigente, concretamente en

este trabajo se han tenido en cuenta las actuaciones, procedimientos y valores límite establecidos para que los citados residuos pudieran llegar a ser admisibles.

Por todo ello, en la Decisión del Consejo de 19 de diciembre de 2002, se expone un método para simular en el laboratorio dicho proceso y así poder medir los metales pesados que son liberados con facilidad en la aguas mediante las técnicas analíticas correspondientes.

1.5.1. Ensayo de extracción

En un ensayo de extracción, la disolución contaminada se pone en contacto con un agente tratante, extrayéndose algunos de los componentes de la misma.

Los ensayos de extracción se pueden realizar en aguas industriales, residuales o procedentes de la actividad minera.

1.5.2 Valores límite de referencia

Se han elegido para este trabajo los valores de referencia que considera tolerables la Decisión del Consejo de 19 de diciembre de 2002.

La tabla 2 se ha extraído de la “Decisión del Consejo de 19 de diciembre de 2002 por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CEE”. (anexo I).

Tabla 2. Valores límite de lixiviación para los residuos inertes admisibles en vertederos.

COMPONENTE	L/S= 2 l/kg	L/S= 10 l/kg	C _o (ensayo de percolación)
	mg/kg de materia seca	mg/kg de materia seca	mg/l
As	0,1	0,05	0,06
Ba	7	20	4
Cd	0,03	0,04	0,02
Cr total	0,2	0,5	0,1
Cu	0,9	2	0,6
Hg	0,003	0,01	0,002
Mo	0,3	0,5	0,2
Ni	0,2	0,4	0,12
Pb	0,2	0,5	0,15
Sb	0,02	0,06	0,1
Se	0,06	0,1	0,04
Zn	2	4	1,2
Cloruro	550	800	460
Fluoruro	4	10	2,5
Sulfato	560(*)	1000(*)	1500
Índice de fenol	0,5	1	0,3
COD(**)	240	500	160
STD(***)	2500	4000	-

(*) Aunque el residuo no cumpla estos valores correspondientes al sulfato, podrá considerarse que cumple los criterios de admisión si la lixiviación no supera ninguno de los siguientes valores: 1500 mg/l en C_o con una relación = 0,1 l/kg y 600 mg/kg con una relación L/S= 10 l/kg. Será necesario utilizar el ensayo de percolación para determinar el valor límite con una relación L/S= 0,1 l/kg en las condiciones iniciales de equilibrio, mientras que el valor con una relación L/S = 10 l/kg se podrá determinar, bien mediante una prueba de lixiviación por lotes, bien mediante un ensayo de percolación en condiciones próximas al equilibrio local.

(**) Si el residuo no cumple estos valores de Carbono orgánico disuelto (COD) con su propio pH, podrá alternativamente probarse con una relación L/S= 10 l/kg y un pH entre 7,5 y 8,0. El residuo podrá considerarse conforme a los criterios de admisión de COD si el resultado de esta determinación no es superior a 500 mg/kg. (Existe un proyecto de método basado en la prenorma prEN 14429).

(***) Los valores de sólidos totales disueltos (STD) podrán utilizarse como alternativa a los valores de sulfato y cloruro.

1.6. Determinación del contenido de metales pesados e iones en disolución acuosa

Desde el punto de vista analítico, conviene resaltar el hecho de que no existe acuerdo sobre un único método para la determinación del contenido de metales pesados de un agua tratada o no. La elección y el desarrollo del procedimiento de medida vienen

determinados por los objetivos fijados para cada estudio en concreto, de esta forma el procedimiento será diferente a la hora de determinar la contaminación de una determinada agua, estudiar las diferentes formas químicas, especiación, en las que se encuentra el metal. El procedimiento también varía cuando se trata de determinar el contenido total en agua, o bien se determina únicamente el contenido biodisponible o extraíble.

En todos los casos, el procedimiento de análisis consta de una serie de etapas que deberán desarrollarse sucesivamente hasta alcanzar el objetivo propuesto. Estas etapas, que van desde el muestreo hasta la presentación de resultados, pasando por el pretratamiento de la muestra, son igualmente importantes y resultan determinantes a la hora de garantizar la representatividad y fiabilidad de los resultados en los estudios de contaminación y de evaluación de la calidad del agua. La importancia de estas etapas justifica su descripción con mayor profundidad.

1.6.1. Métodos de muestreo de aguas

El objetivo de la toma de muestras es recoger una porción de material lo suficientemente pequeña como para ser fácilmente transportada al Laboratorio de Análisis para su investigación. La primera cuestión que se plantea es obvia: la muestra debe ser homogénea y representativa de las características medias del total del material muestreado. Esto supone que la concentración de cualquier componente en la muestra será idéntica (o razonablemente idéntica) a la existente en la masa global.

En el transcurso del transporte de la muestra desde el lugar de toma hasta el centro donde se practicarán los análisis puede ocurrir que las características físico-químicas y microbiológicas de la muestra varíen. Esto debe evitarse en lo posible reduciendo al mínimo el tiempo transcurrido entre toma de muestra y determinación y/o empleando algún medio efectivo de preservación que no altere de forma perceptible su calidad. De cualquier forma, la variación de características en aguas con alto contenido en materias orgánicas o materiales biológicos vivos, siempre será muy superior a aquéllas que tienen poca presencia biológica.

Otra cuestión importante es la de establecer un adecuado programa de muestreo de acuerdo al caso concreto de que trate: un programa de muestreo adecuado a un

vertido industrial será necesariamente diferente al que se aplique para el seguimiento de la calidad del agua de un embalse. Téngase en cuenta que no siempre hace falta realizar muchos análisis para caracterizar un determinado tipo de agua o un medio hídrico dado.

Además, en este aspecto habrá de aplicarse de forma inexcusable la legislación vigente, tanto en aguas potables como residuales, ya que marcarán los mínimos a llevar a cabo en el programa de muestreo. ⁽¹⁶⁾

De lo dicho hasta ahora, se deducen algunas condiciones rutinarias a cumplir para una correcta toma de muestras en aguas: representatividad del total de la masa de agua investigada, mínima variación de las características del agua desde su origen hasta su efectiva determinación analítica y adecuación de la frecuencia de toma de muestras a la situación concreta. Además, el examen de un agua incluye determinaciones físicas, químicas, radiactivas, microbiológicas y biológicas, cada una de las cuales puede requerir unos criterios de toma de muestras y manipulación diferentes.

1.6.2. Determinación cualitativa y cuantitativa de metales pesados e iones en disolución acuosa

Recogida la muestra a analizar, es necesario determinar el contenido de metales pesados e iones que han sido liberados del agua en el proceso de extracción, para lo cual se seleccionará la técnica analítica más adecuada a cada tipo de elemento y al intervalo de concentración existente.

Las técnicas más empleadas en la determinación de metales pesados en muestras medioambientales, son la espectroscopía de absorción atómica de llama y horno de grafito (FAAS), espectroscopía de emisión de plasma (ICP) y las técnicas polarográficas, en concreto las técnicas voltamperométricas de redisolución tanto anódica como catódica y de cuya utilización se pueden encontrar numerosas referencias bibliográficas. ⁽¹¹⁾

Para determinar la concentración de los metales pesados que contiene el agua procedente de la mina de Aguas teñidas, se empleará la técnica analítica de espectroscopía de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

Para determinar la concentración de iones se empleará la Cromatografía iónica. El funcionamiento de dichas técnicas se describe a continuación.

1.6.2.1. ICP-MS

La Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS), es una técnica que tiene una amplia aplicación en la determinación de elementos de interés medioambiental. Se basa en la generación de un gas de iones (plasma) a partir de los elementos contenidos en la muestra y la posterior separación de los mismos en función de su relación masa/carga. Un detector cuantifica el número de iones presentes para cada relación masa/carga, pudiendo analizar más de 70 elementos de forma simultánea, (figura 7).

Los elementos que pueden ser medidos mediante el ensayo de ICP-MS son todos los elementos de la tabla periódica a excepción de:

- Elementos presentes en el plasma.
- Elementos $< 5 \text{ u.m.a}^1$ ó $> 260 \text{ u.m.a}$
- Elementos no ionizables.

Las ventajas de la técnica del ICP-MS son muchas y diversas:

1. Análisis multielemental rápido.
2. Análisis cuantitativo y semicuantitativo.
3. Límites de detección en los ng/l (ppt).
4. Interferencias de matriz baja y fácilmente compensable.
5. Acoplamiento a técnicas de separación cromatográficas.
6. Aplicaciones probadas en el campo medioambiental, clínico, etc

¹ Unidad de masa atómica = $1,66053886 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

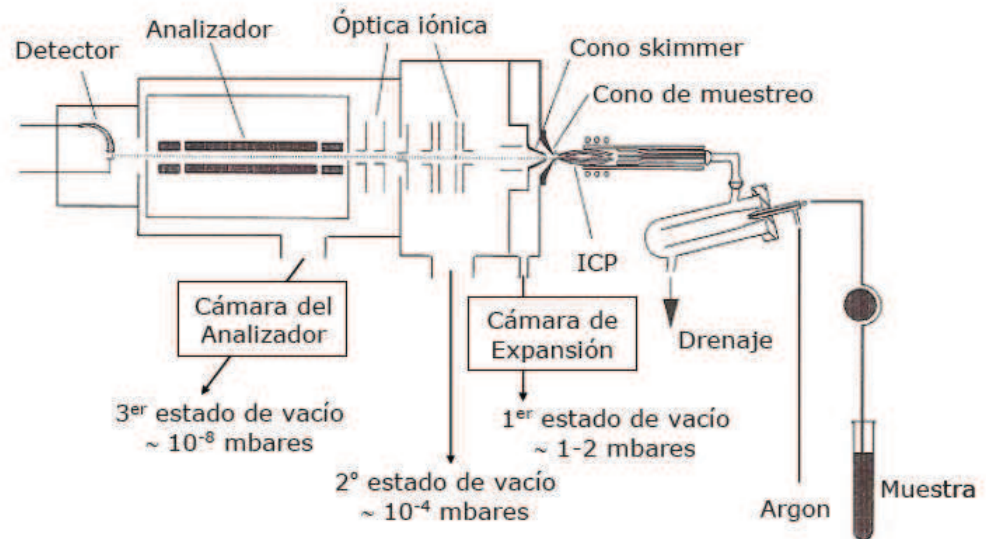


Figura 7. Esquema general de un ICP-MS.

Los componentes de un equipo de ICP-MS son:

1. Introducción de la muestra:
 - Nebulizador.
 - Spray Chambers (cámara de spray).
2. Fuente de ionización:
 - Antorcha.
3. Interfase de extracción:
 - Cono sampler.
 - Cono skimmer.
4. Lentes iónicas
5. Celda de colisión/reacción: Octapolo.
6. Espectrómetro de masas: Cuadrupolo.
7. Detector: Multiplicador de electrones.

❖ *Nebulizador.*

La muestra líquida es introducida en la corriente de gas en forma de aerosol. La función del nebulizador es crear un aerosol con gotas de tamaño pequeño y uniforme, puesto que solo las gotas pequeñas se transportan al plasma, (figura 8).

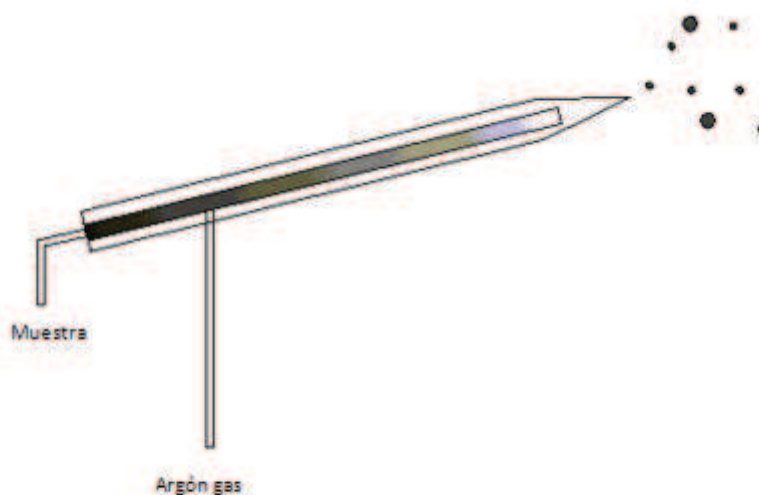


Figura 8. Generación del aerosol en un nebulizador

❖ *Cámara de spray.*

Después del nebulizador hay una cámara de spray, cuya función es separar y desechar las gotas de gran tamaño de disolución que se han formado en el proceso de pulverización (superiores a $10^4\mu\text{m}$), para que solo las de menor tamaño se encuentren en suspensión en el flujo de gas y alcancen al plasma (figura 9).

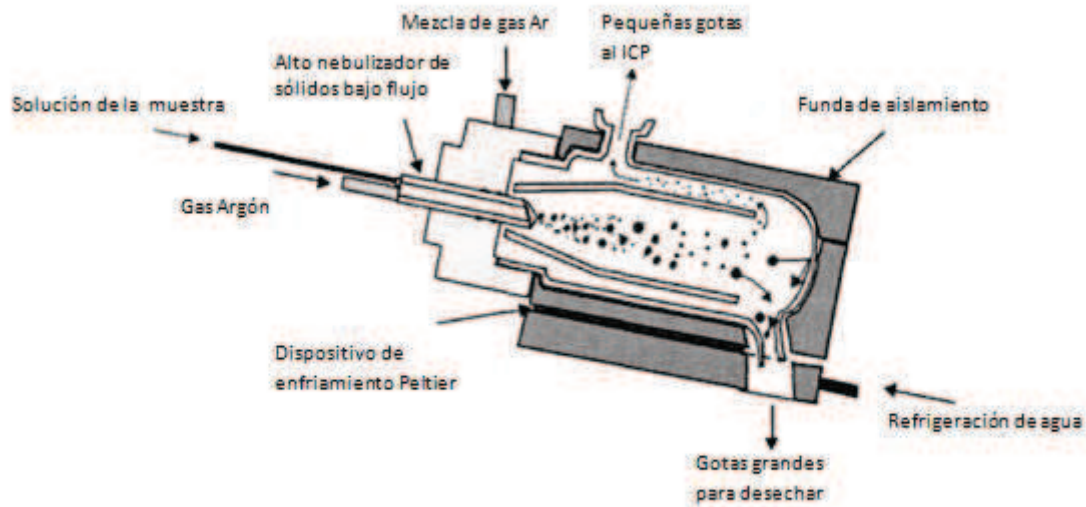


Figura 9. Esquema de funcionamiento de una cámara de spray

❖ *Antorcha.*

Consiste en tres tubos concéntricos frecuentemente de cuarzo, ya que, el cuarzo aguanta las temperaturas de trabajo tan elevadas que se necesita alcanzar. A través de los tubos concéntricos fluyen corrientes de argón. A los dos tubos mas externos les llega Ar en forma tangencial, mientras que al más interno le llega un flujo laminar. La antorcha está rodeada por una espiral de 2-4 vueltas, que genera un campo electromagnético. En ella se genera el plasma y se produce la ionización de la muestra (figura 10).

El plasma se puede definir como cualquier volumen de gas con parte de sus moléculas o átomos ionizados. Es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad, que contiene cationes y electrones. El plasma se produce cuando una chispa de alto voltaje provoca iones de Ar^+ y e^- en las paredes del tubo más externo de la antorcha dando lugar a más iones de Ar. El campo electromagnético generado origina colisiones no elásticas entre Ar^+ y e^- , de modo que por efecto Joule³, se alcanzan temperaturas de hasta 10.000K en el núcleo del plasma, dando lugar a más aniones de Ar^+ y excitando átomos procedentes del plasma.



³ Proceso en el cual la temperatura de un sistema disminuye o aumenta al permitir que el sistema se expanda libremente manteniendo la entalpía constante, por lo que, al expandirse el gas causa un aumento de temperatura.

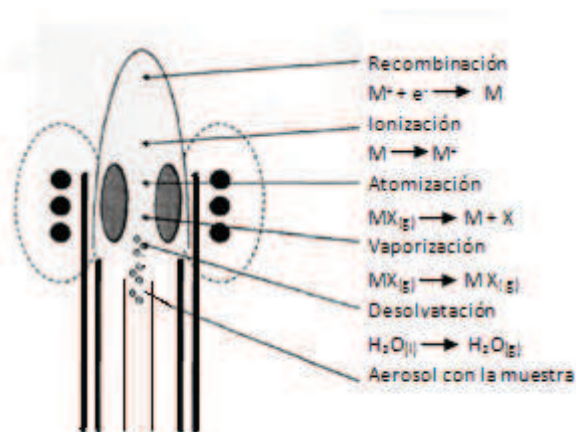


Figura 10. Fases del plasma

❖ *Interfase plasma/vacío.*

Tanto el plasma como los iones deben pasar desde condiciones atmosféricas a condiciones de alto vacío donde se encuentran las lentes de enfoque, el espectrómetro de masas y el detector. Esto se hace en la interfaz de extracción de iones. La interfaz posee dos conos de metal (Ni o Pt) conocidos como Cono Sampler (cono de muestreo) y Cono Skimmer (cono de separación) con un orificio central de 1 mm, a través de los cuales el plasma y los iones son conducidos al espectrómetro de masas previo paso por un nivel de vacío creciente (figura 11).

Por el cono Sampler se accede a una cámara de presión 10 mbar generada por una bomba rotatoria. Allí se produce una expansión rápida del gas que provoca su enfriamiento. Una fracción de gas pasa al segundo cono donde se llega a una cámara con una presión de 10^{-3} mbar generada por una bomba Turbomolecular. Una vez dentro de la cámara principal, el gas es separado de los iones positivos y bombeado hacia fuera. Los iones que se quedan son extraídos y enfocados en el cuadrupolo (donde la presión es de 10^{-6} mbar) a través de las lentes iónicas.

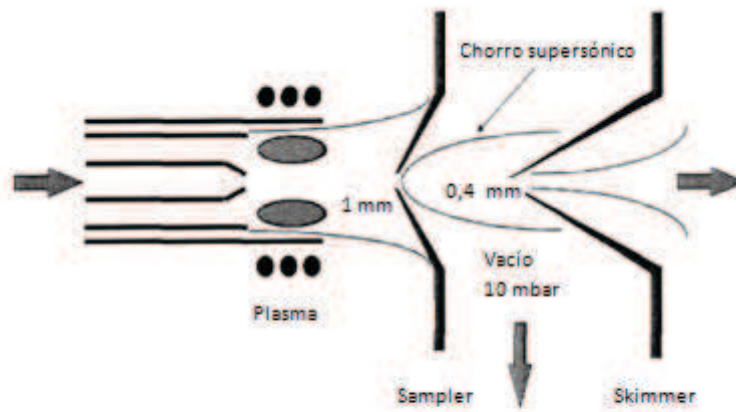


Figura 11 a) Interfase de extracción

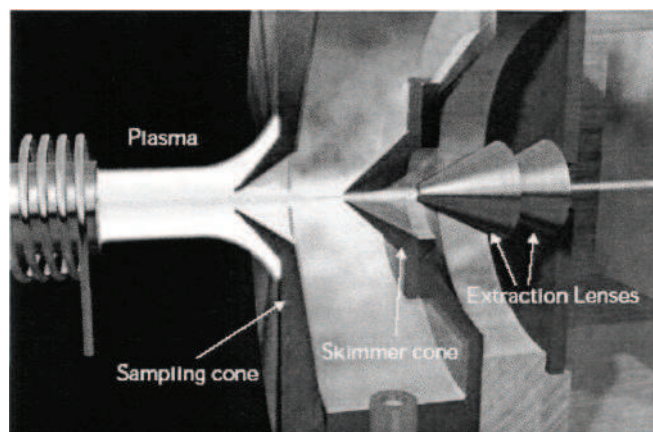


Figura 11 b) Interfase de extracción

❖ *Lentes iónicas.*

Las lentes iónicas son placas electrostáticas situadas en la zona intermedia, que enfocan el haz de iones que proviene del Skimmer y que entrarán al espectrómetro de masas cuadrupolar. Las lentes tienen forma cilíndrica o de plato y son cuatro. Junto con las lentes también existe una barrera de fotones, que impide que la luz, emitida por los procesos de desexcitación en el plasma, pase a través del analizador de masas y llegue al detector.

❖ *Celda de colisión/reacción: Octapolo.*

La celda de colisión/reacción consiste en un octopolo (ORS) en el que se eliminan las interferencias poliatómicas por el efecto de:

- Hidrógeno: gas reactivo que reacciona con las interferencias.
- Helio: gas inerte que colisiona con los interferentes.

Las principales fuentes de interferencias espectrales en ICP-MS son:

- Superposición directa de un elemento diferente con un isótopo de la misma masa nominal es una interferencia isobárica. (Ejemplo: Sn-114 con Cd-114).
- Superposición de un ion poliatómico formado por la combinación de especies derivadas del gas del plasma, disolvente de la muestra y/o matriz de la muestra. (Ejemplo: $\text{Ca}^{40}\text{O}^{16}$ con Fe^{56})

Especies dobles cargadas formadas por la pérdida de dos electrones en vez de uno. El cuadrupolo separa los iones en base a su relación m/z, así un ion doble cargado tendrá la masa M/2. (Ejemplo: $^{136}\text{Ba}^{2+}$ se solapa con $^{68}\text{Zn}^{+}$).

Los modos de trabajo de la celda de colisión/reacción son tres:

- *Modo Hidrógeno reacción:* Utiliza el hidrógeno como gas reactivo. Es específico para la eliminación de interferencias poliatómicas de Argón y para determinaciones de Ca, Fe y Se.
- *Modo Helio Colisión:* Utiliza el helio como gas inerte que no reacciona con la matriz de la muestra y por ello no se producen nuevas interferencias. En general elimina múltiples interferencias. Puede ser aplicado a todas las matrices y a todas las muestras utilizando las mismas condiciones analíticas.
- *Modo Normal:* Se opera sin gas añadido en la celda de colisión. Este modo se utiliza para el análisis de elementos de masas bajas no interferidos, como Li, Be y B, también, para elementos que no requieren eliminar interferencias tales como Pb, Tl y U.

❖ *Analizador de masas: Cuadrupolo.*

La función del espectrómetro de masas cuadrupolar consiste en separar los iones en función de su relación masa/carga. Está compuesto por cuatro barras de metal que se encuentran paralelas y equidistantes al eje. Idealmente estas barras tienen una forma hiperbólica. Se les aplica un potencial de corriente continua y un potencial de radiofrecuencia. La combinación de estos campos hace que solo aquellos iones de una determinada relación m/z tengan una trayectoria estable y lleguen al detector (figura 12).

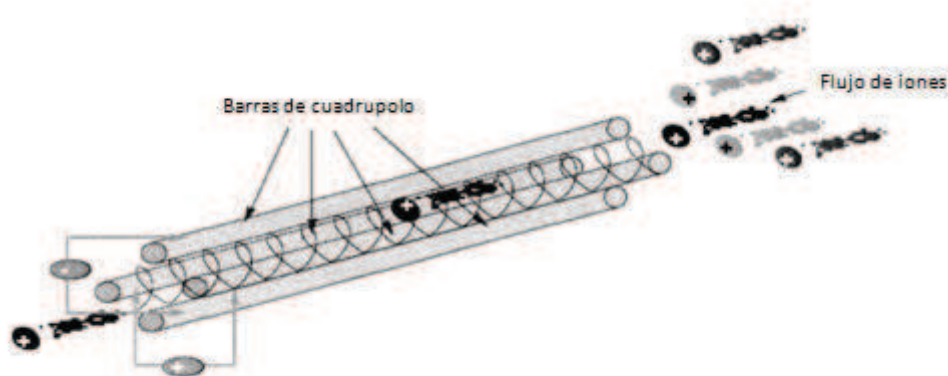


Figura 12. Esquema de funcionamiento del analizador cuadrupolar

❖ *Detector: Multiplicador de electrones.*

Es un tubo de vidrio abierto con un cono en una terminación. Para la detección de iones positivos, el cono es sometido a un alto potencial negativo (aproximadamente -3kV). Cuando los iones salen del analizador de masas, son atraídos por el potencial negativo del cono. Cuando los iones chocan con su superficie, se originan uno o más electrones secundarios. El potencial dentro del tubo varía continuamente con la posición, debido al cambio los electrones secundarios se mueven hasta llegar a otra zona donde se originan otros electrones secundarios, y así sucesivamente originando una señal eléctrica (figura 13). El tubo está recubierto por un material semiconductor

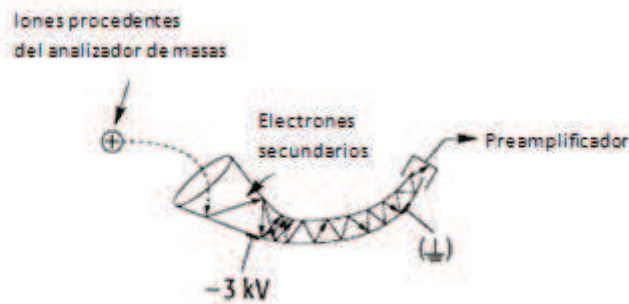


Figura 13. Esquema de funcionamiento de un detector.

La técnica de Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo ofrece la posibilidad de realizar análisis semicuantitativos y análisis cuantitativos.

El objetivo del análisis semicuantitativo es hacer un barrido rápido de todas las masas. En la práctica, este método sirve solamente para investigar en qué rango de concentraciones se encuentra el análisis con errores que van desde el 5 al 30%.

La cuantificación de un dato medido con el ICP-MS se alcanza a través de la comparación de las cuentas medidas de la muestra desconocida con aquellas de una sustancia que contiene una cantidad medida del elemento o isótopo de interés. Existen diferentes métodos para realizar un análisis cuantitativo. El más utilizado es el método de calibración externa con el uso de soluciones estándar que cubran todo el rango de concentraciones esperado.

1.6.2.2. Cromatografía iónica

Se define como una técnica física de separación basada en la distribución de solutos entre una fase móvil y una fase estacionaria. La cromatografía iónica se basa en el uso de una resina de intercambio iónico como fase estacionaria.

La cromatografía iónica tiene un ámbito de aplicación que engloba a los estudios en los que intervienen moléculas con peso molecular menor a 500.

Se usa para realizar un análisis completo de los iones que pueda haber presente en una determinada muestra.

- Resina de intercambio iónico

Retención

La separación de los distintos iones se realiza por medio de una columna de intercambio iónico, la carga de la matriz de la columna (fase estacionaria) así como de la fase móvil dependerá del pH y de la fuerza iónica, que es proporcional a la concentración de iones. Para unas condiciones determinadas serán retenidas en la columna los iones que tengan una carga complementaria a la de la fase estacionaria (los iones cargados negativamente serán retenidos por una matriz cargada positivamente), siendo eluidos los restantes.

PRINCIPIO DE LA CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO

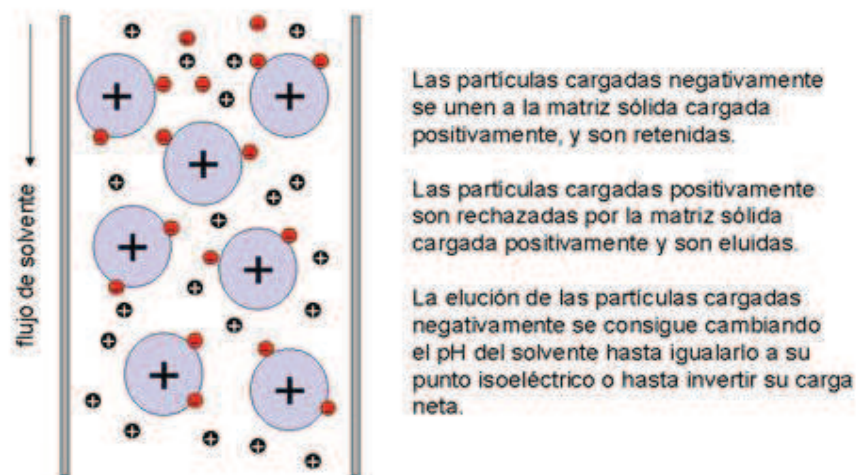


Figura 14. Principio de la cromatografía de intercambio iónico.

La composición de las resinas puede ser variada. Los intercambiadores iónicos de poliestireno son tan grandes que las macromoléculas muy cargadas, como las proteínas, se pueden enlazar irreversiblemente a ellos. Los de celulosa y dextranos sirven para intercambio iónico de macromoléculas. Los geles de intercambio iónico se usan en el caso de moléculas grandes (proteínas y ácidos nucleicos). Cuando las separaciones exigen condiciones químicas fuertes se emplean intercambiadores iónicos inorgánicos.

Para generalizar podemos decir que la separación en estas resinas se basa en la adsorción reversible de moléculas de soluto cargadas a grupos de intercambio iónicos de carga opuesta inmovilizados en la resina.

El intercambio iónico al igual que cualquier proceso iónico es un equilibrio. El soluto cargado se une al intercambiador con carga opuesta mediante fuerzas electrostáticas.

Los intercambiadores cargados positivamente se unen a contraiones negativos, por lo que se llaman intercambiadores aniónicos, en los cargados negativamente pasa lo contrario.



La molécula unida al intercambiador puede ser rápidamente reemplazada por otro ión:



Los métodos de hacer que se sientan atraídos en mayor medida unos iones u otros consisten en variaciones en el pH y la fuerza iónica de la resina, como fue indicado anteriormente.

La capacidad de un intercambiador es una medida cuantitativa de la habilidad para aceptar contraiones cambiantes, se puede expresar como:

- Capacidad total: número de grupos sustituyentes cargados por unidad de gramo de intercambiador seco o ml de intercambiador húmedo.
- Capacidad disponible: Cantidad de analitos que pueden unirse a un intercambiador iónico en las condiciones de trabajo.

Elución

Si las sustancias no deseadas son las que se unen a la columna no es necesario realizar un cambio en las condiciones de elución, ya que la sustancia de interés sale en el percolado. Tampoco hace falta realizar cambios cuando los componentes de la muestra se retardan de forma diferencial y pueden separarse en las condiciones de inicio.

Sin embargo normalmente los compuestos se separan por elución por gradiente, que consiste en variar la carga iónica del solvente o su pH de forma que se alcance el punto isoeléctrico del ión de interés o el de la matriz, neutralizando de este modo la fuerza que los retiene en la columna y permitiendo que la abandonen.

Hay que tener precaución con aquellas sustancias que presentan una solubilidad mínima en el punto isoeléctrico para evitar que se produzca precipitación en la columna.

A baja fuerza iónica la competencia por los grupos cargados de la matriz es mínima y las sustancias cargadas pueden unirse fuertemente, al aumentar la fuerza iónica del medio la competencia aumenta y se reduce la interacción entre el intercambiador y las sustancias de interés resultando la elución.

- Supresión iónica

Permite separar compuestos iónicos reduciendo su ionización mediante el control del pH de la fase móvil. Conforme se aumenta la polaridad se reduce la retención. Es un buen método para favorecer la sensibilidad, ya que se eliminan los iones que dan la señal de fondo.

La fase móvil debe ser:

para ácidos (pH 2-5), usando tampones acetato y fosfato.

para bases (pH 6-8), alquilaminas y fosfatos alcalinos.

Funcionan muy bien para bases y ácidos débiles.

La mejor forma de realizar la supresión iónica es por medio de una micromembrana supresora.

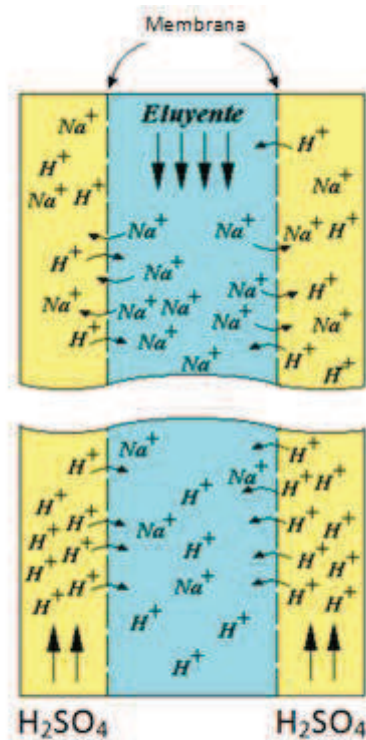


Figura 15. Supresión iónica por micromembrana supresora.

El eluyente fluye entre las dos membranas semipermeables encontrándose con un flujo de ácido sulfúrico en contracorriente. La membrana sólo permite el paso a los cationes, los protones pasarán desde las corrientes del exterior hasta la interior del dibujo, la correspondiente al eluyente. Los iones sodio harán el sentido contrario.

Se producirá mayor migración de los iones cuanto mayor sea la diferencia de concentraciones de la especie entre los dos líquidos.

- Detectores

Se suelen emplear detectores de absorción ultravioleta (se usa cuando se emplea la cromatografía por pares iónicos) o de conductividad (para el caso de la supresión iónica, o cualquier cromatografía de la que salgan iones), que aunque menos sensible, llega hasta puntos del orden de mg/l.

Este tipo de cromatografía se puede usar para aniones, aunque también existen estas columnas y procesos para cationes.

- Cromatografía de pares iónicos

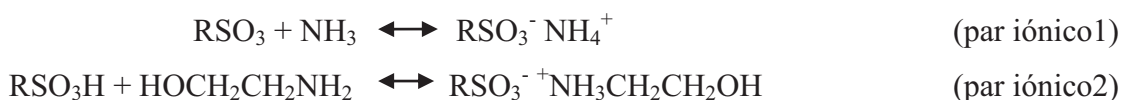
En esta cromatografía los analitos iónicos se mezclan en la fase móvil con una disolución que contiene un contra-ión de carga opuesta, formando de este modo un complejo neutro que se debe mantener en equilibrio con las especies ionizadas, cromatografiándose en fase reversa:



Como la cromatografía la realizamos en fase reversa vamos a usar una fase apolar, de este modo podemos imaginar que el contra-ión que utilizemos generalmente tendrá una parte orgánica. La separación se produce según la polaridad de la mezcla.

Usando este contra-ión conseguimos mejorar la retención así como la forma de los picos de ácidos y bases fuertes (si no existiese este contra-ión las bases y ácidos fuertes estarían totalmente disociados y no se retendrían por lo que saldrían directamente). El pH de la fase móvil se debe de ajustar para que el analito se mantenga ionizado y de este modo pueda formar el complejo con el contra-ión. Cuanto mayor sea el contra-ión mayor será la retención del complejo, ya que tendrá mayor afinidad por la fase estacionaria.

Un buen ejemplo de este método podría verse en el ejemplo siguiente: El amoníaco y la etanolamina no se separan según un método normal de cromatografía iónica, por lo que se recurre a este tipo de separación.



Como se puede observar el par iónico 1 es menos hidrofóbico que el 2 por lo que el segundo sufrirá una atracción mayor a permanecer en la fase estacionaria, eluyéndose posteriormente

- Cromatografía de exclusión iónica

Como su nombre indica es una técnica cromatográfica que se basa en la exclusión de los iones. Si nos basamos en la exclusión de aniones (ya que es principalmente para lo que se usa la cromatografía iónica) podemos decir que la columna que se emplea es de intercambio catiónico. Las moléculas fuertemente disociadas (HCl, SO_4^{2-} ...) no sufrirán retención ninguna (serán excluidas). El reactivo que se usa tiene una parte orgánica para favorecer la separación. Las interacciones que existen entre los solutos no iónicos y la fase estacionaria favorecen más aún la separación cromatográfica. Debido a esto, también se suele emplear cierta cantidad de un disolvente orgánico miscible en la fase móvil para mejorar la selectividad (debido a que de este modo se favorece la polaridad y se permite que se produzca el intercambio con el polímero como veremos a continuación).

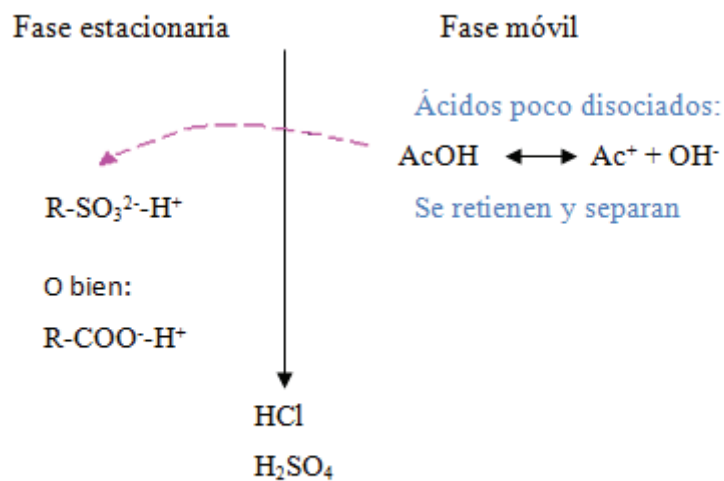


Figura 16. Cromatografía de exclusión iónica

Cuanto mayor sea la tendencia a la ionización de la sustancia, menor afinidad tendrá por la fase estacionaria y eluirá antes.

CAPÍTULO 2

Resumen, objetivos y fases del proyecto

2.1. Resumen

Ante la preocupación de acumulación o vertido de aguas residuales de la minería nace la necesidad de conocer el grado de contaminación de las mismas a fin de tratarlas para poder reutilizarlas o verterlas a su curso natural sin que afecte al medio ambiente.

De esta problemática surge la realización de este proyecto del que con las bases teóricas y las técnicas de laboratorio descritas se extraerán conclusiones para poder implementarlo a escala en la mina.

Se trata de encontrar en primer lugar productos que sean capaces de llevar los niveles de contaminantes presentes en el agua hasta los valores aceptados por la normativa para posteriormente elegir, de entre todos ellos, aquél o aquéllos que presenten una mayor eficiencia utilizando la mínima cantidad llevando los contaminantes a niveles por debajo de su valor límite.

2.2. Objetivos

1. Evaluar el pH y la conductividad de muestras de agua procedente de un lavadero minero.
2. Cuantificar, mediante las técnicas de análisis químico más adecuadas, la concentración de metales pesados presentes en las muestras de agua procedente de lavadero minero.
3. Elevar mediante tratamiento adecuado el valor del pH de la disolución acuosa recibida.
4. Reducir la concentración de los metales pesados en el agua contaminada.
5. Analizar la capacidad de 3 productos inertizantes de la marca Virotec, cuya formulación exacta se desconoce por estar bajo el secreto de patentes, para el tratamiento de descontaminación de las aguas.

6. Comprobar la influencia del tiempo de contacto entre el agua contaminada y los distintos agentes tratantes.
7. Ensayar con distintas cantidades de agente a fin de estimar la proporción mínima de producto/agua residual que asegura una adecuada descontaminación del agua.

2.3. Fases del Proyecto

1. Recogida de una muestra de agua de carácter ácido procedente de una mina.
2. Determinación cualitativa y cuantitativa de los contaminantes presentes en la muestra.
3. Determinación del pH y la conductividad de las muestras.
4. Ensayos de tratamiento del agua con los distintos agentes a distintas proporciones.
5. Estudio de la influencia del tiempo de contacto entre el agua y el agente.
6. Ensayos de repetibilidad.

2.4. Recursos disponibles

Para la puesta a punto y realización de los ensayos de tratamiento y de las metodologías analíticas para la medida de los parámetros físicos-químicos del agua se cuenta con los recursos de los laboratorios del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) edificio de I+D+I. La técnica de análisis instrumental más ampliamente utilizada en este trabajo ha sido el ICP-MS, los análisis han sido realizados con la dirección técnica de Dña. Magdalena Vázquez Méndez, Técnica Superior del SAIT. En el análisis ha sido utilizada la cromatografía iónica con la dirección técnica de Dña. Ana Vanesa Caparros Ríos.

CAPÍTULO 3

Materiales y métodos

Para cumplir los objetivos mencionados en el capítulo 2 de este PFC se han desarrollado y puesto a punto una serie de métodos y se han empleado diversas técnicas de análisis instrumental, con el fin de llevar a cabo todos los ensayos propuestos. Dichos ensayos y sus respectivas técnicas analíticas se exponen a continuación.

3.1 Instrumental utilizado

Ensayo de extracción con agitación

- Agitador rotativo Glas Col

Medida del pH

- pHmetro CRISON GLP 22

Medida de la conductividad

- Conductímetro CRISON GLP 32

Determinación de los metales pesados

- Espectrómetro de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo AGILENT 7500ce

Determinación de iones

- Cromatografo iónico Compacto IC Serie Advanced D Methrom

General

- Balanza analítica OHAUS
- Desionizador de agua MILLIPORE ELIX (Agua tipo II)
- Desionizador de agua MILLIPORE ELEMENT (Agua tipo I)
- Filtros Milipore Millex-HN
- Jeringas BD plastiplak 10 ml

- Viales para el ensayo de lixiviación

3.2 Procedimientos analíticos

Los procedimientos analíticos que se han llevado a cabo en este PFC para poder dar solución a los objetivos propuestos se detallan en este apartado.

3.2.1. Muestreo

Se ha tomado una muestra representativa de todo el embalse recogiendo agua a distintas profundidades y en distintos puntos del embalse y mezclando las diferentes muestras recogidas hasta formar una muestra representativa y homogénea del embalse a estudio.

3.2.2. Preparación de la muestra

Después de obtener la muestra de la mina de aguas teñidas, se procede al tratamiento y preparación de las muestras de agua para los análisis de laboratorio.

3.2.3. Ensayo de tratamiento

El ensayo de tratamiento está inspirado en el texto de la “Decisión del Consejo de 19 de diciembre de 2002”, a la que se hace referencia durante todo el PFC. Dicho ensayo de laboratorio es uno de los más importantes, por que como ya se ha comentado en el capítulo 1, el agua obtenida de la mina de Aguas Teñidas en Valdelamusa está contaminada por metales pesados con una gran disponibilidad al medioambiente, con la repercusión que eso conlleva. Dichos metales biodisponibles se transfieren a las aguas subterráneas o ríos contaminándolas o pasando a la cadena trófica. Lo que se pretende con este ensayo es eliminar en el laboratorio dicha disponibilidad, y así mediante técnicas analíticas poder estudiar la disminución en la concentración de los metales pesados y aniones que son fácilmente disponibles por el agua.

3.2.3.1. Ensayo de extracción.

Los pasos a seguir en el ensayo de extracción fueron los siguientes:

- Los ensayos de tratamiento se llevaron a cabo en las proporciones 1:1000, es decir, 50 ml de líquido (agua contaminada) y 0.05 g de soluto (agente tratante); 2.5:1000; 5:1000; 10:1000.
- Una vez realizada la mezcla se mantiene durante 12 horas de tratamiento en un agitador rotativo a 30 rpm, para favorecer el contacto entre el agua y el agente tratante.
- Después de retirar las muestras del agitador, se dejaron reposar unos 10 minutos para que se precipitará la suspensión y así, se pudiera filtrar con más facilidad. La disolución obtenida se filtra con un filtro para jeringas de 0,22µm de la marca Millipore Millex-HN.

Cada uno de los ensayos de extracción se realizó por triplicado.

3.2.3.2. Agitador rotativo

Los agitadores rotativos son aparatos destinados a la agitación y mezcla de sustancias. Existen agitadores magnéticos rotativos y de vórtice. Durante este trabajo se ha utilizado un agitador rotativo en los ensayos de tratamiento. Estos agitadores son especiales para tubos, matraces o bateas y giran suavemente.

El agitador rotativo utilizado en el laboratorio es de la marca Glas-col y ha sido utilizado con velocidad nominal de giro de 30 rpm.

3.2.3.3. Balanza

La balanza es un instrumento de medición que permite medir la masa de un objeto. Fundamentalmente existen dos tipos.

- *Granatorio*: precisión comprendida entre 0,1 y 0,001 g y carga máxima de hasta 8000g.
- *Analítica*: precisión comprendida entre 0,1 y 0,05 mg y carga máxima entre 50 y 200g.

La balanza utilizada en el laboratorio para pesar las muestras, es una balanza de precisión de la marca OHAUS, utilizada para pesar sólidos con gran exactitud ya que tiene una precisión de $\pm 0,1$ mg.

3.2.4. Determinación del pH

Existen diversos métodos para la medida del pH, el método utilizado en este PFC consiste en medir el pH a la disolución acuosa obtenida antes y después del ensayo. Para la medida de pH se ha utilizado el pHmetro del laboratorio, marca y modelo CRISON GLP 22, como el que se muestra en la figura x.

Las medidas de pH se realizaron por triplicado para cada disolución acuosa, midiendo el pH y limpiando la célula de los electrodos antes y después de cada medida con agua tipo I. Para obtener un resultado de pH representativo se realizó la media de las tres medidas obtenidas por cada disolución.

3.2.5. Determinación de la conductividad

Al igual que para determinar el pH, la disolución acuosa obtenida en el ensayo es la que se toma para medir la conductividad.

Para la medida de la conductividad se ha utilizado el conductímetro de laboratorio de marca y modelo CRISON GLP 32, como el que se muestra en la figura x.

Las medidas de conductividad se realizan por triplicado para cada disolución acuosa, midiendo la conductividad y limpiando la célula de los electrodos antes y después de cada medida con agua de tipo I. Para obtener un resultado de conductividad representativo se realiza la media de las tres medidas por cada disolución.

3.2.6. Determinación del contenido de metales pesados y los aniones en disolución acuosa procedente del tratamiento.

Para determinar el contenido de los metales pesados que han sido fácilmente disponibles se utiliza la disolución acuosa procedente del ensayo. Dichas soluciones son analizadas por la técnica analítica de Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS).

Para la determinación del contenido en aniones se empleó la técnica de Cromatografía Iónica.

3.2.6.1 ICP-MS

El funcionamiento de la técnica analítica de Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo, ha sido explicado en el capítulo 1 de este PFC. Dicha técnica se va a aplicar en la determinación de la concentración de los metales presentes en las disoluciones acuosas procedentes de los distintos ensayos realizados en este proyecto.

El ICP-MS usado en el laboratorio ha sido de la marca Agilent modelo 7500 ce.

3.2.6.2 Cromatografía Iónica

El funcionamiento de esta técnica de análisis instrumental ha sido explicado también en el capítulo 1 de este PFC. Dicha técnica se va a aplicar en la determinación de la concentración de los aniones presentes en las disoluciones acuosas procedentes de los distintos ensayos realizados en este proyecto.

El cromatógrafo usado en el laboratorio ha sido de la marca Methrom modelo Compacto IC Serie Advanced.

3.2.7. Tratamiento químico para recuperación del agua

Como se ha comentado en el capítulo 1 de este PFC, el tratamiento químico que se ha llevado a cabo para la descontaminación de la muestra de agua es la adición de enmiendas. Dicha técnica tiene como objetivo fijar los contaminantes, de modo que éstos queden retenidos y no puedan permanecer en el agua corrigiendo el problema que ello conlleva.

Para fijar los contaminantes se han utilizado tres agentes químicos proporcionados por la empresa Virotec. Dichos agentes son:

- ViroMine media
- ViroMine pelletized media
- ElectroBind C5

Las características de dichos agentes son ⁽¹²⁾:

ViroMine: trata los residuos sólidos y líquidos generados por la actividad minera, incluyendo presas de relaves, rocas contaminadas y reforestación de emplazamientos mineros.

ViroFlow: trata las aguas residuales provenientes de la actividad industrial, y trata y reclasifica residuos peligrosos sólidos, lodos y sedimentos.

3.2.7.1. Determinación de la influencia del tiempo de contacto entre el agente y el agua contaminada sobre el pH de las muestras

Dentro de este PFC, este conjunto de ensayos en el que el agua es tratada con los agentes inertizantes durante distintos tiempos, permitirá determinar a partir de que momento se alcanza un valor estacionario de pH, lo cual servirá para decidir la extensión temporal de los tratamientos.

3.2.7.2. Preparación de las muestras para el ensayo de extracción

Las muestras se prepararon mezclando los diferentes agentes en las distintas proporciones producto/agua (1:1000; 2.5:1000; 5:1000; 10:1000). Las muestras para el ensayo de extracción se prepararon por triplicado, se pesaron las cantidades de producto para las distintas proporciones teniendo en cuenta que para cada muestra producto/agua se necesitaban 50 ml de mezcla.

- *Proporción 1:1000* (0.05g de producto con 50 ml de agua)
- *Proporción 2.5:1000* (0.125g de producto con 50 ml de agua)
- *Proporción 5:1000* (0.25g de producto con 50 ml de agua)
- *Proporción 10:1000* (0.5g de producto con 50 ml de agua)

Las muestras se agitaron durante 12 horas. Finalmente las disoluciones se filtraron pasadas esas 12 horas de contacto.

CAPÍTULO 4

Resultados obtenidos

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos, con el objetivo de reducir la concentración de los metales pesados e iones biodisponibles en la muestra recogida de la mina de Aguas Teñidas en Valdelamusa (Huelva).

En primer lugar, se presenta los valores de pH, conductividad y concentración en el agua contaminada. En segundo lugar las concentraciones obtenidas junto con los valores límite expuestos en la “Decisión del consejo del 19 de diciembre de 2002” se utilizan para elegir los elementos más problemáticos a estudiar.

4.1. Valores de pH, conductividad y concentración en el agua contaminada.

Tabla 3. pH, conductividad y concentración de los distintos componentes estudiados en el agua contaminada.

	AGUA CONTAMINADA
pH	2,69
conductividad(mS)	4,21
Cr [ppb]	1,85
Mn [ppb]	3166,51
Ni [ppb]	58,66
Cu [ppb]	1964,2
Zn [ppb]	22943,67
As [ppb]	119,74
Se [ppb]	54,11
Sr [ppb]	707,67
Cd [ppb]	35,25
Pb [ppb]	1384,23
Al [ppb]	969,02
Fe [ppb]	9344,4

	AGUA CONTAMINADA
Li ⁺ [ppm]	<0,007
Na ⁺ [ppm]	104,62
NH ₄ ⁺ [ppm]	6,15
K ⁺ [ppm]	47,22
Ca ²⁺ [ppm]	894,47
Mg ²⁺ [ppm]	31,12
F ⁻ [ppm]	2,32
Cl ⁻ [ppm]	111,85
NO ₂ ⁻ [ppm]	<0,002
Br ⁻ [ppm]	1,69
NO ₃ ⁻ [ppm]	11,55
HPO ₄ ²⁻ [ppm]	0,33
SO ₄ ²⁻ [ppm]	1639,54

Tabla 4. Comparación de los valores límite exigidos y la concentración en las muestras de agua.

Componente	Valor límite [ppm]	Concentración en agua contaminada [ppm] **	% ** respecto valor límite
As	0,5	0,11974	< límite
Ba	20	-	-
Cd	0,04	0,03525	< límite
Cr	0,5	$1,85 \cdot 10^{-3}$	< límite
Cu	2	1,9642	< límite
Hg	0,01	-	-
Mo	0,5	-	-
Ni	0,4	0,05866	< límite
Pb	0,5	1,38423	63,87%
Sb	0,06	-	-
Se	0,1	0,05411	< límite
Zn	4	22,94367	82,57%
Cl(cloruro)	800	111,85	< límite
S(sulfato)	1000	1639,54	39,01%

Tomando como referencia los valores límite exigidos en la “Decisión del Consejo del 19 de diciembre de 2002” y expuesta en la tabla 4, los componentes que superan los valores de concentración permitidos son el **Pb**, **Zn** y **SO₄²⁻**. Cabe destacar que las concentraciones de **Mn**, **Sr**, **Al**, **Fe**, y **Ca** son elevadas y que por tanto va a procederse a su estudio pese a no disponerse de valores límite establecidos en la norma, también se va a estudiar el **Cu** ya que aunque no supera el valor límite establecido, queda muy cerca del mismo y se trata de uno de los elementos objeto de la explotación de la mina estudiada.

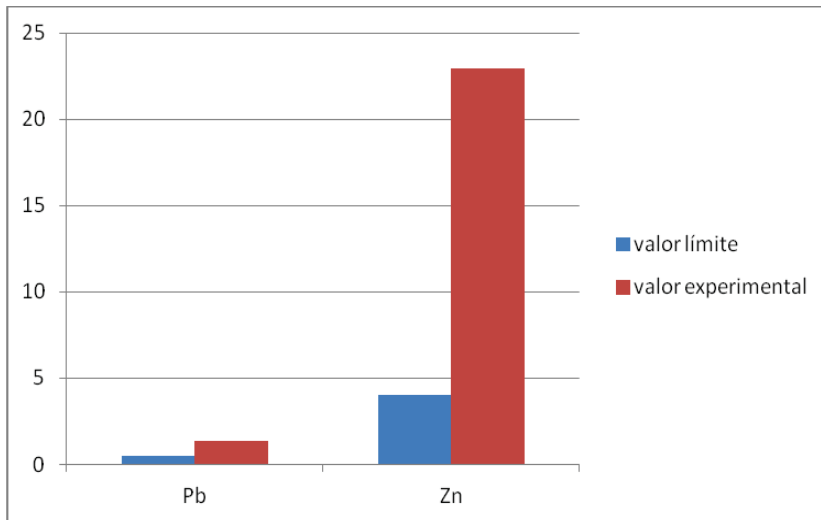


Figura 17. Comparación entre los valores límite de concentración y valores medidos experimentalmente del agua para los elementos Zn y Pb

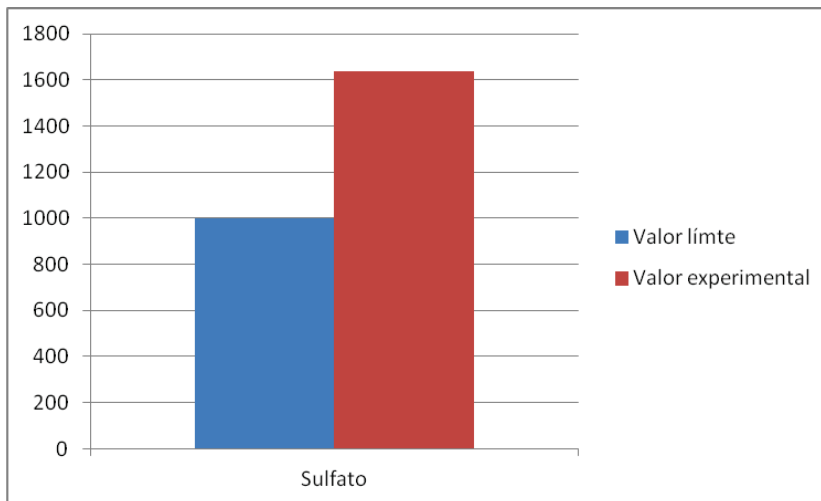


Figura 18. Comparación entre el valor límite de concentración y valor medido experimentalmente del agua para el sulfato

4.2. Determinación de la variación de la concentración de los componentes a estudio.

En este ensayo se pretende observar diferentes agentes tratantes y a diferentes cantidades para disminuir las concentraciones de aquellos componentes que se encontraban por encima de los valores límites establecidos o con una elevada concentración.

Tabla 5. Valores de concentración de Pb y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.

	1/1000		2,5/1000		5/1000		10/1000	
	ppb	%	ppb	%	ppb	%	ppb	%
Viromine Media	1	99,9	1	100,0	0	100,0	0	100,0
Viromine Pelletized	1003	27,5	416	69,9	11	99,2	2	99,8
Electrobind C5	159	88,5	3	99,8	0	100,0	0	100,0

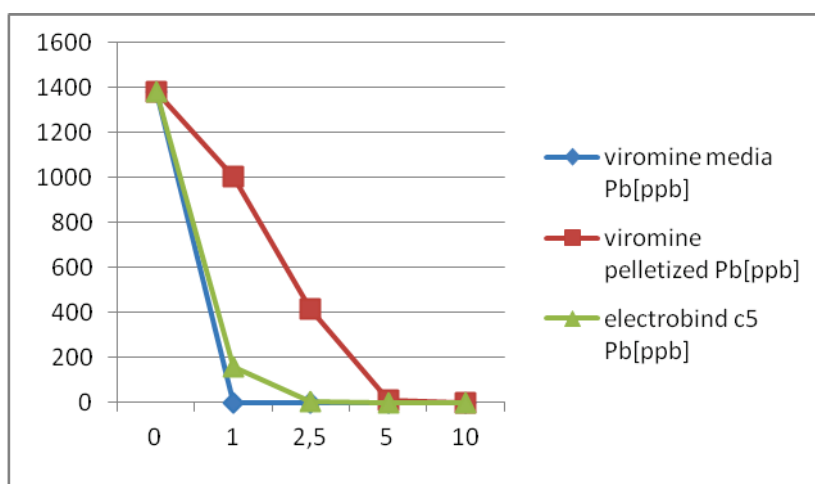


Figura 19. Variación a distintas cantidades de agente tratante en el agua contaminada de Pb

En el caso del plomo se requiere, como se ha visto en el apartado anterior, una eficacia del 63,87% para estar dentro de los valores límite. Se observa que con la menor cantidad de Viromine media y Electrobind C5 ya se consigue, y en un porcentaje de prácticamente el 100% en el caso de Viromine media. Sin embargo, se requiere de una proporción 2,5/1000 de viromine pelletized para estar dentro de los límites establecidos.

Tabla 6. Valores de concentración de Zn y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.

	1/1000		2,5/1000		5/1000		10/1000	
	ppb	%	ppb	%	ppb	%	ppb	%
Viromine Media	41	99,8	6	100,0	0	100,0	0	100,0
Viromine Pelletized	21925	4,4	18028	21,4	10461	54,4	3074	86,6
Electrobind C5	19856	13,5	886	96,1	0	100,0	0	100,0

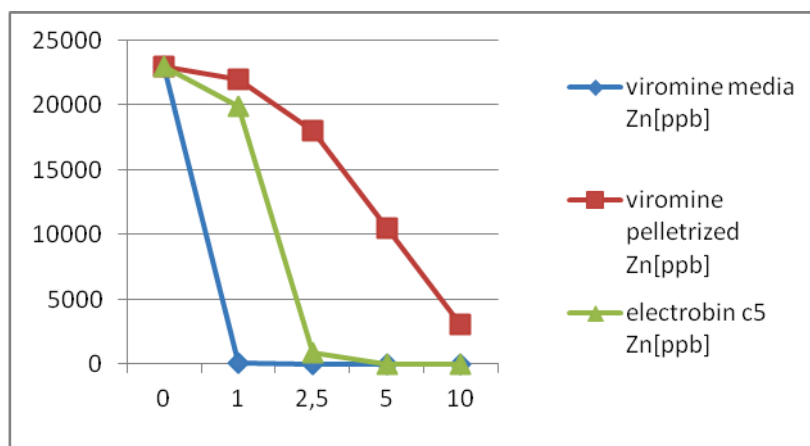


Figura 20. Variación a distintas cantidades de agente tratante en el agua contaminada de Zn

En el caso del zinc se requiere, como se ha visto en el apartado anterior, una eficacia del 82,57% para estar dentro de los valores límite. Se observa que con la menor cantidad de Viromine media y con 2,5/1000 de Electrobind C5 ya se consigue. Se requiere la mayor cantidad de Viromine pelletized para estar ligeramente dentro de los límites.

Tabla 7. Valores de concentración de SO_4^{2-} y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.

	1/1000		2,5/1000		5/1000		10/1000	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Viromine Media	1698	-3,6	1691	-3,2	1697	-3,5	1679	-2,4
Viromine Pelletized	1712	-4,4	1698	-3,6	1702	-3,8	1704	-3,9
Electrobind C5	1719	-4,9	1709	-4,2	1722	-5,0	1636	0,2

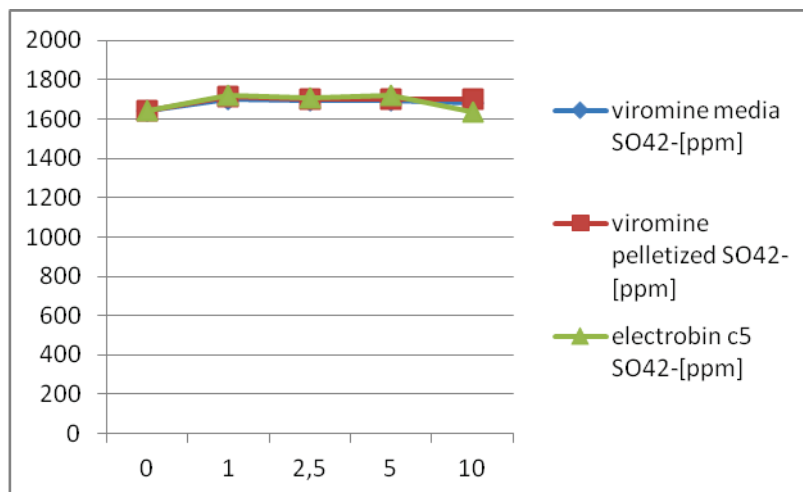


Figura 21. Variación a distintas cantidades de agente tratante en el agua contaminada de SO_4^{2-}

Se observa que para el anión sulfato ninguno de los agentes tratantes resulta efectivo.

Tabla 8. Valores de concentración de Mn y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.

	1/1000		2,5/1000		5/1000		10/1000	
	ppb	%	ppb	%	ppb	%	ppb	%
Viromine Media	2466	22,1	367	88,4	17	99,5	0	100,0
Viromine Pelletized	3403	-7,5	3156	0,3	3028	4,4	2458	22,3
Electrobind C5	3248	-2,6	2718	14,2	87	97,3	0	100,0

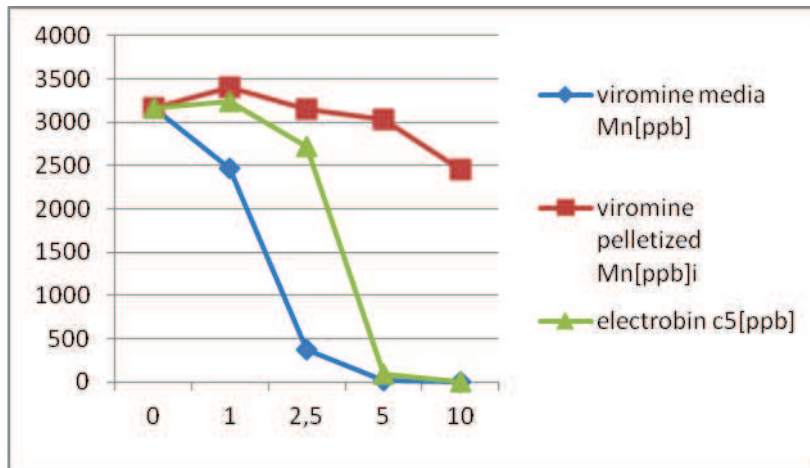


Figura 22. Variación a distintas cantidades de agente tratante en el agua contaminada de Mn

Se consiguen buenos resultados a partir de 2,5/1000 de Viromine Media y 5/1000 de Electrobind C5. El Viromine pelletized no resulta efectivo en ninguna de sus proporciones.

Tabla 9. Valores de concentración de Sr y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.

	1/1000		2,5/1000		5/1000		10/1000	
	ppb	%	ppb	%	ppb	%	ppb	%
Viromine Media	647	8,6	673	4,9	645	8,9	693	2,0
Viromine Pelletized	723	-2,2	735	-3,9	840	-18,6	929	-31,3
Electrobind C5	713	-0,8	748	-5,7	750	-6,0	810	-14,4

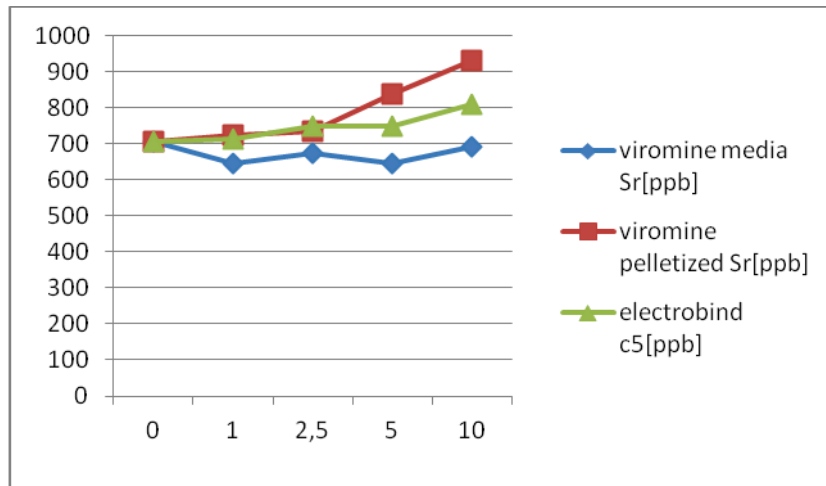


Figura 23. Variación a distintas cantidades de agente tratante en el agua contaminada de Sr

En el caso del estroncio casi no se consigue minimizar su presencia, obteniéndose los mejores resultados con 5/1000 de Viromine media con un 8,9% de eficacia, prácticamente igual a la proporción mínima.

Tabla 10. Valores de concentración de Al y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.

	1/1000		2,5/1000		5/1000		10/1000	
	ppb	%	ppb	%	ppb	%	ppb	%
Viromine Media	63	93,5	103	89,4	168	82,6	0	100,0
Viromine Pelletized	10872	-1021,9	599	38,2	35	96,4	66	93,2
Electrobind C5	27	97,2	50	94,8	377	61,1	910	6,0

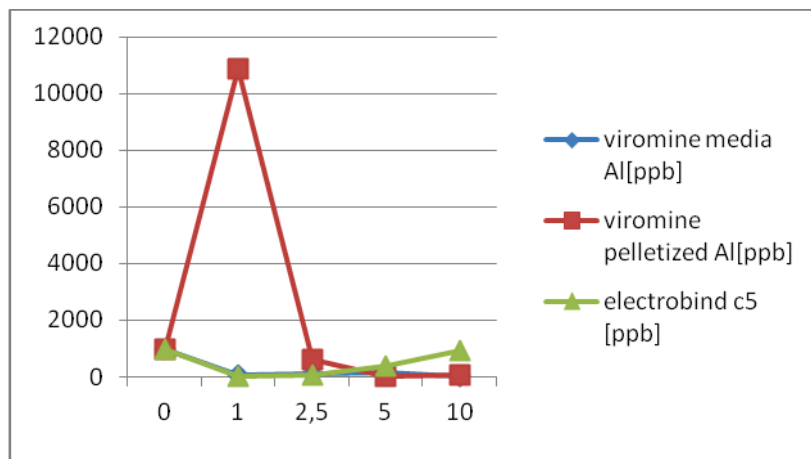


Figura 24. Variación a distintas cantidades de agente tratante en el agua contaminada de Al

En el caso del aluminio, con la menor cantidad de Viromine media y Electrobind C5 ya se consigue un alto porcentaje de eficacia, además se observa, que con el aumento de Electrobind C5 disminuye su eficacia lo cual hace sospechar que esta formulación constituye un aporte de este elemento. Se requiere de una proporción 5/1000 de Viromine pelletized para conseguir el pretendido alto porcentaje de eficacia.

Tabla 11. Valores de concentración de Fe y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.

	1/1000		2,5/1000		5/1000		10/1000	
	ppb	%	ppb	%	ppb	%	ppb	%
Viromine Media	8	99,3	6	99,9	7	99,9	8	99,9
Viromine Pelletized	8771	6,1	5692	39,1	198	97,9	26	99,7
Electrobind C5	5168	44,7	26	99,7	25	99,7	26	99,7

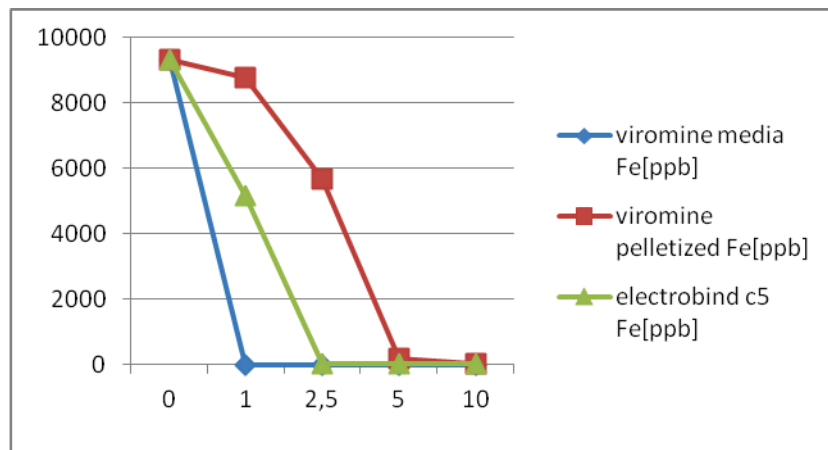


Figura 25. Variación a distintas cantidades de agente tratante en el agua contaminada de Fe

Se observa en el caso del hierro que con la menor cantidad de Virome Media ya se consigue un alto porcentaje de eficacia, 2,5/1000 en el caso del Electrobind C5 y 5/1000 con Viromine Pelletized.

Tabla 12. Valores de concentración de Ca y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.

	1/1000		2,5/1000		5/1000		10/1000	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Viromine Media	834	6,8	859	3,9	862	3,7	808	9,6
Viromine Pelletized	902	-0,9	904	-1,0	935	-4,6	935	-4,5
Electrobind C5	932	-4,2	947	-5,9	1005	-12,4	1092	-22,0

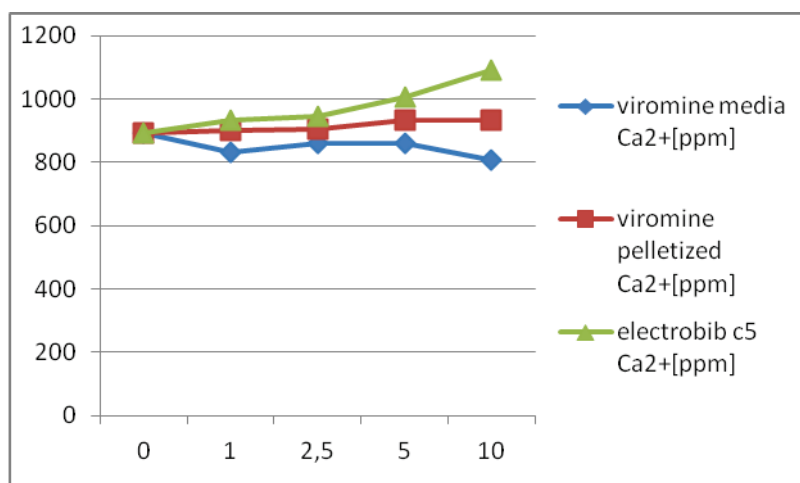


Figura 27. Variación a distintas cantidades de agente tratante en el agua contaminada de Ca

En el caso del calcio casi no se consigue minimizar su presencia, obteniéndose los mejores resultados con 10/1000 de Viromine media con un 9,6% de eficacia, los resultados son muy semejantes a los descritos para Sr lo que hace pensar en que el comportamiento de ambos elementos debe estar asociado a la formación de sales de semejante naturaleza, aunque debería estudiarse más profundamente podría plantearse la hipótesis de la formación de sulfatos.

Tabla 13. Valores de concentración de Cu y porcentaje de extracción con los diferentes agentes tratantes a distintas proporciones.

	1/1000		2,5/1000		5/1000		10/1000	
	ppb	%	ppb	%	ppb	%	ppb	%
Viromine Media	51	97,4	44	97,8	25	98,7	7	99,6
Viromine Pelletized	1726	12,2	1388	29,4	1099	44,0	908	53,8
Electrobind C5	1431	27,2	340	82,7	39	98,0	24	98,8

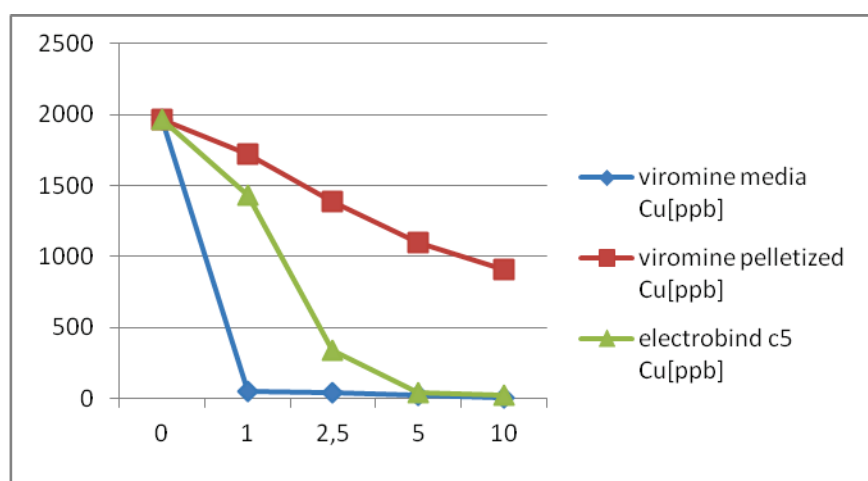


Figura 28. Variación a distintas cantidades de agente tratante en el agua contaminada de Cu

Se observa en el caso del cobre que con la mínima proporción de Viromine media se consigue prácticamente eliminar el cobre, requiriendo de Electrobind C5 en proporción 5/1000 para conseguir el mismo porcentaje de eficacia. No obstante, y como el Cu está ligeramente por debajo del valor límite establecido, si se utilizase Viromine pelletized, incluso en su mínima proporción, ya se alejaría de ese mencionado valor límite.

4.3. Selección del agente tratante

Se observa que con Viromine media en proporción 1/1000 se consigue un elevado porcentaje de eficacia en los elementos Pb, Zn, Al, Fe y Cu, mientras que con Electrobind C5 sólo en el Pb y Al, en esta misma proporción el Viromine pelletized prácticamente no influye.

Se requiere de una proporción 2,5/1000 de Viromine media para conseguir un porcentaje de eficacia alto para el Mn, en esta proporción el Electrobind C5 consigue los resultados que se consiguen con Viromine media en proporción 1/1000.

En proporción 5/1000 el Electrobind C5 ya consigue un alto porcentaje de eficacia para el Mn, sin embargo el porcentaje de eficacia para el aluminio se reduce. Se requiere de esta cantidad de Viromine pelletized para conseguir en alto porcentaje de eficacia en Pb, Al y Fe.

El Viromine media consigue buenos resultados con la proporción 2,5/1000 y aunque se aumente esta proporción no consigue reducir el SO_4^{2-} , Sr y Ca^{2+} en el agua contaminada. Se necesita Viromine pelletized en proporción 10/1000 para conseguir los resultados que ya se consiguen con Viromine media en proporción 1/1000.

Cabe destacar que en proporción 10/1000 de Electrobind C5 no afecta prácticamente nada al Al, cuando con proporción 1/1000 ya conseguía un alto porcentaje de eficacia, es el único caso, junto con el F^- , en el que ocurre que al aumentar la cantidad de agente tratante se reduce el porcentaje de eficacia.

Además de lo expuesto hasta ahora en este apartado, y aunque no aparezcan tablas en este PFC con un estudio detallado por no sobrepasar los valores límite establecidos o no presentarse en una elevada concentración, cabe mencionar varios elementos presentes en el agua y sobre los que los distintos agentes tratantes actúan.

Con la mínima proporción de Viromie media, como de Electrobind C5, se consigue reducir en su totalidad el Cr. También se elimina el Mg^{2+} con una proporción 10/1000 de Electrobind C5. A partir de la proporción 2,5/1000 tanto de Viromine Media como de Electrobind C5 se reduce con más de un 90% de eficacia el Ni y As. El

elemento F⁻ se elimina en 84,91% con la mínima proporción de Viromine media, disminuyendo su eficacia conforme aumenta la cantidad de agente tratante.

4.4. Medidas de pH y conductividad

Para todas las muestras, se midió el pH y la conductividad por triplicado. Los datos obtenidos son la media de los resultados obtenidos para cada conjunto de tres medidas.

Tabla 14. Medidas de pH y conductividad

	pH	conductividad (msiemens)
Agua contaminada	2,69	4,21
Viromine Media 1/1000	8,61	3,67
Viromine Media 2,5/1000	8,78	3,82
Viromine Media 5/1000	8,86	3,91
Viromine Media 10/1000	9,5	3,79
Viromine pelletized 1/1000	4,82	3,74
Viromine pelletized 2,5/1000	5,91	3,84
Viromine pelletized 5/1000	7,11	3,93
Viromine pelletized 10/1000	7,49	4,1
Electrobind C5 1/1000	6,57	3,82
Electrobind C5 2,5/1000	7,19	3,81
Electrobind C5 5/1000	7,21	3,87
Electrobind C5 10/1000	10,64	4,1
Electrobind 2,5/1000 agua pura	11,44	0,66
Viromine pelletized 2,5/1000 agua pura	10,04	0,13
Viromine Media 2,5/1000 agua pura	10,57	0,15
Agua pura	7,94	0,12

En la figura 28 se observa una variación del pH al aumentar la cantidad de agente tratante en contacto con el agua contaminada. El pH aumenta conforme aumenta la cantidad de agente tratante para los distintos tipos de producto. En la figura 29 se presenta la variación de la conductividad.

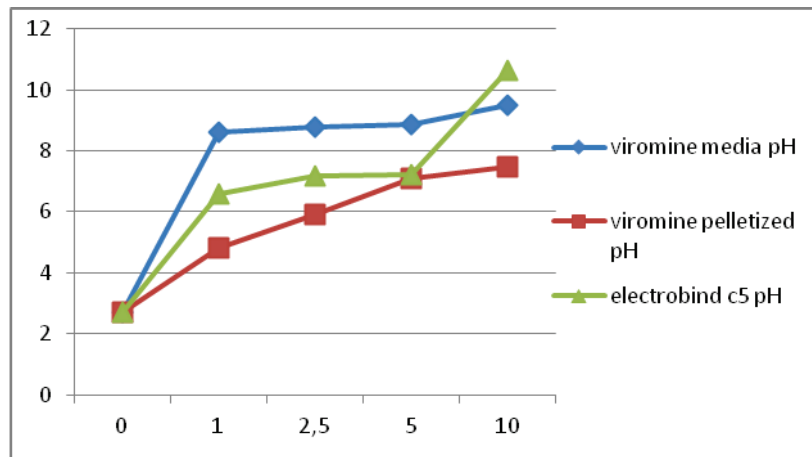


Figura 28. Variación del pH según cantidad de agente tratante

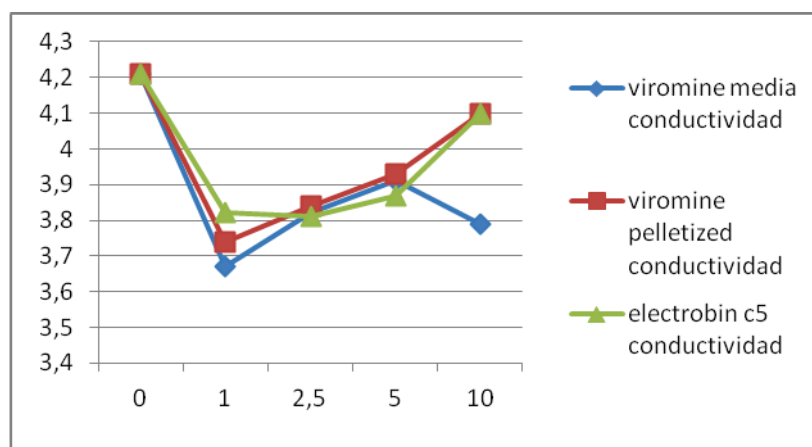


Figura 29. Variación de la conductividad según cantidad de agente tratante.

En cuanto al pH cabe destacar que con Viromine pelletized en proporción 5/1000 y 10/1000 y con Electrobind C5 en proporción 2,5/1000 y 5/1000 se consigue un pH próximo a la neutralidad.

La influencia del tiempo de contacto entre el agua contaminada y el agente tratante sobre el valor de pH se ha representado en la Figura 30.

Se tomaron medidas de pH para diferentes cantidades de agente tratante y distintos tiempos de contacto, las proporciones estudiadas fueron muy superiores a las descritas en los apartados anteriores, concretamente de 2,5g/100ml (sólido/líquido); 5g/100ml; 7,5g/100ml; 10g/100ml.

En las peores condiciones de tratamiento, a partir de 6 horas de contacto prácticamente se estabilizó el pH, en el resto de los ensayos fue suficiente una hora de contacto. Estos ensayos se realizaron sin agitación. La disminución posterior en las

cantidades de agente tratante y los resultados aquí obtenidos hicieron que se adoptase una estrategia de tratamiento diferente, basada en el uso de un agitador.

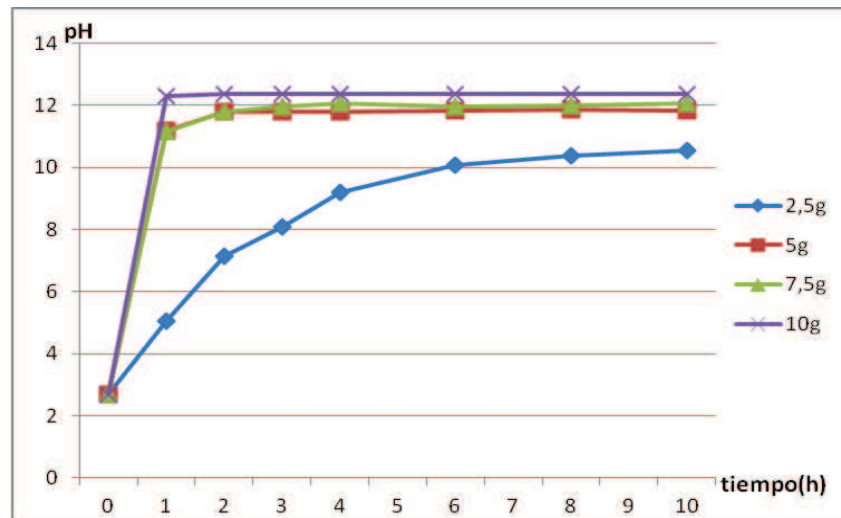


Figura 30. Influencia del tiempo de contacto agua-agente tratante sobre el pH.

CAPÍTULO 5

Conclusiones

En base a los resultados experimentales obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- I. El agua estudiada presenta un pH muy ácido y al tratarla con los diferentes agentes tratante llega a alcanzar un pH básico.
- II. De todos los componentes que contiene el agua contaminada se requiere que sean estudiados el **Pb**, **Zn** y **SO₄²⁻** por superar los valores límite establecidos, el **Mn**, **Sr**, **Al**, **Fe** y **Ca** por presentarse en concentraciones elevadas y el **Cu** por estar muy cerca del valor límite establecido. No superan el valor límite establecido el **As**, **Cd**, **Cr**, **Ni**, **Se** y **Cl**.
- III. El agente tratante **Viromine media** se muestra muy eficaz en proporción 1/1000 para el Pb, Zn, Al, Fe y Cu, en proporción 2,5/1000, además de los anteriores, para el Mn. Aumentando su proporción consigue valores de un 100% de eficacia pero no consigue disminuir la concentración de Sr, Ca y **SO₄²⁻**.
- IV. El agente tratante **Electrobind C5** se muestra muy eficaz en proporción 1/1000 para Pb y Al, en proporción 2,5/1000, además del Pb, para el Zn, Fe y Cu, puesto que para el Al se reduce, y una proporción 5/1000 para el Mn. Al igual que el Viromine media, aumentando su proporción consigue valores de un 100% de eficacia pero no consigue afectar al Sr, **Ca²⁺** y **SO₄²⁻**.
- V. Se requiere de **Viromine pelletized** en proporción 10/1000 para obtener los resultados que ya se consiguen con Viromine media en proporción 1/1000 lo cual hace indicar que una presentación del mismo producto con esta granulometría es poco adecuada.
- VI. Se puede establecer que los agentes tratantes son muy válidos para los metales pesados y que no son válidos para los aniones.

- VII. Como conclusión final de este PFC se extrae que al tratar el agua con el agente tratante **Viromine media** en proporción **2,5/1000** o con **Electrobind C5** en proporción **5/1000** se alcanzan los objetivos planteados inicialmente excepto para el SO_4^{2-} . Se consigue retener de forma eficaz los metales pesados que se encuentran en el agua estudiada, con el beneficio medioambiental que eso supone, evitando que dichos metales se incorporen a la cadena trófica por medio de las plantas o seres vivos de la zona como a la contaminación de las aguas subterráneas.
- VIII. Se plantean nuevas líneas de investigación basadas en el tratamiento en continuo de las aguas residuales de la industria minera.
- IX. Se plantea una nueva línea de investigación para la reducción de la concentración del anión sulfato.

Bibliografía

- 1) **Carmen Orozco Barrenetxea, Antonio Pérez Serrano, M^a Nieves González Delgado, Francisco J. Rodríguez Vidal, José Marcos Alfayate Blanco** 2003. "Contaminación ambiental: una visión desde la química"
- 2) **Xavier Elías Castells, Ramón Altadill Colominas, Ana M^a Andrés Payán, Aina Bruno, Jordi Bruno, Álvaro Marcelo Canales Rojas, Amparo Cortés Lucas, Gloria Díez Bernabé** 2009. "Reciclaje de residuos industriales: residuos sólidos urbanos y fangos de depuradora"
- 3) **Gerard Kiely** 2003. "Ingeniería ambiental: Fundamentos, entornos, tecnología y sistemas de gestión"
- 4) **Mariano Seoáñez Calvo** 1998. "Ecología industrial: ingeniería medioambiental aplicada a la industria y a la empresa"
- 5) **Miguel Rigola Lapeña** 1989. "Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales"
- 6) **Frank N. Kemmer, John McCallion** 1993. "Manual del agua: su naturaleza, tratamiento y aplicaciones."
- 7) **www.juntadeandalucia.es**
- 8) **M. del Rio Anaya, J. A. Luna Encinas** 2007. "Determinación de metales pesados en aguas residuales en proceso de galvanoplastias"
- 9) **Carolina Mendiguchía Martínez** 2005. "Utilización de ultratrazas de metales pesados como trazadores de los efectos antropogénicos producidos en ecosistemas acuáticos". Tesis doctoral. Universidad de Cádiz.
- 10) **P.Higueras**. Departamento de Ingeniería Geológica y Minera, Escuela Universitaria Politécnica de Almadén, Universidad de Castilla-La Mancha. **R. Oyarzun**. Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense.

- 11) **M^a Isabel Sánchez Báscones**, 2003. “Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo”. Tesis doctoral. Universidad de Valladolid.
- 12) **C.Fergusson Lee**, 2009. “Commercialisation of Environmental Technologies Derived from Alumina Refinery Residues: a ten-year case history of Virotec”.
- 13) **www.lenntech.es/periodica/elementos**
- 14) **Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group**. 2001 “Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater.”
- 15) **Concepción Ruiz Oriol Macian**, 2004. Caracterización de los procesos de eliminación de metales utilizando magnesia cáustica
- 16) **R.Marín Galvin**, 1995. “Análisis de aguas y ensayos de tratamiento.” Gestió i Promoció Editorial, S.A.,Barcelona.
- 17) **Carmen Cámara, Pilar Fernández Hernando, Antonio Martín-Esteban, Concepción Pérez-Conde, Miquel Vidal**. 2004. “Toma y tratamiento de muestras”.

Anejo I

CONSEJO

DECISIÓN DEL CONSEJO

de 19 de diciembre de 2002

por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CEE

(2003/33/CE)

EL CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA,

Visto el Tratado constitutivo de la Comunidad Europea,

Vista la Directiva 1999/31/CE del Consejo, de 26 de abril de 1999, relativa al vertido de residuos ⁽¹⁾ y, en particular, su artículo 16 y su anexo II,

Considerando lo siguiente:

- (1) De conformidad con lo dispuesto en el artículo 16 de la Directiva 1999/31/CE, la Comisión adoptará los criterios específicos y/o los métodos de prueba, así como los valores límite asociados para cada clase de vertedero.
- (2) Debe establecerse un procedimiento para determinar la admisibilidad de los residuos en los vertederos.
- (3) Deben establecerse valores límite y otros criterios en relación con los residuos admisibles en las diferentes clases de vertederos.
- (4) Deben establecerse los métodos de prueba para determinar la admisibilidad de los residuos en los vertederos.
- (5) Es adecuado desde un punto de vista técnico eximir de los criterios y procedimientos establecidos en el anexo de la presente Decisión a los residuos generados por la industria extractiva que son vertidos en la propia explotación.
- (6) Debe concederse a los Estados miembros un período transitorio corto para elaborar el sistema necesario para aplicar la presente Decisión y, llegado el caso, otro breve período transitorio adicional para garantizar la aplicación de los valores límite.

- (7) Las medidas previstas en la presente Decisión no son conformes al dictamen del Comité establecido en virtud del artículo 18 de la Directiva 75/442/CEE del Consejo, de 15 de julio de 1975, relativa a los residuos ⁽²⁾. Por consiguiente, con arreglo a lo dispuesto en el apartado 4 del artículo 18 de dicha Directiva, deben ser adoptadas por el Consejo.

HA ADOPTADO LA PRESENTE DECISIÓN:

Artículo 1

La presente Decisión establece los criterios y procedimientos relativos a la admisión de residuos en los vertederos con arreglo a los principios establecidos en la Directiva 1999/31/CE y, en particular, en su anexo II.

Artículo 2

Para determinar la admisibilidad de los residuos en los vertederos, los Estados miembros aplicarán el procedimiento establecido en el punto 1 del anexo de la presente Decisión.

Artículo 3

Los Estados miembros garantizarán que los residuos serán admitidos en los vertederos solamente si cumplen los criterios de admisión de la clase pertinente de vertedero de conformidad con lo establecido en el punto 2 del anexo de la presente Decisión.

Artículo 4

Para determinar la admisibilidad de los residuos en los vertederos se emplearán los métodos de toma de muestras y prueba enumerados en el punto 3 del anexo de la presente Decisión.

⁽¹⁾ DO L 182 de 16.7.1999, p. 1.

⁽²⁾ DO L 194 de 25.7.1975, p. 39; Directiva cuya última modificación la constituye la Decisión 96/350/CE de la Comisión (DO L 135 de 6.6.1996, p. 32).

Artículo 5

No obstante la legislación comunitaria en vigor, los criterios y procedimientos establecidos en el anexo de la presente Decisión no se aplicarán a los residuos procedentes de la prospección, extracción, tratamiento y almacenamiento de recursos minerales y de la explotación de canteras, siempre y cuando dichos residuos se viertan *in situ*. A falta de legislación comunitaria específica, los Estados miembros aplicarán sus criterios y procedimientos nacionales.

Artículo 6

Cualquier modificación necesaria para actualizar en el futuro la presente Decisión al progreso técnico y científico será adoptada por la Comisión, asistida por el Comité creado con arreglo al artículo 18 de la Directiva 75/442/CEE, por ejemplo, la adaptación de los parámetros enumerados en la listas de valores límite o la elaboración de criterios de admisión y de valores límite para las subcategorías de vertederos de residuos no peligrosos.

Artículo 7

1. La presente Decisión entrará en vigor el 16 de julio de 2004.
2. Los Estados miembros aplicarán los criterios establecidos en el punto 2 del anexo, a más tardar el 16 de julio de 2005.

Artículo 8

Los destinatarios de la presente Decisión serán los Estados miembros.

Hecho en Bruselas, el 19 de diciembre de 2002.

Por el Consejo

La Presidenta

M. FISCHER BOEL

ANEXO

CRITERIOS Y PROCEDIMIENTOS DE ADMISIÓN DE RESIDUOS EN LOS VERTEDEROS

INTRODUCCIÓN

El presente anexo establece el procedimiento uniforme de clasificación y admisión de residuos con arreglo al anexo II de la Directiva 1999/31/CE relativa al vertido de residuos (denominada en lo sucesivo la *Directiva vertidos*).

Con arreglo al artículo 176 del Tratado, no se impide a los Estados miembros el mantenimiento o la adopción de medidas de mayor protección que las establecidas en el presente anexo, siempre y cuando esas medidas sean compatibles con el Tratado y se notifiquen a la Comisión. Lo dicho podría ser especialmente pertinente en lo que respecta a los valores límite correspondientes al Cadmio y al Mercurio mencionados en el punto 2. Los Estados miembros también podrán introducir valores límite para los elementos no incluidos en el punto 2.

El punto 1 del presente anexo establece el procedimiento para determinar la admisibilidad de residuos en los vertederos. Este procedimiento consiste en la caracterización básica, las pruebas de conformidad y la verificación *in situ*, que se definen en el punto 3 del anexo II de la Directiva vertidos.

El punto 2 del presente anexo establece los criterios de admisión para cada clase de vertedero. En los vertederos sólo se podrán admitir los residuos que cumplan los criterios de admisión de la clase pertinente.

El punto 3 del presente anexo enumera los métodos que deberán utilizarse para la toma de muestras y la prueba de los residuos.

El anexo A define la evaluación de la seguridad que debe efectuarse para el almacenamiento subterráneo.

El anexo B contiene un resumen de las opciones que prevé la Directiva en lo que se refiere a los vertederos y ejemplos de subcategorías posibles de vertederos de residuos no peligrosos.

1. PROCEDIMIENTO DE ADMISIÓN DE RESIDUOS EN LOS VERTEDEROS

1.1. Caracterización básica

La caracterización básica es el primer paso del procedimiento de admisión y constituye la recogida de toda la información necesaria para eliminar el residuo de forma segura a largo plazo. La caracterización básica será obligatoria para cada tipo de residuo.

1.1.1. Las funciones de la caracterización básica son las siguientes:

- a) información básica sobre el residuo (tipo y origen, composición, grado de homogeneidad, lixiviabilidad y, si es necesario y posible, otras propiedades características);
- b) información básica para comprender el comportamiento de los residuos en los vertederos y las opciones de tratamiento que establece la letra a) del artículo 6 de la Directiva vertidos;
- c) evaluación de los residuos con respecto a valores límite;
- d) detección de las variables principales (parámetros críticos) para las pruebas de conformidad y opciones para la simplificación de ésta mediante una reducción significativa del número de componentes que deben medirse previa demostración de la información pertinente. La caracterización podrá servir para obtener proporciones entre la caracterización básica y los resultados de los procedimientos de prueba simplificados, así como la frecuencia de las pruebas de conformidad.

Si la caracterización básica de un residuo muestra que éste cumple los criterios para una clase de vertedero conforme a lo establecido en el punto 2 de este anexo, el residuo se considerará admisible en esa clase de vertedero. En caso contrario, el residuo no será admisible en esa clase de vertedero.

El productor del residuo o, en su defecto, la entidad responsable de su gestión, será responsable de garantizar que la información de caracterización sea correcta.

La entidad explotadora llevará un registro de la información exigida que deberá conservar durante un período que establecerá el Estado miembro.

1.1.2. *Los requisitos fundamentales para la caracterización básica de los residuos son los siguientes:*

- a) fuente y origen del residuo;
- b) información sobre el proceso de producción del residuo (descripción y características de las materias primas y de los productos);
- c) descripción del tratamiento aplicado de conformidad con lo dispuesto en la letra a) del artículo 6 de la Directiva vertidos, o una declaración de las razones por las que ese tratamiento no se considera necesario;
- d) datos sobre la composición del residuo y el comportamiento de lixiviación, si procede;
- e) aspecto del residuo (olor, color, forma física);
- f) código conforme a la lista europea de residuos (Decisión 2001/118/CE de la Comisión) ⁽¹⁾,
- g) en lo que se refiere a los residuos peligrosos en caso de una entrada espejo: las características de peligrosidad pertinentes con arreglo al anexo III de la Directiva 91/689/CEE del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a los residuos peligrosos ⁽²⁾;
- h) información que pruebe que el residuo no esté excluido en virtud de los criterios mencionados en el apartado 3 del artículo 5 de la Directiva vertidos;
- i) la clase de vertedero a la que puede admitirse el residuo;
- j) en su caso, precauciones adicionales que deben tomarse en el vertedero;
- k) comprobación de la posibilidad de reciclado o valorización del residuo.

1.1.3. *Realización de pruebas*

Por regla general, los residuos deberán someterse a prueba para obtener la información arriba mencionada. Las pruebas deberán servir para conocer o determinar, además del comportamiento de lixiviación, la composición del residuo. Entre las pruebas que se utilicen para determinar la caracterización básica deberán figurar siempre las que deberán emplearse en las pruebas de conformidad.

El contenido de la caracterización, la amplitud de las pruebas de laboratorio necesarias y la relación entre la caracterización básica y las pruebas de conformidad dependerán del tipo de residuo. Puede diferenciarse entre:

- a) residuos generados de forma regular en un mismo proceso;
- b) residuos no generados de forma regular.

Las caracterizaciones descritas en las letras a) y b) aportarán información que podrá compararse directamente con los criterios de admisión de cada clase pertinente de vertedero y, además, podrán ofrecer información descriptiva (por ejemplo, las consecuencias de efectuar vertidos mezclados con residuos municipales).

a) *Residuos de producción regular en un mismo proceso*

Se trata de residuos específicos y homogéneos que se generan de forma regular en un mismo proceso cuando:

- la instalación y el proceso que generan el residuo son bien conocidos y los materiales de entrada en el proceso y el propio proceso están bien definidos,
- la entidad explotadora de la instalación aporta toda la información necesaria e informa a la entidad explotadora del vertedero de los cambios en el proceso (especialmente los referidos al material de entrada en el proceso).

El proceso tendrá lugar normalmente en una única instalación. El residuo también podrá proceder de instalaciones diferentes si puede determinarse como un flujo único con características comunes dentro de límites conocidos (por ejemplo, cenizas de fondo de horno procedentes de la incineración de residuos municipales).

Para estos residuos, la caracterización básica incluirá los requisitos fundamentales correspondientes de la lista de el punto 1.1.2 y, en particular, los siguientes:

- gama de composiciones de los residuos específicos,
- gama y variabilidad de las propiedades características,
- si procede, la lixivabilidad de los residuos determinada mediante una prueba de lixiviación por lotes y/o una ensayo de percolación y/o una prueba de dependencia del pH,
- principales variables que deberán someterse a prueba periódicamente.

⁽¹⁾ DO L 47 de 16.2.2001, p. 1.

⁽²⁾ DO L 377 de 31.12.1991, p. 20; cuya última modificación la constituye la Directiva 31/1994/CE (DO L 168 de 2.7.1994, p. 28).

Si el residuo se produce en un mismo proceso en instalaciones diferentes, deberá darse información sobre el alcance de la evaluación. Por lo tanto deberá tomarse un número suficiente de mediciones que muestren la gama y la variabilidad de las propiedades características del residuo. Este último podrá entonces considerarse caracterizado y posteriormente quedará sólo sujeto a las pruebas de conformidad, salvo en caso de cambios significativos en los procesos de generación.

En lo que se refiere a los residuos procedentes de un mismo proceso efectuado en una misma instalación, los resultados de las mediciones podrán poner de manifiesto solamente ligeras variaciones de las propiedades del residuo a un nivel significativo en comparación con los valores límite apropiados. El residuo podrá entonces considerarse caracterizado y posteriormente tan solo se someterá a pruebas de conformidad, salvo en caso de cambios significativos en los procesos de generación.

Los residuos procedentes de instalaciones para el agrupamiento o la mezcla de residuos, de instalaciones de transferencia de residuos o de flujos de residuos mixtos procedentes de la recogida de residuos pueden tener propiedades que varíen considerablemente. Este extremo deberá tenerse en cuenta en la caracterización básica. Los residuos en cuestión podrían tener que clasificarse en la letra b).

b) Residuos de producción irregular

Se trata de residuos que no se generan de forma regular en un mismo proceso en una misma instalación y que no forman parte de un flujo de residuos bien caracterizado. Cada lote producido de dichos residuos tendrá que caracterizarse. La caracterización básica incluirá los requisitos fundamentales correspondientes. Puesto que cada lote tendrá que caracterizarse, no será necesario efectuar ninguna prueba de conformidad.

1.1.4. Casos en los que no se exigirá efectuar pruebas

Se podrá prescindir de las pruebas de caracterización básica en los casos siguientes:

- a) cuando el residuo esté en una lista de residuos que no necesiten someterse a pruebas con arreglo a lo establecido en el punto 2 de este anexo;
- b) cuando toda la información necesaria para la caracterización básica se conozca y esté plenamente justificada a entera satisfacción de la autoridad competente;
- c) cuando la realización de pruebas con determinados tipos de residuos no sea práctica, o cuando no se disponga de procedimientos de prueba y criterios de admisión adecuados. Esta circunstancia deberá justificarse y documentarse mencionando las razones por las que se considera que el residuo es admisible en la clase de vertedero de que se trate.

1.2. Pruebas de conformidad

Cuando un residuo se considere admisible para una clase específica de vertedero atendiendo a la caracterización básica efectuada con arreglo al punto 1 se condicionará posteriormente a la realización de pruebas de conformidad para determinar si se ajusta a los resultados de la caracterización básica y cumple los criterios de admisión pertinentes con arreglo a lo establecido en el punto 2.

La función de las pruebas de conformidad es comprobar periódicamente flujos de residuos generados con regularidad.

Los parámetros pertinentes que se deberán comprobar serán los determinados en la caracterización básica y deberán estar relacionados con la información que se desprenda de ésta. Sólo será necesario examinar los parámetros críticos (variables principales) que determine la caracterización básica. El examen deberá demostrar que el residuo cumple los valores límite en lo que se refiere a los parámetros críticos.

Las pruebas efectuadas para comprobar la conformidad serán una o varias de las empleadas para la caracterización básica y deberá consistir en al menos una prueba de lixiviación con un lote. A este efecto se utilizarán los métodos enumerados en el punto 3.

Los residuos para los que no se exijan pruebas de caracterización básica en las letras a) y c) del punto 1.1.4, tampoco deberán someterse a una prueba de conformidad. No obstante, sí deberá comprobarse que se dispone de información de caracterización básica sobre ellos, distinta de la prueba

La prueba de conformidad se efectuará al menos una vez al año y, en cualquier caso, la entidad explotadora deberá garantizar que se efectúe en el grado y con la periodicidad que determine la caracterización básica.

Se llevará un registro de los resultados de las pruebas que deberá conservarse durante un período que determinará cada Estado miembro.

1.3. Verificación *in situ*

Cada carga de residuos que se entregue en un vertedero se someterá a una inspección visual antes y después de su descarga. Se examinará asimismo la documentación reglamentaria.

En lo que se refiere a los residuos depositados por su propio productor en un vertedero que él mismo controle, esta verificación podrá llevarse a cabo en el punto de expedición.

El residuo podrá ser admitido en el vertedero si es el mismo que ha sido sometido a la caracterización básica y a las pruebas de conformidad y figura descrito en los documentos que lo acompañan. De lo contrario, el residuo no podrá ser admitido.

Los Estados miembros establecerán los requisitos de prueba para la verificación *in situ*, incluidos, llegado el caso, métodos rápidos de prueba.

Tras la entrega se tomarán muestras periódicamente. Las muestras que se tomen se conservarán tras la admisión del residuo durante un período que determinará cada Estado miembro [no inferior a un mes. Véase la letra b) del artículo 11 de la Directiva vertidos].

2. CRITERIOS DE ADMISIÓN DE RESIDUOS

Este punto establece los criterios de admisión de residuos en cada clase de vertedero, incluidos los criterios para el almacenamiento subterráneo.

En ciertas circunstancias, se admitirán valores límite hasta tres veces superiores para parámetros específicos enumerados en el presente punto [distintos de Carbono orgánico disuelto (COD) de los puntos 2.1.2.1, 2.2.2, 2.3.1 y 2.4.1, de los TX, PCB y aceites minerales del punto 2.1.2.2 Carbono orgánico total (COT) y pH del punto 2.3.2 y de la pérdida por calcinación (LOI). COT del punto 2.4.2, y limitando el posible aumento del valor límite de los COT del punto 2.1.2.2 a solamente dos veces el valor límite], si:

- la autoridad competente otorga una autorización específica para residuos específicos sobre una base individualizada para el vertedero de que se trate, teniendo en cuenta las características del vertedero y su entorno, y
- las emisiones (incluida la lixiviabilidad) del vertedero, teniendo en cuenta los límites de esos parámetros específicos en el presente punto, no presentan riesgos adicionales para el medio ambiente con arreglo a la evaluación del riesgo.

Los Estados miembros informarán a la Comisión sobre el número anual de las autorizaciones concedidas con arreglo a la presente disposición. Los informes se remitirán a la Comisión a intervalos de tres años, como parte de la información relativa a la aplicación de la Directiva vertidos, de conformidad con las disposiciones que establece su artículo 15.

Los Estados miembros definirán los criterios de conformidad de los valores límite establecidos en el presente punto.

2.1. Criterios de admisión en los vertederos para residuos inertes

2.1.1. Lista de residuos admisibles sin realización previa de pruebas en vertederos para residuos inertes

Los residuos de la siguiente lista abreviada se consideran conformes a los criterios establecidos en la definición de residuo inerte que figura en la letra e) del artículo 2 de la Directiva vertidos y en los criterios enumerados en el punto 2.1.2. Los residuos podrán admitirse sin realización previa de pruebas en vertederos de residuos inertes.

El residuo deberá ser un material que constituya un flujo único (de una única fuente). Los residuos que figuran en la lista podrán ser admitidos conjuntamente siempre que procedan de la misma fuente.

En caso de que se sospeche una contaminación (ya sea tras una inspección visual, ya sea por el origen del residuo), deberá efectuarse una prueba o rechazar el residuo. Si los residuos enumerados están contaminados o contienen otro material o sustancias tales como metales, amianto, plásticos, productos químicos, etc. en cantidades que aumenten el riesgo asociado al residuo en modo tal que justifique su eliminación en otras clases de vertederos, los residuos no podrán ser admitidos en un vertedero para residuos inertes.

Si hubiese dudas de que el residuo responda a la definición de residuo inerte que figura en la letra e) del artículo 2 de la Directiva vertidos y a los criterios enumerados en el punto 2.1.2, o sobre la ausencia de contaminación del residuo, deberán efectuarse pruebas. A tal efecto se emplearán los métodos enumerados en el punto 3.

CER	Descripción	Restricciones
1011 03	Residuos de materiales de fibra de vidrio	Solamente sin aglutinantes orgánicos
1501 07	Envases de vidrio	
1701 01	Hormigón	Solamente residuos seleccionados de construcción y demolición (*)
1701 02	Ladrillos	Solamente residuos seleccionados de construcción y demolición (*)
1701 03	Tejas y materiales cerámicos	Solamente residuos seleccionados de construcción y demolición (*)
1701 07	Mezclas de hormigón, ladrillos, tejas y materiales cerámicos	Solamente residuos seleccionados de construcción y demolición (*)
1702 02	Vidrio	
1705 04	Tierra y piedras	Excluidas la tierra vegetal, la turba y la tierra y las piedras de terrenos contaminados
1912 05	Vidrio	
2001 02	Vidrio	Solamente el vidrio procedente de la recogida selectiva
2002 02	Tierra y piedras	Solamente de residuos de parques y jardines. Excluidas la tierra vegetal y la turba

(*) Residuos seleccionados de la construcción y demolición con bajo contenido en materiales de otros tipos como metales, plástico, residuos orgánicos, madera, caucho, etc. y de origen conocido.

— Ningún residuo de la construcción y demolición contaminado con sustancias orgánicas o inorgánicas peligrosas a consecuencia de procesos de producción en la construcción, contaminación del suelo, almacenamiento y uso de plaguicidas u otras sustancias peligrosas, etc., salvo si se deja claro que la construcción derribada no estaba contaminada de forma significativa.

— Ningún residuo de la construcción y demolición tratado, revestido o pintado con materiales que contengan sustancias peligrosas en cantidades significativas.

Los residuos que no figuren en esta lista deberán someterse a una prueba de conformidad con arreglo a lo dispuesto en el punto 1 para determinar si cumplen los criterios para ser considerados residuos admisibles en vertederos para residuos inertes con arreglo a lo dispuesto en el punto 2.1.2.

2.1.2. Valores límite para los residuos admisibles en vertederos para residuos inertes

2.1.2.1. Valores límite de lixiviación

Los valores límite de lixiviación siguientes se aplicarán a los residuos admisibles en vertederos para residuos inertes. Se calcularán, en términos de liberación total, para las proporciones entre líquido y sólido (L/S) de 2 l/kg y de 10 l/kg y se expresarán directamente en mg/l en la columna C₀ (el primer eluato de un ensayo de percolación con una proporción L/S = 0,1 l/kg). Los Estados miembros determinarán los métodos de prueba (véase el punto 3) y los valores límite correspondientes de la tabla que deberán utilizarse.

Componente	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C ₀ (ensayo de percolación)
	mg/kg de materia seca	mg/kg de materia seca	mg/l
As	0,1	0,5	0,06
Ba	7	20	4
Cd	0,03	0,04	0,02
Cr total	0,2	0,5	0,1

Componente	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C ₀ (ensayo de percolación)
	mg/kg de materia seca	mg/kg de materia seca	mg/l
Cu	0,9	2	0,6
Hg	0,003	0,01	0,002
Mo	0,3	0,5	0,2
Ni	0,2	0,4	0,12
Pb	0,2	0,5	0,15
Sb	0,02	0,06	0,1
Se	0,06	0,1	0,04
Zn	2	4	1,2
Cloruro	550	800	460
Fluoruro	4	10	2,5
Sulfato	560 (*)	1 000 (*)	1 500
Índice de fenol	0,5	1	0,3
COD (**)	240	500	160
STD (***)	2 500	4 000	—

(*) Aunque el residuo no cumpla estos valores correspondientes al sulfato, podrá considerarse que cumple los criterios de admisión si la lixiviación no supera ninguno de los siguientes valores: 1 500 mg/l en C₀ con una relación = 0,1 l/kg y 6 000 mg/kg con una relación L/S = 10 l/kg. Será necesario utilizar la ensayo de percolación para determinar el valor límite con una relación L/S = 0,1 l/kg en las condiciones iniciales de equilibrio, mientras que el valor con una relación L/S = 10 l/kg se podrá determinar, bien mediante una prueba de lixiviación por lotes, bien mediante una ensayo de percolación en condiciones próximas al equilibrio local.

(**) Si el residuo no cumple estos valores de Carbono orgánico disuelto (COD) con su propio pH, podrá alternativamente probarse con una relación L/S = 10 l/kg y un pH entre 7,5 y 8,0. El residuo podrá considerarse conforme a los criterios de admisión de COD si el resultado de esta determinación no es superior a 500 mg/kg. (Existe un proyecto de método basado en la prenorma prEN 14429).

(***) Los valores de sólidos totales disueltos (STD) podrá utilizarse como alternativa a los valores de sulfato y cloruro.

2.1.2.2. Valores límite de contenido total de parámetros orgánicos

Además de los valores límite referidos en el punto 2.1.2.1, los residuos inertes deberán cumplir los valores límite adicionales siguientes:

Parámetro	Valor límite mg/kg
COT (Carbono orgánico total)	30 000 (*)
BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos)	6
PCB (Bifeniles policlorinados)	1
Aceite mineral (C10 a C40)	500
HPA (Hidrocarburos policíclicos aromáticos)	Valor límite pendiente de establecimiento por los Estados miembros

(*) En el caso de la tierra, la autoridad competente podrá admitir un valor límite más alto siempre que el carbono orgánico disuelto (COD) alcance un valor de 500 mg/kg a L/S = 10 l/kg, bien con el mismo pH del suelo o con un pH situado entre 7,5 y 8,0.

2.2. Criterios para los vertederos para residuos no peligrosos

Los Estados miembros podrán crear subcategorías de vertederos para residuos no peligrosos.

En este anexo se establecen valores límite solamente para residuos no peligrosos vertidos en la misma celda que residuos peligrosos estables no reactivos.

2.2.1. Residuos admisibles sin realización previa de pruebas en vertederos para residuos no peligrosos

Los residuos municipales con arreglo a la definición de la letra b) del artículo 2 de la Directiva vertidos clasificados como no peligrosos en el capítulo 20 de la lista europea de residuos, las fracciones no peligrosas recogidas separadamente de residuos domésticos y los mismos materiales no peligrosos de otros orígenes podrán ser admitidos sin realización previa de pruebas en vertederos para residuos no peligrosos.

Los residuos no podrán ser admitidos sin haber sido sometidos previamente a tratamiento con arreglo a lo dispuesto en la letra a) del artículo 6 de la Directiva vertidos, o si están contaminados en una medida que aumente el riesgo asociado al residuo en modo tal que justifique su eliminación en otras instalaciones.

Estos residuos no podrán ser admitidos en celdas en las que se viertan residuos peligrosos no reactivos estables con arreglo a la definición del inciso iii) de la letra c) del artículo 6 de la Directiva vertidos.

2.2.2. Valores límite para residuos no peligrosos

Los siguientes valores límite se aplican a los residuos no peligrosos granulares admitidos en la misma celda que residuos peligrosos no reactivos estables, calculados, en términos de liberación total, con una relación líquido/sólido (L/S) de = 2 y 10 l/kg y expresados directamente en mg/l en la columna C_0 (primer eluato de un ensayo de percolación con una relación L/S = 0,1 l/kg). Los residuos granulares son todos los residuos que no son monolíticos. Los Estados miembros determinarán los métodos de prueba (véase el punto 3) y los valores límites correspondientes de la tabla que deberán emplearse.

Componentes	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C_0 (ensayo de percolación)
	mg/kg de materia seca	mg/kg de materia seca	mg/l
As	0,4	2	0,3
Ba	30	100	20
Cd	0,6	1	0,3
Cr total	4	10	2,5
Cu	25	50	30
Hg	0,05	0,2	0,03
Mo	5	10	3,5
Ni	5	10	3
Pb	5	10	3
Sb	0,2	0,7	0,15
Se	0,3	0,5	0,2
Zn	25	50	15
Cloruro	10 000	15 000	8 500

Componentes	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C ₀ (ensayo de percolación)
	mg/kg de materia seca	mg/kg de materia seca	mg/l
Fluoruro	60	150	40
Sulfato	10 000	20 000	7 000
COD (*)	380	800	250
STD (**)	40 000	60 000	—

(*) Si el residuo no cumple estos valores de COD con su propio pH, podrá alternativamente probarse con una relación L/S = 10 l/kg y un pH entre 7,5 y 8,0. El residuo podrá considerarse conforme a los criterios de admisión de COD si el resultado de esta determinación no es superior a 800 mg/kg. (Existe un proyecto de método basado en la prEN 14429).

(**) Los valores de STD podrán utilizarse como alternativa a los valores de sulfato y cloruro.

Los Estados miembros establecerán criterios en relación con los residuos monolíticos para ofrecer el mismo nivel de protección medioambiental que los valores límite anteriores.

2.2.3. Residuos de yeso

Los materiales no peligrosos a base de yeso deberán eliminarse exclusivamente en vertederos de residuos no peligrosos en compartimentos en los que se admitan residuos no biodegradables. Los valores límite de carbono orgánico total (COT) y Carbono orgánico disuelto (COD) que figuran en los puntos 2.3.2. y 2.3.1. se aplicarán a los residuos vertidos juntamente con materiales a base de yeso.

2.3. Criterios para los residuos peligrosos admisibles en vertederos para residuos no peligrosos con arreglo al inciso iii) de la letra c) del artículo 6

Los residuos estables no reactivos son aquellos cuyo comportamiento de lixiviación no cambiará adversamente a largo plazo en las condiciones de diseño del vertedero, o en caso de accidentes previsibles:

- en el residuo considerado de forma aislada (por ejemplo, por biodegradación),
- bajo los efectos de condiciones ambientales a largo plazo (por ejemplo, agua, aire, temperatura y restricciones mecánicas),
- por el efecto de otros residuos (incluidos productos de residuos tales como lixiviados y gas).

2.3.1. Valores límite de lixiviación

Los valores límite de lixiviación siguientes se aplicarán a los residuos granulares peligrosos admisibles en vertederos para residuos no peligrosos. Se calcularán, en términos de liberación total, para unas proporciones entre líquido y sólido (L/S) de 2 l/kg y de 10 l/kg y expresados directamente en mg/l en la columna C₀ (en el primer eluato de la ensayo de percolación con una proporción L/S = 0,1 l/kg). Se considerarán residuos granulares todos aquellos que no sean monolíticos. Los Estados miembros determinarán los métodos de prueba y los valores límite correspondientes de la tabla que deberán utilizarse.

Componentes	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C ₀ (ensayo de percolación)
	mg/kg de materia seca	mg/kg de materia seca	mg/l
As	0,4	2	0,3
Ba	30	100	20
Cd	0,6	1	0,3
Cr total	4	10	2,5

Componentes	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C ₀ (ensayo de percolación)
	mg/kg de materia seca	mg/kg de materia seca	mg/l
Cu	25	50	30
Hg	0,05	0,2	0,03
Mo	5	10	3,5
Ni	5	10	3
Pb	5	10	3
Sb	0,2	0,7	0,15
Se	0,3	0,5	0,2
Zn	25	50	15
Cloruro	10 000	15 000	8 500
Fluoruro	60	150	40
Sulfato	10 000	20 000	7 000
COD (*)	380	800	250
TDS (**)	40 000	60 000	—

(*) Si el residuo no cumple estos valores de COD con su propio pH, podrá alternativamente probarse con una relación L/S = 10 l/kg y un pH entre 7,5 y 8,0. El residuo podrá considerarse conforme a los criterios de admisión de COD si el resultado de esta determinación no es superior a 800 mg/kg. (Existe un proyecto de método basado en la prEN 14429).

(**) Los valores de STD podrán utilizarse como alternativa a los valores de sulfato y cloruro.

Los Estados miembros establecerán criterios en relación con los residuos monolíticos para ofrecer el mismo nivel de protección medioambiental que los valores límite anteriores.

2.3.2. Otros criterios

Además de los valores límite de lixiviación mencionados en el punto 2.3.1, los residuos granulares deberán cumplir los criterios adicionales siguientes:

Parámetro	Valor límite
COT (Carbono orgánico total)	5 % (*)
pH	mínimo 6,0
CNA (Capacidad de neutralización de ácidos)	Deberá evaluarse

(*) Si no se alcanza este valor, la autoridad competente podrá admitir un valor límite más alto siempre que el COD alcance un valor no superior a 800 mg/kg L/S = 10 l/Kg bien con el mismo pH que el material o con un pH situado entre 7, 5 y 8,0.

Los Estados miembros deberán establecer criterios para garantizar que los residuos tengan estabilidad física y capacidad de carga suficientes.

Los Estados miembros establecerán criterios para garantizar que los residuos monolíticos admisibles en vertederos para residuos no peligrosos sean estables y no reactivos.

2.3.3. *Residuos de amianto*

Los materiales de construcción que contengan amianto y otros residuos de amianto adecuados podrán eliminarse en vertederos para residuos no peligrosos de conformidad con lo establecido en el inciso iii) de la letra c) del artículo 6 de la Directiva vertidos sin realización previa de pruebas.

En relación con los vertederos que reciban materiales de construcción que contengan amianto y otros residuos de amianto adecuados, deberán cumplirse los requisitos siguientes:

- los residuos no deberán contener sustancias peligrosas distintas del amianto aglomerado, incluidas las fibras aglomeradas mediante un aglutinante o envasadas en plástico,
- el vertedero aceptará únicamente material de construcción que contenga amianto y otros residuos de amianto adecuados. Estos residuos podrán también eliminarse en una celda separado de un vertedero para residuos no peligrosos si dicho compartimento es suficientemente estanca,
- para evitar la dispersión de fibras, la zona de depósito se cubrirá diariamente y antes de cada operación de compactado con material adecuado y, si el residuo no está envasado, se regará periódicamente,
- para evitar la dispersión de fibras se colocará una cubierta superior final sobre el vertedero o la celda,
- en el vertedero o la celda no se efectuará ninguna obra que pudiera provocar la liberación de fibras (por ejemplo, la perforación de agujeros),
- una vez cerrado el vertedero o la celda, se conservará el plano correspondiente de su ubicación en el que se indique que se han depositado residuos de amianto,
- se tomarán las medidas apropiadas para limitar los usos posibles del suelo tras el cierre de vertedero para evitar el contacto humano con los residuos.

En lo que se refiere a los vertederos que reciban solamente material de construcción que contenga amianto, si se cumplen los requisitos anteriores podrán reducirse los requisitos establecidos en los puntos 3.2. y 3.3. del anexo I de la Directiva vertidos.

2.4. **Criterios para los residuos admisibles en vertederos para residuos peligrosos**2.4.1. *Valores límite de lixiviación*

Los valores límite de lixiviación siguientes se aplicarán a los residuos granulares admisibles en vertederos para residuos peligrosos. Se calcularán, en términos de liberación total, para las proporciones entre líquido y sólido (L/S) de 2 l/kg y de 10 l/kg y se expresarán directamente en mg/l en la columna C_0 (primer eluato de un ensayo de percolación con una proporción L/S = 0,1 l/kg). Se considerarán residuos granulares todos aquellos que no sean monolíticos. Los Estados miembros determinarán los métodos de prueba y los valores límite correspondientes de la tabla que deberán utilizarse.

Componentes	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C_0 (ensayo de percolación)
	mg/kg de materia seca	mg/kg de materia seca	mg/l
As	6	25	3
Ba	100	300	60
Cd	3	5	1,7
Cr total	25	70	15
Cu	50	100	60
Hg	0,5	2	0,3
Mo	20	30	10
Ni	20	40	12
Pb	25	50	15

Componentes	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C ₀ (ensayo de percolación)
	mg/kg de materia seca	mg/kg de materia seca	mg/l
Sb	2	5	1
Se	4	7	3
Zn	90	200	60
Cloruro	17 000	25 000	15 000
Fluoruro	200	500	120
Sulfato	25 000	50 000	17 000
COD (*)	480	1 000	320
TDS (**)	70 000	100 000	—

(*) Si el residuo no cumple estos valores de COD con su propio pH, podrá alternativamente probarse con una relación = 10 l/kg y un pH entre 7,5 y 8,0. El residuo podrá considerarse conforme a los criterios de admisión de COD si el resultado de esta determinación no es superior a 1 000 mg/kg. (Existe un proyecto de método basado en la prenorma prEN 14429).

(**) Los valores de STD podrán utilizarse como alternativa a los valores de sulfato y cloruro.

Los Estados miembros establecerán criterios en relación con los residuos monolíticos para ofrecer el mismo nivel de protección medioambiental que los valores límite anteriores.

2.4.2. Otros criterios

Además de los valores límite de lixiviación que figuran en el punto 2.4.1, los residuos peligrosos deberán cumplir los criterios adicionales siguientes:

Parámetro	Valores límite
LOI (Pérdida por calcinación) (*)	10 %
COT (Carbono orgánico total) (*)	6 % (**)
CNA (Capacidad de neutralización de ácido)	Deberá evaluarse

(*) Deberá utilizarse o bien la LOI, o bien el COT.

(**) Si no se alcanza este valor, la autoridad competente podrá admitir un valor límite mayor, siempre y cuando el Carbono orgánico disuelto (COD) alcance un valor no superior a 1 000 mg/kg a L/S = 10 l/Kg bien con el mismo pH que el material, bien con un pH situado entre 7,5 y 8,0.

2.5. Criterios para el almacenamiento subterráneo

Para admitir residuos en emplazamientos de almacenamiento subterráneo deberá efectuarse una evaluación de la seguridad específica del emplazamiento con arreglo a lo definido en el anexo A. Solamente podrán admitirse residuos compatibles con la evaluación de la seguridad específica del emplazamiento.

En los emplazamientos de almacenamiento subterráneo para residuos inertes únicamente podrán admitirse los residuos que cumplan los criterios establecidos en el punto 2.1.

En los emplazamientos de almacenamiento subterráneo para residuos no peligrosos solamente podrán admitirse los residuos que cumplan los criterios establecidos en los puntos 2.2 o 2.3.

En los emplazamientos de almacenamiento subterráneo de residuos peligrosos solamente podrán admitirse residuos compatibles con la evaluación de la seguridad específica del emplazamiento. En este caso, no se aplicarán los criterios establecidos en el punto 2.4. No obstante, los residuos deberán someterse al procedimiento de admisión establecido en el punto 1.

3. MÉTODOS DE TOMA DE MUESTRAS Y PRUEBA

La toma de muestras y las pruebas para la caracterización básica y las pruebas de conformidad las llevarán a cabo personas e instituciones independientes y capacitadas. Los laboratorios tendrán experiencia acreditada en pruebas con residuos y análisis de éstos, así como un sistema eficaz de garantía de calidad.

Los Estados miembros podrán decidir lo siguiente:

- 1) La toma de muestras podrán llevarla a cabo productores de residuos u operadores con la condición de que un control suficiente por parte de personas o instituciones independientes y capacitadas garantice que se cumplen los objetivos definidos en la presente Decisión.
- 2) Las pruebas de residuos podrán llevarla a cabo productores de residuos u operadores a condición de que dispongan de un sistema apropiado de garantía de calidad, con comprobaciones periódicas independientes.

Hasta tanto no se disponga de la norma EN que está elaborando el CEN, los Estados miembros utilizarán, o bien normas o procedimientos nacionales, o bien el proyecto de norma CEN, cuando se disponga de ella en forma prEN.

Se utilizarán los métodos siguientes:

Muestreo

Para el muestreo de los residuos con fines de caracterización básica, prueba de conformidad y pruebas de verificación *in situ*, se elaborará un plan de muestreo de conformidad con la parte 1 de la norma de muestreo que está siendo redactada por el CEN.

Propiedades generales de los residuos

EN 13137 Determinación del COT en el agua, los lodos y los sedimentos.

prEN 14346 Cálculo de la materia seca por determinación del residuo seco o el contenido en agua.

Pruebas de lixiviación

prEN 14405 Prueba de comportamiento de lixiviación: ensayo de percolación del flujo ascendente (ensayo de percolación del flujo ascendente para componentes inorgánicos).

EN 12457/1-4 Lixiviación: prueba de conformidad de lixiviación de los materiales granulares residuales

Parte 1: L/S = 2 l/kg, tamaño de las partículas < 4 mm

Parte 2: L/S = 10 l/kg, tamaño de las partículas < 4 mm

Parte 3: L/S = 2 y 8 l/kg, tamaño de las partículas < 4 mm

Parte 4: L/S = 10 l/kg, tamaño de las partículas < 10 mm

Digestión de los residuos crudos:

EN 13657 Digestión para la determinación subsiguiente de la porción soluble de los elementos solubles en agua regia (digestión parcial del residuo sólido antes de su análisis elemental, dejando la matriz de silicato intacta).

EN 13656 Digestión asistida por microondas con una mezcla de ácido fluorhídrico (HF) nítrico (HNO₃) y clorhídrico (HCl) para la determinación subsiguiente de elementos (digestión total del residuo sólido antes del análisis elemental).

Análisis

ENV 12506 Análisis de eluatos: Determinación del pH, As, Ba, Cd, Cl, Co, Cr, Cr VI, Cu, Mo, Ni, NO₂, Pb, S total, SO₄, V y Zn (análisis de los componentes inorgánicos de los residuos sólidos y/o sus eluatos; elementos principales, menores y traza).

ENV 13370 Análisis de eluatos: Determinación del amoníaco AOX, conductividad, Hg, índice de fenol, COT, CN fácilmente liberable, F [análisis de los componentes inorgánicos de los residuos sólidos y/o sus eluatos (aniones)].

prEN 14039 Determinación del contenido en hidrocarburos dentro de la gama entre C10-C40 mediante cromatografía de gases.

Esta lista se modificará cuando haya más normas CEN disponibles.

En lo que se refiere a las pruebas y análisis para las que todavía no se disponga de métodos CEN, los métodos empleados deberán estar homologados por las autoridades competentes.

ANEXO A

EVALUACIÓN DE LA SEGURIDAD PARA LA ADMISIÓN DE RESIDUOS EN INSTALACIONES DE ALMACENAMIENTO SUBTERRÁNEO

1. FILOSOFÍA DE SEGURIDAD PARA EL ALMACENAMIENTO SUBTERRÁNEO: TODOS LOS TIPOS

1.1. **Importancia de la barrera geológica**

El aislamiento de residuos de la biosfera es el objetivo último de la eliminación definitiva de residuos mediante su almacenamiento subterráneo. Los residuos, la barrera geológica y las cavidades, incluidas las posibles estructuras artificiales, constituyen un sistema que, juntamente con todos los demás aspectos técnicos, pueden cumplir los requisitos correspondientes.

Los requisitos de la Directiva marco del agua (2000/60/CE) únicamente se pueden cumplir demostrando la seguridad a largo plazo de la instalación (véase el punto 1.2.7). La letra j) del apartado 3 del artículo 11 de la Directiva 2000/60/CE prohíbe con carácter general el vertido directo de contaminantes en aguas subterráneas. El inciso i) de la letra b) del apartado 1 del artículo 4 de la Directiva 2000/60/CE obligan a los Estados miembros a tomar medidas para impedir del deterioro del estado de todas las masas de agua subterránea.

1.2. **Evaluación de los riesgos de emplazamientos específicos**

La evaluación de riesgo exige determinar:

- el peligro (en este caso, los residuos depositados),
- los receptores (en este caso, la biosfera y, posiblemente el agua subterránea),
- las vías por las que las sustancias de los residuos pueden alcanzar la biosfera,
- la evaluación de los efectos de las sustancias que puedan alcanzar la biosfera.

Los criterios de admisión en instalaciones de almacenamiento subterráneo se derivarán, entre otros, del análisis de la roca huésped, de tal manera que deberá confirmarse que no sea pertinente ninguna de las condiciones relacionadas con el emplazamiento especificadas en el anexo I de la Directiva vertidos (con la excepción de los puntos 2, 3, 4 y 5 del anexo I).

Los criterios de admisión en instalaciones de almacenamiento subterráneo solamente se podrán obtener mediante referencia a las condiciones locales, lo que exigirá demostrar la adecuación de los estratos a la función de almacenamiento, es decir, una evaluación de los riesgos que afectan a la contención, habida cuenta del sistema general de los residuos, las estructuras artificiales y las cavidades y la masa de la roca huésped.

La evaluación del riesgo específico del emplazamiento de la instalación deberá efectuarse tanto para la fase de explotación como para la posterior al cierre de la misma. Las medidas obligatorias de control y seguridad se podrán derivar de estas evaluaciones para elaborar seguidamente los criterios de admisión.

Se preparará un análisis integrado de la evaluación del rendimiento que contenga los siguientes componentes:

- 1) evaluación geológica;
- 2) evaluación geomecánica;
- 3) evaluación hidrogeológica;
- 4) evaluación geoquímica;
- 5) evaluación del efecto sobre la biosfera;
- 6) evaluación de la fase operativa;
- 7) evaluación a largo plazo;
- 8) evaluación de las repercusiones de todas las instalaciones en superficie en el emplazamiento.

1.2.1. *Evaluación geológica*

Es necesario una investigación o un conocimiento completo de las características geológicas del emplazamiento, lo que implica estudios y análisis de los tipos de roca, suelos y topografía. La evaluación geológica deberá demostrar la adecuación del emplazamiento para el almacenamiento subterráneo. La evaluación deberá tener en cuenta la evaluación, la frecuencia y la estructura de cualquier falla o fractura en los estratos geológicos circundantes y el impacto potencial de la actividad sísmica en estas estructuras. Deberán asimismo considerarse ubicaciones alternativas.

1.2.2. Evaluación geomecánica

La estabilidad de las cavidades deberá demostrarse mediante estudios y predicciones apropiados. Los estudios deberán referirse asimismo a los residuos depositados. Los procesos deberán analizarse y documentarse de forma sistemática.

Deberán demostrarse los siguientes extremos:

- 1) que durante la formación de las cavidades y posteriormente, no cabe esperar ninguna deformación importante, ni en la propia cavidad, ni en la superficie terrestre, que pudiera obstaculizar la explotación de la instalación de almacenamiento subterráneo o abrir una vía hacia la biosfera;
- 2) que la capacidad de carga de la cavidad sea suficiente para impedir su hundimiento durante la fase de explotación;
- 3) que el material depositado tenga la necesaria estabilidad compatible con las propiedades geomecánicas de la roca huésped.

1.2.3. Evaluación hidrogeológica

Será necesaria la investigación completa de las propiedades hidráulicas para evaluar el tipo de flujo del agua subterránea en los estratos circundantes atendiendo a la información sobre la conductividad hidráulica de la masa rocosa, a las fracturas y a las pendientes hidráulicas.

1.2.4. Evaluación geoquímica

Será necesaria una investigación completa de la roca y del agua subterránea para evaluar la composición actual del agua subterránea y su evolución potencial con el tiempo, la naturaleza y abundancia de minerales de relleno de fracturas, así como una descripción mineralógica cuantitativa de la roca huésped. Deberá evaluarse el impacto de la variabilidad sobre el sistema geoquímico.

1.2.5. Evaluación del efecto en la biosfera

Deberá efectuarse un estudio de la biosfera que pudiera verse afectada por los residuos almacenados en la instalación subterránea. Deberán efectuarse estudios de base para definir las concentraciones de fondo naturales de las sustancias pertinentes.

1.2.6. Evaluación de la fase de explotación

En lo que se refiere a la fase de explotación, el análisis deberá demostrar los extremos siguientes:

- 1) la estabilidad de las cavidades mencionada en el punto 1.2.2 anterior;
- 2) la inexistencia de un riesgo inaceptable de que se forme una vía entre los residuos y la biosfera;
- 3) la inexistencia de riesgos inaceptables que afecten a la explotación de la instalación.

Cuando se trate de demostrar la seguridad de la explotación, se efectuará un análisis sistemático de su funcionamiento basado en datos específicos sobre el inventario de los residuos, la gestión de la instalación y el plan de explotación. Se deberá demostrar que los residuos no reaccionarán con la roca en ninguna forma química o física que pudiera debilitar la fortaleza e impermeabilidad de ésta y poner en peligro la propia instalación de almacenamiento. Por estas razones, además de los residuos prohibidos en virtud del apartado 3 del artículo 5 de la Directiva vertidos, no deberán admitirse los residuos susceptibles de experimentar combustión espontánea en las condiciones de almacenamiento (temperatura y humedad), los productos gaseosos, los residuos volátiles y los residuos mixtos no identificados.

Deberán determinarse los incidentes particulares que pudieran dar lugar a la formación de una vía entre los residuos y la biosfera durante la fase de explotación. Los diferentes tipos de riesgos de explotación deberán resumirse en categorías específicas y deberán evaluarse sus posibles efectos. Deberá demostrarse la inexistencia de ningún riesgo inaceptable de fallos en la contención de la explotación. Deberán asimismo preverse medidas de emergencia.

1.2.7. Evaluación a largo plazo

Para cumplir los objetivos de sostenibilidad de los vertidos de residuos, deberá efectuarse una evaluación del riesgo a largo plazo para asegurarse de que no se formarán vías hacia la biosfera a largo plazo tras el cierre de la instalación de almacenamiento subterráneo.

Las barreras de la instalación de almacenamiento subterráneo (por ejemplo, la calidad de los residuos, las estructuras artificiales, el relleno y sellado de pozos y perforaciones), el comportamiento de la roca huésped, los estratos circundantes y la sobrecarga se deberán evaluar cuantitativamente a largo plazo sobre la base de datos específicos del emplazamiento o de hipótesis suficientemente conservadoras. No podrán tenerse en cuenta condiciones geoquímicas y geohidrológicas tales como el flujo de las aguas subterráneas (véanse los puntos 1.2.3 y 1.2.4), la eficacia de la barrera, la atenuación natural y la lixiviación de los residuos depositados.

La seguridad a largo plazo de una instalación de almacenamiento subterráneo deberá demostrarse mediante una evaluación de la seguridad que comprenda una descripción del estado inicial en un momento concreto (por ejemplo, el momento de su cierre) seguida de una hipótesis que contemple los cambios importantes previsibles a lo largo del tiempo geológico. Por último, deberán evaluarse las consecuencias de la liberación de sustancias pertinentes de la instalación de almacenamiento subterráneo en diferentes situaciones hipotéticas que reflejen la posible evolución a largo plazo de la biosfera, la geosfera y del emplazamiento de la instalación de almacenamiento subterráneo.

Los envases y la capa protectora de la cavidad no deberán tenerse en cuenta al evaluar los riesgos a largo plazo de los depósitos de residuos a causa de su vida útil limitada.

1.2.8. *Evaluación de los efectos de las instalaciones de recepción en superficie*

Si bien los residuos aceptados en el emplazamiento pueden estar destinados a la eliminación subterránea, previamente se descargarán, se someterán a pruebas y, llegado el caso, se almacenarán en superficie antes de ser depositados en un lugar definitivo. Las instalaciones de recepción deberán estar diseñadas y explotadas de forma que se impida cualquier daño a la salud humana y al medio ambiente local y deberán cumplir los mismos requisitos que cualquier otra instalación de recepción de residuos.

1.2.9. *Evaluación de otros riesgos*

Por razones de protección de los trabajadores, los residuos solamente deberán depositarse en una instalación de almacenamiento subterráneo separada de forma segura de toda actividad minera. No deberán admitirse residuos que contengan o puedan generar sustancias peligrosas potencialmente nocivas para la salud humana, por ejemplo, bacterias patógenas de enfermedades contagiosas.

2. CRITERIOS DE ADMISIÓN PARA EL ALMACENAMIENTO SUBTERRÁNEO: TODOS LOS TIPOS

2.1. **Residuos excluidos**

A la luz de lo expuesto en los puntos 1.2.1 a 1.2.8, los residuos que puedan sufrir una transformación física, química o biológica indeseada una vez vertidos no deberán eliminarse en instalaciones de almacenamiento subterráneo. Tal es el caso de los siguientes residuos:

- a) los residuos enumerados en el apartado 3 del artículo 5 de la Directiva vertidos;
- b) los residuos y los envases que puedan reaccionar con el agua o con la roca huésped en las condiciones de almacenamiento, con los siguientes efectos posibles:
 - un cambio en el volumen,
 - generación de sustancias o gases autoinflamables, tóxicos o explosivos,
 - cualquier otra reacción que pudiera poner en peligro la seguridad de explotación y/o la integridad de la barrera.

los residuos que pudieran reaccionar entre sí deberán definirse y clasificarse en grupos de compatibilidad que deberán almacenarse en compartimentos físicamente separados;

- c) los residuos biodegradables;
- d) los residuos que desprendan un olor acre;
- e) los residuos que puedan generar una mezcla de gas y aire tóxica o explosiva. En particular, se trata de los residuos que:
 - den lugar a concentraciones de gases tóxicos debido a las presiones parciales de sus componentes,
 - formen concentraciones, cuando estén saturados dentro de un envase, que sean superiores al 10 % de la concentración que corresponde a su límite inferior de inflamabilidad;
- f) los residuos con una estabilidad insuficiente para corresponder a las condiciones geomecánicas;
- g) los residuos que sean autoinflamables o susceptibles de combustión espontánea en las condiciones de almacenamiento, los productos gaseosos, los residuos volátiles y los residuos mixtos no identificados;
- h) los residuos que contengan o pudieran generar bacterias patógenas de enfermedades contagiosas [tal y como establece la letra c) del apartado 3 del artículo 5 de la Directiva vertidos].

2.2. Listas de residuos adecuados para el almacenamiento subterráneo

Los residuos inertes y los residuos peligrosos y no peligrosos que no estén excluidos con arreglo a los criterios mencionados en los puntos 2.1 y 2.2 se considerarán adecuados para el almacenamiento subterráneo.

Los Estados miembros podrán elaborar listas de residuos admisibles en instalaciones de almacenamiento subterráneo de conformidad con las clases enumeradas en el artículo 4 de la Directiva vertidos.

2.3. Evaluación del riesgo de un emplazamiento específico

La admisión de residuos en un emplazamiento específico deberá estar supeditada a la evaluación del riesgo de dicho emplazamiento específico.

Las evaluaciones de emplazamientos específicos descritas en el punto 1.2 anterior en lo que se refiere a los residuos destinados a almacenamiento subterráneo deberán demostrar que el nivel de aislamiento de la biosfera es aceptable. Los criterios deberán cumplirse en las condiciones de almacenamiento.

2.4. Condiciones de admisión

Los residuos podrán depositarse solamente en una instalación de almacenamiento subterráneo separada de forma segura de toda actividad minera.

Los residuos que pudieran reaccionar entre sí deberán definirse y clasificarse en grupos de compatibilidad que deberán estar físicamente separados en la instalación de almacenamiento.

3. CONSIDERACIONES ADICIONALES: MINAS DE SAL

3.1. Importancia de la barrera geológica

De acuerdo con los criterios de seguridad de las minas de sal, la roca que envuelve el residuo tiene una doble función:

- sirve de roca huésped en la que se encierran los residuos,
- junto con los estratos superior e inferior de roca impermeable (por ejemplo, anhidrita), sirve de barrera geológica destinada a impedir que las aguas subterráneas penetren en el vertedero y, en caso necesario, para detener efectivamente las fugas de líquidos o gases de la zona de vertido. Cuando esta barrera geológica esté atravesada por pozos y perforaciones, estos deberán sellarse durante la explotación para impedir la entrada de agua y deberán cerrarse herméticamente tras el cierre del vertedero subterráneo. Si la extracción de mineral continúa después del cierre del vertedero, la zona de almacenamiento deberá sellarse con una presa impermeable al agua construida de acuerdo con la presión operativa hidráulica calculada según la profundidad, de forma que el agua que pudiera filtrarse en la mina que esté todavía en explotación no pueda penetrar a la zona del vertedero,
- se considera que el mineral de las minas de sal proporciona una contención total. Los residuos solamente entrarían en contacto con la biosfera en caso de accidente o de sucesos en el tiempo geológico tales como un movimiento de tierra o la erosión (por ejemplo, asociados al aumento del nivel del mar). No es probable que los residuos almacenados experimenten ningún cambio en sus propiedades, por lo que deberán considerarse las consecuencias de dichos fallos hipotéticos.

3.2. Evaluación a largo plazo

La demostración de la seguridad a largo plazo del almacenamiento subterráneo en una roca de sal descansa principalmente en las propiedades de ésta como barrera geológica. La roca de sal cumple el requisito de impermeabilidad a gases y líquidos, es apropiada para el almacenamiento del residuo por su comportamiento convergente y ofrece un confinamiento completo al final del proceso de transformación.

El comportamiento convergente de la roca de sal no está pues en contradicción con la exigencia de disponer de cavidades estables en la fase de explotación. La estabilidad es importante para garantizar la seguridad de explotación y para mantener la integridad de la barrera geológica durante un tiempo ilimitado de forma que la biosfera esté constantemente protegida. Los residuos deberán quedar permanentemente aislados de la biosfera. El hundimiento controlado de la sobrecarga u otros defectos a largo plazo solamente serán aceptables si se puede demostrar que solamente habrá transformaciones sin fracturas, que se mantendrá la integridad de la barrera geológica y que no se formarán vías por las que el agua pueda entrar en contacto con los residuos o por las que componentes de los residuos puedan migrar a la biosfera.

4. CONSIDERACIONES ADICIONALES: ROCA DURA

A efectos del presente documento, por almacenamiento en profundidad en roca dura se entiende una instalación de almacenamiento subterráneo a varios centenares de metros de profundidad en la que la roca dura puede estar constituida por varias rocas eruptivas, por ejemplo, granito o gneiss, o por rocas sedimentarias como, por ejemplo, roca caliza y asperón.

4.1. Filosofía de seguridad

El almacenamiento en profundidad en roca dura es un modo factible de evitar cargar a las generaciones futuras con la responsabilidad de los residuos, ya que dichas instalaciones de almacenamiento deberán diseñarse en forma de construcciones pasivas que no necesiten mantenimiento. Además, la construcción no deberá impedir la recuperación de los residuos u obstruir o la capacidad de emprender futuras medidas correctoras. Las instalaciones de almacenamiento deberán diseñarse asimismo de forma que se garantice que los efectos medioambientales negativos o las responsabilidades que se deriven de las actividades de las generaciones actuales no recaigan en las generaciones futuras.

El concepto principal de los criterios de seguridad de la eliminación subterránea de residuos es el aislamiento de éstos respecto de la biosfera, así como la atenuación natural de cualesquiera contaminantes que se fuguen de los residuos. Para determinados tipos de sustancias y residuos peligrosos, se ha determinado la necesidad de proteger a la sociedad y al medio ambiente contra la exposición continua durante largos períodos de tiempo del orden de varios miles de años. Esos niveles de protección se pueden lograr mediante el almacenamiento en profundidad en roca dura. Un almacenamiento en profundidad de residuos en roca dura se puede ubicar o bien en una antigua mina clausurada, o bien en una nueva instalación de almacenamiento.

El caso del almacenamiento en roca dura, la contención total no es posible. En este caso, será necesario construir una instalación de almacenamiento subterráneo en la atenuación natural de los estratos circundantes impida que los contaminantes tengan efectos negativos irreversibles sobre el medio ambiente. Esto significa que la capacidad del medio ambiente cercano para atenuar y degradar los contaminantes determinará la aceptabilidad de una fuga en la instalación de que se trate.

Los requisitos de la Directiva marco de la política de aguas de la UE (2000/60/CE) únicamente se pueden cumplir demostrando la seguridad a largo plazo de la instalación (véase el punto 1.2.7). El comportamiento de un sistema de almacenamiento en profundidad deberá evaluarse de forma global teniendo en cuenta el funcionamiento coherente de los diversos componentes del sistema. Un depósito de almacenamiento subterráneo en profundidad en la roca dura deberá estar situado debajo de la capa freática. La letra j) del apartado 3 del artículo 11 de la Directiva prohíbe en términos generales el vertido directo de contaminantes en aguas subterráneas. Las disposiciones enumeradas en el inciso i) de la letra b) del apartado 1 del artículo 4 de la Directiva obligan a los Estados miembros a tomar medidas para impedir el deterioro del estado de todas las masas de aguas subterráneas. En lo que se refiere al almacenamiento subterráneo en profundidad en la roca dura, este requisito se respeta en la medida en que las fugas de sustancias peligrosas del lugar de almacenamiento no alcancen la biosfera, incluidas las partes superiores del sistema de aguas subterráneas accesibles a la biosfera, en cantidades o concentraciones que causen efectos adversos. Por consiguiente, deberán evaluarse las vías de flujo de las aguas hacia la biosfera, así como el impacto de la variabilidad del sistema geohidráulico.

En los depósitos de almacenamiento subterráneo en profundidad en la roca dura se puede formar gas debido al deterioro a largo plazo de los residuos, los envases y las estructuras artificiales. Por consiguiente, esta eventualidad debe tenerse en cuenta al diseñar instalaciones de almacenamiento subterráneo en profundidad en la roca dura.

ANEXO B

PERSPECTIVA GENERAL DE LAS OPCIONES DE VERTIDO DE RESIDUOS PREVISTAS EN LA DIRECTIVA SOBRE VERTIDOS**Introducción**

La figura 1 da un resumen de las posibilidades en materia de vertido de residuos previstas por la Directiva vertidos, junto con algunos ejemplos de subcategorías de las principales clases de vertederos. El punto inicial (esquina superior izquierda) es un residuo que debe eliminarse en un vertedero. De conformidad con la letra a) del artículo 6 de la Directiva vertidos, la mayoría de los residuos tienen que someterse a tratamiento antes de ser vertidos. La definición general de «tratamiento» es relativamente amplia y en gran medida se deja a la discreción de las autoridades competentes de los Estados miembros. Se supone que el residuo no pertenece a ninguna de las categorías enumeradas en el apartado 3 del artículo 5 de la Directiva vertidos.

Vertederos de residuos inertes

En primer lugar hay que saber es si el residuo está clasificado como peligroso o no. Si, atendiendo a las disposiciones de la Directiva 91/689/CE sobre residuos peligrosos y a la lista actual de residuos, no lo es, la siguiente pregunta sería si el residuo es inerte o no. Si cumple los criterios de admisión en un vertedero de residuos inertes (clase A, véase la figura 1 y el cuadro 1), el residuo podrá eliminarse en un vertedero de residuos inertes.

Alternativamente, los residuos inertes podrán eliminarse en vertederos de residuos no peligrosos, siempre y cuando dichos residuos cumplan los criterios apropiados.

Vertederos de residuos no peligrosos, incluidas las subcategorías

Si el residuo no es peligroso ni inerte, será necesariamente no peligroso y, por consiguiente, deberá eliminarse en un vertedero para residuos no peligrosos. Los Estados miembros podrán definir subcategorías de vertederos para residuos no peligrosos de conformidad con sus estrategias nacionales de gestión de los residuos siempre y cuando se cumplan los requisitos de la Directiva vertidos. En la figura 1 se muestran las tres principales subcategorías de vertederos de residuos no peligrosos: los vertederos para residuos inorgánicos con un contenido bajo en componentes orgánicos biodegradables (B1), los vertederos para residuos orgánicos (B2) y los vertederos para residuos mixtos no peligrosos con un contenido sustancial de materiales orgánicos biodegradables y de materiales inorgánicos. Los vertederos de la categoría B1 pueden además subdividirse en vertederos para residuos que no cumplan los criterios establecidos en el punto 2.2.2 en relación con los residuos inorgánicos no peligrosos que pueden eliminarse juntamente con residuos peligrosos no reactivos (B1a) y en vertederos para residuos que no cumplen esos criterios (B1b). Los vertederos de la categoría B2 podrán subdividirse, por ejemplo, en vertederos biorreactores y en vertederos de residuos menos reactivos tratados biológicamente. Los Estados miembros podrán, si así lo desean, establecer subcategorías adicionales de vertederos de residuos no peligrosos y, dentro de cada subcategoría, monovertederos, vertederos para solidificados o monolíticos (véase la nota debajo del cuadro 1) y elaborar criterios nacionales de admisión para garantizar que los residuos no peligrosos se encaminen a las subcategorías correspondientes de vertederos de residuos no peligrosos. Si no se desea la subclasificación de vertederos de residuos no peligrosos, todos los residuos de este tipo se podrán eliminar en vertederos de residuos no peligrosos mixtos de la clase B3, siempre y cuando se cumplan las disposiciones de los artículos 3 y 5 de la Directiva sobre el vertido de residuos.

Eliminación de residuos peligrosos no reactivos estables en vertederos de residuos no peligrosos

Si de conformidad con la Directiva 91/689/CE y la lista de residuos actual, se considera que un residuo es peligroso, podría ocurrir que el tratamiento al que se haya sometido le permita cumplir los criterios para su eliminación en vertederos para residuos no peligrosos estables y no reactivos en celdas para residuos orgánicos con un bajo contenido en materia orgánica o biodegradable que cumplan los criterios del punto 2.2.2 (clase B1b). Este residuo podrá ser granular (siempre y cuando se haya estabilizado químicamente), o solidificado, o monolítico.

Vertedero para residuos peligrosos

Si el residuo peligroso no cumple los criterios para su eliminación en un vertedero de la clase B1b o en una celda para residuos no peligrosos, cabría preguntarse si cumple o no los criterios de admisión en un vertedero de residuos peligrosos (clase C). Si se cumplen los criterios, el residuo podrá eliminarse en un vertedero de residuos peligrosos.

Si los criterios de admisión en un vertedero de residuos peligroso no se cumplen, el residuo podrá someterse a un tratamiento adicional y de nuevo a las pruebas correspondientes para determinar su cumplimiento de los requisitos.

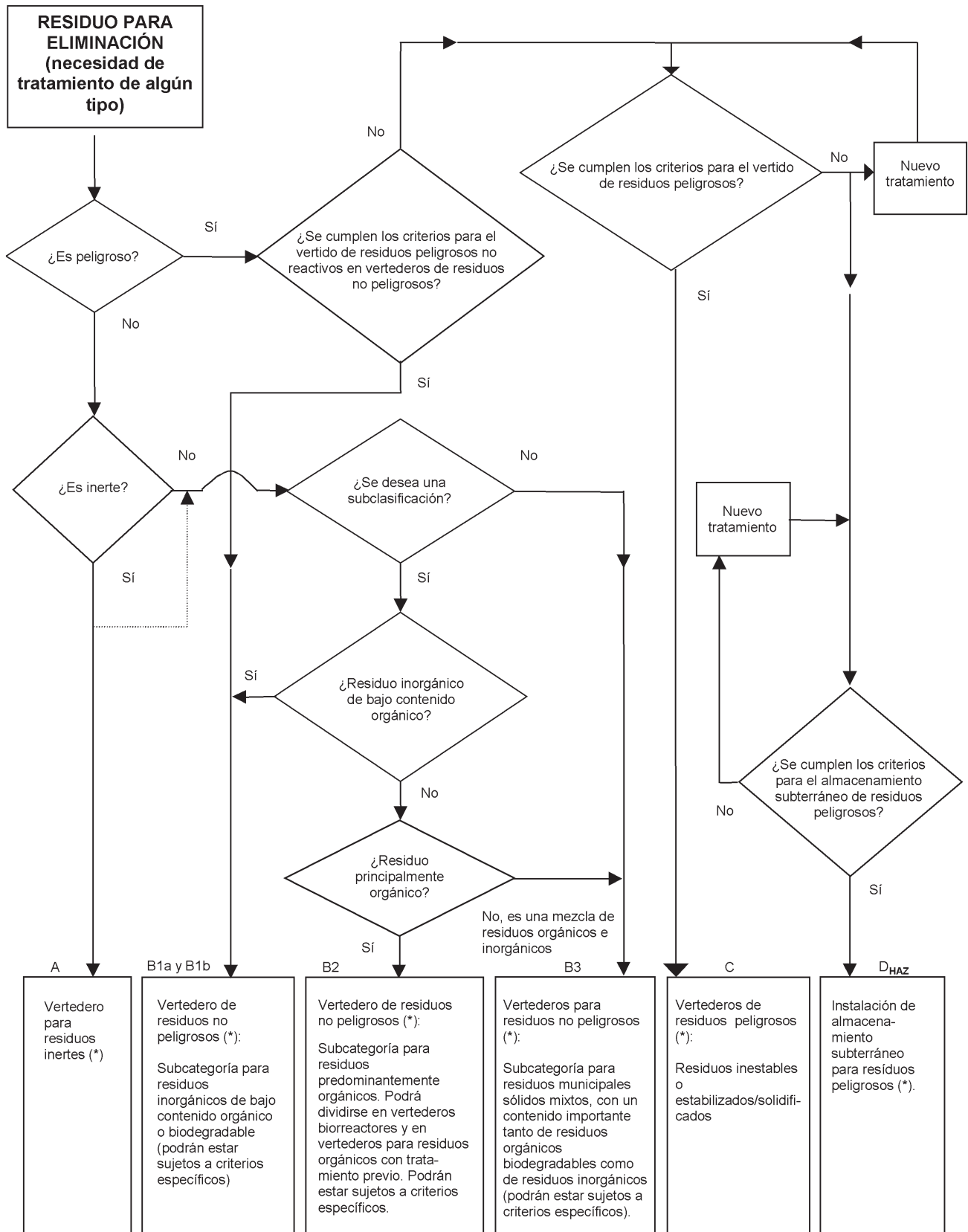
Almacenamiento subterráneo

De otra forma, se podrá comprobar si el residuo cumple los criterios para poder almacenarse en una instalación subterránea. En caso afirmativo, el residuo podrá almacenarse en una instalación subterránea para residuos peligrosos (vertedero de la clase D_{HAZ}). Si no se cumplen los criterios para el almacenamiento subterráneo, los residuos podrán someterse a un tratamiento adicional y a una nueva prueba posterior.

Si bien es probable que el almacenamiento subterráneo se reserve a los residuos especiales peligrosos, esta subcategoría podrá utilizarse también en principio para eliminar residuos inertes (clase D_{INERT}) y residuos no peligrosos (clase D_{NON-HAZ}).

Figura 1

Diagrama de las opciones de vertido previstas por la Directiva



(*) En principio, el almacenamiento subterráneo es también posible para los residuos inertes y no peligrosos.

Cuadro 1

Resumen de las clases de vertederos y ejemplos de subcategorías

Clase de vertedero	Subcategorías principales (Las instalaciones de almacenamiento subterráneas, los monovertederos y los vertederos de residuos monolíticos (*) solidificados son posibles para todas las clases de vertederos)	ID	Criterios de admisión
Vertederos de residuos inertes	Vertederos que admiten residuos inertes	A	Los criterios de lixiviación y de contenido de componentes orgánicos serán establecidos por la UE (punto 2.1.2). Los criterios de contenido de componentes inorgánicos podrán ser establecidos por los Estados miembros
Vertederos de residuos no peligrosos	Vertederos de residuos inorgánicos no peligrosos de bajo contenido en materia orgánica o biodegradable, cuando los residuos no cumplen los criterios establecidos en el punto 2.2.2 en relación con aquellos residuos inorgánicos no peligrosos que pueden eliminarse juntamente con residuos peligrosos no reactivos estables	B1a	Los criterios de lixiviación y de contenido total no serán establecidos por la UE
	Vertederos de residuos inorgánicos no peligrosos de bajo contenido en materia orgánica o biodegradable	B1b	Los criterios de lixiviación y de contenido en materia orgánica y otras propiedades se establecerán al nivel de la UE y serán comunes para los residuos granulares no peligrosos y para los residuos peligrosos estables no reactivos (punto 2.2). Los Estados miembros podrán establecer criterios de estabilidad adicionales. Los criterios relativos a los residuos monolíticos deberán ser establecidos por los Estados miembros
	Vertederos de residuos orgánicos no peligrosos	B2	Los criterios de lixiviación y contenido total no serán establecidos por la UE
	Vertederos de residuos mixtos no peligrosos con un contenido sustancial tanto de residuos orgánicos o biodegradables como de residuos inorgánicos	B3	Los criterios de lixiviación y contenido total no serán establecidos por la UE
Vertederos de residuos peligrosos	Vertederos de residuos peligrosos en superficie	C	Los criterios de lixiviación de residuos granulares peligrosos y de contenido total de determinados componentes han sido establecidos por la UE (punto 2.4). Los criterios relativos a los residuos monolíticos deberán ser establecidos por los Estados miembros. Los Estados miembros podrán establecer criterios adicionales sobre el contenido de contaminantes.
	Instalaciones de almacenamiento subterráneo	D _{HAZ}	En el anexo A se enumeran requisitos especiales dictados por la UE

(*) Las subcategorías de residuos monolíticos solamente son sólo pertinentes para las clases B1, C y D_{HAZ}, y, en algunos casos, para la clase A.