



UNIVERSIDAD DE MURCIA

FACULTAD DE QUÍMICA

Inmovilización de Elementos Potencialmente Tóxicos en Zonas Mineras Abandonadas mediante la Construcción de Tecnosoles y Barreras Reactivas Permeables

D. Víctor Pérez Espinosa
2014



UNIVERSIDAD DE QUÍMICA

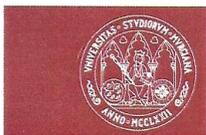
FACULTAD DE QUÍMICA

Inmovilización de Elementos Potencialmente Tóxicos
en Zonas Mineras Abandonadas Mediante la
Construcción de Tecnosoles y Barreras Reactivas
Permeables

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en
Ingeniería Química por la Universidad de Murcia

D. Víctor Pérez Espinosa

2014



**Dña. Carmen Pérez Sirvent, Profesora Titular de la Universidad de Murcia del Área de Cristalografía y Mineralogía en el Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología,
AUTORIZA:**

La presentación de la Tesis Doctoral titulada ***“INMOVILIZACIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN ZONAS MINERAS ABANDONADAS MEDIANTE LA CONSTRUCCIÓN DE TECNOSELES Y BARRERAS REACTIVAS PERMEABLES”***, realizada por Dⁿ Víctor Pérez Espinosa, bajo mi inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 16 de Junio de 2014

Fdo: Carmen Pérez Sirvent



UNIVERSIDAD DE
MURCIA

**Dña. M^a José Martínez Sánchez, Profesora Titular de la
Universidad de Murcia del Área Edafología y Química Agrícola
en el Departamento de Química Agrícola, Geología y
Edafología,
AUTORIZA:**

La presentación de la Tesis Doctoral titulada ***“INMOVILIZACIÓN DE
ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN ZONAS MINERAS
ABANDONADAS MEDIANTE LA CONSTRUCCIÓN DE TECNOSELES Y
BARRERAS REACTIVAS PERMEABLES”***, realizada por Dⁿ Víctor Pérez
Espinosa, bajo mi inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la
obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 16 de Junio de 2014

Fdo: M^a José Martínez Sánchez

Facultad de Química
Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología
Campus Universitario de Espinardo. 30100 Murcia

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a las Doctoras María José Martínez Sánchez y Carmen Pérez Sirvent, Directoras de este trabajo, por la oportunidad de elaborarlo y participar en los diferentes proyectos llevados a cabo por el grupo de investigación, del que he formado parte, así como por su orientación y conocimientos transmitidos, durante todo este tiempo.

Agradecer a la Universidad de Murcia, que ha puesto a mi disposición sus servicios, a los miembros del SACE, CAID y Mecánica del Suelo de la Región de Murcia.

Al Departamento de Ingeniería Química, profesores de este postgrado, por sus enseñanzas y labor teórica. A Asun, por sus ánimos y consejos.

A los compañeros del Departamento de Química Analítica, Yesica, Marisol, Nelson, y Ricardo, así como a Manuel Hernández Córdoba e Ignacio López García por su inestimable ayuda y paciencia.

A los compañeros del laboratorio de la Bahía de Portmán, y en especial Mari Luz, por sus horas dedicadas en este centro.

Al Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, Doña Purita, Antonio, Joaquín, Asun, María José, Paco y Feli.

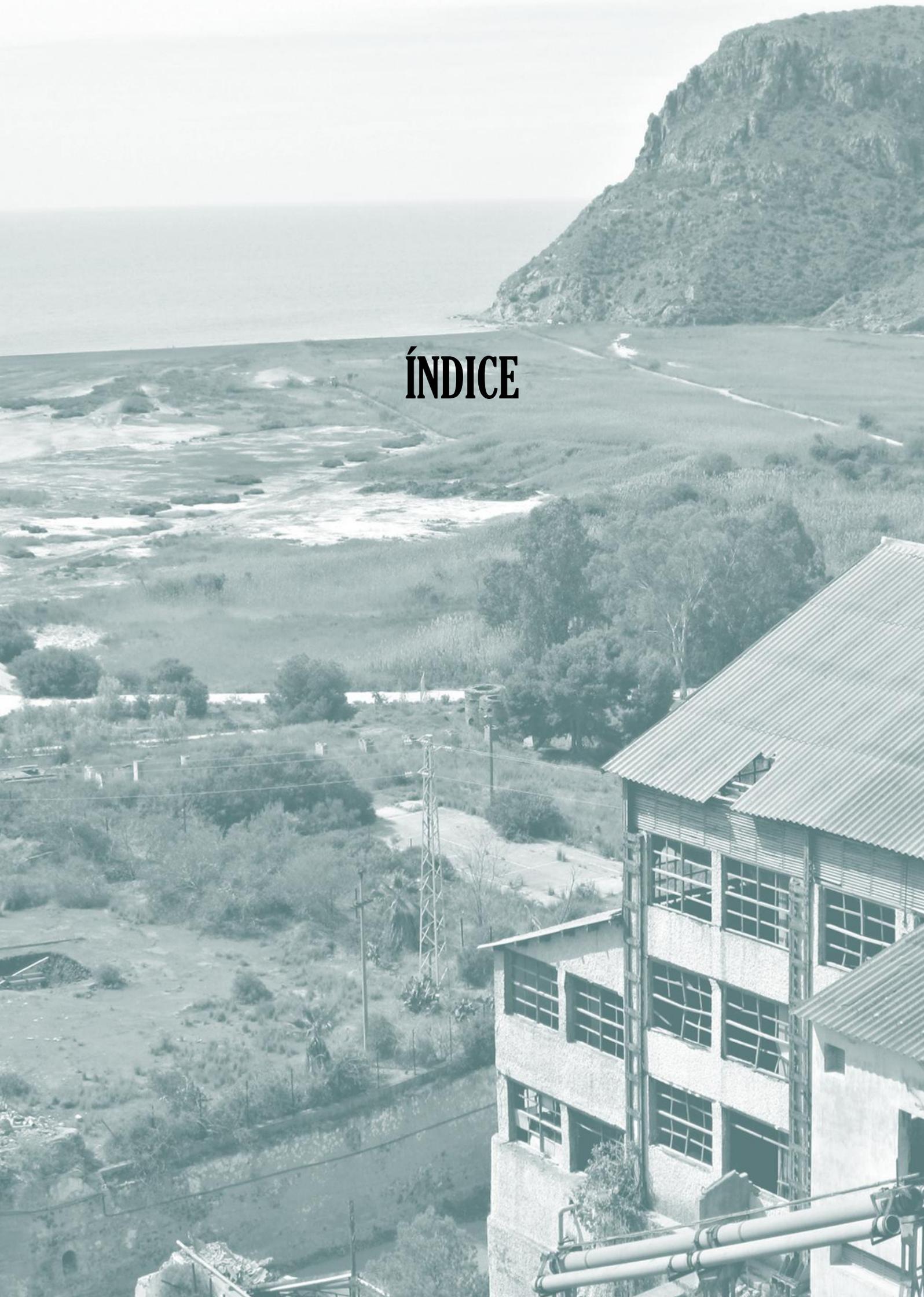
A mis compañeros del grupo de investigación, o que un día lo fueron, Inés, Ascen, William, Chema, Mari Luz, Salvi, Lucía, Carmen y Eva, por su ayuda y consejos desde el comienzo, sin los que no hubiese logrado terminar este trabajo. Por las horas de trabajo compartidas. Sin olvidar a Fernando, Eva, Antonio y Ana.

A mis familiares y amigos, por su paciencia y cariño.

A mi nueva familia de Cehegín, por hacerme sentir como en casa.

En especial, a mis padres, y mi hermano, que siempre han estado ahí, y que no dudo que estarán siempre, en cualquier momento y situación que los necesite.

Y a Eva, por los momentos vividos,... y los que vendrán.



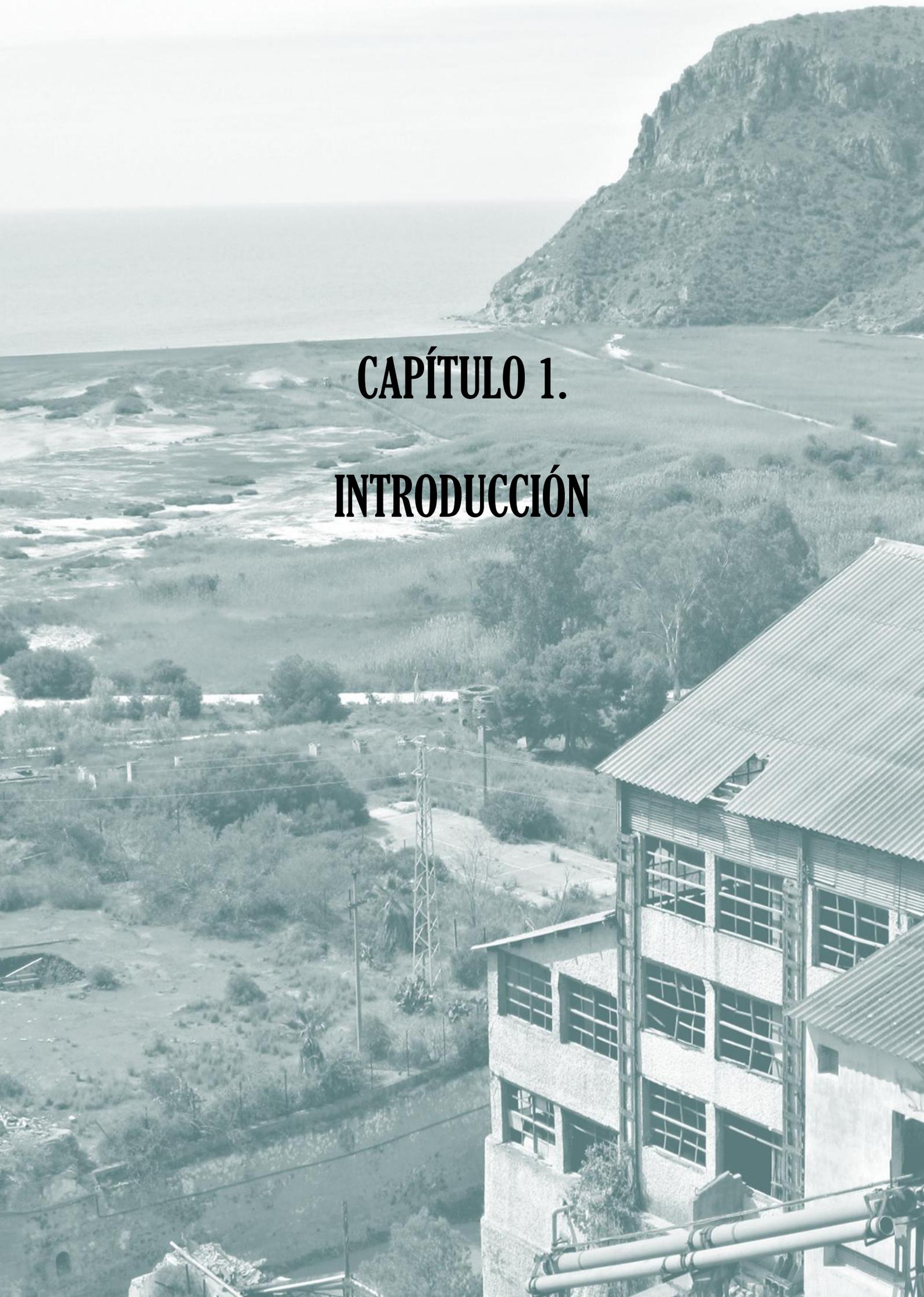
ÍNDICE

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. Suelos contaminados.....	7
1.2. Elementos Tóxicos potencialmente peligrosos.....	8
1.3. Tecnologías de descontaminación	8
1.3.1. Excavación y depósito.....	11
1.3.2. Confinamiento/contención.....	12
1.3.3. Tecnologías de tratamiento.....	15
1.4. Zona de estudio	41
1.4.1 Origen de la contaminación.....	41
1.4.2. Caracterización de materiales, análisis de riesgos y tecnologías aplicadas	45
CAPÍTULO 2. JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	49
2.1. Justificación.....	51
2.2. Objetivos	52
2.3. Plan de trabajo	53
CAPÍTULO 3. ESTUDIO DEL MATERIAL ENMENDANTE Y LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN FILLER CALIZO	55
3.1. Introducción	57
3.1.1. Mecanismos de inmovilización de contaminantes	57
3.2. Materiales y métodos	59
3.2.1. Material contaminado	59
3.2.2. Material adsorbente.....	59
3.2.3. Equilibrio de adsorción	65

3.2.4. Experiencias en batch	69
3.3. Resultados	72
3.3.1. Caracterización del material adsorbente	72
3.3.2. Experiencias en batch	74
CAPÍTULO 4. VARIABILIDAD ESPACIO TEMPORAL DE LA LIXIVIACIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN TECNOSOLES DE RESIDUOS MINEROS Y FILLER CALIZO.....	101
4.1. Introducción	103
4.2. Materiales y métodos	107
4.2.1. Caracterización del material contaminado.....	107
4.2.2. Diseño de la experiencia y toma de muestras. Contenedores de los sedimentos	108
4.3. Resultados	118
4.3.1. Estudio de detalle de la variabilidad de los lixiviados en función del tipo de tratamiento y del tipo de suelo	118
4.3.2. Evolución temporal del contenido en hierro y elementos potencialmente tóxicos de los lixiviados de los Tecnosoles	140
CAPÍTULO 5. INMOVILIZACIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS PROCEDENTES DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA ENSAYOS EN FLUJO VERTICAL EN LABORATORIO (COLUMNAS) Y ENSAYOS EN FLUJO LATERAL EN CAMPO MEDIANTE BARRERAS REACTIVAS PERMEABLES	151
5.1. Introducción	153
5.1.1. Aguas y fuentes de contaminación.....	153
5.1.2. Las zonas mineras, el drenaje ácido y los metales.....	154
5.1.3. Técnicas de control y recuperación	156
5.1.4. Zona de estudio	156
5.2. Materiales y métodos	157

5.2.1. Ensayos de inmovilización de ETPs en flujo vertical en laboratorio.....	157
5.2.2. Ensayos de inmovilización de ETPs en flujo lateral en campo mediante barreras reactivas permeables	163
5.3. Resultados	166
5.3.1. Caracterización de los materiales.....	166
5.3.2. Ensayos de inmovilización de ETPs en flujo vertical en laboratorio.....	168
5.3.3. Ensayos de inmovilización de ETPs en flujo lateral en campo mediante barreras reactivas permeables	189
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	201
CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA	207
ANEXO. MATERIALES Y MÉTODOS GENERALES.....	247
1.1. Materiales	249
1.1.1. Áridos: datos de las canteras	249
1.1.2. Datos de los lixiviados de los contenedores	253
1.3. Métodos generales	265
1.3.1. Determinaciones analíticas generales: pH y conductividad eléctrica	265
1.3.2. Análisis granulométrico	265
1.3.3. Superficie específica	266
1.3.4. Análisis químico	266
1.3.5. Análisis termogravimétrico	267
1.3.6. Estudio mineralógico	267
1.3.7. Capacidad de retención	268
1.3.8. Determinaciones de hierro y elementos potencialmente tóxicos.....	269
1.3.9. Procesado de datos y análisis estadístico	273
Índice de Tablas.....	277
Índice de Figuras	280



CAPÍTULO 1.
INTRODUCCIÓN

1.1. Suelos contaminados

El suelo es un recurso prácticamente no renovable en el sentido de que la cinética de degradación puede ser rápida y los procesos de formación y regeneración, extremadamente lentos. Se trata de un sistema muy dinámico que realiza muchas funciones y presta servicios vitales para las actividades humanas y la supervivencia de los ecosistemas, como son: la producción de biomasa, el almacenamiento, el filtrado y la transformación de nutrientes y agua, el alojamiento de la reserva de la biodiversidad, la actuación como plataforma de la mayor parte de las actividades humanas, la aportación de materias primas, la acumulación de una reserva de carbono y el almacenamiento del patrimonio arqueológico y geológico (COM, 2006).

El suelo es un recurso vital, no estático, que mantiene un equilibrio dinámico con el medio que le rodea y en este sentido es un recurso natural renovable, sin embargo, dado que la velocidad de formación es muy lenta, mientras que la de degradación suele ser relativamente rápida, se puede decir que en gran parte es un recurso limitado y no renovable. Con una tasa muy lenta de formación del suelo, cualquier pérdida de más de 1t/ha/año se considera irreversible en un lapso de tiempo de entre 50 y 100 años (AEMA-PNUMA, 2002).

Los efectos visibles de degradación en el suelo, requieren de periodos de tiempo muy elevados, lo que hizo que, históricamente, las acciones en materia de protección ambiental se centraran inicialmente en la protección del agua y del aire (Allan, 1995).

El suelo tiene múltiples funciones en los ecosistemas, contribuyendo directa o indirectamente a la calidad de vida, y por lo tanto es importante obtener información sobre su posible estado de contaminación (Popescu et al., 2013). Es un sistema dinámico y complejo, fácilmente alterable, que puede provocar la alteración en el estado de las aguas, tanto superficiales como subterráneas, y de la atmósfera (Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2007).

Según la Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados, se define suelo contaminado como aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso procedentes de la actividad humana, en concentración tal que comporte un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los criterios y estándares que se

determinen por el Gobierno, y así se haya declarado mediante resolución expresa (Ley 22/2011).

La contaminación de los suelos por metales pesados y arsénico es un problema común en la mayoría de las zonas donde se depositan desechos peligrosos. En este sentido, la industria extractiva genera una gran cantidad de residuos. Según la Ley 22/2011, de Residuos y Suelos Contaminados, los “residuos mineros” son aquellos residuos sólidos, acuosos o en pasta que quedan tras la investigación y aprovechamiento de un recurso geológico, tales como son los estériles de mina, gangas de todo uno, rechazos, y las colas de proceso. La tierra vegetal y cobertura puede constituir incluso un residuo, siempre y cuando cumplan con las condiciones que se establecen en la ley.

1.2. Elementos Tóxicos potencialmente peligrosos

El suelo, debido a su capacidad de tampón, puede contener una gran variedad de contaminantes, siendo la ruta principal para su transferencia a seres humanos y animales (Popescu et al., 2013).

De forma natural, el suelo contiene pequeñas cantidades de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) a niveles de traza, que pueden variar debido a la geología de los materiales originales y las actividades antropogénicas.

Los elementos potencialmente tóxicos de interés, varían en función del tipo de yacimiento, pero pueden incluir arsénico, cadmio, cobre, plomo y cinc. Estos elementos, están incluidos en la lista de contaminantes prioritarios la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA, de sus siglas en inglés).

Entre otros contaminantes, los elementos potencialmente tóxicos, son una de las principales causas de preocupación ambiental, debido a su elevada persistencia, así como su capacidad de bioacumulación, sobre todo, porque los de fuentes antropogénicas son más móviles que los nativos (Popescu et al., 2013).

1.3. Tecnologías de descontaminación

La existencia de emplazamientos contaminados debido a la mala gestión y el tratamiento descuidado de los residuos generados en las actividades industriales y

mineras, junto con los desastres ecológicos, hacen necesario y obligatorio su tratamiento como consecuencia del riesgo que implican, para la salud humana y del medio ambiente (AEMA-PNUMA, 2002).

De este modo, para solucionar los problemas generados por estos emplazamientos contaminados, las tecnologías de descontaminación tienen como objetivo (FRTR, 2002):

- destruir o alterar los contaminantes,
- extraer y separar el material contaminado de la fuente contaminante,
- o inmovilizar el contaminante.

Según la tecnología seleccionada, estas estrategias se pueden llevar a cabo de forma individual, o conjuntamente. En la siguiente figura, se intenta relacionar las tecnologías con la estrategia de descontaminación.

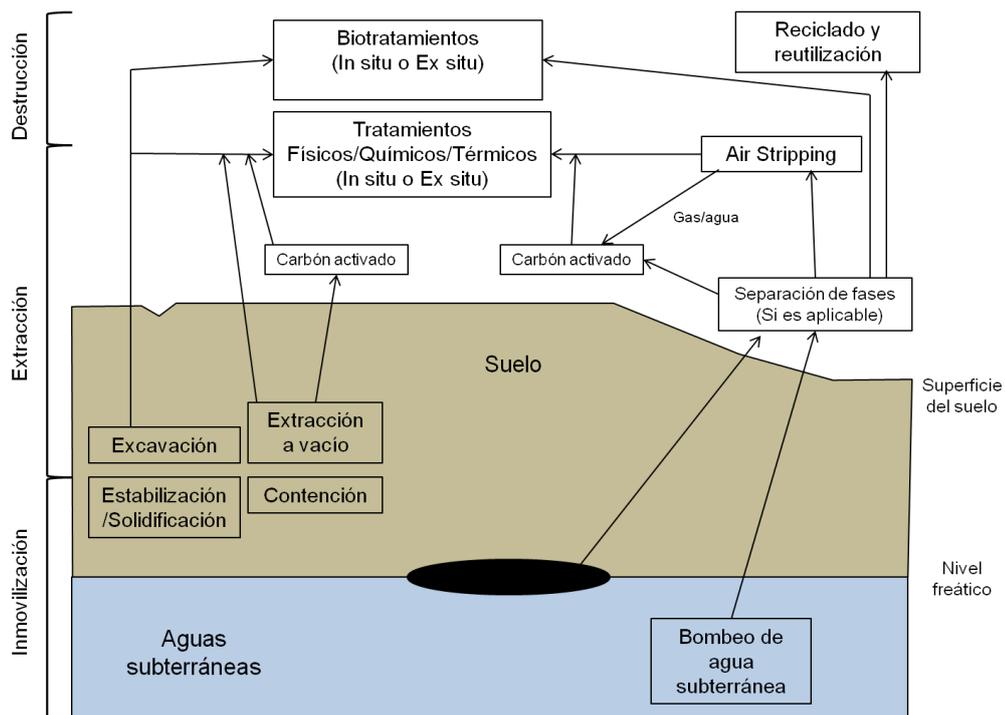


Figura 1. 1. Clasificación de las tecnologías de descontaminación según su función (FRTR, 2002).

Normalmente, la descontaminación de una zona afectada conlleva la utilización de más de una tecnología. Por ejemplo, el tratamiento de extracción de vapores del suelo (SVE, de sus siglas en inglés), puede estar integrado con el bombeo de agua

subterránea y la extracción de aire para eliminar, de forma simultánea, los contaminantes en suelo y agua. Las emisiones del sistema de extracción de vapores y del separador, serían tratadas en una unidad de tratamiento de aire. Por otro lado, el flujo de aire a través del suelo, estimularía y aumentaría la actividad biológica del terreno, ayudando posiblemente al tratamiento. De este modo, la combinación de estas tecnología y el beneficio de su utilización, daría lugar a lo que se conoce con el nombre de tren de tratamiento (FRTR, 2002).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América, diferencia las tecnologías según su grado de implantación en *convencionales*, *innovadoras* y *emergentes*. Así, las tecnologías *convencionales*, son tecnologías ampliamente probadas y aplicadas con éxito en zonas afectadas por la contaminación, como por ejemplo en zonas mineras los tratamientos con cal para residuos ácidos. Las tecnologías *innovadoras*, son técnicas en las que los datos disponibles sobre el rendimiento y el coste son incompletos y no han sido aplicadas ampliamente. Una tecnología innovadora, puede requerir de pruebas adicionales a escala de campo antes de ser considerada como lista y probada para su comercialización y aplicación rutinaria. Por último, las técnicas *emergentes*, gozarían de una menor implantación que las anteriores, y siendo potencialmente aplicables, sería recomendable realizar pruebas adicionales en el laboratorio o a escala piloto para documentar su eficacia (US EPA, 2000a).

Según Seoáñez, (1999) la recuperación de suelos contaminados, puede llevarse a cabo mediante técnicas de confinamiento, técnicas de excavación y depósito o mediante tratamientos específicos o tecnologías de tratamiento, como se muestra en la figura 1.2.

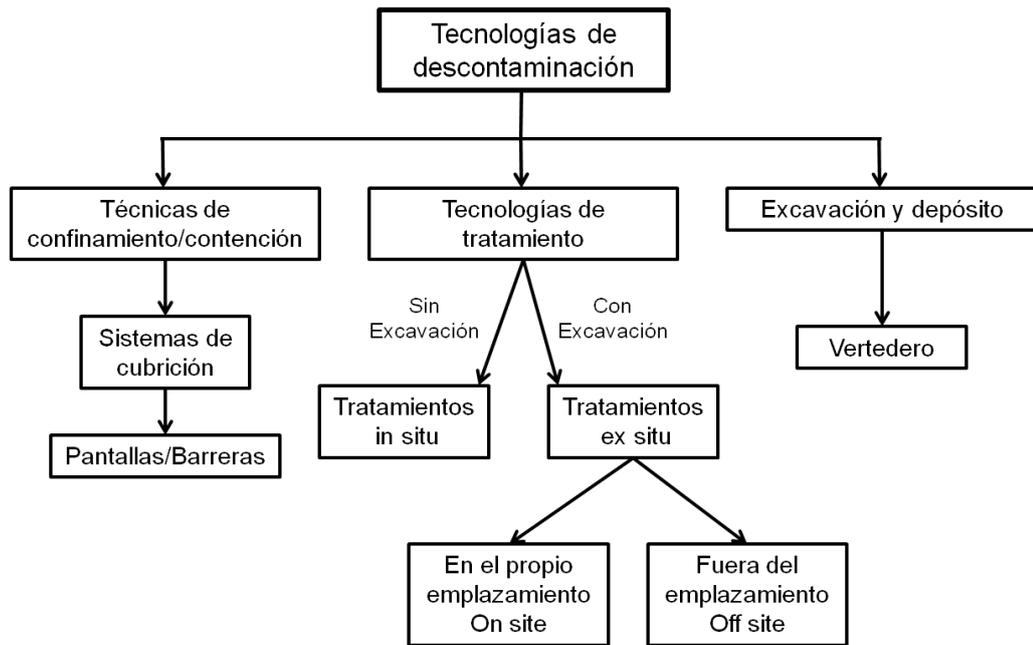


Figura 1. 2. Esquema con la clasificación de las tecnologías de descontaminación según Seoánez (1999).

1.3.1. Excavación y depósito

La técnica de excavación y depósito, como indica su nombre, consiste en la excavación de material contaminado, junto con el traslado y depósito final de este material, en un vertedero controlado, siempre y cuando sea posible su admisión. El Real Decreto 14/81/2001, de 27 de diciembre, junto con la orden AAA/661/2013 de 18 de abril de 2013, que modifica los anexos del decreto anterior, regulan la eliminación de residuos mediante su depósito en vertedero y establecen los criterios de diseño y admisión de estos.

Los vertederos suelen poseer un revestimiento en la parte inferior para evitar las filtraciones de los lixiviados al terreno, un sistema de recogida de lixiviados por donde estos drenan, y una cubierta o recubrimiento (sellado), en la parte superior del mismo, para aislarlos de exterior una vez están completos. Para que el funcionamiento de este tipo de instalaciones sea eficaz, el mantenimiento de las mismas, y en especial del revestimiento del terreno y la cubierta superior, es esencial. Los vertederos se deben diseñar en base a unos objetivos bien planteados y a la normativa vigente (US EPA, 2000a).

A modo de ejemplo, en la figura 1.3, se muestra un esquema del posible perfil del sistema de sellado, de un vertedero de residuos peligrosos, una vez esta completo y clausurado.

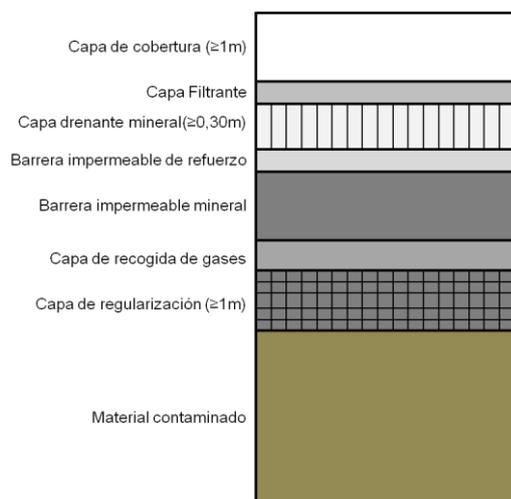


Figura 1. 3. Posible perfil del sistema de sellado de un vertedero de residuos peligrosos (Botamino García, 2010).

1.3.2. Confinamiento/contención

Las técnicas de confinamiento y/o contención consisten en aislar el material contaminado mediante la utilización de barreras físicas (Mulligan et al., 2001). Estas técnicas se utilizan cuando el volumen de material contaminado a tratar y sus características, junto con otros factores, como las características de la zona, factores sociales y económicos hacen inviables recurrir a las técnicas convencionales. De esta forma, las técnicas de confinamiento se aplican en emplazamientos que contienen residuos tóxicos, con problemas de manipulación y traslado, o en los vertederos incontrolados de residuos urbanos, donde es difícil aplicar una técnica convencional debido a la gran variedad de contaminantes que los integran (Seoáñez, 1999).

El sellado (Capping, de su nombre en inglés), consiste en aislar el material contaminado mediante una capa limpia o sello, que normalmente está constituida por arena, grava, limo o restos de rocas trituradas (Gomes et al., 2013). Esta técnica se utiliza para cubrir un área o residuos contaminados, impidiendo el contacto humano o animal con el material contaminado. Puede incluir el blindaje de la superficie, una cubierta de suelo o arcilla, la mejora del suelo para fomentar su crecimiento, un sistema de cubierta geosintético o asfáltico, algún tipo de aislante polimérico o químico en la superficie, y la revegetación o cubiertas sintéticas o de hormigón (US EPA, 2000a).

Según Seoáñez (1999) un sistema de cubrición debe tener una estructura compuesta por capas de protección superficial, una capa de drenaje, una capa de arcilla compacta y geomenbranas y, si es necesario, una capa drenante de recogida de gases.

- Capas de protección superficial. Las capas más superficiales, en contacto con la atmósfera y que hacen frente a los fenómenos meteorológicos y al posible paso de vehículos, personas, etc.
- Capa de drenaje. La capa que recoge las infiltraciones de agua procedente de los fenómenos meteorológicos y que han traspasado la capa de protección superficial.
- Capa de arcilla compactada y geomenbranas. Es el elemento o capa principal para el aislamiento del material contaminado, cuyo objetivo es evitar la formación de lixiviados, actuando como sello.
- Capa drenante de recogida de gases. Si el material contaminado puede fermentar, se debe disponer una capa porosa entre estos y la capa impermeable.

Las barreras verticales tienen como objetivo impedir o reducir el flujo de agua subterránea contaminada, o no contaminada en la zona afectada (Mulligan et al., 2001). La barrera vertical más utilizada es el muro pantalla, que básicamente consiste en realizar un zanja y rellenarla con un material de baja permeabilidad, como por ejemplo una lechada de bentonita (arcilla). Las paredes de cemento, son similares a los muros pantalla, pero utilizan una lechada a base de cemento. Alternativamente, también se puede utilizar como material de relleno hormigón. Otro tipo de barrera vertical, son las tablestacas, que consisten en una pantalla metálica flexible, empleada habitualmente en ingeniería civil (US EPA, 2000a).

Las barreras horizontales, son potencialmente útiles para restringir el movimiento vertical de los contaminantes metálicos actuando como revestimientos, sin necesidad de excavación, a través de pozos con inyección lechada. Entre las barreras horizontales utilizadas se encuentra un sistema que combina la utilización de barreras horizontales y verticales, probado por Brunsing y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, (1987) y que recibe la denominación en inglés de “*block displacement*”. En esta técnica, se construye una barrera horizontal inferior independiente, a través de una serie de pozos en los que se inyecta una lechada de suelo y bentonita, desplazando en suelo contaminado de la parte superior hacia arriba.

La barrera perimetral vertical, puede ser construida por diversos medios, como los muros pantalla, y junto con la barrera horizontal, forma el bloque de contención de la contaminación.

Aunque los sistemas de aislamiento y contención son tecnologías con un coste relativamente bajo, su eficacia depende de la técnica seleccionada, la litología de la zona y la profundidad hasta la que deben aplicarse (Khan et al., 2004).

En zonas mineras, existen otro tipo de técnicas, que junto con las anteriores, también se consideran como de contención, y que además, tienen como objetivo capturar, desviar o proteger flujos agua y sedimentos, para tratamientos posteriores. De esta forma, se busca evitar que los contaminantes migren fuera de la zona afectada, o impedir que los flujos de agua no contaminada, entren en dicha zona. Entre estas técnicas se encuentran (US EPA, 2000a):

- Sistemas de extracción, como el bombeo de agua subterránea para ser tratada posteriormente.
- Sistemas para disminuir la velocidad y las turbulencias de las aguas superficiales, permitiendo la sedimentación.
- Balsas de decantación para contener aguas donde, como en el caso anterior, se acumulan los sedimentos contaminados y donde las aguas pueden ser tratadas de una forma apropiada.
- Sistemas para controlar la erosión, donde se puede incluir 1) el sellado, anteriormente descrito, y cubiertas; 2) cortavientos para evitar la erosión del suelo o el polvo por la acción del viento y que pueden consistir simplemente en la colocación de árboles; 3) o canales de flujo de control de la erosión, para minimizar la movilización y el transporte de sedimentos.
- Barreras o canales superficiales para desviar o impedir el paso de las aguas superficiales o subterráneas y evitar que se produzcan infiltraciones en las unidades de desecho o zonas contaminadas. Estas técnicas pueden incluir al sellado y la utilización de muros de contención, zanjas de desviación o muros y canales de gaviones.



Figura 1. 4. Ejemplo de la construcción de un muro de gaviones y tablestacas (<http://diquesdegavion.eshost.es> y <http://tablestacas.es>).

1.3.3. Tecnologías de tratamiento

Las tecnologías de tratamiento son aquellas tecnologías que, bien cambian la composición del contaminante para formar otros compuestos que son menos peligrosos para la salud humana y del medio ambiente, o limitan la movilidad de los contaminantes a través de medios físicos y/o químicos (US EPA, 2000a).

Según la forma en la que se apliquen las técnicas de recuperación, se denominan a los tratamientos con los términos *in situ*, *ex situ*, *on site* y *off site*. Hablaremos de tratamientos *in situ*, si se actúa directamente sobre los contaminantes en el lugar en el que se localizan. Por otro lado, hablaremos de los tratamientos *ex situ* si requieren de excavación previa, para su posterior tratamiento, en el mismo lugar (tratamiento *on site*) o en instalaciones externas, si se requiere de transporte (tratamiento *off site*).

Las tecnologías de tratamiento *in situ* son las técnicas recomendadas por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (US EPA) frente a las técnicas de excavación y transporte. Para que los tratamientos *in situ* sean eficaces, son necesarios la monitorización en continuo del emplazamiento, y el control analítico del terreno contaminado antes y después de la aplicación del tratamiento. Estas técnicas, generalmente, buscan estabilizar el contaminante, mejorando la adsorción, la precipitación y la capacidad de formación de complejos, disminuyendo la movilidad potencial o la biodisponibilidad. De esta forma, se mejoraría la inmovilización del contaminante aunque su contenido total no disminuiría, por lo que ciertas condiciones especiales, las especies problema podrían volver a movilizarse (Peng et al., 2009a).

Las tecnologías de tratamiento **ex situ** normalmente pueden disminuir en un alto grado el porcentaje del contaminante problema, consiguiendo una recuperación más completa de la zona afectada. Sin embargo, también implican el deterioro de la estructura de los materiales y, sobre todo, su elevado coste, que limita su aplicación sobre amplias áreas de terreno (Peng et al., 2009a).

Con el fin de evaluar si una técnica en particular puede ser utilizada en un sitio contaminado, es necesario tener en cuenta detalles como (Vik y Bardos, 2002):

- El tipo de contaminación presentes.
- Si los contaminantes están presentes en suelo y/ o en el agua subterránea.
- El tipo de materiales presentes en la superficie del suelo y el subsuelo.

A continuación se describen algunas de las tecnologías de tratamiento. Ciertas técnicas, pueden aplicarse **in situ** o **ex situ**, asumiendo para ello la excavación previa, dependiendo de las necesidades y las características de la zona contaminada.

1.3.3.1. Extracción de vapores del suelo y aeración

Los tratamientos de extracción de vapores del suelo y de aspersión de aire, eliminan los vapores contaminantes del subsuelo, para su posterior tratamiento en la superficie. En el primero, se extraen los vapores aplicando vacío, mientras en el segundo, se utilizan bombas subterráneas de aire para extraerlos. Los dos métodos son utilizados para tratar compuestos orgánicos volátiles, como disolventes y gasolina. Generalmente la extracción de vapores del suelo se aplica **in situ**, aunque puede utilizarse **ex situ** (US EPA, 2012g).

El tratamiento de extracción de vapores del suelo se aplica cuando la zona que se quiere descontaminar contiene compuestos orgánicos volátiles en la zona no saturada (Albergaria et al, 2008). Si la contaminación afecta a la zona saturada e incluso la capa freática, se utiliza conjuntamente la aspersión de aire y la aireación del suelo in situ. Los gases se extraen mediante pozos conectados a bombas de vacío e inyección de aire y son tratados en superficie.

Esta técnica obtiene sus mejores resultados si se aplica a compuestos orgánicos volátiles ligeros como la gasolina, ya que los productos más pesados, como los combustibles diesel, no se eliminan tan fácilmente (Khan et al., 2004). Para mejorar la extracción de vapores se puede calentar la zona contaminada (Webb et al., 1997), lo que reduce el tiempo de recuperación de la zona y hace posible la eliminación de compuestos menos volátiles, que con la técnica convencional no podrían ser

totalmente eliminados (Poppendieck et al., 1999), aunque también hace que se incremente el gasto energético y con ello, el gasto económico (Khan et al., 2004).

Entre los factores que afectan a esta técnica, se encuentra la granulometría. Los suelos constituidos por gravas y arenas, son los suelos más adecuados para aplicar estos tratamientos, ya que su porosidad les confiere una mayor aireación (Qin et al, 2010). Otros factores importantes, que afectan a esta técnica, son el contenido en agua del suelo, el contenido en materia orgánica, el modo de extracción del vapor, la velocidad de flujo del vapor y las propiedades del contaminante (Qin et al, 2010; Albergaria et al, 2012).

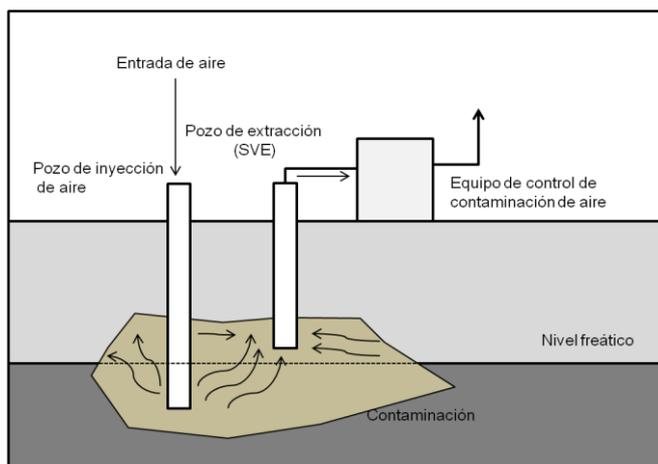


Figura 1. 5. Esquema de la Extracción de vapores de suelo y aspersión de aire (US EPA, 2001a).

1.3.3.2. Enjuague del suelo in situ

Esta técnica *in situ* consiste en inyectar en el suelo contaminado una solución química para depurarlo, mediante bombeo, atravesando el suelo y arrastrando las sustancias contaminantes. Posteriormente, mediante pozos de extracción, la solución de enjuague junto con los contaminantes, se conducen hasta la superficie, donde son tratados (FRTR, 2002).

Las *disoluciones de enjuague* pueden ser el agua, disoluciones acuosas ácidas, disoluciones básicas, agentes quelantes o complejantes (sustancias que forman compuestos complejos con iones de metales), agentes reductores, cosolventes (sustancias químicas utilizadas para mejorar las propiedades del disolvente primario), y/o surfactantes o tensoactivos. El agua extrae los componentes solubles o hidrófilos. Las disoluciones ácidas se utilizan para eliminar metales o algunos materiales orgánicos y las disoluciones básicas para algunos metales como el cinc, el plomo y fenoles. Los agentes quelates, complejantes y reductores se emplean, también, para

eliminar determinados metales. Los cosolventes son normalmente efectivos con algunos componentes orgánicos, y los tensoactivos ayudan a eliminar los contaminantes orgánicos hidrófobos. Del mismo modo, la aplicación de calor en las *disoluciones de enjuague*, ayuda a movilizar los contaminantes orgánicos (ITRC, 2003; ITRC, 2009a).

Como se ha comentado anteriormente, el enjuague del suelo in situ mejora la efectividad de los métodos tradicionales de bombeo y tratamiento (Sniegowski et al., 2014), gracias a la adición de agentes que mejoran la solubilidad de los compuestos contaminantes en la *disolución de enjuague*. De esta forma, estos tratamientos pueden recuperar suelos contaminados con un amplia gama de contaminantes inorgánicos, como los metales (Di Palma et al., 2005; Navarro et al., 2010; Maity et al., 2013) y contaminantes orgánicos (Arnon et al., 2006; Svab et al., 2009; Long et al., 2013), aunque puede ser menos rentable que otras tecnologías alternativas para un grupo determinado de contaminantes. La adición de agentes tensoactivos aumenta la solubilidad efectiva de compuestos orgánicos, sin embargo la *disolución de lavado* puede alterar las propiedades físicas y químicas del suelo (Di Palma et al., 2005; Yan, y Lo, et al., 2012; FRTR, 2002).

Factores como el tipo de suelo, el pH del suelo, el tamaño de partícula, la capacidad de intercambio catiónico, la permeabilidad del suelo y el tipo de contaminantes afectan a la eficiencia de eliminación de la tecnología, siendo especialmente perjudiciales los altos contenidos en materia orgánica y arcilla (Mulligan et al., 2001).

De esta forma, es muy importante realizar un estudio hidrogeológico de la zona para evitar que el líquido de enjuague y los contaminantes no se extiendan fuera de la zona afectada. Esta técnica funciona mejor en suelos muy permeables, siendo lo ideal, que por debajo de la zona contaminada, el suelo sea impermeable, rico en arcillas. Como esta situación no es habitual, se suele aplicar la *disolución de enjuague* en forma de espuma, para intentar evitar que el tensoactivo se desplace fuera del área contaminada (Wang y Mulligan, 2004; Tsai et al., 2009).

Con el fin de disminuir los problemas que conllevan el uso de tensoactivos/surfactantes, como su toxicidad o incluso la posibilidad de la degradación preferencial del surfactante frente al contaminante, se utilizan biosurfactantes. Los biosurfactantes, presentan baja toxicidad frente otros aditivos convencionales (Svab et

al., 2009; Zhou y Zhu, 2008; Kosaric, 2001), pero son menos eficientes y su recuperación es más costosa (Sniegowski et al., 2014).

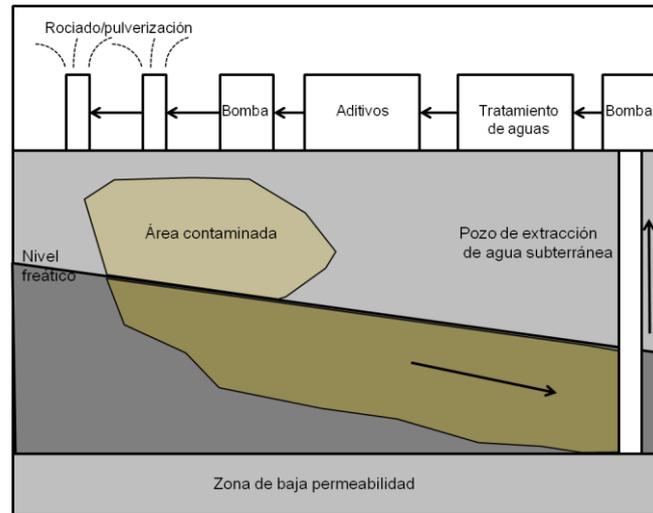


Figura 1. 6. Esquema del enjuague in situ (FRTR, 2002).

1.3.3.3. Lavado del suelo

En esta técnica *ex situ*, el suelo es excavado, separado físicamente y lavado con agua a la que, para mejorar la eliminación de metales y compuestos orgánicos, se ajusta el pH y se añade algún agente tensoactivo o quelante (FRTR, 2002).

1.3.3.4. Remedación electrocinética

En la remedación electrocinética *in situ* (separación electrocinética, electromigración) se aplica una corriente eléctrica al suelo causando la desorción de los contaminantes, que se depositan en electrodos. Se utiliza para eliminar metales (Peng et al., 2011; Kim et al., 2011; Lu et al., 2012; Alcántara et al., 2012; Rojo et al., 2014) y compuestos orgánicos volátiles (Gomes et al 2012; Pazos et al., 2013; Dong et al., 2013; López-Vizcaíno et al., 2014) en suelos con baja permeabilidad, barros, lodos y dragados marinos (FRTR, 2002).

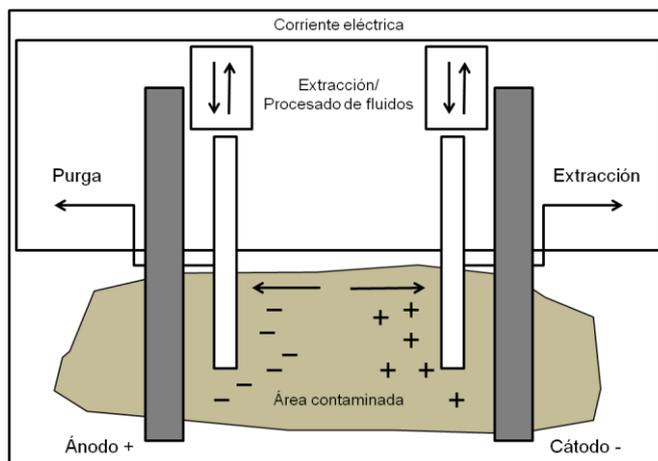


Figura 1. 7. Esquema de la remediación electrocinética basado en la figura de (Ortiz Bernad et al., 2007).

1.3.3.5. Fracturación

La técnica de fracturación *in situ* (fracturing en inglés), consiste en inyectar aire presurizado en un suelo para desarrollar grietas en zonas con baja permeabilidad, abriendo de esta manera, nuevas vías que incrementan la eficacia de otras tecnologías in situ. Las tecnologías utilizadas en la fracturación del suelo incluyen a la fracturación neumática, la fracturación de explosión mejorada (blast-enhanced fracturing en inglés), la fracturación hidráulica y el proceso Lasagma™ (FRTR, 2002; US EPA, 2012b). De esta forma, estas técnicas, como la fracturación neumática, tendrían como objetivo mejorar la permeabilidad y porosidad de los suelos, como por ejemplo suelos arcillosos o lechos de roca, para mejorar la eficacia de tratamientos posteriores de descontaminación (Wishart et al., 2009).

Un ejemplo de esta técnica es la desarrollada por Roulier et al., (2000) que combina el proceso Lasagma™ y la remediación electrocinética para tratar suelos de baja permeabilidad, contaminados con tricloroetileno.

1.3.3.6. Oxidación química

La técnica de oxidación convierte químicamente los contaminantes o sustancias peligrosas, mediante reacciones de oxidación/reducción, en otros compuestos no peligrosos o menos tóxicos que son más estables, menos móviles o inertes. Esta técnica se puede aplicar *in situ*, o *ex situ* (asumiendo excavación) (FRTR, 2002).

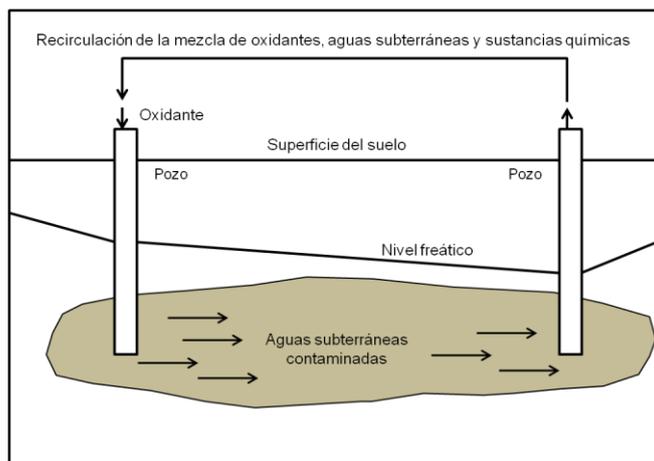


Figura 1. 8. Esquema de la oxidación química *in situ*, basado en la figura de la Guía del Ciudadano para la Oxidación Química (US EPA, 2001b).

En el esquema de la figura 1.8 se observa cómo se han excavado dos pozos en la zona contaminada. De esta forma, por uno de ellos se bombean los oxidantes, que se mezclan y actúan sobre las sustancias contaminantes presentes en el suelo. Por el otro pozo se extrae la mezcla, volviendo a ser bombeada hacia el primer pozo (recirculación) (US EPA, 2001b).

Los oxidantes que más se utilizan en la oxidación química son el permanganato potásico, el persulfato, el peróxido de hidrógeno, y el ozono, para tratar contaminantes orgánicos. Junto con los oxidantes, dependiendo de la situación, se pueden utilizar catalizadores para aumentar la velocidad del proceso (US EPA, 2012c).

Lemaire et al., (2013) estudiaron la eficacia de distintos oxidantes como el peróxido de hidrógeno modificado, el permanganato potásico, el percarbonato de sodio y el persulfato de sodio para tratar suelos contaminados con hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, de sus siglas en inglés), realizando experimentos en batch o lotes.

La posible contaminación secundaria consecuencia de la oxidación química *in situ* de disolventes clorados, utilizando permanganato potásico, fue estudiada por Al et al., (2006), realizando estudios en columna.

Liang et al., (2014) realizan un estudio para tratar el tricloroetano, desarrollando una tecnología que combina la oxidación química *in situ*, utilizando permanganato potásico como oxidante, y una barrera permeable reactiva (PRB, de sus siglas en inglés) para tratar los compuestos liberados por el permanganato.

1.3.3.7. Estabilización/solidificación

La tecnología de estabilización/solidificación, es una técnica que combina dos procesos que se encuentran estrechamente relacionados entre sí, la estabilización y la solidificación. Aunque principalmente se aplica *in situ*, se puede aplicar *ex situ*, requiriendo, por lo general, la eliminación de los materiales resultantes (FRTR, 2002).

La estabilización tiene como objetivo reducir el peligro de los contaminantes mediante una conversión a formas menos solubles, móviles o tóxicas. Para ello, inmoviliza químicamente las sustancias contaminantes. Este proceso puede llegar a cambiar la naturaleza física de los residuos (US EPA, 2000b).

La solidificación tiene como objetivo encapsular los residuos en forma de un sólido monolítico con alta resistencia estructural, mediante el uso de aditivos (Cullinane et al., 1986) y se puede realizar mediante procedimientos mecánicos o químicos (US EPA, 2000b). De esta forma, el sólido monolítico resultante, presenta mayor resistencia a la compresión y posee una menor permeabilidad, lixiviación potencial, compresibilidad y conductividad hidráulica (Kogbara et al., 2012; Wilk, 2007).

En los procesos de solidificación y estabilización se utilizan aglomerantes/estabilizantes y aditivos. Los aglomerantes poseen capacidades de estabilización y solidificación. En primer lugar, estos materiales, son capaces de conferir, al producto tratado, estabilidad química y solidez física. El pH inducido por los aglomerantes produce la precipitación de muchas especies contaminantes y la correspondiente reducción en su movilidad (estabilización). En segundo lugar, los aglomerantes, tienen la capacidad de fijar en una masa sólida a los contaminantes resultantes a través de un proceso de inmovilización física (solidificación) (Bone et al., 2004).

Los aglomerantes se pueden dividir en agentes estabilizantes primarios y agentes estabilizantes secundarios. Los agentes estabilizadores primarios son materiales que por sí solos pueden lograr la acción estabilizadora. Los agentes estabilizantes secundarios, no son por sí solos eficaces, y necesitan combinarse con la cal o el cemento para lograr la acción estabilizadora, aunque a veces, la proporción de los agentes primarios es pequeña en relación a los secundarios. De esta forma, los agentes secundarios se pueden añadir “a medida” en función de los contaminantes que nos interesa tratar en los sistemas de estabilización/solidificación. Además, se

pueden utilizar en función de su disponibilidad local, dando lugar a un aglomerante más económico, de lo que sería si este estuviese compuesto solamente de cemento Portland, sin comprometer las propiedades técnicas requeridas (Bone et al., 2004).

Dentro de los agentes estabilizadores primarios encontramos el grupo de los cementos. El más utilizado es el cemento Portland ordinario, alguna de sus fases o modificaciones de este (Andrés et al., 1998; Qiao et al., 2007; Chen et al., 2007; Chen et al., 2009; Voglar, G. E. y Leštan, D., 2010; Kogbara, R. B., et al., 2012; Xiangguo et al., 2014). Así el cemento, se puede combinar con agentes estabilizadores secundarios de puzolanas artificiales como la escoria granulada de alto horno (Laforest y Duchesne, 2005; Kogbara y Al-Tabbaa., 2011; Peyronnard y Benzaazova, 2012), cenizas volantes (Shih y Lin, 2003; Singh y Pant, 2006; Ram y Masto, 2014), cenizas de residuos agrícolas como las cenizas de la cáscara de arroz (Yin et al., 2006; Jain, 2012;) o puzolanas naturales (Targan et al., 2003). También se utilizan estabilizadores secundarios orgánicos basados en materiales poliméricos, bituminosos o asfálticos como polímeros biodegradables o éteres de quitosano (Singh et al., 2006; Lasheras-Zubiarte et al., 2012a; Lasheras-Zubiarte et al., 2012b). Según los datos recopilados por Barnett et al., (2009), obtenidos a partir de los datos de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América, el porcentaje de estabilizantes inorgánicos, utilizados con anterioridad al año 2009, es del 94 %, frente al 3 % de los casos donde se utilizaron aglomerantes orgánicos y al 3 % de los casos donde se utilizaron ambos tipos. Aunque el cemento más utilizado es el cemento Portland, también se buscan como alternativas otros tipos de cemento, como el cemento de aluminato de calcio (Navarro-Blasco et al., 2013).

Otro estabilizador primario utilizado en la estabilización son las mezclas de cal y/o carbonatos (Roy y Eaton, 1992; Dermatas y Meng, 2003; Kundu y Gupta, 2008; Ahn et al., 2011). La composición de las mezclas, como en el caso de los cementos, puede variar en función del tratamiento, aunque en general, el tratamiento, manejo y preparación son más sencillos y económicos que en el caso del cemento (Veiga del Baño, 2011).

Los procesos de estabilización/solidificación pueden ser *in situ* o *ex situ*. La selección del proceso que se debe implementar depende, como en el resto de tecnologías, de una serie de factores, que incluyen las características del material contaminante a tratar, los requisitos necesarios para su aplicación y utilización, los objetivos que se quieren alcanzar, la legislación vigente, así como las limitaciones económicas (Wiles et al., 1988).

Con la estabilización se busca:

- Eliminar o minimizar la migración de los constituyentes.
- Eliminar o disminuir la toxicidad y/o solubilidad de los contaminantes presentes.
- Impedir que el residuo fluya o adquiera características viscosas a temperatura ambiente.
- Mejorar las características físicas del residuo para un manejo más seguro del mismo.
- Eliminar líquidos libres.
- Impedir que el residuo tratado sea fácilmente transportado por el viento.
- Mejorar su resistencia mecánica.
- Impedir la contaminación de aguas subterráneas.

En la figura 1.9 se muestra un ejemplo de estabilización/solidificación *in situ*.

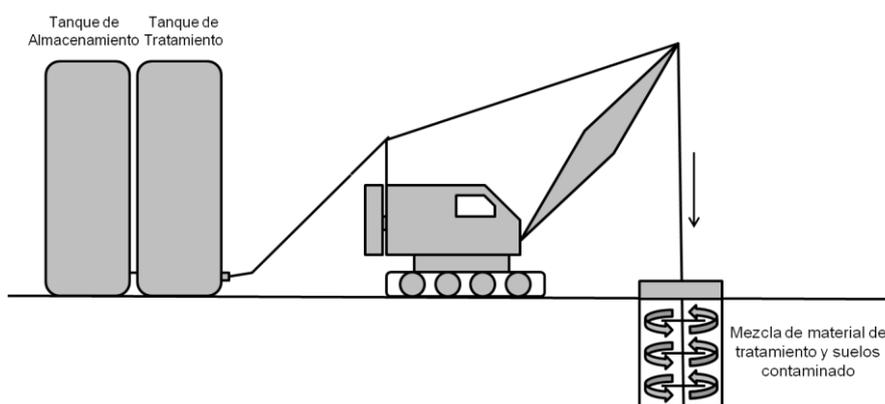


Figura 1. 9. Esquema de estabilización/solidificación *in situ*.

En el tratamiento *in situ*, los trabajos se llevan a cabo mediante una mezcladora de palas de rotación, que penetra en el terreno y añade los reactivos para conseguir su solidificación y estabilización. La mezcladora es alimentada en superficie por los tanques de reactivo. Durante la mezcla, para evitar la emisión de partículas, existe un colector de polvo y un sistema de tratamiento con carbón activo.

Según el Consejo Interestatal Regulatorio y de Tecnología (ITCR, 2011a), las ventajas que presenta la estabilización/solidificación son:

- Los tratamientos de estabilización/solidificación son eficaces para un gran número de materiales contaminados inorgánicos y materiales contaminantes orgánicos, aunque en menor rango, e incluso pueden tratar

contaminantes no solubles en agua, los llamados líquidos de fase no acuosa (NAPL, siglas en inglés).

- Los tratamientos pueden tener el efecto deseado/esperado en un periodo de tiempo relativamente corto.
- Pueden mejorar las características estructurales del suelo, residuo, o lodos que se están tratando, dando lugar a una posible reutilización beneficiosa del suelo.
- Los tratamientos pueden ser aplicados *in situ* o *ex situ*, dependiendo de las condiciones específicas del lugar.
- Se han aplicado bajo condiciones secas y húmedas, por lo que se conocen los problemas que conllevan estas situaciones y su gestión.
- Los tratamientos on-site eliminan los problemas derivados del transporte y disposición en vertederos, evitando la ocupación de espacio en estos lugares, y dando lugar al ahorro derivado de las correspondientes actividades de gestión.

Por otro lado la estabilización/solidificación también presenta una serie de dudas (ITCR, 2011a), como:

- El hecho de que los contaminantes no se destruyan, lo que requiere una vigilancia constante y a largo plazo.
- La eficacia limitada de la tecnología para determinados contaminantes, como algunos productos orgánicos o especies de gran movilidad, que hacen necesaria la utilización de medidas adicionales.
- Los posibles problemas a la hora de realizar modificaciones en el tratamiento y post-tratamiento condicionadas por el tiempo disponible para realizar las pruebas de rendimiento en el campo y las propiedades modificadas del material tratado.

La principal limitación de esta técnica, es que su viabilidad depende fundamentalmente de las toneladas a tratar. Sólo en el caso de grandes volúmenes la técnica resulta asequible, pues siendo volúmenes pequeños resulta más rentable trasladar los residuos y realizar una estabilización en planta.

El rendimiento a largo plazo, es un aspecto importante a tener en cuenta al aplicar esta tecnología. El seguimiento posterior a su aplicación, control y monitoreo a los largo del tiempo de la zona tratada, de forma constante, son necesarios. Existen estudios de monitoreo de las zonas tratadas donde se documenta su evolución y

funcionamiento. Un ejemplo es el de los suelos tratados en la antigua planta de gas manufacturado “Georgia Power”, donde se realiza un seguimiento durante 15 años (EPRI, 2003; Fleri y Whetstone, 2007).

En el proyecto *PASSiFy* se evalúa el rendimiento de diez sitios tratados mediante la estabilización/solidificación y contaminados con toda clase sustancias entre las que se encuentran, por ejemplo, metales pesados o policlorobifenilos (PCBs) (PASSiFy, 2010).

En la página web de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, existe un archivo donde se pueden encontrar datos relacionados con el programa “*Superfund*”, cuyo objetivo es el de investigar, tomar medidas en zonas contaminadas del país y realizar un seguimiento de los tratamientos implantados en ellas. Dentro del programa “*Superfund*”, podemos encontrar un antiguo vertedero, donde se podían encontrar hidrocarburos y metales, entre otros elementos, y donde se implantó la tecnología de estabilización y solidificación. Para el seguimiento del tratamiento en la zona, se realizan informes cada cinco años. Hasta la fecha, se han publicado tres informes desde 2004, el último en mayo de 2014 (US EPA, 2014).

<http://cumulis.epa.gov/supercpad/cursites/csitinfo.cfm?id=0600184>

El coste de estas técnicas es muy variable según distintas situaciones, por lo que conviene evaluarlo específicamente en cada caso en concreto. Los factores determinantes son:

- El tipo de residuo y la cantidad de contaminante a estabilizar.
- El volumen de material contaminado a tratar.
- Distancia desde la empresa encargada del tratamiento al vertedero, por el traslado de maquinaria, equipos móviles, personal, etc.
- Cantidad de reactivo empleado en la estabilización.
- La estabilización *in situ* tiene un precio entre un 10 –15% inferior a la estabilización en planta.

1.3.3.8. Tratamiento térmico *in situ*

El tratamiento térmico *in situ* consiste en movilizar los elementos contaminantes a través del suelo calentándolos. Los contaminantes se movilizan hasta pozos subterráneos desde donde son bombeados hacia la superficie y tratados (US

EPA, 2002). El tratamiento térmico se describe como *in situ* porque el calor se aplica directamente en la zona contaminada. El calor producido evapora e incluso puede llegar a destruir los contaminantes. Los tratamientos térmicos son especialmente útiles para líquidos en fase no acuosa (NAPL, por sus siglas en inglés), como el triclorobenceno (Martin y Kueper, 2011; Li et al., 2014) o el petróleo (Gan et al., 2009), sustancias que no se disuelven en el agua. (US EPA, 2012d).

Existen un gran número de formas de aplicar el calor necesario para movilizar los contaminantes y dependiendo del método utilizado se nombra al tratamiento. Entre ellas destacan el calentamiento con resistencia eléctrica, la inyección de aire caliente/vapor, la inyección de agua caliente, calefacción por radiofrecuencia/electromagnética, la conducción térmica (también conocida como calentamiento por conducción eléctrica o desorción térmica *in situ*) y la vitrificación (US EPA, 2013).

Para el calentamiento con resistencia eléctrica, Martin y Kueper, (2011), destacan la importancia de establecer vías de fase gas conectadas, para que así, la salida desde las zonas de acumulación de la fase gaseosa sea mejor y, de esta forma, la eliminación de la masa contaminante sea la máxima posible.

1.3.3.9. Tratamiento térmico ex situ

Los tratamientos térmicos *ex situ*, generalmente implican la destrucción o eliminación de los contaminantes por su exposición a altas temperaturas, en celdas de tratamiento, cámaras de combustión y otros medios, tras la excavación del suelo. Su principal ventaja es que, con frecuencia, requieren de periodos de tiempo más cortos (US EPA, 2013). Entre las técnicas más frecuentes de tratamientos térmicos *ex situ*, se encuentran la incineración y la desorción térmica (FRTR, 2002).

1.3.3.10. Tratamientos biológicos

Los tratamientos biológicos son aquellos tratamientos que eliminan las sustancias contaminantes mediante la actividad biológica natural, principalmente de los microorganismos, a través de reacciones que forman parte de sus procesos metabólicos (Ortiz Bernad et al., 2007). La velocidad a la que los microorganismos degradan los contaminantes está influenciada por una serie de factores como el tipo y la concentración de los contaminantes presentes, la presencia de oxígeno y nutrientes,

la humedad, la temperatura, el pH, el cometabolismo o la bioaumentación (FRTR, 2002).

El interés creciente por los tratamientos biológicos viene dado por ser tecnologías más sencillas, más baratas y respetuosas con el medioambiente en comparación con otro tipo de tratamientos (Ortiz Bernad et al., 2007).

Entre los tratamientos biológicos podemos encontrar las tecnologías de biocorrección/biorremediación, fitorremediación, bioventing, biopilas, compostaje, landfarming o el tratamiento biológico en fase suspensión (FRTR, 2002).

1.3.3.10.1. Biorremediación/biocorrección

La biorremediación se basa en el uso de microorganismos para limpiar el suelo y las aguas subterráneas contaminadas. Para ello, estimula el crecimiento de ciertos microorganismos que utilizan a los contaminantes como fuente de energía y alimento. Entre los contaminantes que son tratados con esta tecnología se encuentran el petróleo y sus derivados, los disolventes y los pesticidas (US EPA, 2012a).

De esta forma la biorremediación se refiere a tratamientos o intervenciones destinadas a mitigar o eliminar la contaminación. Dependiendo del grado de intervención, podremos hablar de atenuación natural (con poca o ninguna intervención humana), de bioestimulación (con adición de enmiendas de nutrientes o electrones donantes/aceptores que favorecen el crecimiento de ciertos microorganismos), o de bioaumentación (con la adición de más microorganismos naturales o de ingeniería, que aportan capacidades catalíticas deseadas) (De Lorenzo, 2008).

Los factores que afectan a la biorremediación son la concentración de contaminantes presentes, su biodisponibilidad, la disponibilidad de nutrientes y las condiciones medioambientales de la zona, como el pH, la temperatura, la conductividad eléctrica, el contenido en agua, el contenido en oxígeno y el potencial redox (ICSS, 2006).

Las condiciones necesarias para llevar a cabo la biorremediación *in situ*, no siempre se logran, ya que en algunas zonas el clima es demasiado frío para que los microorganismo se activen, o el suelo es demasiado denso y provoca que las enmiendas no se puedan distribuir uniformemente (US EPA, 2012a). En estos lugares, y dependiendo de otros factores, como el volumen a tratar, sería preferible aplicar la técnica *ex-situ*.

1.3.3.10.2. Fitorremediación

La fitorremediación utiliza plantas para limpiar entornos contaminados, permitiendo recuperar zonas afectadas por contaminantes inorgánicos y orgánicos. Además, las plantas ayudan a evitar/limitar que factores como el viento o el agua de escorrentía y subterránea dispersen la contaminación hacia zonas cercanas al foco contaminante (US EPA, 2012f). Esto se debe a que, durante episodios de lluvia, las plantas tienen la capacidad de retener una parte importante del agua caída sobre la superficie de sus hojas, que más tarde se evapora y vuelve directamente a la atmósfera, evitando que llegue a la superficie del suelo, o transpirando a través del suelo y llegando hasta las raíces, como se observa en la figura 1.10 (evapotranspiración) (ITRC, 2009b).

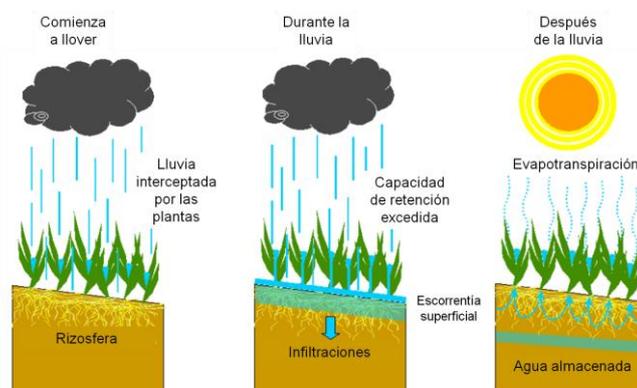


Figura 1. 10. Esquema del control de infiltraciones por la cubierta de estabilización vegetal y la evapotranspiración (ITRC, 2009b).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América y el Consejo Regulador y de Tecnología Interestatal (ITRC), del mismo país, hablan de fitotecnología.

Según el ITRC, *Interstate Technology and Regulatory Council* (2009b), los mecanismos que permiten a las plantas eliminar los contaminantes son el fitosequestro, la rizodegradación, la fitohidráulica, la fitoextracción, la fitodegradación y la fitovolatilización. Estos mecanismos están interrelacionados entre sí, y pueden ser explotados en función de la aplicación diseñada.

La fitorremediación se puede utilizar para recuperar zonas contaminadas con elementos potencialmente peligrosos (Otones et al., 2011; Bonanno, 2013; Pedro et al., 2013), disolventes y pesticidas como los compuestos órgano-clorados (Faure et al., 2012), el petróleo y sus derivados (Peng et al., 2009b; Moreira et al., 2013; Jagtap et

al., 2014), hidrocarburos aromáticos policíclicos (Parrish et al., 2005; Zhang et al., 2013) y compuestos xenobióticos (Schöder et al., 2008).

Se han evaluado especies comunes de zonas semiáridas del Mediterráneo, como el junco (*Scirpus holoschoenus*) y el carrizo (*Phragmites australis*), entre otras especies, en zonas mineras, o influenciadas por ellas (Jiménez et al., 2011; Martínez Fernández, 2012; Pérez-Sirvent et al., 2012; Bech et al., 2012; Pardo Iglesias, 2013; Gómez-Ros et al., 2013).

Las técnicas de fitorremediación, pueden no ser adecuadas en determinadas situaciones donde el nivel de ETPs es muy elevado. Se debe evitar el riesgo por ingesta en animales, debido a la transferencia de los EPTs a la parte aérea de la planta (Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2013).

1.3.3.11. Barreras permeables

Una barrera permeable es una pared o pantalla, creada por debajo de la superficie del suelo, a través de la cual pasa el agua subterránea contaminada para ser limpiada, debido a que el material de relleno que la compone, atrapa los contaminantes o disminuye su peligrosidad (US EPA, 2012e). La Comisión Europea, la clasifica dentro de una de las mejores técnicas disponibles para reducir las emisiones al agua (BREF, 2009).

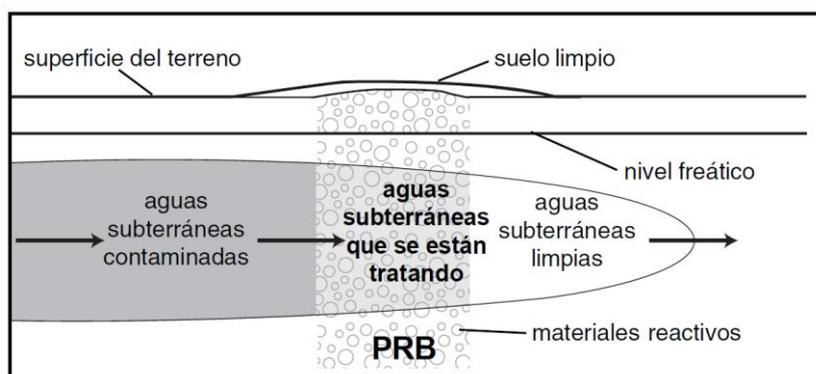


Figura 1. 11. Esquema de una barrera reactiva permeable (US EPA, 2001c).

El primer propósito de cualquier barrera permeable es interceptar la pluma de contaminación, y en segundo lugar, que las dimensiones sean las adecuadas para lograr que el tiempo de contacto entre los contaminantes y el medio reactivo sea suficiente para reducir la concentración a niveles aceptables. Los contaminantes se desplazan por la barrera debido al gradiente hidráulico natural, siendo inmobilizados o

transformados químicamente a formas menos tóxicas. De este modo, es fundamental para el diseño y construcción de cualquier barrera, conocer la hidrología de la zona, las propiedades de los contaminantes y del medio reactivo (ITRC, 2011b).

Las barreras se pueden construir como unidades permanentes o semipermanentes. La configuración instalada más habitual, es la de zanja continua, que se dispone de forma perpendicular al flujo del agua subterránea contaminada, como se observa en la figura 1.12 (ITRC, 2011b; US EPA, 2013).

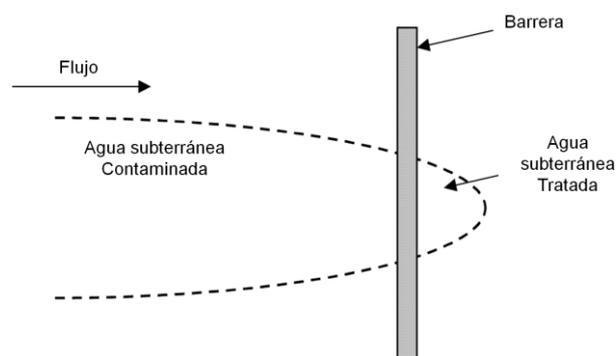


Figura 1. 12. Esquema de una barrera permeable continua (Carey et al., 2002).

Otra configuración utilizada con frecuencia es la de embudo y puerta o compuerta (figura 1.13). En este sistema, se disponen paredes de baja permeabilidad, el embudo, cuyo objetivo es el de encauzar o guiar la columna de agua subterránea hasta la zona de tratamiento, la puerta. En determinadas situaciones, la configuración de embudo y puerta, hace posible que la captura de la pluma de contaminación sea más eficaz, y mejora el control sobre la célula reactiva (US EPA, 2013; ITRC, 2011b).

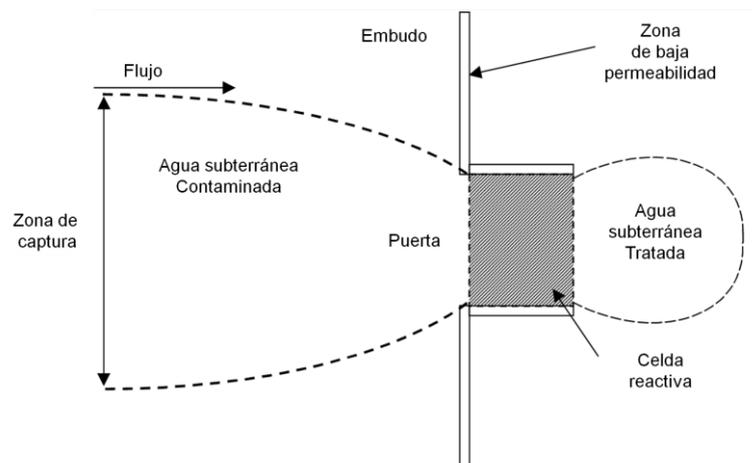


Figura 1. 13. Esquema de una barrera permeable de embudo y puerta/compuerta (Carey et al., 2002).

El sistema con múltiples compuertas se puede utilizar para garantizar que el tiempo de contacto entre los contaminantes y el medio reactivo sea el suficiente cuando la pluma de contaminación es relativamente amplia y la velocidad del agua subterránea es elevada, especialmente si el tamaño de la célula reactiva o compuerta está limitada por alguna circunstancia (Gavaskar et al., 1997). Un ejemplo de configuración de embudo y compuertas múltiples, en este caso con dos compuertas, es estudiado por Yoon et al., (2000) para tratar aguas que contienen compuestos orgánicos volátiles y en las que se disponen zonas de pre-tratamiento para eliminar el oxígeno disuelto en el agua.

La zona de reacción activa puede extenderse gradiente abajo de la barrera reactiva permeable debido a que, parte del medio reactivo utilizado puede migrar junto con el flujo de las aguas subterráneas o, si se utiliza un medio reactivo sólido/viscoso, desde el que se liberan componentes disueltos. De esta forma, es posible que se necesiten múltiples barreras permeables para asegurar el buen funcionamiento del tratamiento. Para que la zona de reacción sea más grande, se pueden disponer barreras en paralelo, lo suficientemente cerca para que el material reactivo que migra, mantenga las condiciones de reacción deseadas entre el acuífero formado entre ellas (US EPA, 2013; ITRC, 2011b).

Los mecanismos de inmovilización y transformación de contaminantes que tienen lugar en los medios reactivos de las barreras se pueden clasificar en tres categorías (Thiruvengkatachari et al., 2008):

- Degradación química y/o biológica: los contaminantes se descomponen o degradan dando lugar a contaminantes no tóxicos o inocuos, alterándose su estado químico.
- Adsorción: los contaminantes se inmovilizan dentro de la zona de reacción debido a la adsorción o a la formación de compuestos complejos. En este proceso, el estado químico del contaminante no se altera.
- Precipitación: los contaminantes se inmovilizan dentro de la zona de reacción formándose compuestos insolubles. Al igual que en el caso anterior, el estado químico de los contaminantes en este proceso no se ve alterado.

Según el ITRC, (2005) el tratamiento de los contaminantes, con los medios reactivos en una barrera reactiva permeable, pueden describirse generalmente por varios procesos como:

- Deshalogenación química
- Control de pH
- Oxidación /reducción
- Adsorción
- Mejora biológica

Así, en general, los medios reactivos utilizados son materiales capaces de cambiar el pH o el potencial redox, causar la precipitación, materiales con alta capacidad de adsorción o materiales capaces de liberar nutrientes o oxígeno para favorecer la degradación biológica (PEREBAR, 2002).

Dependiendo de la naturaleza orgánica o inorgánica del contaminante y del medio reactivo, este último actuará de una forma u otra. Así, los contaminantes orgánicos pueden dividirse en elementos o compuestos inocuos, como el dióxido de carbono y el agua. Por el contrario, la mayoría de los contaminantes inorgánicos, son en sí mismos elementos, que no se pueden destruir, y sólo pueden cambiar su especiación. De esta forma, las estrategias de descontaminación para contaminantes inorgánicos deben centrarse en transformarlos a formas no tóxicas, no biodisponibles, inmovilizarlos o transformarlos a formas que puedan ser retiradas del subsuelo. Estos elementos pueden sufrir reacciones redox y formar precipitados sólidos con carbonatos, sulfuros e hidróxidos (Matheson et al., 1994).

Los procesos de adsorción y de precipitación, son procesos generalmente reversibles, que dan lugar a una serie de productos que se acumulan, y por lo tanto, puede ser necesario su eliminación o retirada, dependiendo de la estabilidad de los compuestos inmovilizados y la geoquímica de las aguas subterráneas. Por otro lado, las reacciones químicas o biológicas irreversibles, no necesariamente requieren de la eliminación de los productos o del medio reactivo, a no ser que, tenga lugar una obstrucción o una disminución de la reactividad (Litter et al., 2010).

Los medios reactivos utilizados en las barreras permeables, se pueden basar en el hierro (hierro de valencia cero o ZVI de sus siglas en inglés), sustratos orgánicos (fuentes de carbono como el mantillo), fosfatos (apatito), zeolitas (clinoptilolita), escorias (escoria de alto horno), arcillas organofílicas y otros medios reactivos como

residuos o subproductos industriales como es el lodo rojo, o combinaciones de estos (ITRC, 2011b).

1.3.3.11.1. Barreras permeables reactivas basadas en el hierro

La mayoría de las barreras instaladas, estilo zanja, utilizan como medio reactivo el hierro de valencia cero para tratar los contaminantes, inmovilizándolos o transformándolos a especies no tóxicas. El hierro de valencia cero, es un reductor suave con capacidad para tratar gran cantidad de elementos como el cromo hexavalente (Jeen et al., 2008; Wilkin et al., 2014), el arsénico y el uranio (Morrison et al., 2003; Ludwig et al., 2009; Bhowmick et al., 2014), o los hidrocarburos halogenados (Wilkin et al., 2014; Muchitsch et al., 2011; US EPA, 2013). Fiore y Zanetti, (2009) examinaron la capacidad del hierro de valencia cero para tratar el agua de drenaje ácido de mina, que contenía elementos como el aluminio, bario, cobre, cromo, hierro, manganeso, plomo y cinc, obteniendo resultados positivos.

Cuando se tratan aguas subterráneas contaminadas con hierro de valencia cero se pueden producir una serie de interferencias que perjudican a las reacciones que degradan los contaminantes (Thiruvengkatachari et al., 2008):

- La reacción que tiene lugar entre el oxígeno y el hierro de valencia cero, da lugar a precipitados de hidróxido de hierro (III) y oxihidróxidos de hierro (III), que además de impedir que el hierro de valencia cero reaccione con los contaminantes, pueden obstruir el medio reactivo, impidiendo el paso del agua subterránea.
- La subida de pH debido a la interacción entre el hierro de valencia cero y la pluma de contaminación, puede dar lugar a la formación de precipitados con especies como el hierro, el magnesio y el calcio, reduciendo la conductividad hidráulica, como en el caso anterior. La formación de estos precipitados sólidos puede ser beneficiosa si con ello se eliminan especies contaminantes, pero es perjudicial si disminuye la conductividad hidráulica a través de la barrera, o si interfiere sobre el mecanismo de eliminación principal del sistema.
- La presencia de otros elementos como nitratos o silicatos que contribuyan, como en casos anteriores, a la pasivación de la superficie del hierro de valencia cero.

- Bajo condiciones anaeróbicas, la formación de hidrogeno gaseoso, como producto de la corrosión del hierro, que puede pasivar su superficie.

De esta forma, el principal problema de las barreras permeables reactivas, es la acumulación de precipitados, principalmente hidróxidos, productos de la corrosión del hierro y sales como carbonatos, que obstruyen los poros de las barreras, modificando tanto la eficiencia de eliminación de los contaminantes, como la conductividad/permeabilidad hidráulica (Moraci y Calabrò, 2010).

La utilización de distintas configuraciones, disponiendo zonas de pre-tratamiento o sacrificio que contengan cierta cantidad hierro en un porcentaje menor al de la barrera principal para eliminar el oxígeno disuelto, la utilización de enmiendas tampón y ultrasonidos para evitar la formación de precipitados no deseados, o el venteo de las burbujas de hidrógeno o la utilización de microorganismos, para evitar la pasivación de la superficie del hierro, son medidas que se pueden tomar para evitar los problemas derivados del funcionamiento de las barreras de alto contenido en hierro (Thiruvengkatachari et al., 2008).

Del mismo modo, para intentar solucionar estos problemas y optimizar el uso de las barreras con alto contenido en hierro, este material se ha mezclado en distintas proporciones, con otros materiales granulares reactivos o porosos como arena, antracita, calcita, compost, grava, madera o piedra pómez (Komnitsas et al., 2007; Jeen et al., 2008; Ludwig et al., 2009; Han et al 2011; Moraci y Calabrò, 2010; Ruhl et al., 2014). La presencia de microorganismos, como las bacterias reductoras del hierro y sulfato, junto con las especies *Desulfuromonas* y *Dehalococcoides* también son beneficiosas para el rendimiento a largo plazo de la barrera, mostrando su potencial para la deshalogenación reductiva (Muchitsch et al., 2011).

De este modo, aunque existe un gran número de barreras instaladas, preocupa su rendimiento a largo plazo, afectado por la disminución de la reactividad o la permeabilidad. Los resultados de los modelos utilizados para estimar la longevidad de las barreras pueden variar ampliamente dependiendo de los factores que se tengan en cuenta y el valor que se les asigne. Además, es difícil comparar los estudios de columnas en laboratorios con las instalaciones reales de campo. Las columnas utilizadas en laboratorio, generalmente, son sistemas aerobios confinados, mientras que las barreras permeables reactivas de campo no son confinadas y pueden estar bajo condiciones anóxicas (Henderson y Demond, 2007). Por ejemplo, Carniato et al.,

(2012) y Jeen, et al., (2011) han realizado estudios para predecir la longevidad de las barreras basándose en experimentos de columnas y evaluaciones a escala de campo. Por este motivo, a pesar de la realización de estudios en columnas y utilizar modelos para estimar la longevidad y el comportamiento de una barrera, es muy importante el seguimiento y control de las instalaciones, para verificar el buen funcionamiento y el comportamiento real de la barrera, y así en caso de surgir algún tipo de problema durante su funcionamiento, tomar las medidas que sean oportunas.

A pesar de esta preocupación, Higgins y Olson, (2009) compararon el ciclo de vida de una barrera permeable reactiva de hierro de valencia cero y una configuración de “embudo y puerta”, suponiendo 10 años funcionamiento, con otra técnica convencional, como el bombeo y tratamiento, obteniendo resultados positivos.

Del mismo modo, como consecuencia de la utilización extendida de las barreras de hierro de valencia cero, existen numerosos estudios donde se muestran los resultados de su evolución, durante un periodo de funcionamiento prolongado (Phillips et al., 2010; Muchitschl et al., 2011; Wilkin et al., 2014).

1.3.3.11.2. Barreras permeables reactivas no basadas en el hierro

Existen numerosos materiales que no están basados en el hierro y que pueden ser utilizados para el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas. Las razones por la que estos materiales pueden ser apropiados para su utilización pueden ser (ITRC, 2005):

- Mayor capacidad del material, no basado en el hierro, para tratar una determinada sustancia química.
- Menor coste con respecto al material basado en el hierro.

Estos materiales deben evaluarse, siempre y cuando sea posible/factible su aplicación, para comprobar su capacidad para lograr los objetivos del tratamiento propuestos, su longevidad y la posibilidad de generar impactos negativos en el agua subterránea (ITRC, 2005).

A) Medios orgánicos

La degradación de agentes contaminantes utilizando microorganismos de origen natural y reacciones biológicas, es una de las posibles tecnologías para el tratamiento de aguas, sobre todo si contienen compuestos orgánicos, aunque también

inorgánicos (Thirunvenkatachari et al., 2008). Las barreras permeables reactivas que utilizan materiales orgánicos reciben el nombre de biobarreras o biowalls (ITRC, 2011b).

En estos tratamientos se diseñan zonas bioreactivas con el fin de cambiar las condiciones redox o proporcionar nutrientes que faciliten la biodegradación natural (Hashim et al., 2011), siendo de esta forma fundamental, el mantenimiento de la zona de reacción anaeróbica para el tratamiento biológico. Entre las ventajas de utilizar una “barrera biológica”, se encuentra el hecho de que el proceso se puede extender aguas abajo de la zona de tratamiento, debido a la migración del carbono orgánico soluble. Otra ventaja, es la capacidad que tiene el sistema de tratar múltiples contaminantes de diferentes características químicas, ya sean orgánicos o inorgánicos. Sin embargo, la longevidad de este tipo de barreras se prevé más corta que el de otros tipos, como las de hierro de valencia cero, por lo que la reposición/renovación del sustrato orgánico es necesaria (ITRC, 2011b).

Entre los diferentes tipos de sustratos orgánicos que se han utilizado en las barreras reactivas permeables se encuentran las fuentes de carbono sólidas, como el mantillo, el compost, el serrín y materiales similares, o fuentes de carbono disueltas o en suspensión, como el suero de queso, lactato de sodio, melaza, aceites vegetales emulsionados y otras fuentes de carbohidratos y alcoholes (ITRC, 2011b).

Materiales como el mantillo (abono) y el compost, han sido estudiados para tratar hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, de sus siglas en inglés), materiales energéticos (que forman parte de la formulación de explosivos) o disolventes como el tricloroetileno (Ahmad et al., 2007; Seo et al., 2007; Öztürk et al., 2012). El compost, se ha utilizado junto con otros medios como la caliza o el hierro de valencia cero para tratar aguas ácidas de mina (Gibert et al., 2011; Gibert et al., 2013). La Fuerza Aérea de los Estados Unidos de América publicó, en el año 2008, una guía de para mejorar la biorremediación anaeróbica utilizando mantillo, y tratar disolventes clorados, perclorato o materiales energéticos (AFCEE, 2008).

La eficacia a largo plazo de estos materiales (mantillo y compost), depende de las condiciones del agua subterránea y los contaminantes a tratar. Como se indicó anteriormente, un parámetro crítico en el diseño de los procesos que utilizan este tipo de materiales, es determinar la demanda de mantillo y compost que se necesita para mantener los procesos de degradación anaerobia en periodos de tiempo de 5 a 10 años, o superiores (ITRC, 2011b).

B) Medios de fosfato

Los medios de fosfato, y en particular la apatita, debido a su solubilidad relativamente baja y su estabilidad a largo plazo, ha sido utilizada para tratar metales (Conca et al., 2006) y componentes radioactivos (Fuller et al., 2003) en aguas subterráneas (ITRC, 2011b).

Los minerales de apatita, generalmente, poseen una carga neta negativa con valores de pH entre el neutro y alcalino, que los hacen eficaces para la adsorción de metales catiónicos, bajo una amplia gama de condiciones ambientales (ITRC, 2011b). Según Conca et al., (2006), para el plomo, uranio, cerio, plutonio, manganeso y otros metales, el mecanismo principal de eliminación es la precipitación como minerales de fosfato. Sin embargo, para el cinc, cadmio, cobre y otros metales de transición, la adsorción y/o la precipitación de minerales distintos a los de fosfato, como los sulfuros, son los mecanismos primarios.

C) Zeolita

Las zeolitas son minerales aluminosilicatos microporosos, con una elevada capacidad de intercambio iónico y área superficial. Consideradas aniónicas, pueden ser utilizadas para eliminar cationes de disoluciones acuosas. Son materiales que poseen una gran estabilidad, cuya carga negativa se ve poco afectada por la concentración y la presencia de iones en estas disoluciones acuosas, en un amplio rango de pH (ITRC, 2011b).

De los distintos tipos de minerales zeolíticos que existen, la clinoptilolita es el más estudiado para su aplicación en barreras permeables reactivas (ITRC, 2011b), como son los casos de Woinarski et al., (2006) para tratar metales pesados, y Vignola et al., (2011a; 2011b) para tratar aguas que contienen hidrocarburos.

D) Escorias

La escoria, como subproducto de la fundición, puede ser utilizada en las barreras. Al ser un material cuya composición química y física varía sustancialmente dependiendo del proceso de fundición, es imprescindible comprobar la idoneidad de su uso como medio reactivo. Además presenta la ventaja de ser un material económico, especialmente cuando está disponible localmente (ITRC, 2011b).

Jung et al., (2013) estudiaron la capacidad de adsorción de la escoria atomizada como medio reactivo de una barrera permeable cuyo objetivo es eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos.

La adsorción sobre la superficie de la escoria se considera el mecanismo principal de secuestro en este tipo de medios. Pero, debido a la gran variedad de minerales presentes en ellas, pueden tener lugar otros mecanismos, tales como, la precipitación de los minerales de calcio, la precipitación de hidróxidos de metales a valores de pH elevados, y la formación de complejos con óxidos de hierro en las escorias que contienen cantidades significativas de este elemento (ITRC, 2011b).

E) Medios que contienen carbonato cálcico

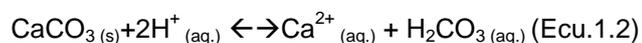
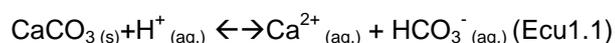
La caliza, cal o cualquier otro material que contenga carbonato cálcico o hidróxido cálcico, puede ser utilizado de forma eficaz en las barreras permeables reactivas, para reducir la solubilidad de ciertos metales (Cravotta lii et al., 1999), o mejorar las condiciones hidrogeoquímicas, con el fin de ayudar a otros procesos de tratamiento, como puede ser la biorremediación (ITRC, 2005). La utilización de material del tipo piedra caliza, se aplica desde hace décadas para reducir los efectos del drenaje ácido de mina (AMD, de sus siglas en inglés) (Cravotta lii et al., 1999; Mylona et al., 2000; Miller et al., 2013). Aunque en muchas ocasiones se han aplicado a canales, humedales u otras cuencas de drenaje superficiales (Alcolea et al., 2012), también se han estudiado para tratar aguas subterráneas o subsuperficiales, aplicándolos en barreras permeables (Komnitsas et al., 2004).

La utilización de sistemas basados en piedra caliza, compuesta mayoritariamente por carbonato cálcico (CaCO_3), con el fin de aumentar el pH, es una medida efectiva para controlar los niveles de ácido y por tanto reducir la movilidad de los metales solubles (ITRC, 2005). Así, el aumento del pH provoca la inmovilización de los metales, debido a que disminuye la solubilidad del metal, y favorece la precipitación y la adsorción (Houben et al., 2013). Sin embargo, hay que adaptar la barrera al efluente que se desea tratar, ya que un pH demasiado elevado, podría dar como resultado la obstrucción precipitada de la barrera (BREF, 2009). La vida útil del material calizo, puede verse afectada por la formación de carbonato férrico ($\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$) o minerales de hidróxido, por lo que el diseño del sistema debe tener en cuenta, la longevidad y la posible sustitución del material de tratamiento. Las barreras permeables reactivas a base de caliza para el tratamiento de drenaje ácido de mina,

son también conocidas por el nombre de *drenaje anóxico calizo* (ALD, de sus siglas en inglés) (ITRC, 2005; Hashim et al., 2011).

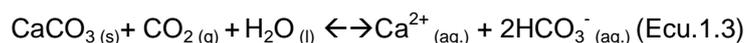
Los carbonatos desempeñan un papel importante en las reacciones tampón. Las aguas ácidas generadas por la oxidación de los sulfuros son neutralizadas por minerales como la calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ankerita ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$) o magnesita (MgCO_3) (Lottermoser, 2010). La calcita ($K_{sp} = 10^{-8,48}$) se disuelve más rápido que la dolomita ($K_{sp} = 10^{-17}$) (Veiga del Baño, 2011).

La calcita neutraliza la acidez, reaccionando con los iones de hidrógeno, formando bicarbonato (HCO_3^-), o ácido carbónico (H_2CO_3) en ambientes fuertemente ácidos (Lottermoser, 2010).



La disolución de la calcita, neutraliza la acidez y aumenta el pH de las aguas. Los cambios de temperatura, la pérdida de agua o de dióxido de carbono, pueden producir de la reversibilidad de las ecuaciones anteriores, provocando la disminución del pH por la liberando iones hidrógeno y la reprecipitación de los carbonatos.

La presencia de dióxido de carbono influye en la solubilidad de la calcita. En sistemas abiertos, si la calcita está en contacto con agua y con la fase gaseosa, el dióxido de carbono puede intervenir en la disolución de la calcita:



Las mezclas de caliza con otros materiales, como el compost, para estimular la acción microbiana, y materiales inertes, como la arena, para proporcionar una adecuada permeabilidad, se utilizan para tratar aguas con altos contenidos de metales. Estos sistemas, utilizan materiales baratos, con alta disponibilidad y que pueden mezclarse con equipos de construcción convencionales (ITRC, 2005). Ejemplos de estos sistemas, para tratar el drenaje ácido de mina, se pueden encontrar en Aznalcollar, donde se utilizan calcita, compost y también hierro de valencia cero como medios reactivos (Gibert et al., 2011; Gibert et al., 2013).

1.4. Zona de estudio

1.4.1 Origen de la contaminación

La zona de estudio, se sitúa dentro de la zona de influencia de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión, más concretamente en la Bahía de Portmán. Esta zona minera histórica, es rica en depósitos minerales con altos contenidos en hierro, plomo, cinc y plata (Manteca Martínez et al., 2005). Aunque en la actualidad la actividad extractiva ha cesado, los yacimientos mineros han sido explotados con mayor o menor éxito durante distintas épocas de la historia, comenzando la extracción de hierro, plomo y cinc, ya en la época romana (s III a.C.) (Rodríguez et al., 2011).

Centrándonos en los hechos ocurridos en torno a la Bahía de Portmán en la época contemporánea, se puede realizar un breve recorrido histórico, para comprender las circunstancias que han dado lugar a su estado actual.

A comienzos de los años 50 del siglo XX, *SMM Peñarroya* desarrolla la minería a gran escala en la zona, mediante explotaciones a cielo abierto, como la cantera Emilia o la corta de San José (figura 1.14 y 1.15), de las que se extraen un gran volumen de materiales, de los que gran parte es roca estéril (Pérez de Perceval Verde et al., 2013).

Tabla 1. 1. Millones de toneladas extraídas en las minas a cielo abierto en la Sierra minera entre los años 1957 y 1990 (Manteca Martínez et al., 2005).

Minas a cielo abierto	Millones de toneladas de mineral extraído entre 1957 y 1990
San Valentín	18
Emilia	11,3
Tomasa	9
Los Blancos III	7 (+11 por extraer)
Los Blancos I y II	5,6
Gloria	3,7
Brunita	3
San José-Gloria Este	1,3



Figura 1. 14. Mapa-Esquema de situación de las explotaciones a cielo abierto en la Sierra Minera, basándose en el mapa de Vilar y Egea Bruno (1994).



Figura 1. 15. Corta de San José y grúa *Ruston-Bucyrus RB25* abandonada, en la actualidad (2014).

Para tratar la gran cantidad de mineral extraído, se desarrollan nuevas técnicas de separación. La separación por flotación diferencial de las especies minerales, constituidas fundamentalmente por plomo, cinc, plata, hierro y azufre, como la galena (PbS) y la blenda (ZnS), se lleva a cabo en complejos como el lavadero Roberto de Portmán (figuras 1.16 y 1.17).



Figura 1. 16. Interior del Lavadero Roberto, con los molinos de bolas al fondo, donde se tritura el material y en primer término las celdas donde se forma la espuma y se separan los estériles (Archivo General de la Región de Murcia, 2014).

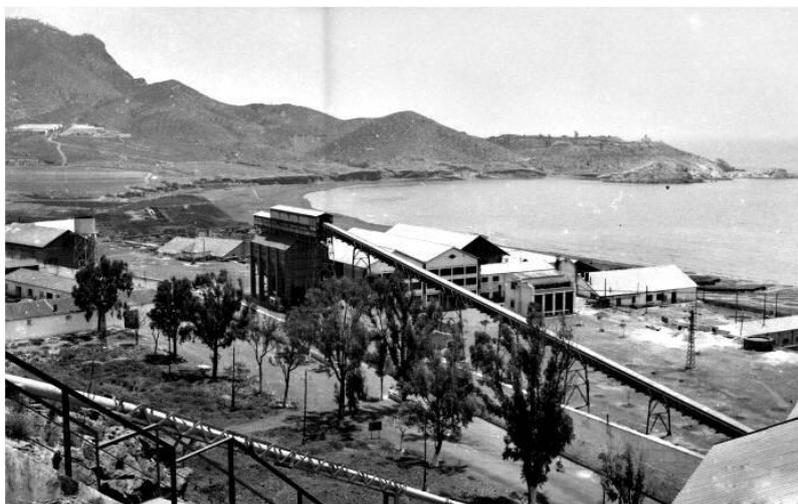


Figura 1. 17. Vista exterior del Lavadero Roberto, al borde de la bahía, antes de su colmatación (Archivo General de la Región de Murcia, 2014).

Estas instalaciones requieren de una gran cantidad de agua, que se obtiene del mar, y generan una gran cantidad de residuos, que serán vertidos directamente, mediante tuberías, al mar (Martínez Sánchez et al., 2008; Pérez de Perceval Verde et al., 2013). Según Oyarzun et al., (2013) el 97,5% del total de roca tratada en el lavadero, formará parte, al final del proceso, de los relaves que finalmente se vierten al mar. El proceso que se lleva a cabo, desde que se inician las voladuras en las cortas o canteras a cielo abierto, hasta que se obtiene el mineral concentrado en el lavadero, que se envía a las fundiciones correspondientes, esta descrito en numerosas publicaciones como las de Oyarzun et al., (2013) o páginas web como Región de Murcia Digital, (2014), mediante esquemas/diagramas interactivos.

El efecto del oleaje y las corrientes marinas, dieron con resultado que la deriva litoral dispusiera los relaves a lo largo de la plataforma marina y dentro de la bahía, dando como resultado el aterramiento de la misma. El relleno de la ensenada comenzó por la zona oeste (Manteca Martínez et al., 2014).

En las siguientes figuras, se puede observar la evolución del estado de la bahía a través de ortofotografías aéreas tomadas en distintas épocas. Las primeras, figura 1.18, corresponden al estado inicial de la bahía, antes de comenzar a funcionar el lavadero Roberto, en 1928 y 1956. En la figura 1.19, se muestra la evolución del frente de la playa durante el funcionamiento del lavadero (1957-1990), donde se puede advertir como el relleno se inició en la parte oeste, en la zona del antiguo muelle del puerto de Portmán y la Punta de la Galera. Y por último, en la figura 1.20, se presenta el estado actual, con la bahía completamente aterrada, en los años 1997 y 2011, una vez finalizaron los vertidos en los años 90.



Figura 1. 18. Imagen de la Bahía de Portmán en los años 1928 (Vuelo de Julio Ruíz de Alda) y 1956 (Vuelo de la americano de la USAF) (visor CARTOMUR), donde se observa el estado original de la bahía antes del comienzo de los vertidos.



Figura 1. 19. Imagen del vuelo interministerial (1973-1986) y el vuelo Nacional (1980-1986), durante el funcionamiento del lavadero (visor IBERPIX).



Figura 1. 20. Imagen de la Bahía de Portmán totalmente colmatada en los años 1997 y 2011, tras la finalización de los vertidos (visor CARTOMUR).

De esta forma, tras 33 años de vertidos directos al mar, la bahía se encuentra colmatada con cerca de 12,5 millones de toneladas de residuos no inertes, desplazando la línea de costa unos 500-600 metros mar adentro, respecto a la situación de la playa inicial (Manteca et al., 2014).



Figura 1. 21. Panorámica de la Bahía de Portmán en la actualidad (2014).

1.4.2. Caracterización de materiales, análisis de riesgos y tecnologías aplicadas

La Bahía de Portmán, es uno de los mayores emplazamientos de contaminación minera del Mediterráneo. Los materiales proceden de 1) contaminación primaria por el vertido directo de estériles de lavadero de flotación mineral y drenajes de ramblas con pH ácidos y alta carga metálica soluble, 2) contaminación secundaria por la contribución de sedimentos mineros derivados de la acción de la dinámica litoral y 3) contaminación terciaria de escorrentías y aguas de otras ramblas y ramblizos que desembocan en la bahía y aportan materiales de atenuación natural (Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2013).

Por todo ello, existe una heterogeneidad muy alta, en los sedimentos de la bahía. Existen materiales que corresponden a estériles sin lavar y de textura muy fina, y otros, que corresponden a estériles vertidos al mar y depositados en la playa posteriormente, con textura gruesa, y que han sufrido grano-selección.

Se ha realizado una caracterización exhaustiva en los materiales de superficie y en profundidad, hasta 10 metros, y se ha llevado a cabo el correspondiente análisis de riesgos para la salud de las personas y de los ecosistemas (Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2008), a partir de los cuales se hicieron las propuestas de gestión del riesgo y de recuperación de los suelos contaminados. Aunque la concentración de EPTs es muy alta, tanto en superficie (figura 1.22), como en profundidad (aunque mayores en superficie), existen unas grandes diferencias entre ellas, sobre todo en la movilización de EPTs debido a factores granulométricos, pH y mineralógicos. Los procesos de oxidación, afectan a la capa más superficial, mientras que los procesos de reducción afectan a las capas más profundas, a partir de casi 0,5 metros en muchos puntos, dando lugar a la formación de costras de óxidos-oxihidróxidos de hierro y manganeso, formándose pan de hierro.

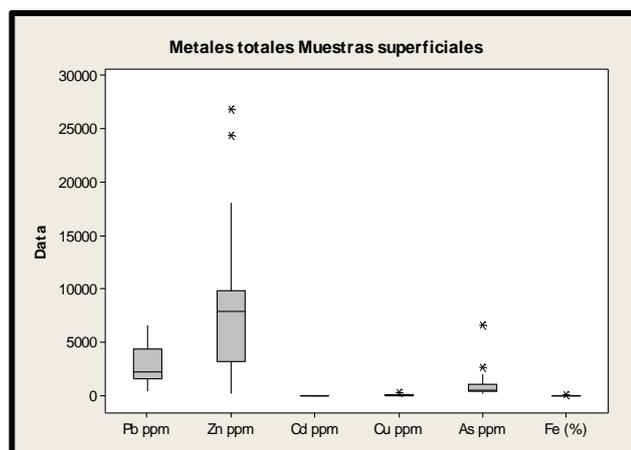


Figura 1. 22. EPTs en muestras superficiales de la bahía (Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2013).

En función de las características de los materiales de la bahía, de los riesgos inaceptables/ aceptables encontrados, y de las mejores técnicas disponibles para llevar a cabo la gestión del riesgo, se elaboró una propuesta de recuperación de suelos contaminados por metales pesados en la Bahía de Portmán, basada en diversas tecnologías de recuperación *in situ* combinadas, como las más adecuadas para alcanzar una solución permanente. Se trata de técnicas de inmovilización, solidificación/ estabilización con la utilización de enmiendas de materiales calizos como áridos y filler de las canteras de áridos de construcción, usando una tecnología

aportada por investigaciones previas realizadas en el laboratorio (Pérez-Sirvent et al., 2007; Pérez-Sirvent et al, 2011). Esta tecnología, se completa con tecnologías de barreras activas permeables y muros de tratamiento, junto con la fitoestabilización en superficie, para frenar la erosión.

Para la propuesta se han tenido en cuenta, los siguientes puntos:

- La valorización de residuos que contienen filler calizo, utilizándolos como material enmendante, valorizándolos y ahorrando recursos no renovables.
- Ecoeficiencia y minimización de costes ambientales. El uso de los residuos de filler calizo, de la construcción y la demolición (RCDs) y lodos de corte de mármol, aglutina las ventajas expuestas para los agentes inmovilizantes. La importancia medioambiental de este método radica, en la ampliación del ciclo de vida de los materiales. De esta forma, se le da utilidad a un residuo, que pasa a ser un subproducto, dotándole de valor económico y aplicándolo como remedio al problema de la contaminación del suelo.

An aerial photograph of a coastal town. In the foreground, a multi-story building with a corrugated metal roof and several windows is visible. The building has some graffiti on its lower levels, including the words "C's'ic" and "L'ASO" and a drawing of a woman's face. In the background, a large, rugged mountain rises from the coast, overlooking the ocean. The town is built on a hillside, and there are power lines and a tower visible in the middle ground.

CAPÍTULO 2

JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS

Y PLAN DE TRABAJO

2.1. Justificación

La existencia de zonas mineras abandonadas, como por ejemplo la Sierra Minera de Cartagena- La Unión, puede ser una fuente de hierro y elementos potencialmente tóxicos hacia zonas limítrofes. Ahora bien, la existencia de estos elementos, no implica que un suelo esté contaminado. Por otro lado, aunque un emplazamiento individualmente puede no ser un problema ambiental, el efecto acumulativo de distintos sitios, en grandes zonas mineras, puede conllevar riesgos.

La recuperación/ rehabilitación de estas zonas es una necesidad urgente, no sólo por el riesgo que pueden conllevar, sino por el uso por parte de la sociedad.

Existen gran cantidad de tecnologías de descontaminación, que van desde técnicas de confinamiento o contención, hasta complejas tecnologías de tratamiento. La aplicación de la excavación y depósito, en zonas extensas, puede estar limitada por el volumen de material a tratar, llegando a suponer un coste no asumible, aunque puede ser un complemento útil junto otras tecnologías. En cada caso, se deberán estudiar y analizar sus particularidades y los requerimientos derivados de su entorno, para adoptar una solución adecuada.

Las tecnologías de estabilización/precipitación y cubrimiento o contención in situ, pueden ser una solución adecuada en estos casos. La inmovilización de los elementos potencialmente peligrosos, con la construcción de Tecnosoles y barreras permeables reactivas (BRP), son soluciones adecuadas para el tratamiento de suelos contaminados en zonas mineras, así como de sus aguas contaminadas, como es el drenaje ácido de mina. Estas técnicas se pueden complementar entre sí, y con otros tratamientos, en función del uso del suelo.

De esta forma, las tecnologías de inmovilización requieren de la utilización de un material adsorbente adecuado.

En la Región de Murcia, existen numerosas plantas de clasificación de áridos, donde se producen residuos de filler calizo, y cuyo aprovechamiento actual, no está desarrollado. La utilización de este material, como enmienda de suelos contaminados por elementos potencialmente tóxicos, permitiría su valorización y un ahorro de recursos no renovables.

La composición química y mineralógica del filler, con un elevado contenido en carbonato cálcico, lo constituye como un material idóneo para este uso. Su alto contenido en carbonato cálcico, permite la inmovilización de los metales por precipitados o adsorción.

Junto al filler calizo procedente de canteras, los residuos del hormigón, que también tienen un alto contenido en carbonato cálcico, son otra opción para la inmovilización, valorizando de nuevo un residuo que se utiliza como materia prima para otro uso.

Es preciso optimizar la efectividad del tratamiento, ya que supondría una mayor ecoeficiencia, en cuanto al menor consumo de recursos naturales, costes económicos y minimización de impactos ambientales. Los proyectos de demostración como el que es objeto esta Tesis Doctoral, cumplen con esos objetivos, teniendo en cuenta que siempre existen incertidumbres asociadas que requieren de investigaciones apropiadas.

En el Proyecto Piloto de recuperación de los suelos contaminados de la Bahía de Portmán es necesario profundizar en la investigación de la relación inmovilización-tratamiento, y una de las vías de control y monitorización es mediante el paso de ETPs a las aguas subsuperficiales y subterráneas. Todo ello, puede servir de base a otros futuros proyectos en zonas contaminadas con estos elementos.

2.2. Objetivos

En función de lo anteriormente expuesto, se plantean los objetivos que con los que se desarrollará, la investigación de esta Tesis Doctoral.

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es la de evaluar la inmovilización de elementos potencialmente tóxicos en zonas mineras abandonadas y recuperadas mediante tecnologías de descontaminación, estabilización in situ, a partir de sus lixiviados de flujo vertical y lateral, por la posible incorporación a las aguas subsuperficiales y subterráneas.

Para ello se plantean los objetivos parciales:

- Estudio y comportamiento de adsorbentes de ETPs de naturaleza caliza.
- Estudio del comportamiento de ETPs en Tecnosoles con diferentes horizontes o capas de tratamiento.
- Estudio de la retención de ETPs mediante el empleo de barreras reactivas permeables de zonas mineras.

2.3. Plan de trabajo

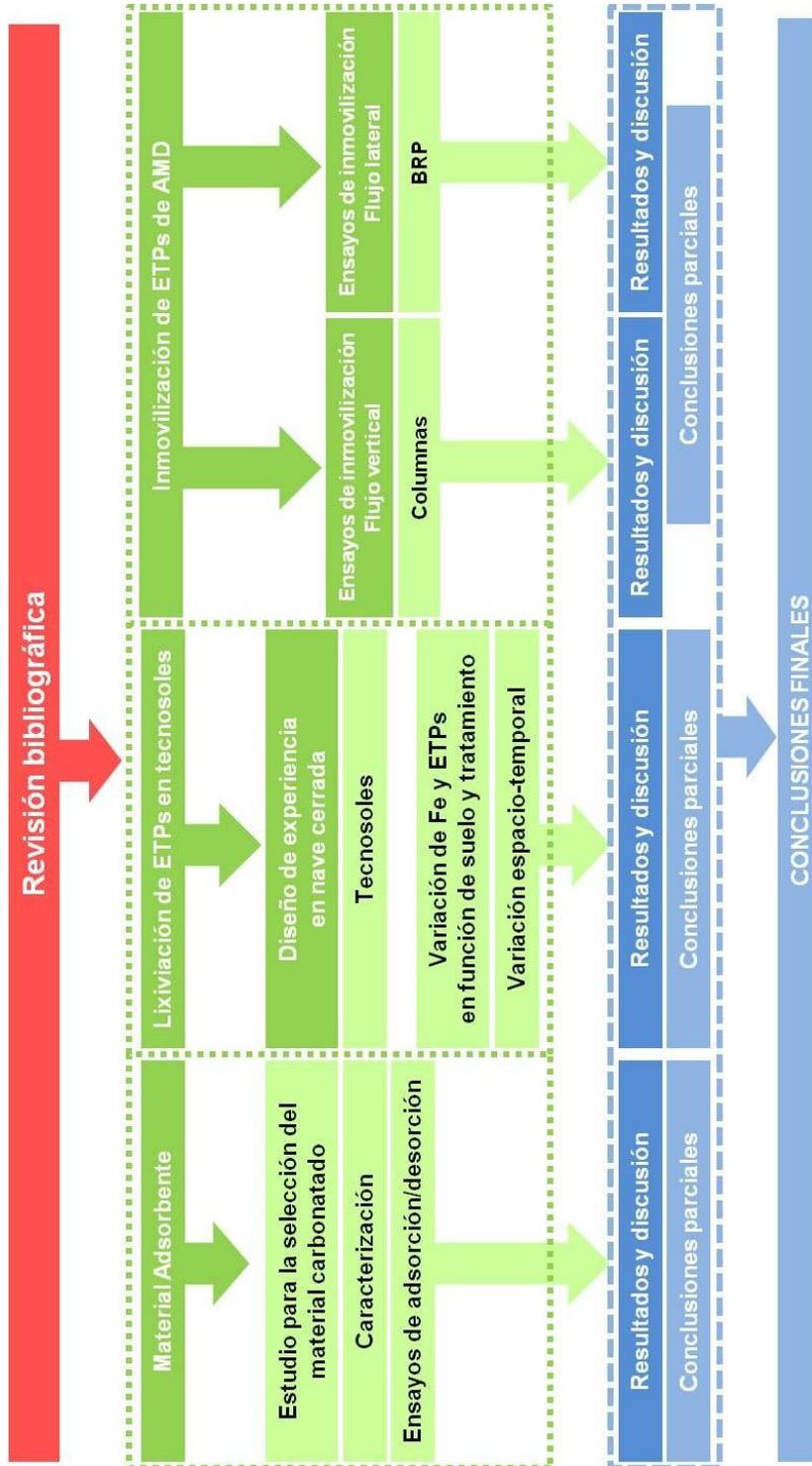


Figura 2. 1. Plan de trabajo



CAPÍTULO 3

**Estudio del material enmendante y la capacidad
de adsorción-desorción de elementos
potencialmente tóxicos en filler calizo**

3.1. Introducción

3.1.1. Mecanismos de inmovilización de contaminantes

Los mecanismos de inmovilización de elementos potencialmente peligrosos, se pueden distinguir entre el intercambio iónico y la *sorción* de material eléctricamente neutro. Estos mecanismos, principalmente se basan en interacciones adsorbato/adsorbente y soluto/disolvente, que a su vez dependen de combinaciones de fuerzas covalentes, electrostáticas y de Van der Waals. Estos mecanismos pueden actuar al mismo tiempo, simultáneamente, o en distinto grado dependiendo del material adsorbente y la solución (Volesky, 2003).

Volesky, (2003) utiliza el término intercambio iónico, cuando la carga de los iones atraídos (“taken up” en inglés), es igual a la carga de los iones liberados, manteniendo por lo tanto la neutralidad de la partícula, e independientemente de si los iones se unen electrostáticamente o por complejación. La fuerza impulsora del intercambio iónico es principalmente la atracción del material adsorbente y el adsorbido (metal). La unión puede ser electrostática o por complejación.

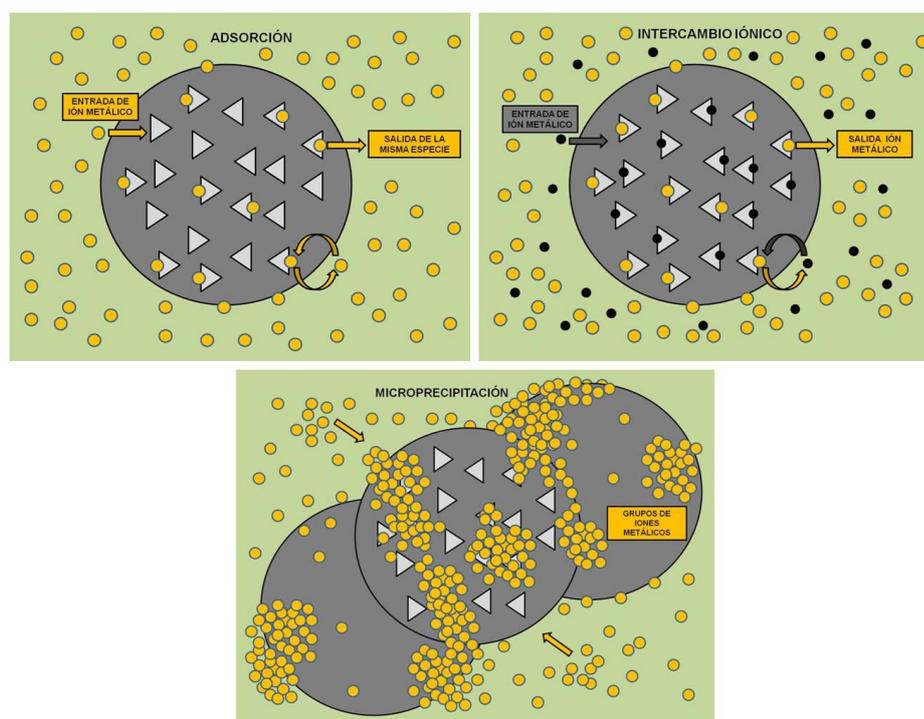


Figura 3. 1. Representación de la adsorción, intercambio iónico y microprecipitación (Volesky, 2003).

Los términos adsorción y microprecipitación, se utilizan para describir la acumulación de material eléctricamente neutro, lo que no implica la liberación de una cantidad estequiométrica de iones previamente enlazados. La diferencia entre la adsorción y la microprecipitación es que, en el primer caso, la fuerza impulsora se debe a la afinidad entre el adsorbente y la sustancia adsorbida, y en el segundo, a la solubilidad limitada. En la microprecipitación el catión (metálico) y el anión, forman un agregado insoluble (sales, complejos), como los sulfuros, carbonatos, óxidos, oxalatos, o fosfanatos. Los cambios locales en el pH o el potencial redox también influyen en la aparición de la precipitación (Volesky, 2003; Seira Ibañez, 2008).

La cantidad de metal “unido” o “ligado”, no sólo depende del tipo de adsorbente, también depende del tipo de ión metálico, su concentración, así como de otros factores físico-químicos como la temperatura de la solución, el pH, las fuerzas iónicas y la interferencia iónica de otras especies presentes en la disolución.

La **dosis** de adsorbente, es la relación de masa de sólido adsorbente/volumen de disolución. Una relación mayor, es decir, una dosis mayor de material adsorbente aumenta la cantidad de metal adsorbido.

La **valencia y el tamaño del ión** de interés influyen en la adsorción del mismo. Los cationes de menor radio se acercan más fácilmente a los sitios cargados negativamente. A su vez, los iones divalentes se adsorben con mayor fuerza que los monovalentes.

Por otro lado la **concentración inicial** del metal en disolución, también influye en la cantidad de metal adsorbido (Hidalgo Hidalgo, 2004).

La **temperatura** influye en los procesos de adsorción (Sari et al., 2007; Park et al., 2010; Seifpanahi Shabani et al., 2014), aunque en general su efecto, en comparación con otros factores, es limitado (Tsezos y Deutschmann, 1990; Nguyen et al., 2013).

El **pH** es uno de los factores más importantes que afectan a la adsorción. De esta forma, generalmente, a medida que aumenta el pH en la solución (Volesky, 2003). Numerosos estudios, se han venido realizando sobre este tema (Irani et al., 2011; Njoku y Hameed, 2011; Sdiri et al., 2012).

El efecto de la **fuerza iónica** en la adsorción es relevante en la forma en la que enlazan los metales (Schiewer y Volesky, 1997). Por ejemplo, la fuerza iónica afecta a la eliminación de hierro en las aguas, utilizando piedra caliza como adsorbente. La presencia de los iones de sodio, calcio y magnesio incrementa la fuerza iónica y compiten con los iones de hierro por los sitios de unión. De esta forma, la fuerza iónica influiría en la eliminación de metales afectando al proceso de adsorción y de coprecipitación (Wang et al., 2013). En la adsorción de arsénico por barro/lodo de Akadama, arcilla constituida principalmente por minerales de hierro y óxido de aluminio, la fuerza iónica afecta ligeramente al proceso, influyendo poco en su captación (Chen et al., 2010).

La **presencia de otras especies iónicas** en la disolución, puede interferir en la recuperación del metal de interés. Estos “otros” iones pueden competir con el metal de interés, disminuyendo la ocupación de los puntos de enlace o sitios de unión por la especie metálica primaria (Schiewer, 1996; Srivastava et al., 2006; Fiol et al., 2006; Rangel-Porras et al., 2010; Sahu et al., 2013).

3.2. Materiales y métodos

3.2.1. Material contaminado

En las zonas mineras estudiadas, los niveles de contaminación de elementos potencialmente tóxicos solubles de los suelos contaminados, así como las aguas ácidas y aguas de escorrentía, son muy variables, y van desde pocas partes por billón (ppb) hasta varias miles de partes por billón, en algunos casos (Pérez-Sirvent et al., 1999; Martínez Sánchez et al., 2008; Navarro et al., 2008). De este modo, se realizan pruebas de adsorbentes con aguas contaminadas preparadas en laboratorio con soluciones patrón en concentraciones que oscilan entre 5 y 500 ppm para plomo y cadmio, y entre 25 y 2500 ppm para cinc.

3.2.2. Material adsorbente

En la bibliografía existen gran cantidad de estudios donde se analiza la capacidad de adsorción de numerosos materiales. El carbón activado es uno de los adsorbentes más populares y más ampliamente utilizado debido a sus características. Su elevada porosidad, que contribuye a tener una gran área superficial, junto con sus características químicas y su alto nivel de reactividad, tanto para especies metálicas como para especies no metálicas, le han permitido ser utilizado en múltiples

aplicaciones, como por ejemplo el tratamiento de aguas residuales (Wasay et al., 1999; Amuda et al., 2007; Anirudhan y Sreekumari, 2011; Lo et al., 2012). Estos tratamientos requieren de grandes cantidades de carbón activado, que hacen que el coste sea relativamente elevado, por lo que se han realizado numerosos estudios para desarrollar carbones activados de bajo coste (Tsai et al., 1998; Mohan et al., 2006; Mohan et al., 2008; Tovar-Gómez et al., 2012; Ghaedi et al., 2012; Gundogdu et al., 2013).

De este modo, existe interés en la investigación para la producción y desarrollo de adsorbentes alternativos con una buena capacidad de unión con las especies inorgánicas problema, que puedan eliminarlas de las aguas. Así, debido a su bajo coste y disponibilidad local, e incluso capacidad de regeneración, se han utilizado multitud de materiales naturales o productos de desecho industriales y agrícolas, para la adsorción de metales.

Productos de desecho agrícolas o agroindustriales como la cáscara o piel de cítricos como la naranja, limón o pomelo (Arslanoglu et al., 2009; Bhatnagar et al., 2010; Liang et al., 2010; Kelly-Vargas et al., 2012; Peng et al., 2013), cáscara o piel y otros desechos procedentes de hortalizas como el melón y la sandía (Banerjee et al., 2012; Tunali Akar et al., 2012; Liu et al., 2012; Huang y Zhu, 2013), el bagazo de caña de azúcar (Homagai et al., 2010; Hamza et al., 2013, Yu et al., 2013), cáscara de almendra y avellana (Bulut y Tez, 2007; Pehlivan et al., 2009a; Ronda et al., 2013), cáscara de arroz (Munaf y Zein, 1997; Ajmal et al., 2003; Chuah et al., 2005; Xu et al., 2013), cáscara de coco (Hasany y Ahmad, 2006; Sousa et al., 2010), cáscara de palma de aceite (Chong et al., 2013), corteza y hojas de neem o nim, un árbol común en las zonas tropicales y subtropicales (Sharma y Bhattacharyya, 2005; Naiya et al., 2009), cáscara y huesos de oliva (Fiol et al., 2006; De La Fuente et al., 2011; Rojas et al., 2013), residuos y desechos procedentes del procesado de la aceituna y la producción de aceite (Pagnanelli et al., 2003; Martínez-García et al., 2006; Elouear et al., 2008; Hawari et al., 2014) o serrín (Yu et al., 2000; Šćiban et al., 2007; Argun et al., 2007; Kaczala et al., 2009; Božić et al., 2013).

Productos de desecho industriales como el barro rojo, un residuo sólido del proceso Bayer para producir alúmina (Al_2O_3) (Gupta et al., 2002; Nadaroglu et al., 2010; Zhou et al., 2012; Sahu et al., 2013) cenizas volantes (Gupta et al., 1998; Cho et al., 2005; Hegazi, 2013) o escoria de alto horno (López-Delgado et al., 1998; Nehrenheim y Gustafsson, 2008; Wang y Lin, 2010).

Los materiales que contienen minerales carbonatados son adsorbentes capaces de eliminar metales de forma efectiva (Pérez-Sirvent et al., 2011). El carbonato cálcico es uno de los materiales más baratos presentes en la naturaleza e inocuo/inofensivo para los seres humanos. Además, la poca solubilidad del carbonato cálcico puede dar lugar a la precipitación entre el carbonato cálcico y ciertos carbonatos, aumentando de esta forma la capacidad de adsorción de los iones metálicos. El carbonato más abundante es el carbonato cálcico (CaCO_3) que se encuentra en distintas formas minerales como la calcita o el aragonito, o formando parte de rocas sedimentarias como calizas o margas y rocas metamórficas como el mármol. El carbonato de calcio y magnesio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) se encuentra en la roca sedimentaria dolomía, compuesta básicamente por el mineral dolomita. De esta forma, materiales ricos en carbonatos, como caliza, calcita, dolomita, arcillas calcáreas y otros componentes han sido estudiados en distintas publicaciones (Aziz et al., 2001; Rodríguez-Rubio et al., 2003; Kocaoba, 2007; Yavuz et al., 2007; Aziz et al., 2008; Chen et al., 2008; Pehlivan et al., 2009b; Rangel-Porras et al., 2010; Irani et al., 2011; Sdiri et al., 2011; Albadarin et al., 2012; Ma et al., 2012; Sdiri et al., 2012; Wang et al., 2013).

3.2.2.1. Estrategia de selección

Antes de seleccionar el adsorbente adecuado, se debe conocer la situación en la que se encuentra el emplazamiento contaminado, caracterizando las muestras. En nuestro caso, los sedimentos y las aguas corresponden al emplazamiento de Portmán, donde se observan concentraciones medias-altas de elementos potencialmente tóxicos, como cadmio, plomo y cinc, muy elevadas.

La selección del adsorbente más adecuado para la recuperación de suelos y aguas es una cuestión que depende de muchos factores. Uno de esos factores son las características de la contaminación problema. Cada elemento potencialmente peligroso, requiere que el adsorbente posea unas características diferentes. Otro factor es la funcionalidad. En la literatura disponible se estudian gran variedad de adsorbentes complejos, que sin embargo están lejos de ser implementados debido a aspectos técnicos y económicos desfavorables, como la disponibilidad. Los desechos/residuos convertidos en adsorbentes (WTS, de sus siglas en inglés, waste-turned-sorbents), tienen un gran potencial y sus beneficios económicos, disponibilidad y sostenibilidad son reconocidos. Sin embargo la percepción pública y las normativas gubernamentales, pueden limitar las posibles oportunidades de uso (Chiang et al., 2012).

Las canteras de áridos para la construcción, abundantes en la Región de Murcia, producen como residuo el filler calizo. Este material se obtiene como resultado de las operaciones de trituración, molienda y clasificación de los áridos para la construcción. Los materiales más finos, que no cumplen con los requisitos necesarios para ser utilizados en la construcción, se desechan como residuo.

Hasta ahora, el término filler se ha asociado a la construcción de carreteras y al desarrollo de la fabricación de cemento y hormigones, porque mejoran sus propiedades físicas (BREF, 2009). Los residuos de filler son un adsorbente potencial (Pérez-Sirvent et al., 2007; Pérez-Sirvent et al., 2011), para la recuperación de suelos y aguas contaminadas, debido a sus características y disponibilidad.

El filler calizo es un material inorgánico constituido principalmente por carbonato de calcio (CaCO_3) y cuyo tamaño de partícula es menor de $63 \mu\text{m}$. Los residuos de la piedra caliza son una mezcla de calcita, dolomita, wollastonita y otros silicatos insolubles, que por lo general, presentan cantidades muy pequeñas de metales pesados (BREF, 2009).

Las canteras de la Región de Murcia producen áridos, que geológicamente, proceden de distintos tipos de rocas (COPOT, 2008)

- Rocas ígneas (volcánicas): Canteras de pórfidos
- Rocas metamórficas: Canteras de mármoles
- Rocas sedimentarias:
 - Detríticas: Todos los áridos que se extraen en graveras.
 - Químicas: Los áridos que se explotan en canteras y proceden de distintos materiales tales como: calizas, dolomías, calcarenitas, o areniscas.

El sector de los áridos está muy extendido debido a la abundancia de recursos y a su demanda generalizada. En la figura 3.2 se muestra la evolución de productos de cantera a nivel nacional entre los años 2005 y 2011 (MINETUR, 2011).

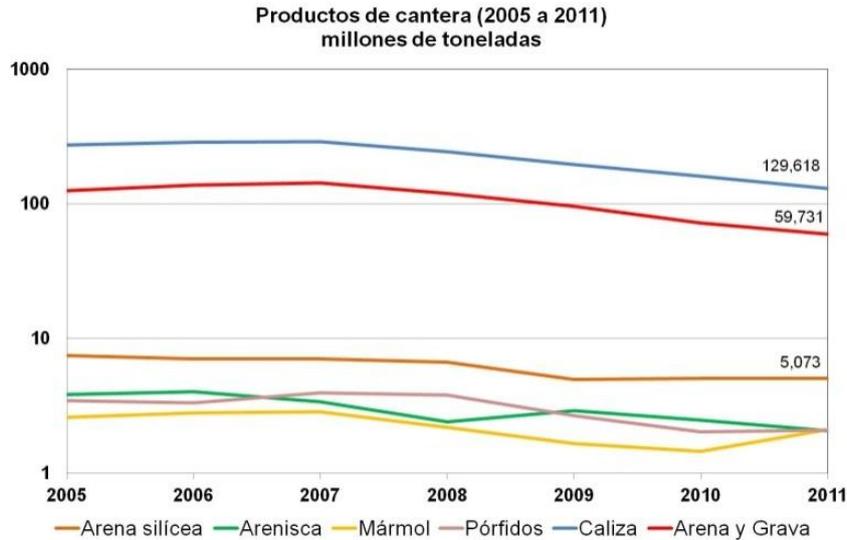


Figura 3. 2. Producción de las canteras entre 2005 y 2011(MINETUR, 2011).

Como se observa en la figura 3.3, el consumo de áridos, ha disminuido progresivamente desde el año 2007. El estancamiento de la obra civil, así como de la edificación, producidos por la crisis internacional y la propia dinámica interna, han provocado la caída de la construcción y la disminución de la producción.



Figura 3. 3. Consumo de áridos para la construcción entre 1980 y 2014 (ANEFA, 2014).

En la Región de Murcia, la producción de áridos en 2011 estuvo por encima de los 17 millones de toneladas (CARM, 2011), a pesar del descenso en la producción en los últimos años.

Estos materiales, con un alto contenido en carbonato cálcico, de bajo coste y alta disponibilidad, son estables física y químicamente, con buenas propiedades mecánicas, solubles en agua y con baja permeabilidad, y no tóxicos. Estas características, hacen posible su utilización, para recuperar aguas y suelos contaminados por elementos potencialmente tóxicos, permitiendo su valorización y disminuyendo el consumo de recursos no renovables (Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2013).

3.2.2.1.1. Selección de canteras

Para elegir las canteras que se han estudiado, se ha realizado un análisis clúster inicial a 22 canteras, con la mineralogía y granulometría de las mismas (COPOT, 2008).

Tabla 3. 1. Grupos Clúster.

Variable	Clúster 1	Clúster 2	Clúster 3	Grand centroid
% <2 μ	2,6667	21,0125	5,4625	10,3545
% 2-20	6,4833	21,7750	12,9125	14,3818
% 20-50	3,7833	5,4250	6,0750	5,2136
% 50-200	11,3333	23,8750	21,4375	19,5682
% 200-2000	75,7000	26,6875	54,1150	50,0282
% Calcita	69,8500	87,2875	12,1625	55,2136
% Dolomita	6,8833	4,0625	84,2375	33,9864
% Cuarzo	23,2667	7,6750	2,5500	10,0636
% Otros	0,0000	0,0000	0,4125	0,1500

De esta forma se obtienen tres grupos:

- Grupo 1: Incluye 6 canteras en las que el porcentaje de calcita es elevado, pero algo inferior al siguiente grupo y además la fracción comprendida entre 200 y 2000 μ es importante.
- Grupo 2: En este grupo hay también 8 canteras definidas por un alto porcentaje de calcita.
- Grupo 3: A este grupo pertenecen 8 canteras definidas por un elevado porcentaje de dolomita.

Una vez terminado el análisis inicial, y teniendo en cuenta la pertenencia de cada una de la canteras a los distintos grupos, se seleccionaron las de mayor contenido en calcita (cantera 1 y cantera 2) en clúster 2, y las de mayor contenido en dolomita (cantera 3) en clúster 3.

3.2.3. Equilibrio de adsorción

En el proceso de adsorción están implicados una fase sólida (sólido adsorbente) y una fase líquida (solvente o disolvente) que contiene las especies que serán adsorbidas (solute adsorbido o adsorbato). Debido a la afinidad entre el adsorbente y las especies adsorbidas, estas últimas son atraídas hacia el sólido, que se une por diversos mecanismos. El proceso tiene lugar hasta que se establece un equilibrio entre las especies que permanecen en la disolución, en una concentración final o de equilibrio (C_e) y las especies adsorbidas por el sólido. El equilibrio se alcanza cuando la velocidad de adsorción del soluto sobre la superficie del sólido coincide con la velocidad de desorción de ésta, existiendo en ese momento una distribución definida de soluto entre las fases líquida y sólida. El grado de afinidad del adsorbente por la especie adsorbida determina la distribución entre ambas fases.

Para determinar la calidad del material adsorbente se debe evaluar cuanto adsorbato puede atraer y retener en su forma inmovilizada. Para este propósito es habitual determinar la cantidad de especie adsorbida por unidad de sólido adsorbente (q).

El cálculo de la adsorción de las especies de interés se basa en el balance de materia del sistema de adsorción (Volesky, 2003). El soluto “desaparecido de la disolución debe estar en el sólido adsorbente (solute adsorbido). En consecuencia, la cantidad de soluto adsorbido unido al material adsorbente que “desapareció” de la solución se puede calcular basándose en el balance de materia de masa del adsorbente.

$$V [L] (C_i) [mg/L] \equiv \text{Todo el adsorbato o soluto del sistema [mg]}$$

$$V [L] (C_e) [mg/L] \equiv \text{El adsorbato “sobrante” en la disolución [mg]}$$

El soluto adsorbido unido a la fase sólida será la diferencia de ambas o soluto no adsorbido.

$$Q = V [L] (C_i - C_e) [mg/L] / S (g) [\text{en unidades de peso mg/g}]$$

Donde, para un soluto metálico, por ejemplo:

- **V** es el volumen de la disolución que contiene los metales en contacto con el adsorbente.

- C_i y C_e son las concentraciones inicial y de equilibrio del metal en la disolución respectivamente.
- S es la cantidad de adsorbente añadido en base seca [g].

De esta forma es importante conocer el intervalo de tiempo en el cual el sistema alcanza el equilibrio químico, el tiempo de equilibrio, en el que las concentraciones dejan de variar con el tiempo.

Debido a que los procesos de adsorción tienden a ser exotérmicos, y el rendimiento varía con la temperatura, la temperatura constante es un requisito básico durante el proceso de adsorción.

El proceso de adsorción puede distinguirse gráficamente a través de isothermas de adsorción. Las isothermas de adsorción representan la variación de la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa adsorbente con la concentración de soluto presente en la disolución. Esta simple relación puede ser expresada de formas diferentes. Las isothermas se construyen a partir de los datos de equilibrio

3.2.3.1. Modelos de adsorción simples

3.2.3.1.1. Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir se aplicó por primera vez en la adsorción de gases sobre fase sólida, concretamente sobre carbón activo (Langmuir, 1918). Para desarrollar este modelo, hizo las siguientes suposiciones:

- La superficie del sólido presenta un número finito de sitios/lugares activos de adsorción, homogéneamente distribuidos por el sólido adsorbente, que presenta la misma capacidad de adsorción.
- Una molécula absorbida reacciona con un sitio activo.
- No hay interacciones entre las especies adsorbidas.
- La saturación se alcanza cuando se forma una capa molecular simple sobre la superficie del sólido adsorbente.

La ecuación del modelo de Langmuir se expresa de la siguiente forma:

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Donde q_e es la cantidad de ión metálico adsorbido por unidad de masa de sólido adsorbente en el equilibrio, C_e es la concentración de de ión metálico es la fase líquida en equilibrio, q_m es la capacidad máxima de adsorción y K_L es la constante de energía relacionada con el calor de adsorción

Si la ecuación anterior se reordena y linealiza, se obtiene la siguiente expresión, donde los valores de q_m y K_L se pueden obtener gráficamente al representar $1/q_e$ frente $1/C_e$.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \frac{1}{C_e}$$

La representación gráfica de C_e/q_e frente a C_e , para la isoterma tipo Langmuir, será una línea recta, con ordenada en el origen $1/K_L$ y pendiente a_L/K_L . A partir de estas dos constantes se puede obtener la máxima capacidad de adsorción de los metales que posee el sólido empleado como adsorbente. Este valor corresponde al cociente K_L/a_L .

Para predecir la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente se puede utilizar el parámetro de equilibrio adimensional o factor de separación R_L (Weber y Chakraborty, 1974), que se expresa según la ecuación que se muestra a continuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Donde K_L es la constaste de Langmuir y C_0 es la concentración inicial del ión metálico. Dependiendo del valor de R_L la isoterma de Langmuir es irreversible ($R_L=0$), favorable ($0 < R_L < 1$), lineal ($R_L=1$) o desfavorable ($R_L > 1$).

3.2.3.1.2. Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich, (1906) es la relación conocida más antigua que describe el proceso de adsorción. Este modelo se aplica habitualmente en la adsorción sobre superficies heterogéneas, el cual considera que la entalpía de adsorción disminuye logarítmicamente al aumentar el porcentaje de sitios ocupados. La expresión matemática del modelo de Freundlich es:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Donde q_e es la cantidad de ión metálico adsorbido por unidad de masa de sólido en el equilibrio, C_e es la concentración de ión metálico en la disolución en equilibrio, K_F es la constante de Freundlich relacionada con la energía de enlace, $1/n$

es el factor de heterogeneidad de Freundlich y n es el grado de desviación de la linealidad de la adsorción.

La ecuación de Freundlich se puede linealizar en forma logarítmica para la determinar las constantes, como se muestra a continuación:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

La representación del $\ln q_e$ frente al $\ln C_e$ será una línea recta para una isoterma tipo Freundlich. La ordenada en el origen corresponde al valor de $\ln K_F$ y la pendiente a $1/n$, lo que permite estimar los valores de K_F y n .

3.2.3.1.3. Otros modelos de isotermas

Además de los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich, existen numerosas relaciones que suelen aparecer en la literatura de adsorción. Estas relaciones son modelos matemáticos experimentales, de un fenómeno, capaces de describir las correlaciones existentes en las representaciones q_e frente a C_e , pero no ofrecen las claves del mecanismo, y no son sensibles a cambios de las variables del proceso externo (Volesky, 2003).

Tabla 3. 2. Otros modelos de Isotermas.

Nombre	Ecuación
Langmuir	$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$
Tempkin	$q_e = \frac{RT}{b} + A \log C_e$
Rendlich-Peterson	$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g}$

3.2.3.2. Cinética de adsorción

La velocidad de reacción de una reacción química se define como el cambio en la concentración de un reactante o producto por unidad de tiempo. Los modelos cinéticos se utilizan para estudiar el mecanismo de adsorción (Ma et al., 2012; Tan et al., 2009; Ho, 2006).

La **ecuación de primer orden de Lagergren** es una ecuación cinética de adsorción y se expresa a través de la ecuación (Kaczala et al., 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

La ecuación se integra aplicando las condiciones iniciales $q_t = 0$ en $t = 0$ y $q_t = q_e$ en $t = t$, quedando:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t$$

Donde q_t (mg/g) es la cantidad de ión adsorbido en el tiempo t (min); q_e (mg/g) es la cantidad de ion adsorbido en el equilibrio; K_1 (l/min) es la constante de velocidad y se calcula por el trazado de la función.

La **ecuación lineal de pseudo-segundo orden** se puede expresar como (Ho, 2006; Kaczala et al., 2009):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{1}{q_e} t$$

Donde q_e es la cantidad de ión metálico adsorbido en el equilibrio (mg/g); q_t la cantidad de ión metálico adsorbido (mg/g) a tiempo t (min); y k_2 la constante de velocidad de adsorción de "segundo orden" (min^{-1}). De la linealización de los valores gráficos (t/q_t) frente a t , se obtiene la pendiente $1/q_e$, y la intersección con el eje Y ($1/k_2 q_e^2$).

3.2.4. Experiencias en batch

3.2.4.1. Preparación de las disoluciones problema

Para la elaboración de las disoluciones problema, se ha utilizado nitrato de plomo (II) ($\text{N}_2\text{O}_6\text{Pb}$), nitrato de cadmio tetrahidratado ($\text{CdN}_2\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y sulfato de cinc 1-hidrato ($\text{ZnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$). La cantidad de cada una de las sales utilizada para la preparación de la disolución, dependerá de la experiencia realizada.

3.2.4.2. Tiempo de contacto

En estos ensayos se estima el tiempo de contacto requerido para que las fases implicadas alcancen el equilibrio.

El procedimiento del ensayo es el siguiente:

- Se ponen en contacto 4 gr del material adsorbente estudiado (filler calizo) con 25 ml de disoluciones de concentraciones y metales diferentes por separado

(por ejemplo: 4 gr de filler con 25 ml de una disolución de cadmio con una concentración de 100 ppm). Durante el ensayo se mantiene el pH constante entre 6,5 y 7, utilizando para ello HNO₃ (0,1 y 0,01N) y NaOH (0,1 y 0,01N). Se utilizan botes de policarbonato de 50 ml que se colocan en un orbital, para que el contacto entre las fases sea óptimo.

- Las duraciones de las pruebas son: 15, 30, 60, 120, 240, 480, 960, 1440, 2880, 4320 y 5760 minutos.
- Transcurridos los tiempos indicados, se separan las fases por centrifugación durante 10 minutos a 5000 rpm.
- La fase líquida se filtra utilizando filtros de nylon de 45 µm.
- La fase sólida se seca y se almacena para su análisis posterior.

Las concentraciones de los metales se determinan por espectrofotometría de absorción atómica en llama o en grafito

3.2.4.3. Selección de la relación sólido adsorbente/volumen de disolución

En estos ensayos se evalúa la relación óptima de sólido adsorbente, en nuestro caso filler, y el volumen de disolución.

El procedimiento de esta prueba es el siguiente:

- Se ponen en contacto tres disoluciones distintas de 500 ppm de cadmio, 500 ppm de plomo y 2500 ppm de cinc respectivamente con sólidos adsorbentes pertenecientes a las tres canteras estudiadas, modificando la relación masa de sólido adsorbente/volumen de disolución entre 10 y 200 g/l. Durante el ensayo se mantiene el pH constante entre 6,50 y 7, utilizando para ello HNO₃ (0,1 y 0,01N) y NaOH (0,1 y 0,01N). Se utilizan botes de policarbonato de 50 ml que se colocan en un orbital, para que el contacto entre las fases sea óptimo.
- El tiempo de los ensayos es de 72 horas.
- Transcurrido el tiempo indicado, se separan las fases por centrifugación durante 10 minutos a 5000 rpm.
- La fase líquida se filtra utilizando filtros de nylon de 45 µm.
- Las concentraciones de los metales se determinan por espectrofotometría de absorción atómica en llama o en grafito.

3.2.4.4. Isotermas de adsorción

La adsorción es un proceso de equilibrio entre dos fases. Cuando se pone en contacto una disolución que contiene por ejemplo iones cadmio con un sólido adsorbente apropiado, se produce una transferencia de materia desde el seno de la disolución hasta la superficie del sólido. Este proceso continúa hasta que se establece el equilibrio entre la concentración de cadmio que permanece en la disolución y la concentración de cadmio en la superficie del adsorbente, momento en el cual existe una distribución definida de cadmio entre las fases líquida y sólida. Esta distribución se puede representar a partir de las isotermas de adsorción.

El procedimiento del ensayo es el siguiente, para cada una de las tres canteras estudiadas:

- Se ponen en contacto 4 gr de filler con 25 ml de disoluciones de cadmio, plomo y cinc durante 72 horas. Durante el ensayo se mantiene el pH constante entre 6,50 y 7, utilizando para ello HNO_3 (0,1 y 0,01N) y NaOH (0,1 y 0,01N). Se utilizan botes de policarbonato de 50 ml que se colocan en un orbital, para que el contacto entre las fases sea óptimo.
- Las concentraciones iniciales de las disoluciones de cadmio y plomo son: 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200, 250, 400 y 500 ppm.
- Las concentraciones iniciales de las disoluciones de cinc son: 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 y 2500 ppm.
- Transcurridos los tiempos indicados, se separan las fases por centrifugación durante 10 minutos a 5000 rpm.
- La fase líquida se filtra utilizando filtros de nylon de 45 μm y la fase sólida se guarda para ser utilizada en los ensayos de desorción.
- Las concentraciones de los metales se determinan por espectrofotometría de absorción atómica en llama o en grafito.

Para obtener las isotermas de adsorción se representa la cantidad de ion metálico adsorbido por unidad de sólido adsorbente q_e (mg/g) frente a la disolución final de ión en la disolución C_e (mg/l).

3.3. Resultados

3.3.1. Caracterización del material adsorbente

3.3.1.1. Caracterización física: Granulometría y superficie específica

En la tabla 3.3, se muestran los porcentajes de arcilla ($\phi < 2 \mu\text{m}$), limo fino (2-20 μm), limo grueso (20-50 μm) y las fracciones de arena de 50-100, 100-250, 250-500, 500-1000, 1000-2000 μm de las canteras estudiadas, así como su superficie específica.

Tabla 3. 3. Granulometría y superficie específica de las canteras.

GRANULOMETRÍA			
Diámetro de partícula (μm)	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
	%	%	%
<2	6,11	1,27	3,13
2-20	15,99	11,43	13,07
20-50	4,90	10,50	11,70
50-100	7,40	12,70	13,40
100-250	20,20	27,00	16,70
250-500	15,90	16,70	12,80
500-1000	18,00	13,30	18,60
1000-2000	11,50	7,10	10,60
SUPERFICIE ESPECÍFICA			
	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
Área (m^2/g)	0,2380	0,2292	0,2165

Las muestras correspondientes a las tres canteras estudiadas presentan unos porcentajes de arena entre el 73-77 %, limo entre el 20-25 % y arcilla entre el 3-6 %.

Las tres canteras tienen una superficie específica similar, siendo la de la cantera 3 ligeramente superior, con $0,2380 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.3.1.2. Caracterización química

3.3.1.2.1. Análisis químico

En las tablas 3.4 y 3.5 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización química de los materiales pertenecientes a las canteras estudiadas.

Tabla 3. 4. Caracterización química de las canteras (%).

Fórmula	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
	%	%	%
Na ₂ O	0,02	0,09	0,06
MgO	0,62	1,22	12,65
Al ₂ O ₃	0,72	2,22	0,29
SiO ₂	1,57	3,68	0,64
P ₂ O ₅	0,01	0,01	0,01
SO ₃	0,08	0,05	0,04
Cl	0,01	0,02	0,07
K ₂ O	0,16	0,41	0,03
CaO	55,32	48,71	38,49
TiO ₂	0,08	0,10	0,00
MnO ₂	0,00	0,04	0,00
Fe ₂ O ₃	0,14	1,37	0,14

Tabla 3. 5. Caracterización química de las canteras (ppm).

Fórmula	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
	ppm	ppm	ppm
Cl- (ppm)	7,72	59,26	16,32
S (ppm)	320	200	160

En las tres canteras, el óxido de calcio es el elemento mayoritario y los valores de silicio, aluminio y hierro son bajos. Los elementos minoritarios sodio, potasio, manganeso y titanio son escasos. Dada su naturaleza principalmente caliza, y los bajos contenidos en óxidos de aluminio, no cabe esperar ningún tipo de reactividad ácido-álcali.

3.3.1.2.2. Análisis termogravimétrico

En la tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos para el análisis termogravimétrico del filler de las canteras estudiadas.

Tabla 3. 6. Resultados análisis termogravimétrico.

	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
% Carbonatos (800°C)	90,53	81,05	91,8

3.3.1.3. Caracterización mineralógica

La mineralogía de las muestras de filler estudiadas, para cada una de los materiales de las tres canteras se muestra en la tabla 3.7.

Tabla 3. 7. Resultados análisis termogravimétrico.

CANtera 1					
% Calcita	% Dolomita	% Cuarzo	%Filosilicatos	% Feldespatos	% Otros
97	2	1	1	0	0
CANtera 2					
% Calcita	% Dolomita	% Cuarzo	%Filosilicatos	% Feldespatos	% Otros
92	0	4	4	0	0
CANtera 3					
% Calcita	% Dolomita	% Cuarzo	%Filosilicatos	% Feldespatos	% Otros
23	73	1	3	0	0

El porcentaje en calcita de las canteras 1 y 2, está por encima del 90 %. En la cantera 1, con un 97 % de calcita, el segundo mineral más abundante es la dolomita con un 2 %. La cantera 2, tiene un 4 % de cuarzo y filosilicatos.

En la cantera 3, el mineral más abundante es la dolomita, con un 73%, seguido de la calcita con un 23 %.

3.3.2. Experiencias en batch

3.3.2.1. Tiempo de Contacto

En las tablas 3.8, 3.9 y 3.10, se muestran los resultados obtenidos en las experiencias de tiempo de contacto.

Tabla 3. 8. Tiempo de contacto del cinc.

t contacto (min)	[Zn] mg/l		
	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
0	2500	2500	2500
15	1338	1650	1463
30	2150	863	2250
60	1825	1875	2125
120	1763	1863	2050
240	1525	1563	2013
480	1113	1287	1563
960	525	663	1100
1440	663	675	900
2880	114	148	292
4320	109	65	142
5760	50	68	94

Tabla 3. 9. Tiempo de contacto del cadmio.

t contacto (min)	[Cd] mg/l		
	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
0	500	500	500
15	375	405	390
30	400	440	405
60	340	410	415
120	320	435	380
240	270	350	385
480	235	345	340
960	160	205	305
1440	39	280	320
2880	0,30	45	80
4320	0,51	0,70	10
5760	0,36	2,74	2,44

Tabla 3. 10. Tiempo de contacto del plomo.

t contacto (min)	[Pb] mg/l		
	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
0	500	500	500
15	0,058	0,053	0,054
30	0,064	0,064	0,070
60	0,035	0,040	0,049
120	0,066	0,050	0,069
240	0,068	0,029	0,071
480	0,018	0,064	0,055
960	0,016	0,060	0,060
1440	0,015	0,056	0,040
2880	0,022	0,055	0,040
4320	0,020	0,058	0,062
5760	0,017	0,040	0,060

En las figuras 3.4, 3.5 y 3.6, se representan las concentraciones de cinc, cadmio y plomo, para cada una de las canteras estudiadas, frente al tiempo de contacto.

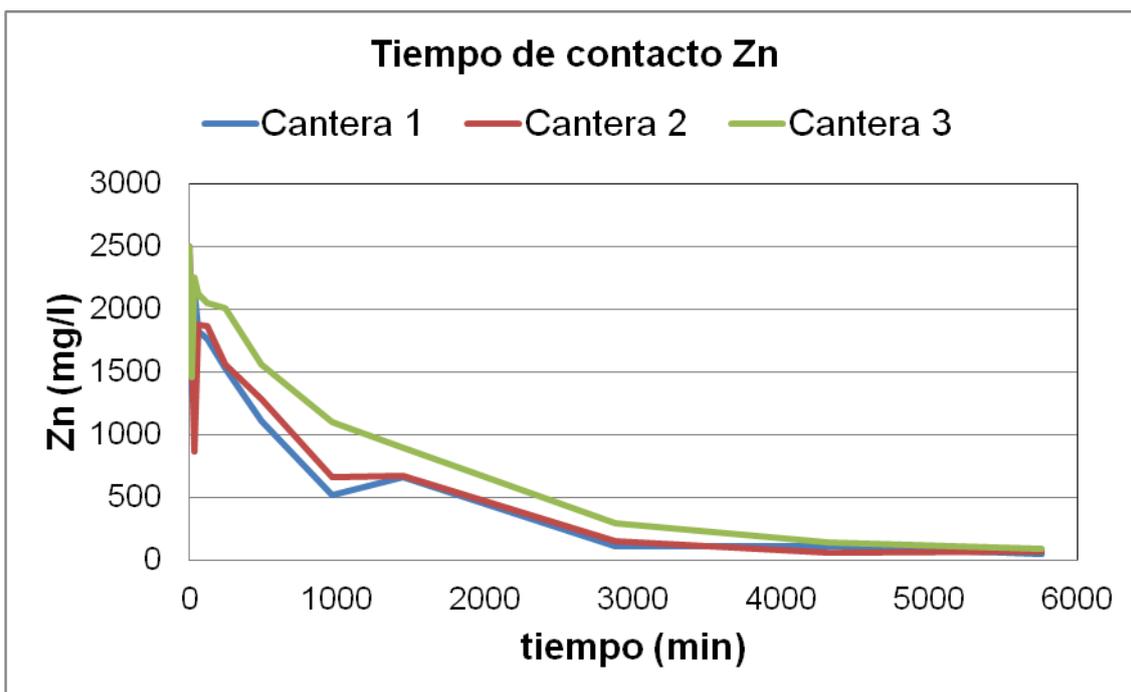


Figura 3. 4. Tiempo de contacto del cinc (mg/l).

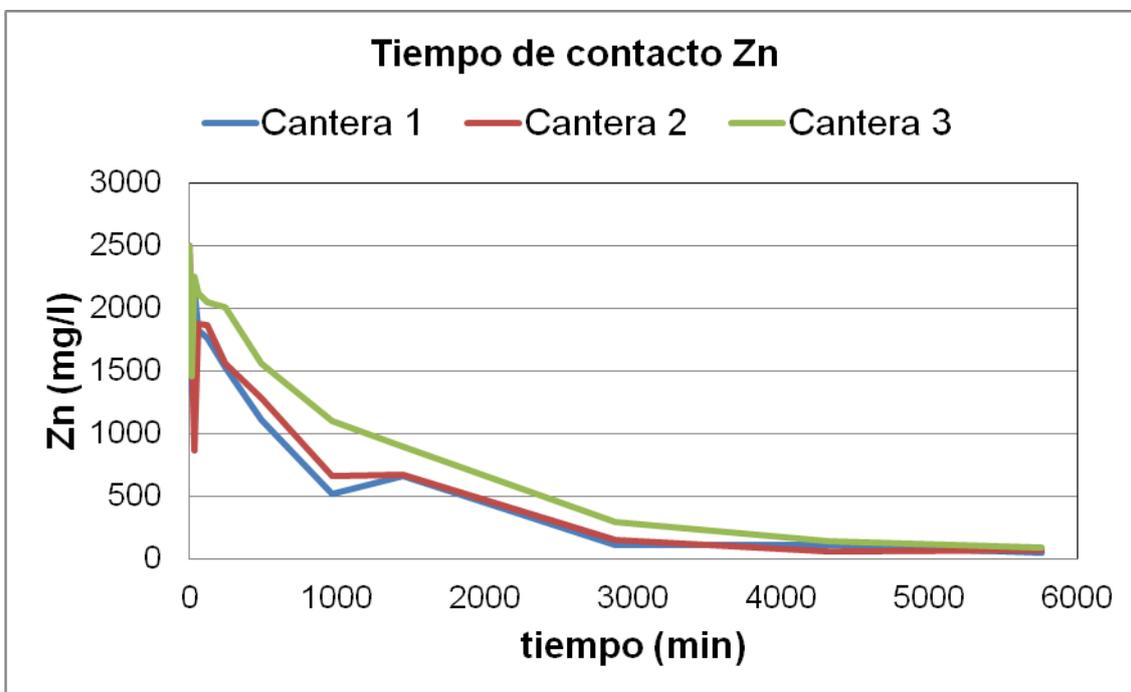


Figura 3. 5. Tiempo de contacto del cadmio(mg/l).

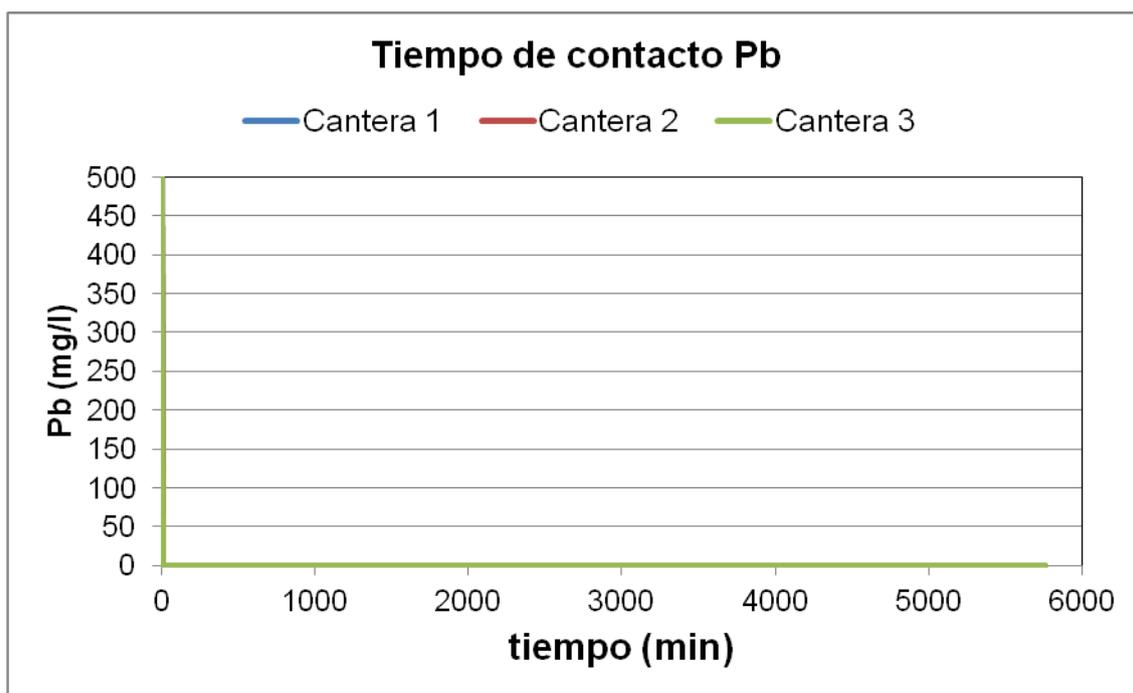


Figura 3. 6. Tiempo de contacto del plomo (mg/l).

En las gráficas se observa como las concentraciones de las disoluciones de cinc y cadmio, de 2500 ppm y 500 ppm respectivamente, disminuyen a medida que el tiempo de contacto aumenta. A las 72 horas la concentraciones se han estabilizado en ambos casos. Inicialmente, los resultados muestran como se redisuelven parte de los metales, aumentando la concentración y despues vuelven a bajar, descendiendo la cantidad presente en la disolución.

En el cinc, los resultados obtenidos para las tres canteras son muy similares, aunque ligeramente mejores para la cantera 2. La velocidad de adsorción es mayor en los primeros 30 minutos, disminuyendo notablemente a partir del minuto 60, más de un 90 %. De esta forma a las 16 horas, en los tres casos, se ha eliminado de la disolución, más del 50 % del cinc y a las 72 horas, más del 90 %. Concretamente, a las 72 horas, un 95,6 %, 97,4 % y 94,2 % para las canteras 1, 2, y 3 respectivamente.

En el cadmio, el comportamiento de las tres canteras también es similar, aunque, aunque los porcentajes de eliminación de cadmio son mayores que los del cinc. Las diferencias de velocidad de eliminación de soluto en la disolución, no son tan notables como en el caso anterior y son más uniformes. A las 72 horas, el porcentaje de cadmio eliminado esta por encima del 98 % para las tres canteras estudiadas. Para las canteras 1 y 2 el porcentaje es superior al 99 %.

Por otro lado al estudiar los resultados obtenidos para el plomo, se observa como este precipita casi por completo instantáneamente, ya que el carbonato de plomo es muy insoluble. Las concentraciones presentes en la disoluciones son del orden de ppb, por debajo de 100 µg/l y, al igual que el cadmio, la concentración inicial del plomo es de 500 mg/l. Se elimina más de un 99 % de plomo de las soluciones problema, con una relación sólido adsorbente y líquido problema de 160/l..

De este modo, se determina un tiempo de contacto igual a 72 horas, para disoluciones de cinc, cadmio y plomo, de concentraciones de 2500 ppm, 500 ppm y 500 ppm respectivamente. Este tiempo es mayor que el calculado en estudios anteriores, donde las disoluciones de partida eran mucho menos concentradas. Las concentraciones en esos casos, no superaban las 25 ppm en el cinc y las 20 ppm en el cadmio, 100 veces menos que la concentración utilizada en cinc en nuestro estudio y 25 veces menos en el caso del cadmio (Almagro, 2007; García Inieta, 2007).

3.3.2.2. Selección de la relación sólido adsorbente/volumen de disolución

Para estimar la relación de sólido adsorbente/ volumen de disolución óptima nos hemos basado en estudios previos con materiales similares. En estos trabajos la relación óptima era de 3 gr para filler y de 5 gr para materiales más arcillosos (Residuos de la Construcción y la Demolición, RCDs) (Almagro, 2007; García Inieta, 2007).

De acuerdo con los contenidos medios en calcio y magnesio de los filler calizos obtenidos por FRX (40 % y 10 % respectivamente), que corresponden a porcentajes de carbonatos superiores al 90 %, existe una cantidad de carbonato en exceso para neutralizar las cantidades de metal presente en las disoluciones utilizadas. Esto explica que el metal pueda precipitar como carbonato en todos los casos.

3.3.2.3. Isotermas de adsorción

Los valores numéricos de los metales en el equilibrio, se recogen en las tablas 3.11, 3.12 y 3.13. Las isotermas de adsorción de las tres canteras estudiadas, se muestran en las gráficas 3.7, 3.8 y 3.9.

Tabla 3. 11. Valores numéricos de la isoterma de adsorción del cinc.

ADSORCIÓN Zn					
C _e (ppm)			q _e (mg/g)		
Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
79,93	64,97	108,99	15,13	15,22	14,94
55,00	58,50	80,00	12,16	12,13	12,00
44,50	48,00	55,50	9,10	9,08	9,03
23,05	24,40	21,00	6,11	6,10	6,12
8,30	7,30	5,60	4,64	4,64	4,65
4,25	5,30	2,60	3,10	3,09	3,11
4,30	4,50	1,04	1,54	1,53	1,56
0,77	0,90	0,34	0,62	0,62	0,62
0,10	0,29	0,27	0,31	0,31	0,31
0,02	0,01	0,02	0,16	0,16	0,16

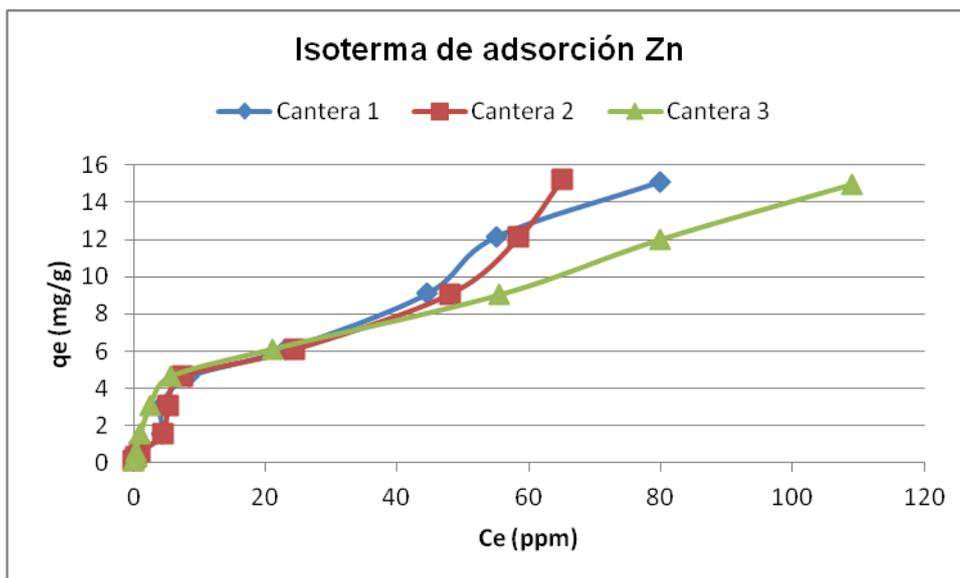


Figura 3. 7. Isoterma de adsorción del cinc.

Tabla 3. 12. Valores numéricos de la isoterma de adsorción del cadmio.

ADSORCIÓN Cd					
C _e (ppm)			q _e (mg/g)		
Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
0,513	0,697	0,649	3,122	3,121	3,121
0,221	0,203	0,177	2,499	2,499	2,499
0,069	0,088	0,039	1,562	1,562	1,562
0,026	0,027	0,024	1,250	1,250	1,250
0,025	0,017	0,013	0,937	0,937	0,937
0,019	0,010	0,004	0,625	0,625	0,625
0,004	0,002	0,002	0,312	0,312	0,312
0,001	0,001	0,000	0,125	0,125	0,125
0,001	0,000	0,000	0,062	0,062	0,062
0,000	0,000	0,000	0,031	0,031	0,031

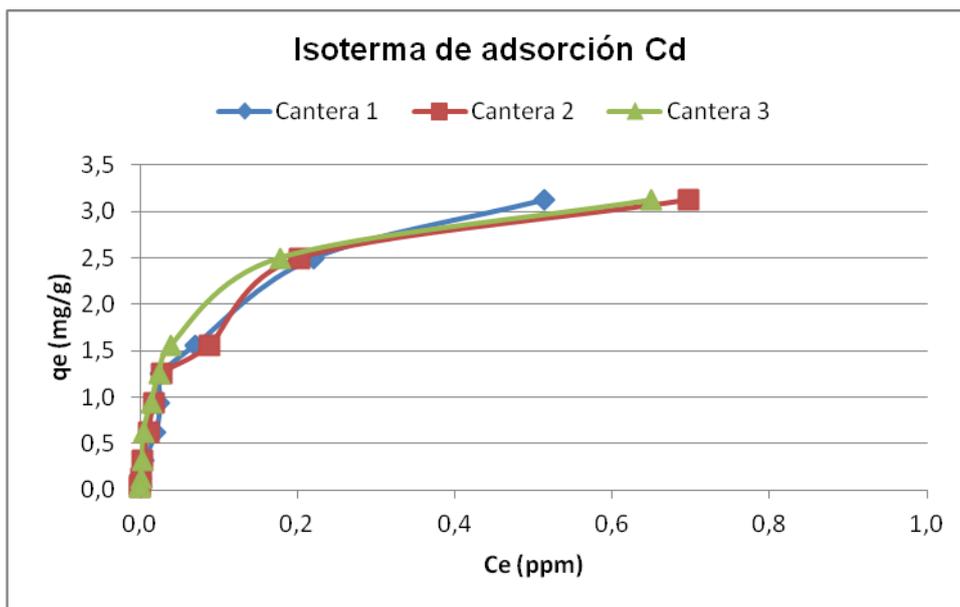


Figura 3. 8. Isoterma de adsorción del cadmio.

Tabla 3. 13. Valores numéricos de la isoterma de adsorción del plomo.

ADSORCIÓN Pb					
C _e (ppm)			q _e (mg/g)		
Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
0,082	0,061	0,088	3,124	3,125	3,124
0,067	0,058	0,067	2,500	2,500	2,500
0,067	0,050	0,067	1,562	1,562	1,562
0,061	0,046	0,066	1,250	1,250	1,250
0,047	0,034	0,056	0,937	0,937	0,937
0,044	0,029	0,055	0,625	0,625	0,625
0,032	0,015	0,011	0,312	0,312	0,312
0,019	0,006	0,003	0,125	0,125	0,125
0,006	0,003	0,003	0,062	0,062	0,062
0,004	0,003	0,002	0,031	0,031	0,031

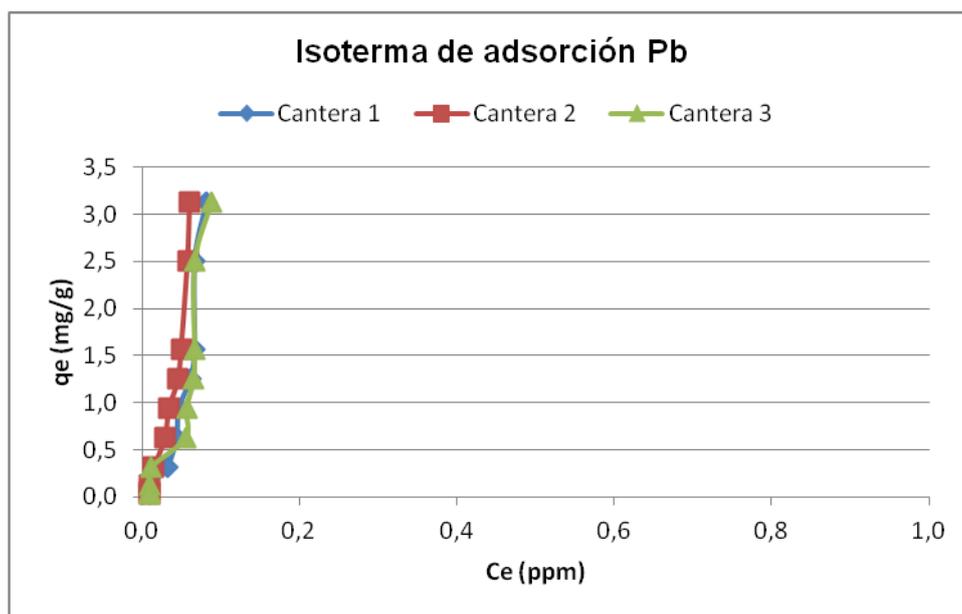


Figura 3. 9. Isotherma de adsorción del plomo.

En las gráficas se observa como al aumentar la concentración, la cantidad de ion metálico adsorbido por unidad de sólido adsorbente q_e (mg/g) aumenta, por lo que la concentración del metal que queda en la disolución es mayor.

Las curvas son cóncavas hacia el eje de abscisas, lo que indica que el proceso de adsorción transcurre de forma favorable en el cadmio y en el cinc.

Para estos metales, la pendiente de las isothermas es elevada para bajas concentraciones de equilibrio, disminuyendo al aumentar C_e . Esto se debe a que inicialmente existen numerosos sitios activos accesibles que van reduciéndose hasta que se alcanza la saturación del sólido adsorbente.

Por último, como se comentó anteriormente, el plomo forma un carbonato muy insoluble que precipita casi instantáneamente, por lo que los datos obtenidos para este metal no siguen las pautas de los metales anteriores.

Las isothermas de adsorción normalmente se pueden ajustar a diversos modelos (Langmuir, Freundlich, Frumkin-Fowler, etc.), siendo los más comunes los de Langmuir y Freundlich. A continuación se aplicarán ambos modelos a los datos experimentales obtenidos.

3.3.2.3.1. Modelo de Freundlich

En las figuras 3.10, 3.11 y 3.12, se representan los valores obtenidos al aplicar el modelo de Freundlich a las isothermas determinadas experimentalmente, y en las tablas 3.14, 3.16 y 3.18 sus valores numéricos.

En las tablas 3.15, 3.17 y 3.19 se recogen los parámetros característicos del modelo de Freundlich, junto a los coeficientes de correlación de las regresiones lineales ajustadas.

Tabla 3. 14. Valores logarítmicos de la adsorción de cinc.

Modelo de Freundlich Zn					
Ln C _e			Ln q _e		
Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
4,38	4,17	4,69	2,716	2,723	2,704
4,01	4,07	4,38	2,498	2,496	2,485
3,80	3,87	4,02	2,208	2,206	2,200
3,14	3,19	3,04	1,809	1,808	1,811
2,12	1,99	1,72	1,534	1,535	1,537
1,45	1,67	0,96	1,131	1,129	1,134
1,46	1,50	0,04	0,429	0,428	0,442
-0,26	-0,11	-1,08	-0,478	-0,479	-0,473
-2,30	-1,23	-1,31	-1,165	-1,169	-1,169
-4,20	-4,61	-3,91	-1,857	-1,857	-1,857

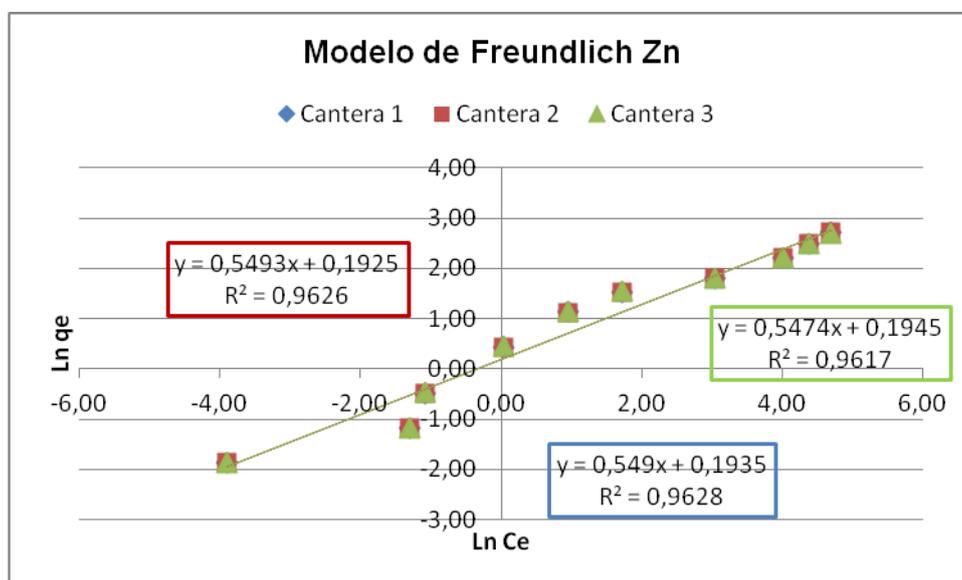


Figura 3. 10. Modelo Freundlich para el cinc.

Tabla 3. 15. Parámetros característicos del modelo Freundlich para el cinc.

$y = \text{Ln } K_F + (1/n) x$			
	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
Ln K _F	0,194	0,193	0,195
K _F (l/mg)	1,21	1,21	1,21
1/n	0,549	0,549	0,547
n	1,82	1,82	1,83
R ²	0,963	0,963	0,962

Tabla 3. 16. Valores logarítmicos de la adsorción de cadmio.

Modelo de Freundlich Cd					
Ln C _e			Ln q _e		
Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
-0,67	-0,36	-0,43	1,14	1,14	1,14
-1,51	-1,60	-1,73	0,92	0,92	0,92
-2,67	-2,43	-3,25	0,45	0,45	0,45
-3,64	-3,60	-3,73	0,22	0,22	0,22
-3,71	-4,07	-4,31	-0,06	-0,06	-0,06
-3,96	-4,59	-5,55	-0,47	-0,47	-0,47
-5,61	-5,99	-6,29	-1,16	-1,16	-1,16
-7,31	-6,77	-7,61	-2,08	-2,08	-2,08
-6,95	-8,73	-9,81	-2,77	-2,77	-2,77
-8,34	-10,41	-9,79	-3,47	-3,47	-3,47

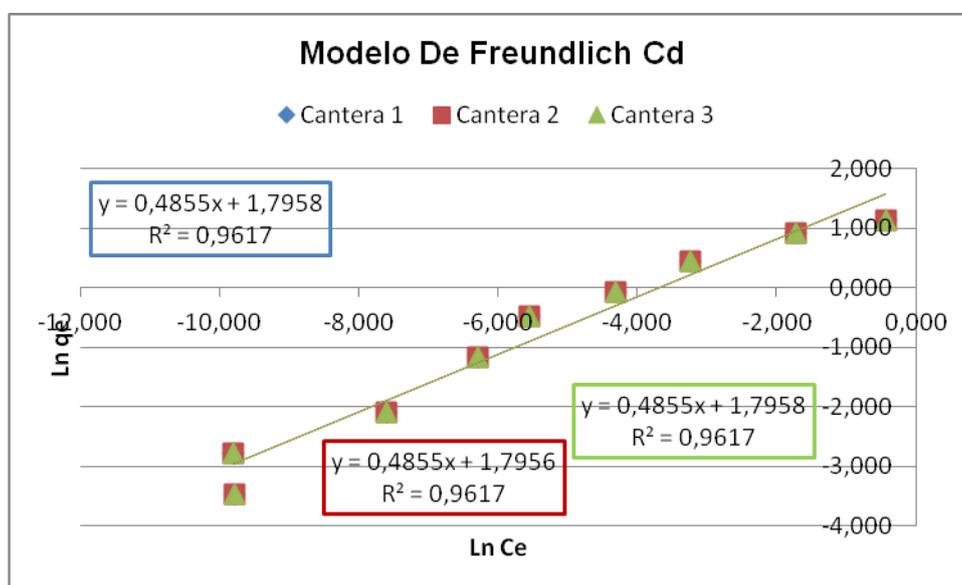


Figura 3. 11. Modelo Freundlich para el cadmio.

Tabla 3. 17. Parámetros característicos del modelo Freundlich para el cadmio.

y = Ln K _F + (1/n) x			
	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
Ln K _F	1,80	1,80	1,80
K _F (l/mg)	6,02	6,02	6,02
1/n	0,486	0,486	0,486
n	2,06	2,06	2,06
R ²	0,962	0,962	0,962

Tabla 3. 18. Valores logarítmicos de la adsorción de plomo.

Modelo de Freundlich Pb					
Ln C _e			Ln q _e		
Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
-2,50	-2,80	-2,43	1,14	1,14	1,14
-2,70	-2,85	-2,70	0,92	0,92	0,92
-2,70	-3,00	-2,71	0,45	0,45	0,45
-2,79	-3,08	-2,72	0,22	0,22	0,22
-3,06	-3,37	-2,88	-0,06	-0,06	-0,06
-3,13	-3,54	-2,90	-0,47	-0,47	-0,47
-3,46	-4,20	-4,55	-1,16	-1,16	-1,16
-3,96	-5,19	-5,67	-2,08	-2,08	-2,08
-5,08	-5,74	-5,83	-2,77	-2,77	-2,77
-5,47	-5,89	-6,07	-3,47	-3,47	-3,47

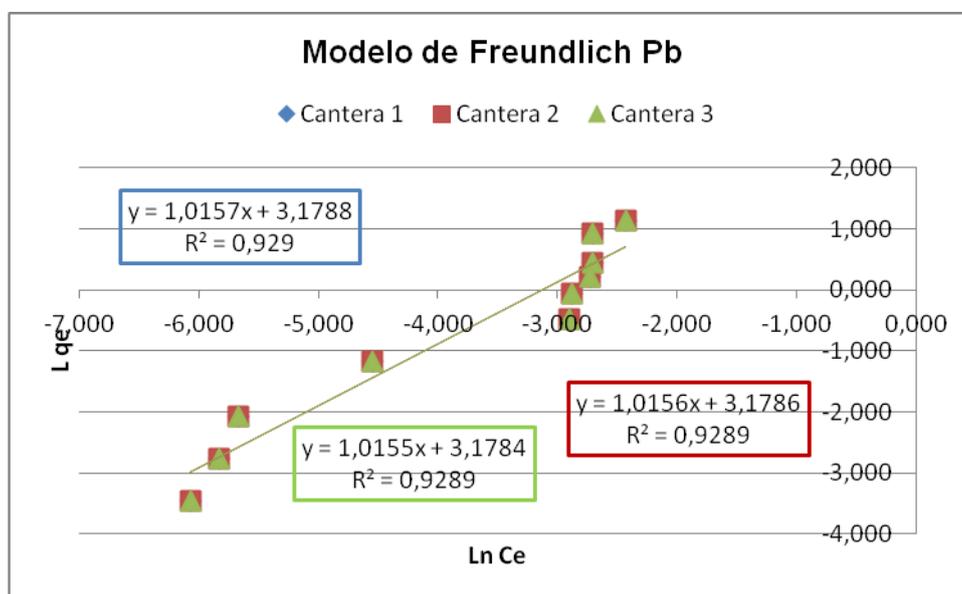


Figura 3. 12. Modelo Freundlich para el cadmio.

Tabla 3. 19. Parámetros característicos del modelo Freundlich para el plomo.

y = Ln K _F + (1/n) x			
	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
Ln K _F	3,1788	3,1784	3,1786
K _F (l/mg)	24,02	24,01	24,01
1/n	1,02	1,02	1,02
n	0,98	0,98	0,98
R ²	0,929	0,929	0,929

Para todos los metales estudiados, los coeficientes de correlación están por encima de 0,9. Además el modelo de Freundlich muestra que el comportamiento de las tres canteras estudiadas, para cada uno de los metales, es casi idéntico, ya que los coeficientes obtenidos son prácticamente iguales, por lo que las diferencias existentes en el área superficial o la granulometría no quedan de manifiesto en los resultados obtenidos.

Los valores del exponente de Freundlich (n), en todos los casos, son mayores que 1 e inferiores a 10, lo que indica que este metal es favorablemente adsorbido (Mishra y Bandyopadhaya, 2013).

3.3.2.3.2. Modelo de Langmuir

En las figuras 3.13, 3.14, y 3.15 se representa C_e/q_e frente q_e , al aplicar el modelo de Langmuir a las isotermas obtenidas experimentalmente, y en las tablas 3.20, 3.22 y 3.24 sus valores numéricos.

En las tablas 3.21, 3.23 y 3.25 se recogen los parámetros característicos del modelo de Langmuir, junto a los coeficientes de correlación de las regresiones lineales ajustadas.

Tabla 3. 20. Valores de los coeficientes C_e/q_e de la adsorción de cinc.

Modelo de Langmuir Zn					
C_e			C_e/q_e		
Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
80	79,93	64,97	5,28	4,27	7,29
55	55,00	58,50	4,52	4,82	6,67
45	44,50	48,00	4,89	5,29	6,15
23	23,05	24,40	3,78	4,00	3,43
8,30	7,30	5,60	1,79	1,57	1,20
4,25	5,30	2,60	1,37	1,71	0,84
4,30	4,50	1,04	2,80	2,93	0,67
0,77	0,90	0,34	1,24	1,45	0,55
0,10	0,29	0,27	0,32	0,94	0,87
0,02	0,01	0,02	0,10	0,06	0,13

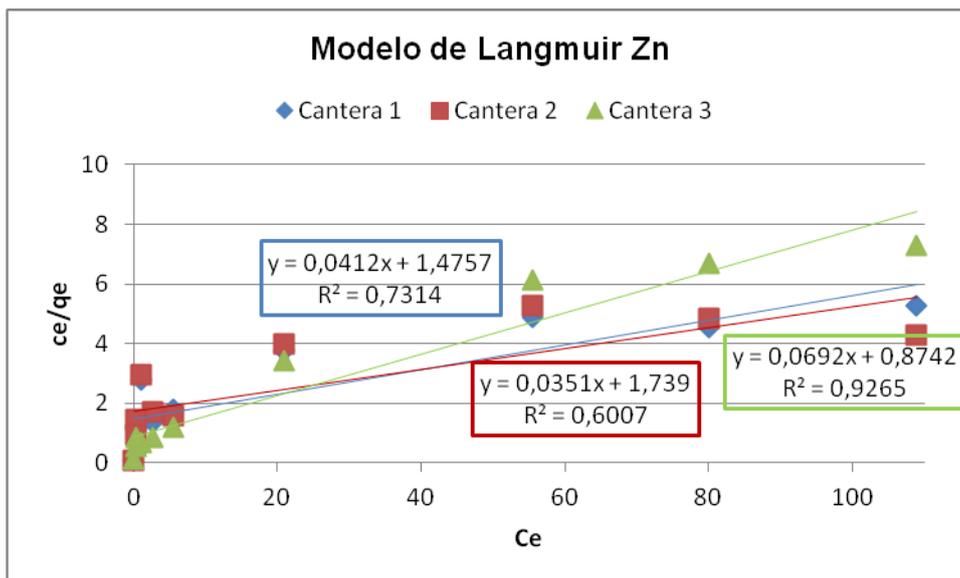


Figura 3. 13. Modelo Langmuir para el cinc.

Tabla 3. 21. Parámetros característicos del modelo Langmuir para el cinc.

$(C_e/q_e) = (1/K_L) + (a_L/K_L)C_e$			
	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
$1/K_L$	1,48	1,74	0,87
K_L	0,68	0,58	1,14
a_L/K_L	0,04	0,04	0,07
a_L	0,03	0,02	0,08
q_{max}	24	28	14
R^2	0,731	0,601	0,927

Tabla 3. 22. Valores de los coeficientes C_e/q_e de la adsorción de cadmio.

Modelo de Langmuir Cd					
C_e			C_e/q_e		
Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
0,513	0,697	0,649	0,164	0,223	0,208
0,221	0,203	0,177	0,088	0,081	0,071
0,069	0,088	0,039	0,044	0,057	0,025
0,026	0,027	0,000	0,021	0,022	0,000
0,025	0,017	0,013	0,026	0,018	0,014
0,019	0,010	0,004	0,030	0,016	0,006
0,004	0,002	0,002	0,012	0,008	0,006
0,001	0,001	0,000	0,005	0,009	0,004
0,001	0,000	0,000	0,015	0,003	0,001
0,000	0,000	0,000	0,008	0,001	0,002

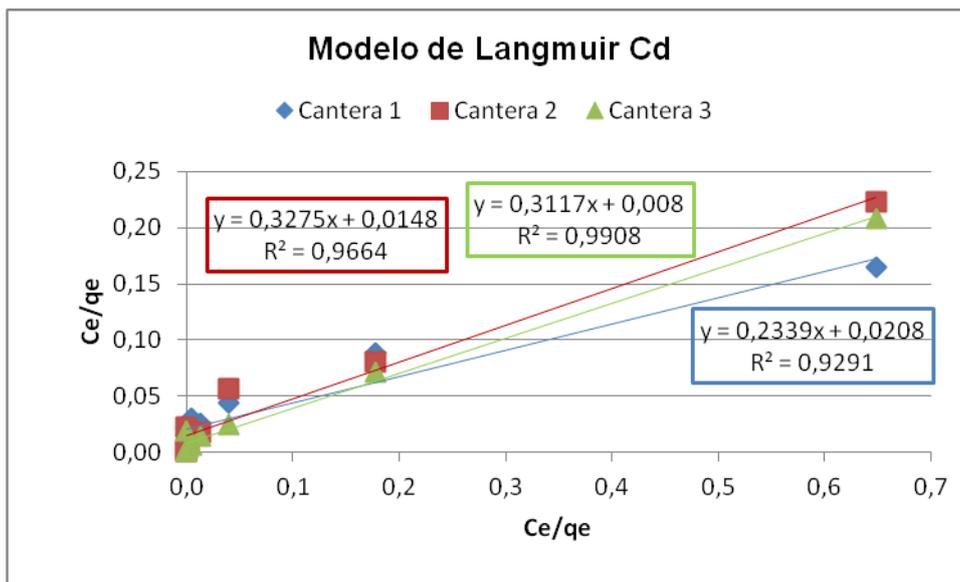


Figura 3. 14. Modelo Langmuir para el cadmio.

Tabla 3. 23. Parámetros característicos del modelo Langmuir para el cadmio.

$(C_e/q_e) = (1/K_L) + (a_L/K_L)C_e$			
	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
$1/K_L$	0,02	0,01	0,01
K_L	48	68	125
a_L/K_L	0,23	0,33	0,31
a_L	11	22	39
q_{max}	4,3	3,1	3,2
R^2	0,929	0,966	0,991

Tabla 3. 24. Valores de los coeficientes C_e/q_e de la adsorción de plomo.

Modelo de Langmuir Pb					
C_e			C_e/q_e		
Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
0,082	0,061	0,088	0,026	0,019	0,028
0,067	0,058	0,067	0,027	0,023	0,027
0,067	0,050	0,067	0,043	0,032	0,043
0,061	0,046	0,066	0,049	0,037	0,053
0,047	0,034	0,056	0,050	0,037	0,060
0,044	0,029	0,055	0,070	0,046	0,088
0,032	0,015	0,011	0,101	0,048	0,034
0,019	0,006	0,003	0,153	0,044	0,027
0,006	0,003	0,003	0,100	0,051	0,047
0,004	0,003	0,002	0,135	0,088	0,074

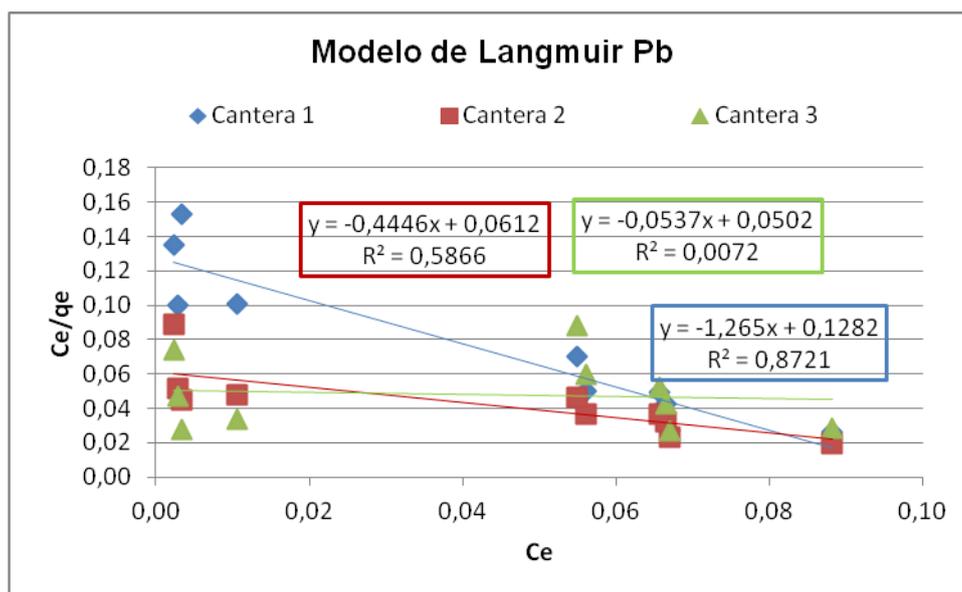


Figura 3. 15. Modelo Langmuir para el plomo.

Tabla 3. 25. Parámetros característicos del modelo Langmuir para el plomo.

$(C_e/q_e) = (1/K_L) + (a_L/K_L)C_e$			
	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
$1/K_L$	0,13	0,06	0,05
K_L	7,8	16,3	19,9
a_L/K_L	-1,27	-0,44	-0,05
a_L	-9,87	-7,26	-1,07
q_{max}	-0,79	-2,25	-18,62
R^2	0,872	0,587	0,256

El ajuste de estos valores a regresiones de tipo lineal proporciona coeficientes de correlación inferiores a 0,9 en la mayoría de los casos. Sólo para el cadmio, las tres canteras presentan valores por encima de 0,9, y en una ocasión para el cinc en la cantera 3.

El plomo no se ajusta al modelo de Langmuir, por lo que según la teoría, su entalpía de adsorción no es independiente de la cantidad adsorbida.

Comparando los resultados, los datos obtenidos para las isotermas de adsorción, se ajustan mejor al modelo de Freundlich, que al de Langmuir.

3.3.2.3.3. Modelos cinéticos de adsorción

Ecuación de pseudo-primer orden

Los datos obtenidos para los coeficientes $\log (q_e - q_t)$ de la ecuación de pseudo-primer orden se recogen en las tablas 3.26, 3.28 y 3.30, representándose frente al tiempo en los gráficos 3.16, 3.17 y 3.18, para cada uno de los elementos estudiados.

Tabla 3. 26. Valores de los coeficientes $\log (q_e - q_t)$ de la adsorción de cinc frente al tiempo.

t(min)	log (q _e -q _t)		
	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
15	0,922	1,013	0,961
30	1,128	0,732	1,148
60	1,057	1,069	1,123
120	1,042	1,066	1,108
240	0,979	0,990	1,100
480	0,842	0,712	0,990
960	0,516	0,617	0,837
1440	0,617	0,625	0,750
2880	-0,147	-0,034	0,261
4320	-0,167	-0,391	-0,052

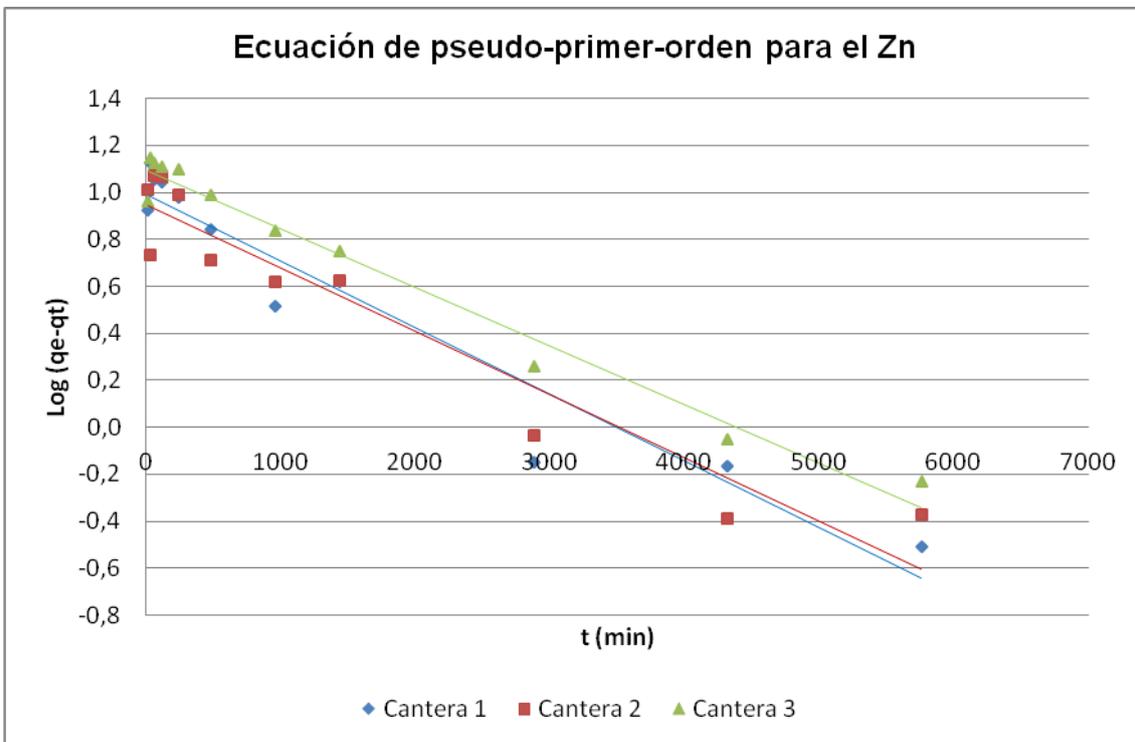


Figura 3. 16. Gráfico $\log (q_e - q_t)$ frente a t para el cinc.

Tabla 3. 27. Valores de los coeficientes $\log (q_e - q_t)$ de la adsorción de cadmio frente al tiempo.

Modelo de la ecuación de pseudo-primero orden para el Cadmio			
t(min)	log (q _e -q _t)		
	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
15	0,370	0,403	0,387
30	0,398	0,439	0,403
60	0,327	0,409	0,414
120	0,301	0,434	0,376
240	0,227	0,340	0,381
480	0,167	0,334	0,327
960	0,000	0,108	0,280
1440	-0,613	0,243	0,301
2880	-2,727	-0,551	-0,301
4320	-2,497	-2,359	-1,204

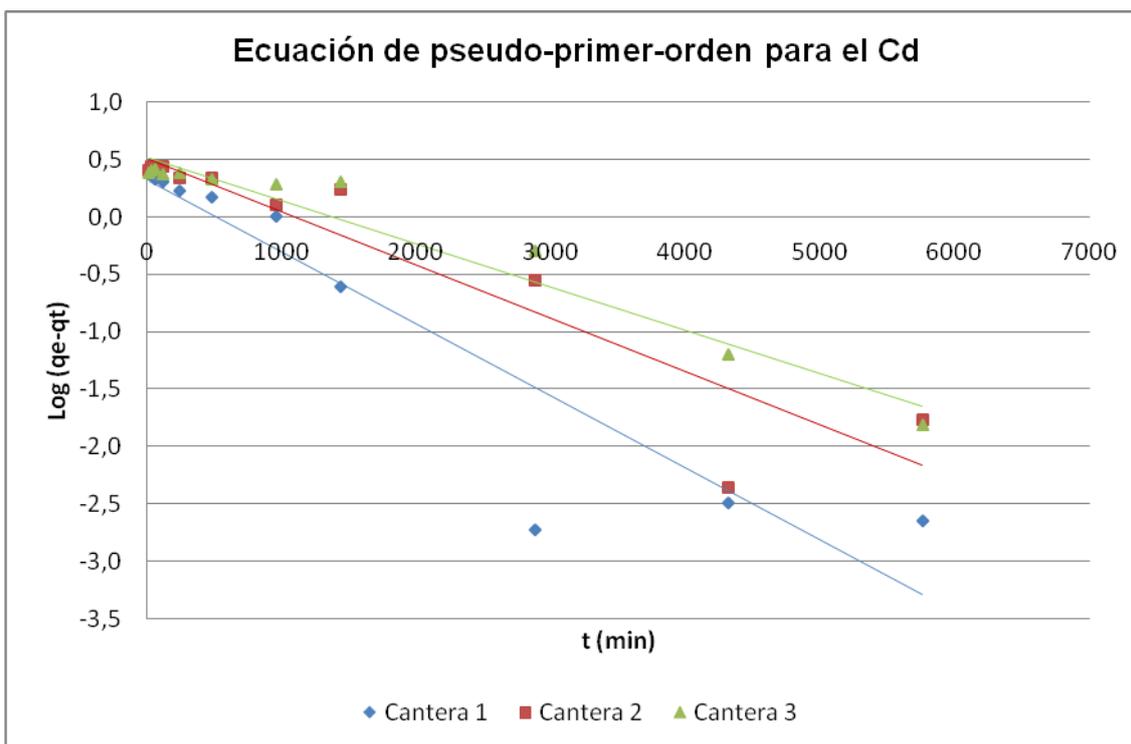


Figura 3. 17. Gráfico $\log (q_e - q_t)$ frente a t para el cadmio.

Tabla 3. 28. Valores de los coeficientes $\log (q_e - q_t)$ de la adsorción de plomo frente al tiempo.

Modelo de la ecuación de pseudo-primero orden para el Plomo			
t(min)	log (q _e -q _t)		
	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
15	-0,443	-0,483	-0,475
30	-0,399	-0,401	-0,356
60	-0,663	-0,600	-0,515
120	-0,385	-0,503	-0,366
240	-0,374	-0,741	-0,350
480	0,039	-0,399	-0,463
960	-0,996	-1,455	-1,451
1440	-2,010	-2,829	-3,155
2880	-0,416	-0,465	-0,349
4320	-0,391	-0,440	-0,192

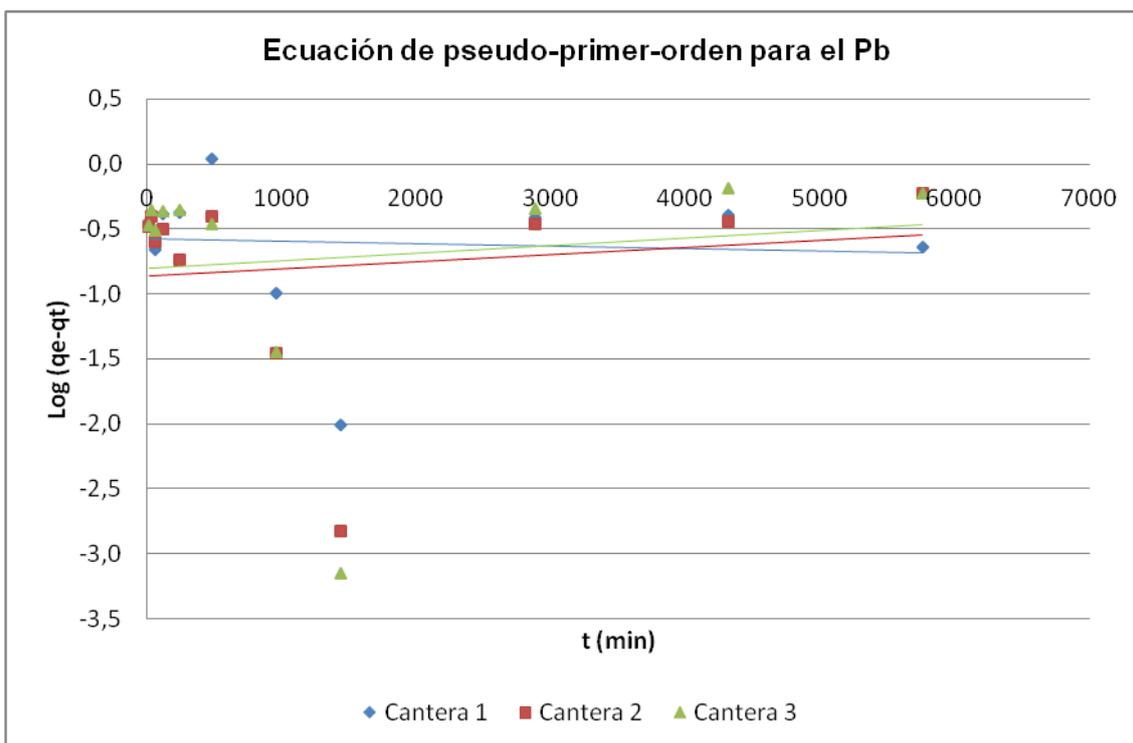


Figura 3. 18. Gráfico $\log (q_e - q_t)$ frente a t para el plomo.

Ecuación de pseudo-segundo orden

Los resultados obtenidos para los coeficientes t / q_t de la ecuación de pseudo-segundo orden se recogen en las tablas 3.29, 3.30 y 3.31, representándose frente al tiempo en los gráficos 3.19, 3.20 y 3.21, para cada uno de los elementos estudiados.

Tabla 3. 29. Valores de los coeficientes t / q_t de la adsorción de cinc frente al tiempo.

Modelo de la ecuación de pseudo-segundo orden para el Cinc			
t(min)	t / q _t (min g/mg)		
	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
15	2,06	2,82	2,31
30	13,71	2,93	19,20
60	14,22	15,36	25,60
120	26,03	30,12	42,67
240	39,38	40,96	78,77
480	55,35	45,85	81,92
960	77,77	83,59	109,71
1440	125,39	126,25	144,00
2880	193,13	195,92	208,70
4320	289,08	283,86	293,13
5760	376,09	378,87	382,96

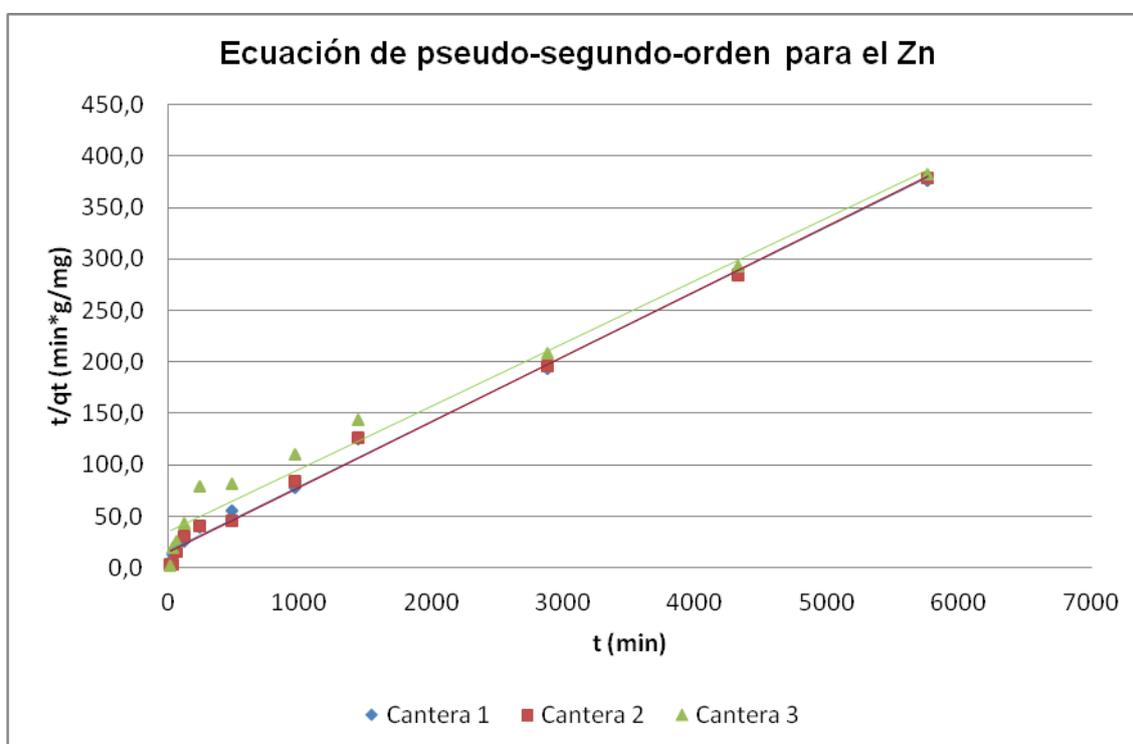


Figura 3. 19. Gráfico t/q_t frente a t para el cinc.

Tabla 3. 30. Valores de los coeficientes t / q_t de la adsorción de cadmio frente al tiempo.

t(min)	t / q _t (min g/mg)		
	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
15	19,20	25,26	21,82
30	48,00	80,00	50,53
60	60,00	106,67	112,94
120	106,67	295,38	160,00
240	166,96	256,00	333,91
480	289,81	495,48	480,00
960	451,76	520,68	787,69
1440	499,78	1047,27	1280,00
2880	922,15	1012,75	1097,14
4320	1383,81	1384,34	1410,61
5760	1844,53	1853,36	1852,24

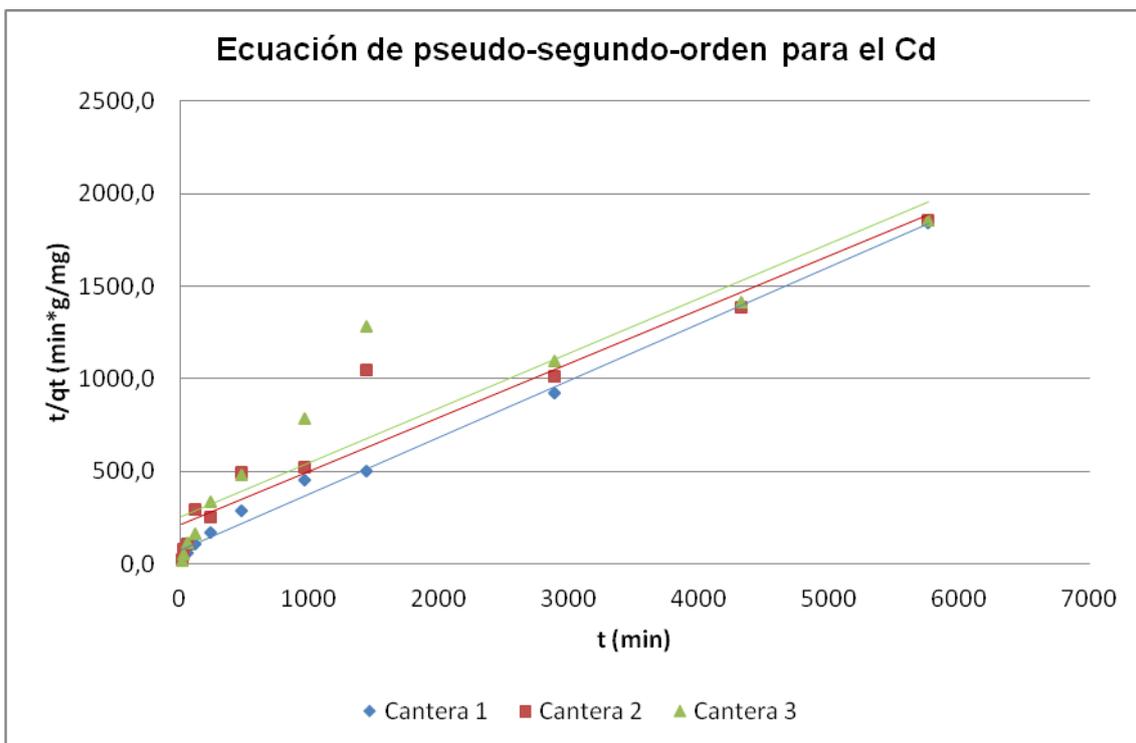


Figura 3. 20. Gráfico t/q_t frente a t para el cadmio.

Tabla 3. 31. Valores de los coeficientes t/q_t de la adsorción de plomo frente al tiempo.

t(min)	t / q _t (min g/mg)		
	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
15	5,43	5,36	5,38
30	11,01	11,00	11,18
60	20,64	20,88	21,28
120	44,24	42,69	44,53
240	88,81	81,53	89,60
480	236,41	176,08	172,61
960	317,44	310,69	310,72
1440	462,24	461,02	460,90
2880	1050,54	1035,04	1075,86
4320	1589,22	1563,98	1740,71
5760	1989,38	2273,42	2281,19

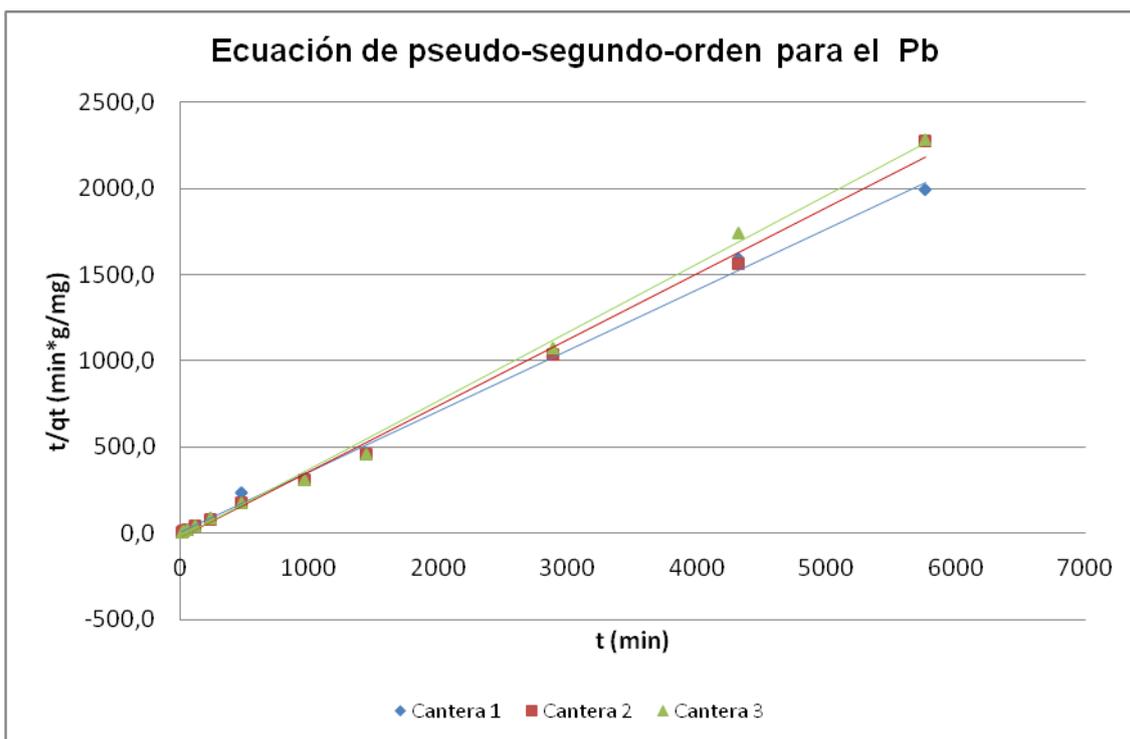


Figura 3. 21. Gráfico t/q_t frente a t para el plomo.

En la tabla 3.32, se resumen los parámetros característicos obtenidos para las cinéticas de pseudo-primero y pseudo-segundo orden, para los materiales pertenecientes a cada una de las canteras, y los iones estudiados.

Tabla 3. 32. Parámetros característicos de las ecuaciones de pseudo- primero y pseudo-segundo orden.

Muestra	Modelo	Parámetro	Ión		
			Cd	Pb	Zn
Cantera 1	Experimental	q_e	3,12	2,72	14,94
	Pseudo-primero orden	K_1 (min^{-1})	0,0006	0,00002	0,0003
		q_e	1,379	0,56	2,69
		R^2	0,88	0,0044	0,9374
	Pseudo-segundo orden	K_2 (min^{-1})	0,147	1,304	14,901
		q_e	3,27	2,84	15,90
R^2		0,9947	0,9971	0,9949	
Cantera 2	Experimental	q_e	3,12	2,76	15,22
	Pseudo-primero orden	K_1 (min^{-1})	0,0005	0,00005	0,0003
		q_e	1,67	0,42	2,58
		R^2	0,8789	0,0209	0,9201
	Pseudo-segundo orden	K_2 (min^{-1})	0,056	-0,285	15,687
		q_e	3,43	2,61	15,82
R^2		0,9227	0,9971	0,9949	
Cantera 3	Experimental	q_e	3,06	2,48	14,74
	Pseudo-primero orden	K_1 (min^{-1})	0,0004	0,00006	0,0002
		q_e	1,05	0,45	2,99
		R^2	0,9535	0,0169	0,9764
	Pseudo-segundo orden	K_2 (min^{-1})	0,045	-0,256	7,499
		q_e	3,38	2,51	16,42
R^2		0,8516	0,9973	0,9765	

Para el cinc y el plomo, los coeficientes de correlación obtenidos para el modelo de pseudo-segundo orden, son muy altos, por encima de 0,97, y son mayores que los coeficientes de correlación del modelo de pseudo-primero orden. Por lo tanto, la etapa limitante de la velocidad, sería la quimisorción según Seifpanahi Shabani et al., (2013). En cualquier caso, los coeficientes de correlación para estos iones con el primer modelo, también son altos, por encima de 0,9.

Para el cadmio, los coeficientes de correlación obtenidos con los dos modelos son altos, pero algo inferiores a los del cinc y plomo. Para el filler calizo perteneciente a la cantera 3, el coeficiente de correlación obtenido para el modelo de pseudo-primero orden es mayor que coeficiente del modelo de pseudo-segundo orden.

En todos los casos, para el modelo de pseudo-primero orden, los casos los valores teóricos obtenidos para q_e (cantidad de ión adsorbido), difieren de los valores experimentales. Por el contrario, los valores teóricos del segundo modelo, son muy parecidos a los experimentales.

3.3.2.4. Isotermas de desorción

Las isotermas de desorción de las tres canteras estudiadas se muestran en las figuras 3.22, 3.23 y 3.24 y los valores numéricos de los metales en el equilibrio se recogen en las tablas 3.33, 3.34 y 3.35.

Tabla 3. 33. Valores numéricos de la isoterma de desorción del cinc.

DESORCIÓN Zn					
C _e (ppm)			q _e (mg/g)		
Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
10,20	9,00	9,00	$6,38 \cdot 10^{-02}$	$5,63 \cdot 10^{-02}$	$5,63 \cdot 10^{-02}$
3,25	7,05	6,05	$2,03 \cdot 10^{-02}$	$4,41 \cdot 10^{-02}$	$3,78 \cdot 10^{-02}$
2,00	2,68	0,40	$1,25 \cdot 10^{-02}$	$1,68 \cdot 10^{-02}$	$2,50 \cdot 10^{-03}$
0,47	0,34	0,13	$2,91 \cdot 10^{-03}$	$2,09 \cdot 10^{-03}$	$8,13 \cdot 10^{-04}$
0,02	0,17	0,08	$1,50 \cdot 10^{-04}$	$1,06 \cdot 10^{-03}$	$5,00 \cdot 10^{-04}$
0,16	0,14	0,05	$1,00 \cdot 10^{-03}$	$8,44 \cdot 10^{-04}$	$2,81 \cdot 10^{-04}$
0,07	0,07	0,02	$4,38 \cdot 10^{-04}$	$4,38 \cdot 10^{-04}$	$1,25 \cdot 10^{-04}$
0,02	0,02	0,01	$9,38 \cdot 10^{-05}$	$1,25 \cdot 10^{-04}$	$3,13 \cdot 10^{-05}$
0,01	0,01	0,01	$6,25 \cdot 10^{-05}$	$6,25 \cdot 10^{-05}$	$6,25 \cdot 10^{-05}$
0,00	0,00	0,00	$0,00 \cdot 10^{-00}$	$0,00 \cdot 10^{-00}$	$0,00 \cdot 10^{-00}$

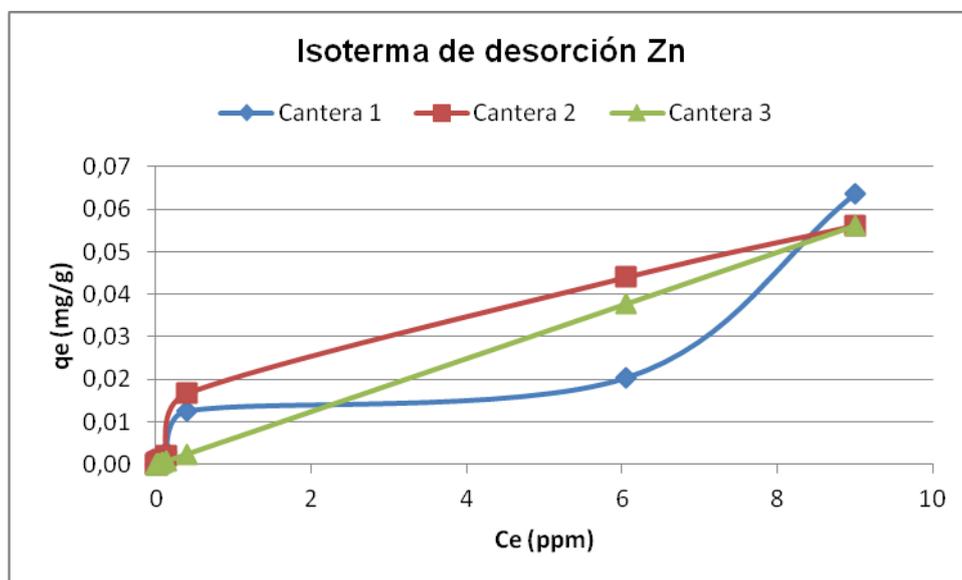


Figura 3. 22. Isoterma de desorción del cinc.

Tabla 3. 34. Valores numéricos de la isoterma de desorción del cadmio.

DESORCIÓN Cd					
C _e (ppm)			q _e (mg/g)		
Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
8,96·10 ⁻⁰³	1,24·10 ⁻⁰²	1,07·10 ⁻⁰²	5,60·10 ⁻⁰⁵	7,75·10 ⁻⁰⁵	6,69·10 ⁻⁰⁵
5,85·10 ⁻⁰³	9,52·10 ⁻⁰³	6,77·10 ⁻⁰³	3,65·10 ⁻⁰⁵	5,95·10 ⁻⁰⁵	4,23·10 ⁻⁰⁵
6,05·10 ⁻⁰³	5,03·10 ⁻⁰³	5,26·10 ⁻⁰³	3,78·10 ⁻⁰⁵	3,14·10 ⁻⁰⁵	3,29·10 ⁻⁰⁵
3,66·10 ⁻⁰³	4,53·10 ⁻⁰³	4,85·10 ⁻⁰³	2,29·10 ⁻⁰⁵	2,83·10 ⁻⁰⁵	3,03·10 ⁻⁰⁵
3,10·10 ⁻⁰³	1,60·10 ⁻⁰³	2,25·10 ⁻⁰³	1,94·10 ⁻⁰⁵	1,00·10 ⁻⁰⁵	1,41·10 ⁻⁰⁵
2,80·10 ⁻⁰³	2,11·10 ⁻⁰³	3,16·10 ⁻⁰³	1,75·10 ⁻⁰⁵	1,32·10 ⁻⁰⁵	1,98·10 ⁻⁰⁵
1,21·10 ⁻⁰³	9,21·10 ⁻⁰⁴	6,77·10 ⁻⁰⁴	7,53·10 ⁻⁰⁶	5,76·10 ⁻⁰⁶	4,24·10 ⁻⁰⁶
7,17·10 ⁻⁰⁴	4,64·10 ⁻⁰⁴	5,66·10 ⁻⁰⁴	4,48·10 ⁻⁰⁶	2,90·10 ⁻⁰⁶	3,54·10 ⁻⁰⁶
7,34·10 ⁻⁰⁴	2,59·10 ⁻⁰⁴	2,94·10 ⁻⁰⁴	4,59·10 ⁻⁰⁶	1,62·10 ⁻⁰⁶	1,84·10 ⁻⁰⁶
4,44·10 ⁻⁰⁴	3,19·10 ⁻⁰⁴	4,44·10 ⁻⁰⁴	2,78·10 ⁻⁰⁶	1,99·10 ⁻⁰⁶	2,78·10 ⁻⁰⁶

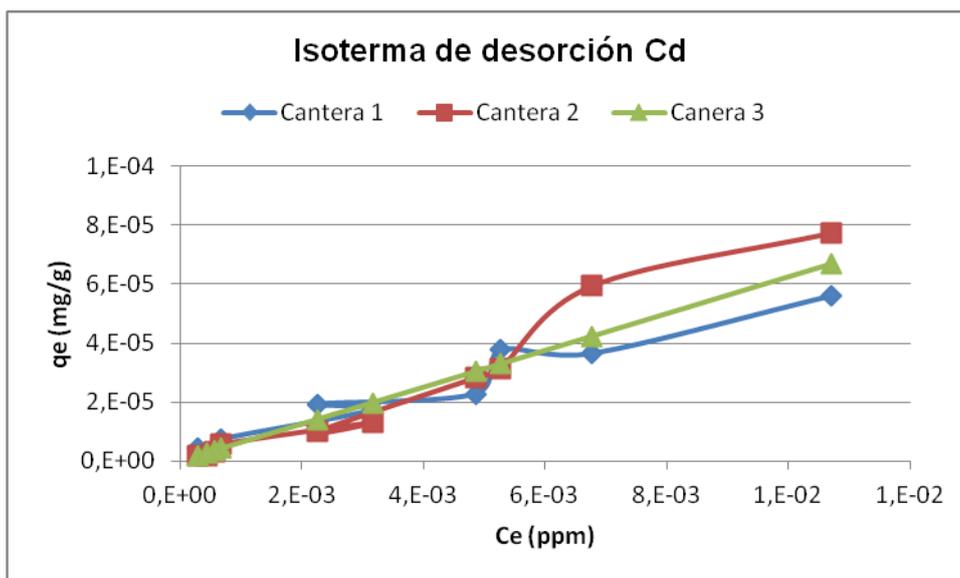


Figura 3. 23. Isoterma de desorción del cadmio.

Tabla 3. 35. Valores numéricos de la isoterma de desorción del plomo.

DESORCIÓN Pb					
C _e (ppm)			q _e (mg/g)		
Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3	Cantera 1	Cantera 2	Cantera 3
7,18·10 ⁻⁰²	6,36·10 ⁻⁰²	7,35·10 ⁻⁰²	4,49·10 ⁻⁰⁴	3,97·10 ⁻⁰⁴	4,59·10 ⁻⁰⁴
5,64·10 ⁻⁰²	5,44·10 ⁻⁰²	5,07·10 ⁻⁰²	3,52·10 ⁻⁰⁴	3,40·10 ⁻⁰⁴	3,17·10 ⁻⁰⁴
5,38·10 ⁻⁰²	4,97·10 ⁻⁰²	5,50·10 ⁻⁰²	3,36·10 ⁻⁰⁴	3,11·10 ⁻⁰⁴	3,44·10 ⁻⁰⁴
5,76·10 ⁻⁰²	4,86·10 ⁻⁰²	3,80·10 ⁻⁰²	3,60·10 ⁻⁰⁴	3,04·10 ⁻⁰⁴	2,37·10 ⁻⁰⁴
4,54·10 ⁻⁰²	3,79·10 ⁻⁰²	3,20·10 ⁻⁰²	2,84·10 ⁻⁰⁴	2,37·10 ⁻⁰⁴	2,00·10 ⁻⁰⁴
5,04·10 ⁻⁰²	2,90·10 ⁻⁰²	2,77·10 ⁻⁰²	3,15·10 ⁻⁰⁴	1,81·10 ⁻⁰⁴	1,75·10 ⁻⁰⁴
4,56·10 ⁻⁰³	6,23·10 ⁻⁰³	4,55·10 ⁻⁰³	2,85·10 ⁻⁰⁵	3,89·10 ⁻⁰⁵	2,84·10 ⁻⁰⁵
3,51·10 ⁻⁰³	4,44·10 ⁻⁰⁴	3,18·10 ⁻⁰⁴	2,20·10 ⁻⁰⁵	2,78·10 ⁻⁰⁶	1,99·10 ⁻⁰⁶
3,04·10 ⁻⁰⁴	2,23·10 ⁻⁰⁴	2,96·10 ⁻⁰⁴	1,90·10 ⁻⁰⁶	1,39·10 ⁻⁰⁶	1,85·10 ⁻⁰⁶
5,20·10 ⁻⁰⁵	1,61·10 ⁻⁰³	9,80·10 ⁻⁰⁵	3,25·10 ⁻⁰⁷	1,01·10 ⁻⁰⁶	6,13·10 ⁻⁰⁷

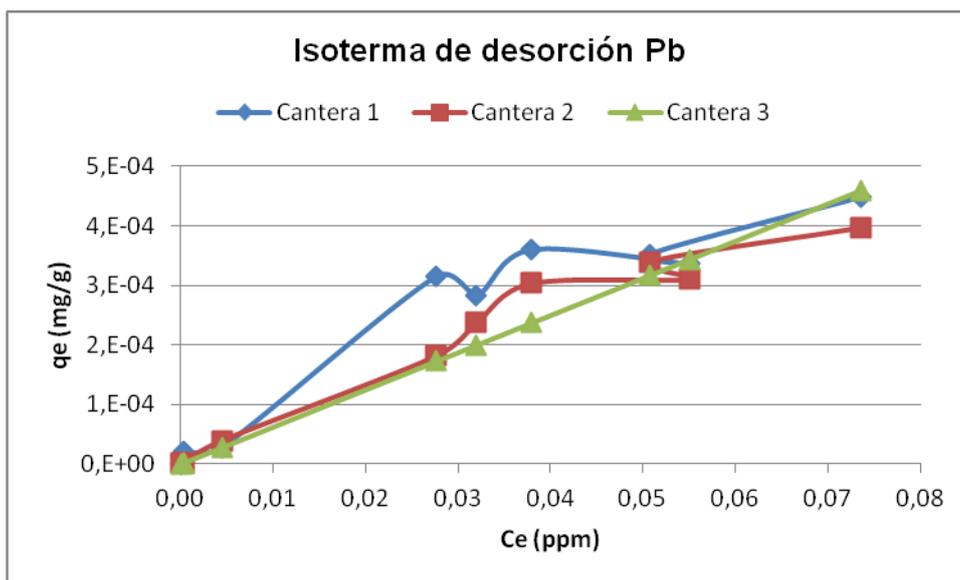
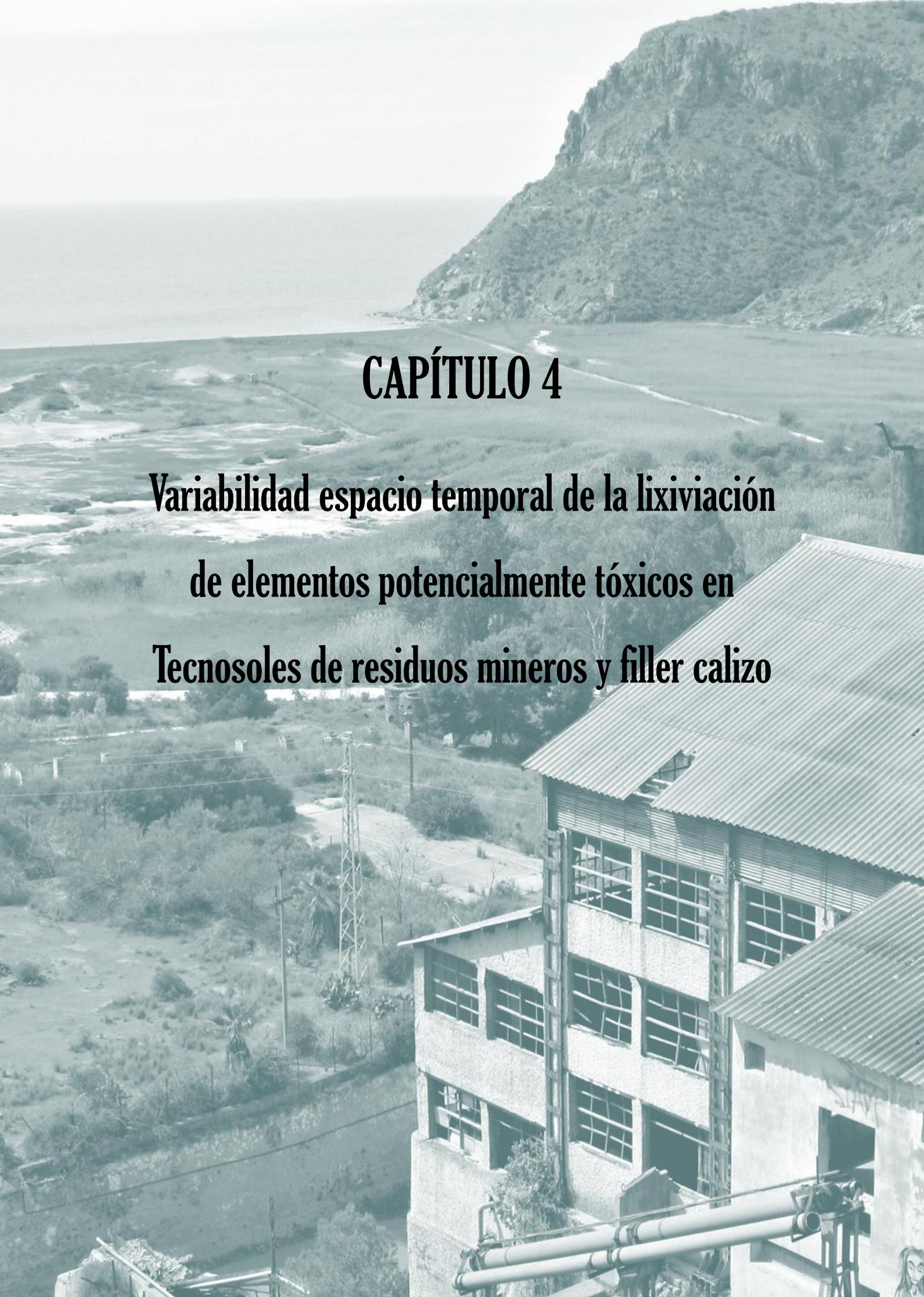


Figura 3. 24. Isoterma de desorción del plomo.

Como se puede observar, tanto para el cinc como para el cadmio, los resultados muestran una ligera linealidad, siendo los resultados del plomo peores.

Para las tres canteras y cada uno de los metales, las concentraciones medidas en las disoluciones son muy bajas. Si tenemos en cuenta que las muestras estuvieron, previamente a los ensayos de desorción, en contacto con disoluciones de cinc de 2500 ppm y cadmio y plomo de 500 ppm, y que adsorbían más del 90% de estos metales, la cantidad liberada es mínima, por debajo del 1 % de la cantidad adsorbida.



CAPÍTULO 4

**Variabilidad espacio temporal de la lixiviación
de elementos potencialmente tóxicos en
Tecnosoles de residuos mineros y filler calizo**

4.1. Introducción

Los Tecnosoles son suelos artificiales de origen técnico según la “Base de Referencia Mundial del Recurso del suelo” (IUSS Grupo de Trabajo WRB, 2007). Pueden contener gran cantidad de *artefactos* (algo en el suelo hecho o extraído de la tierra por el hombre), o estar sellados por *roca dura técnica* (material duro creado por el hombre, que tiene propiedades diferentes a la roca natural). Este grupo incluye suelos de desechos (rellenos, lodos, escorias, escombros o desechos de minería y cenizas), pavimentos con materiales subterráneos no consolidados, suelos con geomembranas y suelos construidos con materiales elaborados por el hombre.

La preparación de Tecnosoles puede ser un método de reutilización de residuos viable económicamente, además de una forma de devolución de los elementos que contienen a los ciclos biogeoquímicos (Yao et al., 2009).

Cada año, la Unión Europea tira alrededor de 2,7 billones de toneladas de residuos, de los cuales 98 millones se consideran residuos peligrosos (UE, 2011).

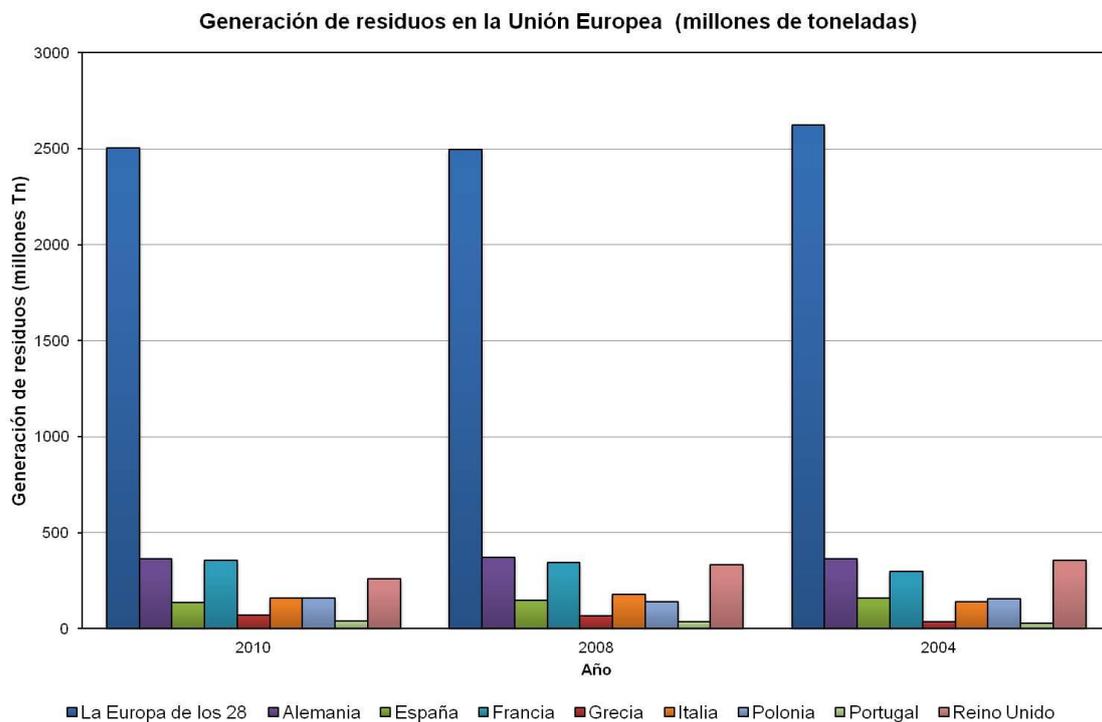


Figura 4. 1. Generación de residuos en la Unión Europea en 2010, 2008 y 2004, en millones de toneladas (EUROSTAT, 2014).

En la figura 4.1, se puede observar la evolución de la generación de residuos en la Unión Europea, y algunos de los países miembros, durante los años 2010, 2008

y 2004. La Oficina Estadística de la Unión Europea (EUROSAT), establece para el cómputo global de los residuos las categorías de residuos químicos y médicos, residuos reciclables, equipamientos, residuos vegetales y animales, mezclas de residuos comunes u ordinarios, lodos comunes y residuos solidificados y minerales. Durante estos años la generación se ha mantenido prácticamente constante, a pesar de la crisis, y España, ha pasado a producir de 161 millones de toneladas de residuos en 2004 a 138 millones de toneladas en 2010.

En promedio, de los residuos sólidos, sólo un 40% son reutilizados o reciclados, y el resto se depositan en vertederos o se incineran. Mejorar la gestión de los residuos, así como la mejora de los usos de los recursos disponibles, puede generar nuevos mercados y crear nuevos puestos de trabajo, fomentando una menor dependencia de las importaciones de materias primas y un menor impacto sobre el medio ambiente (UE, 2011).

Distintos tipos de residuos han sido utilizados como enmiendas de suelos para la fabricación de Tecnosoles. Entre los residuos utilizados, se encuentran los lodos de depuradoras (Camps Arbostain et al., 2008; Wang et al., 2008; Asensio et al., 2013), cenizas volantes (Pérez-López et al., 2007; Lu et al., 2013), residuos de fábricas de papel, o compost de residuos verdes (Asensio et al., 2013). La eficacia de los residuos como enmiendas, ha sido cuestionada en numerosas ocasiones, sobre todo, en el caso de los lodos de aguas residuales, debido a su contenido en elementos traza, que pueden agravar las condiciones de los suelos degradados (Asensio et al., 2013).

Por lo general, los suelos de minas son poco profundos, no estructurados, y pobres en nutrientes y materia orgánica (Vega et al., 2009). Además, la oxidación de los minerales de azufre, genera acidez, aumentando la movilidad de ciertos metales, que pueden llegar a contaminar terrenos cercanos y afectar a la vegetación (ITRC, 2005). Un método para aumentar el pH y disminuir la movilidad de los metales, así como, favorecer el restablecimiento de la vegetación, es la aplicación de enmiendas ricas en cal, y materia orgánica (Novo et al., 2013), una práctica habitual para tratar suelos ácidos (Clemente et al., 2003; Yang et al., 2011; Melgar-Ramírez et al., 2012). Por ejemplo, Melgar-Ramírez et al., (2012), utilizan lodos de mármol, como material inorgánico, y compost de residuos de plantas herbáceas, como material orgánico, producidos en zonas cercanas, para tratar muestras procedentes de una mina de azufre en una zona semiárida del Mediterráneo. Vega et al., (2005), también advierten de las repercusiones positivas de utilizar enmiendas de cal y material orgánico, para mejorar la calidad de los suelos de minas, en este caso, de cobre y carbón en Galicia.

El uso de compost en suelos degradados, procedente de distintas fuentes, puede ayudar a mejorar las propiedades físicas, químicas y biológicas de estos suelos, por la materia orgánica que aportan. Sin embargo, dependiendo de su procedencia y características, además, pueden aportar y aumentar el contenido de elementos potencialmente tóxicos en el suelo, con sus correspondientes efectos negativos (Almendro-Candel et al., 2013). Por lo tanto, es importante verificar que estas enmiendas orgánicas no incrementen en exceso la concentración de metales de los suelos, aumentando el problema (Asensio et al., 2013). Jordão et al., (2003) evaluaron en contenido en cadmio, cinc, cobre, manganeso, níquel, y plomo en suelos tratados con compost procedente de residuos sólidos urbanos, estiércol de ganado y residuos vegetales, y poda de árboles comestibles, observando el aumento de la concentración de estos metales en el suelo.

Los residuos de caliza, o materiales que contengan carbonato cálcico, han sido aplicados “in situ” como enmiendas de forma satisfactoria, incluso comparando los resultados frente a los obtenidos con otros materiales, para tratar suelos contaminados con elementos potencialmente tóxicos (Lee et al 2009; Fernández-Caliani y Barba-Brioso, 2010; Wang et al., 2014).

Un ejemplo de experiencias en campo, donde se han construido Tecnosoles utilizando filler calizo, es el Proyecto Piloto de regeneración de los suelos contaminados de la Bahía de Portmán (Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2009).



Figura 4. 2. Esquema con el perfil del Tecnosol piloto y situación de las parcelas piloto en la bahía (Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2009).

En este proyecto, donde se ha aplicado la tecnología de descontaminación in situ de precipitación química/estabilización, se realizan dos experiencias en campo, en dos parcelas diferentes. El filler calizo, se mezcla con el sedimento de la bahía, y

sobre él, se disponen una serie de capas u horizontes. Una capa de gravas, y otra capa más superficial, que dependiendo de la parcela de estudio, son de tierra vegetal o de arena de playa. Sobre la tierra vegetal, se cultiva vegetación común en la zona, como el esparto (*Stipa tenacissima*).



Figura 4. 3. (A) Parcela con tierra vegetal donde se ha cultivado especies autóctonas (Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2009); (B) Parcela con arena de playa donde ha crecido vegetación silvestre espontánea.

Después de la selección de los posibles adsorbentes, en función del tipo de contaminantes, y su disponibilidad, se debe comprobar la interacción de estos adsorbentes con los contaminantes y sedimentos, para evaluar su rendimiento y verificar o ampliar la información obtenida de la literatura. Las pruebas realizadas culminaran con el establecimiento de la formulación de la composición de la mezcla de adsorbente y su dosis requerida, que será revisada y constatada en la siguiente etapa.

La estabilidad a largo plazo de los elementos inmovilizados no se puede predecir en base a los ensayos de laboratorio. Las pruebas de lixiviación estandarizadas no cubren todos los escenarios reales que pueden tener lugar (Kumpiene et al., 2008). Los datos obtenidos en test estandarizados para la disolución de carbonatos, en laboratorio, pueden diferir de los obtenidos en las pruebas de campo (Ardau et al., 2009). Es necesaria una escala de aplicación intermedia, para poder valorar la evolución de los métodos que se quieren adoptar. Las pruebas en grandes tambores o contenedores, ayudan a conocer de una forma más realista y/o efectiva cómo evolucionan la composición y el volumen de agua de los lixiviados y otros parámetros (Lottermoser, 2010). Todo ello, apoyándose también, en el posible uso de programas informáticos para poder simular probables situaciones ambientales (Veiga del Baño, 2011).

De esta forma, antes de trasladar las medidas de estabilización a campo, a gran escala, como paso intermedio, se aplican a una escala más reducida, intermedia o piloto, en contenedores, para así poder analizar y conocer mejor el comportamiento y evolución de los tratamientos, y estimar, en función de sus características, en qué medida favorecen la recuperación de la zona y cómo evolucionan los lixiviados que se producen.

4.2. Materiales y métodos

4.2.1. Caracterización del material contaminado

Para el diseño de las experiencias de lixiviación de los Tecnosoles, en los contenedores, se han utilizado cuatro sedimentos representativos de la Bahía de Portmán, con altos contenidos en hierro y elementos potencialmente tóxicos.

En las tablas 4.1, 4.2 y 4.3, se muestra la granulometría, mineralogía y el contenido en hierro y elementos potencialmente tóxicos totales y solubles de los sedimentos.

Tabla 4. 1. Granulometría de los sedimentos A, B, C y D.

GRANULOMETRÍA						
Sedimento	<2µm	2-20µm	20-50µm	50-100µm	100-250µm	250-500µm
A	20,9	27,2	38,6	13,3	0,0	0,0
B	0,1	0,2	0,2	0,1	4,6	50,6
C	12,5	33,7	26,2	6,6	20,8	0,2
D	0,4	1,0	1,3	0,7	6,1	29,3

Tabla 4. 2. Mineralogía de los sedimentos A, B, C y D.

MINERALOGÍA									
A	Natrojarosita	Cuarzo	Moscovita	Yeso	Hematites	Magnetita	Goethita	Amorfos	-
	32	12	24	8	2	3	6	13	-
B	Cuarzo	Siderita	Hematites	Magnetita	Clinocloro	Goethita	Moscovita	Calcita	Amorfos
	6	34	3	7	15	5	14	3	13
C	Natrojarosita	Yeso	Copiapita	Magnetita	Moscovita	Cuarzo	Hematites	Amorfos	-
	38	6	20	4	12	4	3	13	-
D	Natrojarosita	Yeso	Cuarzo	Moscovita	Clinocloro	Magnetita	Pirita	Hematites	Amorfos
	21	6	4	12	10	15	13	8	11

Tabla 4. 3. Totales y solubles de hierro y elementos potencialmente tóxicos de los sedimentos A, B, C y D.

TOTALES						
Sedimento	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Fe (%)
A	419±38	1844±105	0.20±0.08	24±2	2075±42	33.00±0.65
B	175±9	1034±93	4.98±0.14	32±3	9247±901	31.86±1.88
C	376±32	1775±92	0.47±1.4	27±1	2015±65	31.57±2.20
D	333±30	2161±42	2.18±0.79	37±3	4641±313	33.23±2.16
ELUTRIADOS						
Sedimento	As (µg/kg)	Pb (µg/kg)	Cd (µg/kg)	Cu (µg/kg)	Zn (mg/kg)	Fe (mg/kg)
A	18767	47	153	1321	183	9291
B	1	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C	12844	38	316	1964	423	21609
D	2371	84	2397	1885	1150	9224
L.C.	0,03	10	0,2	10	0,05	0,3

4.2.2. Diseño de la experiencia y toma de muestras. Contenedores de los sedimentos

En los contenedores de los sedimentos, se estudia el comportamiento de los Tecnosoles fabricados con los cuatro sedimentos de la Bahía de Portmán (A, B, C y D).

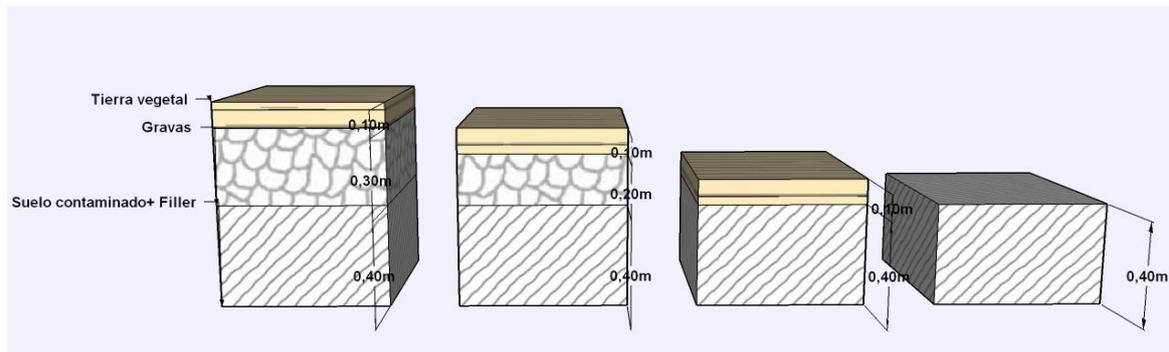


Figura 4. 4. Esquema de las distintas configuraciones de los Tecnosoles, donde varía el porcentaje de la mezcla sedimento-filler y el tipo de cubierta.

Los sedimentos se mezclan, en distintas proporciones, con filler calizo procedente de las canteras de la Región de Murcia (material descrito con anterioridad).

La composición de los suelos se muestra en las tablas que se presentan a continuación. Se han dividido en cuatro grupos, dependiendo del porcentaje de filler que contienen (0, 10, 20 y 30%). Los contenedores señalados en rojo, no presentan cubierta alguna. En naranja, los contenedores que poseen una capa de tierra vegetal en superficie de 10 cm. En amarillo, los contenedores con una cubierta formada por 20 cm de gravas y 10 cm de tierra vegetal en superficie. Y en verde, los contenedores con una cubierta formada por 30 cm de gravas y 10 cm de tierra vegetal en superficie.

Tabla 4. 4. Composición de los Tecnosoles con tratamiento del 0% de filler calizo.

Contenedor	Sedimento	Muestra (40cm) (%)	Filler (%)	Gravas (cm)	Tierra vegetal (cm)
C15	A	100	-	-	-
C16	B	100	-	-	-
C17	C	100	-	-	-
C18	D	100	-	-	-
C19	A	100	-	-	10
C20	B	100	-	-	10
C21	C	100	-	-	10
C22	D	100	-	-	10
C23	A	100	-	20	10
C24	B	100	-	20	10
C25	C	100	-	20	10
C26	D	100	-	20	10
C27	A	100	-	30	10
C28	B	100	-	30	10
C29	C	100	-	30	10
C30	D	100	-	30	10

Tabla 4. 5. Composición de los Tecnosoles con tratamiento del 10% de filler calizo.

Contenedor	Sedimento	Muestra (40cm) (%)	Filler (%)	Gravas (cm)	Tierra vegetal (cm)
C31	A	90	10	-	-
C32	B	90	10	-	-
C33	C	90	10	-	-
C34	D	90	10	-	-
C35	A	90	10	-	10
C36	B	90	10	-	10
C37	C	90	10	-	10
C38	D	90	10	-	10
C39	A	90	10	20	10
C40	B	90	10	20	10
C41	C	90	10	20	10
C42	D	90	10	20	10
C43	A	90	10	30	10
C44	B	90	10	30	10
C45	C	90	10	30	10
C46	D	90	10	30	10

Tabla 4. 6. Composición de los Tecnosoles con tratamiento del 20% de filler calizo.

Contenedor	Sedimento	Muestra (40cm) (%)	Filler (%)	Gravas (cm)	Tierra vegetal (cm)
C47	A	80	20	-	-
C48	B	80	20	-	-
C49	C	80	20	-	-
C50	D	80	20	-	-
C51	A	80	20	-	10
C52	B	80	20	-	10
C53	C	80	20	-	10
C54	D	80	20	-	10
C55	A	80	20	20	10
C56	B	80	20	20	10
C57	C	80	20	20	10
C58	D	80	20	20	10
C59	A	80	20	30	10
C60	B	80	20	30	10
C61	C	80	20	30	10
C62	D	80	20	30	10

Tabla 4. 7. Composición de los Tecnosoles con tratamiento del 30% de filler calizo.

Contenedor	Sedimento	Muestra (40cm) (%)	Filler (%)	Gravas (cm)	Tierra vegetal (cm)
C63	A	70	30	-	-
C64	B	70	30	-	-
C65	C	70	30	-	-
C66	D	70	30	-	-
C67	A	70	30	-	10
C68	B	70	30	-	10
C69	C	70	30	-	10
C70	D	70	30	-	10
C71	A	70	30	20	10
C72	B	70	30	20	10
C73	C	70	30	20	10
C74	D	70	30	20	10
C75	A	70	30	30	10
C76	B	70	30	30	10
C77	C	70	30	30	10
C78	D	70	30	30	10

Los contenedores en los que se depositan los sedimentos con diferentes grados de tratamiento, tienen forma trapezoidal. La altura de los recipientes es de 81 cm, y disponen de un grifo en la parte inferior, para la recogida de muestras líquidas (figura 4.5).

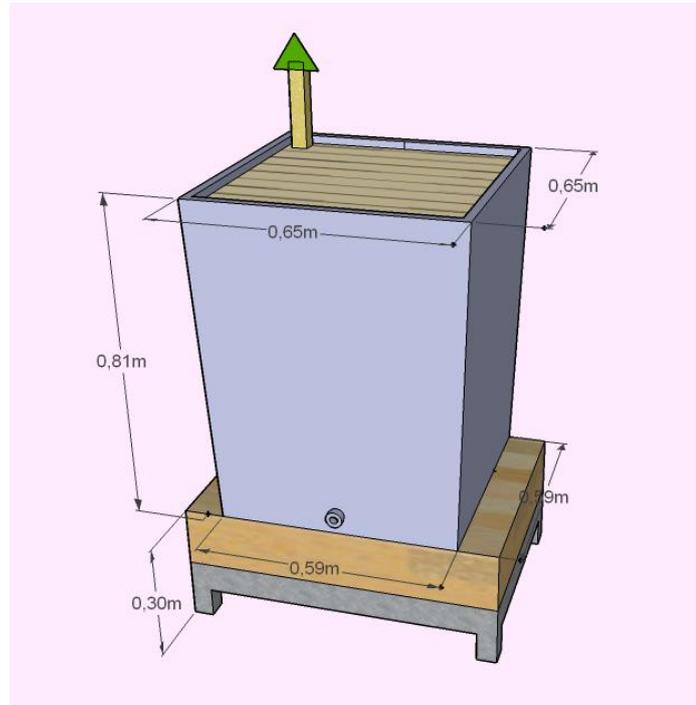


Figura 4. 5. Representación tipo de un contenedor.

La disposición, en planta, de los contenedores en la nave se muestra en la figura 4.6. Cada fila doble, presenta un porcentaje de filler diferente, que se indica mediante la utilización de formas geométricas. El 0% de filler un triángulo, el 10% de filler un cuadrado, el 20% un pentágono y el 30% de filler un círculo. Además, estas formas geométricas tienen un color diferente, en función del tipo de cubierta que poseen. El color rojo, si no presentan cubierta, el color naranja, si la cubierta está formada solamente por una capa de tierra vegetal de 10 cm, amarillo, si la cubierta está formada por 10 cm de tierra vegetal sobre una capa de grava de 20 cm, y finalmente verde, si junto con la capa de tierra vegetal de 10 cm hay una capa de grava de 30 cm.

% Filler	Tipo de cubierta							
	Sin cubierta	10 cm T.Vegetal	10 cm T.Vegetal 20 cm Gravas	10 cm T.Vegetal 30 cm Gravas				
0 % Filler 	15	16	19	20	23	24	27	28
	18	17	22	21	26	25	30	29
10 % Filler 	31	32	35	36	39	40	43	44
	34	33	38	37	42	41	46	45
20 % Filler 	47	48	51	52	55	56	59	60
	50	49	54	53	58	57	62	61
30 % Filler 	63	64	67	68	71	72	75	76
	66	65	70	69	74	73	78	77

Figura 4. 6. Disposición en planta de los contenedores.



Figura 4. 7. Disposición en planta de los contenedores y detalles.

En la figura 4.8, se muestra un modelo en tres dimensiones de la disposición en planta de los contenedores anteriormente citada.

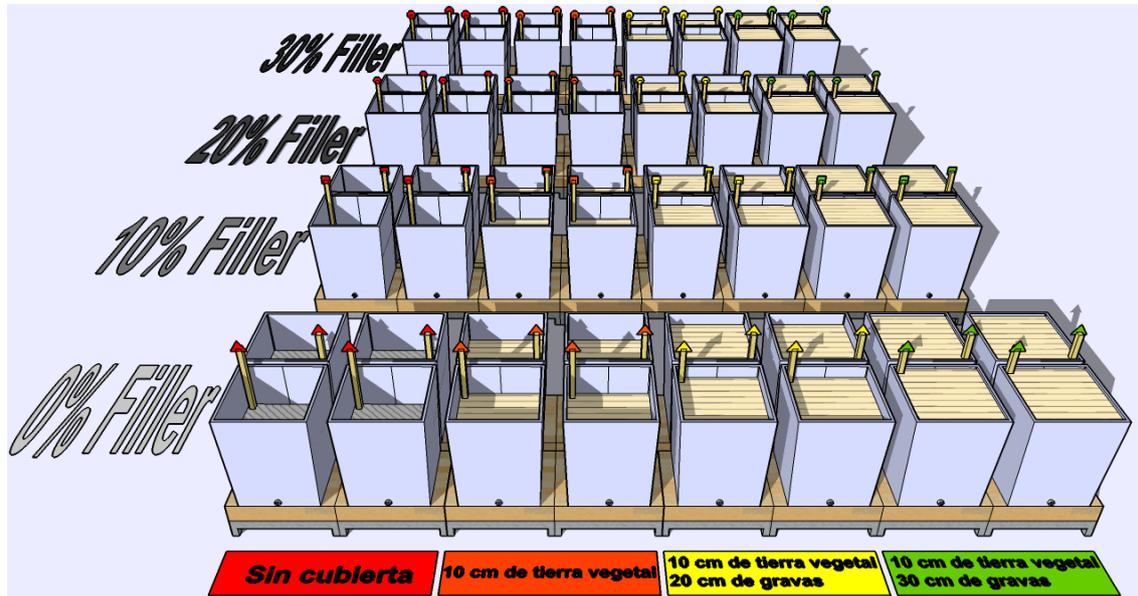


Figura 4. 8. Modelo en 3 dimensiones de la disposición de los contenedores.

El volumen irrigado a cada uno de los contenedores depende del volumen de sedimento tratado. La relación líquido-sólido para el sedimento tratado es aproximadamente 0,1 l/kg, por lo que los valores obtenidos para los lixiviados se pueden comparar con los valores de los límites de lixiviación correspondientes a la orden AAA/661/2013 de 18 de abril por la que se modifican los anexos I, II y III del Real Decreto 1481/2001.

Para calcular el volumen de riego necesario, se han tenido en cuenta las siguientes consideraciones:

- Al tener los contenedores forma trapezoidal, se toma un valor medio para el ancho y para la base de 0,62 cm.
- La altura del sedimento tratado dentro de todos los contenedores es 0,40 cm.
- La densidad de 3,1 g/cm³ utilizada es una media estimada/calculada de las densidades de las distintas mezclas de los suelos, que están compuestos por cuatro sedimentos diferentes, y distintos porcentajes de mezcla con el filler, que varía entre el 0, 10, 20 y 30 %.

Previamente al riego, se realiza un riego de humectación. Dependiendo de la cubierta, la capacidad de retención del agua calculada *in situ*, según lo descrito en la metodología, varía dependiendo del material. De este modo:

- La tierra vegetal (10 cm) tiene una capacidad de retención media de 212 l/m³, por lo que para un volumen de 0,03844 m³, el volumen de humectación es de 8,15 litros.
- Las gravas tienen una capacidad de retención de 55 l/m³. Existen 2 volúmenes distintos de cubierta de gravas en los contenedores (20 cm y 30 cm de espesor), por lo que los volúmenes de humectación son 4,23 y 6,34 litros.
- La mezcla sedimento/filler (40cm) tiene una capacidad de retención media de 71 l/m³, por lo que para un volumen de 0,15376 m³, el volumen de humectación es de aproximadamente 11 litros.

El riego de humectación y el riego para la lixiviación de los suelos, ha sido el siguiente:

Tecnosoles sin cubierta de tierra vegetal					
15, 16, 17, 18, 31, 32, 33, 34, 47, 48, 49, 50, 63, 64, 65 y 66					
Humectación		24 h	Riego		
Vol. Cubierta (m ³)	Vol. Humectación (l)		Vol. mezcla (m ³)	Masa (kg)	Vol. Riego (l)
-	11		0,1538	477	48

Figura 4. 9. Volumen de riego total de los suelos sin cubierta.

Tecnosoles con 10 cm de tierra vegetal					
19, 20, 21, 22, 35, 36, 37, 38, 51, 52, 53, 54, 67, 68, 69 y 70					
Humectación		24 h	Riego		
Vol. Cubierta (m ³)	Vol. Humectación (l)		Vol. mezcla (m ³)	Masa (kg)	Vol. Riego (l)
0,0384	11+8,15 = 19,15		0,1538	477	48

Figura 4. 10. Volumen de riego total de los Tecnosoles con 10 cm de tierra vegetal.

Tecnosoles con 10 cm de tierra vegetal y 20 cm de gravas

23, 24, 25, 26, 39, 40, 41, 42, 55, 56, 57, 58, 71, 72, 73 y 74

Humectación		24 h	Riego		
Vol. Cubierta (m ³)	Vol. Humectación (l)		Vol. mezcla (m ³)	Masa (kg)	Vol. Riego (l)
0,1153	11+8,15+4,23=23,38	⇒	0,1538	477	48

Figura 4. 11. Volumen de riego total de los Tecnosoles con 10 cm de tierra vegetal y 20 cm de gravas.

Tecnosoles con 10 cm de tierra vegetal y 30 cm de gravas

27, 28, 29, 30, 43, 44, 45, 46, 59, 60, 61, 62, 63, 75, 76, 77 y 78

Humectación		24 h	Riego		
Vol. Cubierta (m ³)	Vol. Humectación (l)		Vol. mezcla (m ³)	Masa (kg)	Vol. Riego (l)
0,1538	11+8,15+6,34=25,49	⇒	0,1538	477	48

Figura 4. 12. Volumen de riego total de los Tecnosoles con 10 cm de tierra vegetal y 30 cm de gravas.

Tanto el riego de humectación, como el riego para la lixiviación, se realizan mediante un sistema de goteo, controlado mediante un caudalímetro. El agua utilizada, proviene directamente de la red de abastecimiento de agua potable.

Transcurridas 24 horas desde el riego de humectación, se realiza el riego para la lixiviación. Una vez finalizado este riego, se abren las llaves de los grifos y se colocan los recipientes de recogida de muestras en la parte inferior. Transcurridas 24 horas se mide el pH y la conductividad de los lixiviados recogidos y se toma un alícuota para realizar un estudio comparativo de los distintos tratamientos y el efecto de las cubiertas. La recogida de muestra continúa hasta que termina la lixiviación, ya que no todos los contenedores tardan en lixiviar el mismo tiempo. El resto de lixiviado recogido, se deposita en bidones debidamente rotulados para su almacenamiento y posterior gestión.



Figura 4. 13. Recogida de lixiviados.

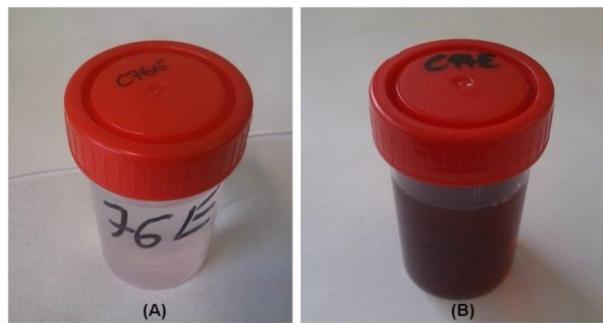


Figura 4. 14. (A) Lixiviado incoloro, con pH básico. (B) Lixiviado rojo, ácido.

4.3. Resultados

4.3.1. Estudio de detalle de la variabilidad de los lixiviados en función del tipo de tratamiento y del tipo de suelo

4.3.1.1. Variabilidad de pH y conductividad eléctrica de los lixiviados

Los valores de pH obtenidos en las muestras líquidas de los lixiviados de los contenedores, se muestran en la tabla 4.8 y en la tabla 4.9 la conductividad eléctrica.

Tabla 4. 8. pH de los lixiviados de los contenedores.

Cubierta	S.	0 % Filler		10 % Filler		20 % Filler		30 % Filler	
		Muestra	pH	Muestra	pH	Muestra	pH	Muestra	pH
S. C.	A	C15	1,51	C31	7,38	C47	7,58	C63	7,54
	B	C16	7,20	C32	7,89	C48	6,04	C64	7,03
	C	C17	1,36	C33	2,09	C49	7,85	C65	7,60
	D	C18	1,49	C34	2,30	C50	2,67	C66	7,98
10TV	A	C19	1,34	C35	7,55	C51	7,10	C67	7,05
	B	C20	7,05	C36	8,05	C52	7,23	C68	8,21
	C	C21	1,40	C37	1,71	C53	4,41	C69	7,93
	D	C22	1,44	C38	3,05	C54	3,55	C70	7,64
10TV20G	A	C23	1,53	C39	7,72	C55	7,37	C71	7,02
	B	C24	7,68	C40	7,78	C56	7,70	C72	7,61
	C	C25	1,23	C41	1,98	C57	4,57	C73	7,78
	D	C26	1,29	C42	4,51	C58	4,48	C74	7,73
10TV30G	A	C27	1,71	C43	7,96	C59	7,60	C75	7,72
	B	C28	7,90	C44	7,92	C60	7,82	C76	8,12
	C	C29	1,30	C45	1,94	C61	1,94	C77	7,90
	D	C30	1,25	C46	2,05	C62	7,20	C78	7,51

El pH de las aguas de los lixiviados, va desde valores básicos, por encima de 8, hasta valores muy ácidos, cercanos a 1.

Dependiendo del pH, los contaminantes iónicos se encontrarán en una situación de movilización o de inmovilización. Por tanto, el pH es un parámetro físico-químico básico para predecir el comportamiento de estos iones. Un pH superior a 7 se traducirá en la inmovilización de los iones, disminuyendo el riesgo de movilización de los mismos a las aguas subterráneas.

Al analizar los resultados en función al porcentaje de filler añadido en el tratamiento, tipo de sedimento y cubierta que posee, se observa:

Con un 0 % de filler:

- Sedimento tipo A: Los valores de pH son ácidos, por debajo de 2, sin que influya el tipo de cubierta.
- Sedimento tipo B: Todos los valores de pH son básicos desde el primer momento, por encima de 7 y muy similares. Puede que la cubierta influya ligeramente en ellos, aumentando el pH.
- Sedimento tipo C: Todos los valores de pH son ácidos, por debajo de 1,5, y la cubierta no influye en el pH.
- Sedimento tipo D: Los valores de pH, para todas las muestras de sedimento tipo D, se mantienen ácidos, por debajo de 2.

Con un 10 % de filler:

- Sedimento tipo A: Al añadir un 10 % de filler, todos los valores se vuelven básicos, por encima de 7, aumentando ligeramente al aumentar la cubierta.
- Sedimento tipo B: Los valores de pH de todas las muestras se mantienen básicos, por encima de 7.
- Sedimento tipo C: Al añadir un 10 % de filler al sedimento C, los valores de pH aumentan ligeramente respecto a los valores de pH del sedimento sin filler, pero todavía mantienen niveles de acidez altos, cercanos a 2.
- Sedimento tipo D: Los valores de pH aumentan ligeramente al añadir un 10 % de filler, influyendo un poco más que en el caso anterior, pero manteniéndose, del mismo modo, ácidos.

Con un 20 % de filler:

- Sedimento tipo A: El pH de los lixiviados se mantiene básico, por encima de 7, aunque hay un ligero descenso con respecto a la mezcla al 10 %, y al aumentar la cubierta.
- Sedimento tipo B: Del mismo modo que con el sedimento A, al aumentar el porcentaje de filler en este tipo de sedimento, los valores

de pH descienden levemente con respecto a la mezcla del 10 %, aunque se mantienen en torno a 7.

- Sedimento tipo C: Al añadir un 20 % de filler el comportamiento del pH varía entre las muestras con y sin cubierta. El valor de pH de la muestra sin cubierta está por encima de 7, mientras que el resto continúa teniendo valores ácidos.
- Sedimento tipo D: Los valores de pH obtenidos se mantienen ácidos, excepto la muestra con cubierta de 10 cm de tierra vegetal y 30 cm de gravas, que alcanza un valor por encima de 7.

Con un 30 % de filler:

- Sedimento tipo A: Los valores de pH se mantienen básicos, en torno a 7.
- Sedimento tipo B: Todos los valores de pH son básicos, aumentando incluso por encima de 8.
- Sedimento tipo C: Sólo al aumentar el porcentaje de filler al 30 %, todos los valores de pH, para el sedimento C, son básicos, por encima de 7. El tipo de cubierta no influye en los valores de pH que se obtienen.
- Sedimento tipo D: Al igual que en el caso anterior, únicamente se obtienen valores de pH básicos para todas las muestras del sedimento D al tratarlas con un 30 % de filler.

En general, al aumentar el porcentaje de filler añadido en los contenedores, el pH de los lixiviados aumenta. El tratamiento con los carbonatos (filler) es más efectivo que las cubiertas, que no influyen de forma significativa en el pH. Únicamente, con un 30 % de filler, todos los valores de pH obtenidos son básicos.

Tabla 4. 9. Conductividad (mS/cm) de los lixiviados de los contenedores.

Cubierta	S.	0 % Filler	10 % Filler	20 % Filler	30 % Filler				
		Conductividad (mS/cm)							
		Muestra	C	Muestra	C	Muestra	C	Muestra	C
S. C.	A	C15	20,12	C31	15,27	C47	21,51	C63	20,02
	B	C16	2,74	C32	5,30	C48	5,58	C64	6,48
	C	C17	20,51	C33	18,14	C49	3,84	C65	3,00
	D	C18	24,12	C34	20,54	C50	6,84	C66	2,61
10TV	A	C19	2,55	C35	19,94	C51	14,90	C67	15,73
	B	C20	5,86	C36	3,62	C52	6,67	C68	6,50
	C	C21	22,10	C37	30,31	C53	9,85	C69	8,39
	D	C22	23,91	C38	19,49	C54	9,00	C70	6,33
10TV20G	A	C23	20,12	C39	12,07	C55	9,06	C71	11,68
	B	C24	5,14	C40	6,55	C56	6,63	C72	4,59
	C	C25	20,43	C41	19,03	C57	7,04	C73	2,33
	D	C26	21,61	C42	9,18	C58	12,63	C74	3,51
10TV30G	A	C27	16,06	C43	3,24	C59	7,79	C75	10,67
	B	C28	5,55	C44	7,41	C60	6,30	C76	6,50
	C	C29	25,83	C45	19,90	C61	17,66	C77	4,77
	D	C30	22,81	C46	22,71	C62	6,40	C78	6,14

Los valores de conductividad de los lixiviados de los suelos están comprendidos entre los 2,33 y 30,3 mS/cm. Por lo general, los valores de conductividad altos están relacionados con los valores de pH bajos. Así ocurre para las muestras C15, C17, C18, C21, C22, C23, C25, C26, C27, C29, C30, C33, C34, C37, C38, C41, C46, y C61. Para todas las muestras, con valores de pH inferiores a 3, la conductividad no baja de 16 mS/cm. La excepciones son las muestras de los contenedores 19, 50, 54, 57 y 58 (todos con un 20 % de filler, salvo la muestra C19) con conductividades inferiores a 12,63 mS/cm.

La velocidad de lixiviación varía con el material y con el tiempo. El volumen de lixiviación recogido no es el mismo para todos los contenedores, a pesar de que con los caudales de humectación, se ha intentado que las diferencias sean mínimas. Además, los Tecnosoles no tardan el mismo tiempo en lixiviar completamente.

La evolución de los propios materiales durante los episodios de riego y sequedad, han dado lugar a que los suelos evolucionen de forma diferente, formándose costras, que hacen que la permeabilidad, y por tanto la percolación difiera de uno a otro.

En la figura 4.15, se puede observar el perfil de los Tecnosoles 30, 46 y 51, que disponían de una cara de metacrilato transparente.

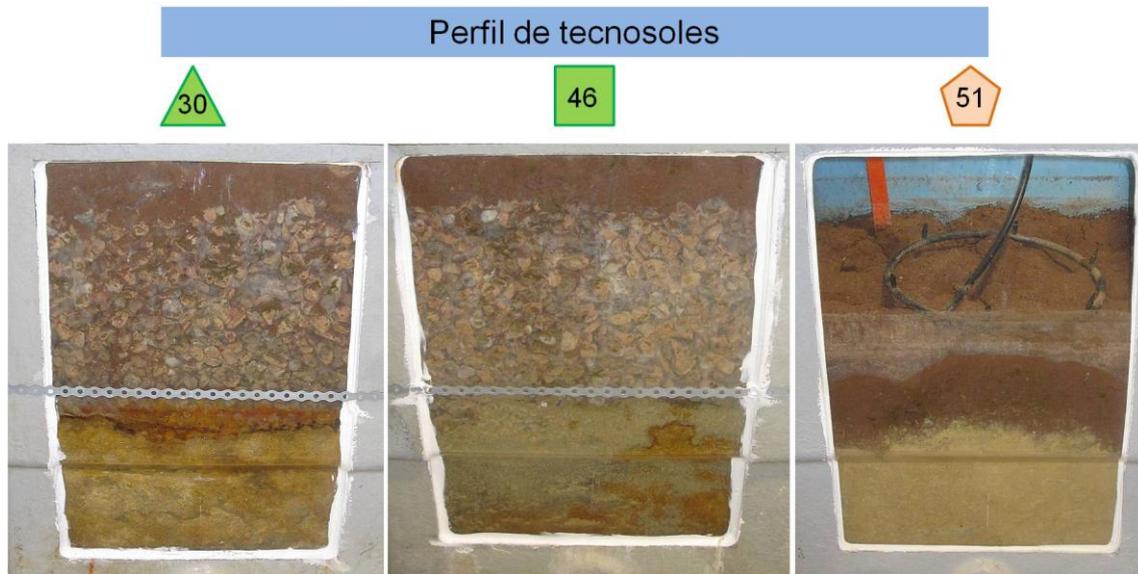


Figura 4. 15. Perfil de los Tecnosoles 30, 46 y 51.

Al examinar el perfil del contenedor 30, que posee una “cubierta completa” con 10 cm de tierra vegetal y 30 cm de grava caliza, se observa una fina interfase de contacto de color rojizo entre la capa de grava y la capa inferior de sedimento de la bahía (sedimento D), que en este caso no contiene filler. Esta fina capa rojiza, puede estar constituida por la precipitación de óxidos de hierro y manganeso, que con el tiempo darían lugar a la formación de una costra o “pan de hierro”, que disminuye la permeabilidad del material, obstruyendo el paso o filtración de agua y/o dando lugar a la aparición de “caminos preferenciales”.

En el contenedor 46 (sedimento D), también con una “cubierta completa” y una mezcla de filler al 10 %, parece que el material está más empapado, y ha sufrido alguna alteración con la precipitación de óxidos de hierro y manganeso (parte inferior derecha).

En ambos contenedores, 30 y 46, se observa como una pequeña parte de la tierra vegetal de la capa superior, se ha dispersado por la capa inferior constituida por gravas, lo que puede contribuir también, a la creación de obstrucciones y canales o “caminos preferentes” que influyen en la cantidad de agua percolada.

Por otro lado, en el perfil del 51 (sedimento A), en el que el sedimento tratado se mezcla con un 20% de filler y tiene una cubierta formada sólo por tierra vegetal, no

se observan signos de alteración del material, ni tampoco la formación de costras u obstrucciones. Sin embargo, el volumen de agua percolada tras el riego es pequeño respecto al volumen de riego, lo que puede ser debido al apelmazamiento del material, más compacto, como consecuencia del porcentaje de filler que contiene y/o al proceso de preparación y mezcla. Es este caso, como en otros similares, donde el volumen percolado es inferior al volumen de riego, una parte del agua se retiene en el interior del suelo, manteniendo el material humedecido, y otra, en la zona superior del contenedor, encharcándolo. De este modo, el agua terminaría retirándose por evaporación.

4.3.1.2. Variabilidad del hierro y los elementos potencialmente tóxicos

La concentración de obtenida en los elementos hierro, arsénico, cadmio, cobre, plomo y cinc de las muestras de los lixiviados de los contenedores, en función del tratamiento aplicado, se muestran en las tablas 4.10,4.11, 4.12 y 4.13.

Tabla 4. 10. Concentración de Fe, As, Cd, Cu, Pb y Zn para los sedimentos tipo A en función del tratamiento.

Cubierta	% Filler	C.	[Fe] (mg/l)	[As] (µg/l)	[Cd] (µg/l)	[Cu] (µg/l)	[Pb] (µg/l)	[Zn](mg/l)
Sin cubierta	0	C15	33260	158	132	5554	<L.C.	530
10 TV	0	C19	37920	4123	132	5264	<L.C.	483
10 TV 20 G	0	C23	21055	3548	59,32	3422	<L.C.	291
10 TV 30 G	0	C27	19445	4691	77,60	2270	<L.C.	168
Sin cubierta	10	C31	<L.C.	8,01	<L.C.	<L.C.	17,02	0,15
10 TV	10	C35	<L.C.	5,42	0,83	14,27	<L.C.	<L.C.
10 TV 20 G	10	C39	<L.C.	2,71	1,61	<L.C.	<L.C.	0,79
10 TV 30 G	10	C43	<L.C.	0,83	2,39	<L.C.	<L.C.	1,60
Sin cubierta	20	C47	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
10 TV	20	C51	<L.C.	0,09	<L.C.	12,77	<L.C.	<L.C.
10 TV 20 G	20	C55	<L.C.	5,21	0,47	<L.C.	<L.C.	0,17
10 TV 30 G	20	C59	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0,08
Sin cubierta	30	C63	<L.C.	0,06	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
10 TV	30	C67	<L.C.	3,57	<L.C.	13,92	<L.C.	<L.C.
10 TV 20 G	30	C71	<L.C.	4,11	<L.C.	11,03	10,75	<L.C.
10 TV 30 G	30	C75	<L.C.	5,64	<L.C.	<L.C.	16,13	<L.C.

Tabla 4. 11. Concentración de Fe, As, Cd, Cu, Pb y Zn para los sedimentos tipo B en función del tratamiento.

Cubierta	% Filler	C.	[Fe] (mg/l)	[As] (µg/l)	[Cd] (µg/l)	[Cu] (µg/l)	[Pb] (mg/l)	[Zn](mg/l)
Sin cubierta	0	C16	<L.C.	0,21	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0,21
10 TV	0	C20	<L.C.	1,04	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0,56
10 TV 20 G	0	C24	<L.C.	4,43	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0,45
10 TV 30 G	0	C28	<L.C.	5,91	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0,58
Sin cubierta	10	C32	<L.C.	0,50	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0,24
10 TV	10	C36	<L.C.	<L.C.	<L.C.	11	<L.C.	0,35
10 TV 20 G	10	C40	<L.C.	2,13	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0,86
10 TV 30 G	10	C44	<L.C.	0,72	<L.C.	16,05	<L.C.	1,72
Sin cubierta	20	C48	<L.C.	0,09	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0,35
10 TV	20	C52	<L.C.	1,01	<L.C.	11,12	<L.C.	0,69
10 TV 20 G	20	C56	<L.C.	0,05	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0,64
10 TV 30 G	20	C60	<L.C.	0,37	<L.C.	<L.C.	<L.C.	1,06
Sin cubierta	30	C64	<L.C.	0,14	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0,91
10 TV	30	C68	<L.C.	<L.C.	<L.C.	18,66	14,26	0,89
10 TV 20 G	30	C72	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
10 TV 30 G	30	C76	<L.C.	<L.C.	0,37	15,32	<L.C.	1,40

Tabla 4. 12. Concentración de Fe, As, Cd, Cu, Pb y Zn para los sedimentos tipo C en función del tratamiento.

Cubierta	% Filler	C.	[Fe] (mg/l)	[As] (µg/l)	[Cd] (µg/l)	[Cu] (µg/l)	[Pb] (mg/l)	[Zn](mg/l)
Sin cubierta	0	C17	45670	23,05	2101	5645	<L.C.	1392
10 TV	0	C21	43250	19,04	2877	6485	<L.C.	2674
10 TV 20 G	0	C25	72080	1,37	1013	88600	<L.C.	1231
10 TV 30 G	0	C29	44390	5214	8909	4047	69,88	4715
Sin cubierta	10	C33	430	22,66	863	552	60,76	517
10 TV	10	C37	19555	14,75	4037	3805	300	2182
10 TV 20 G	10	C41	1250	4,71	693	426	23,36	291
10 TV 30 G	10	C45	8854	0,86	1383	1686	49,53	790
Sin cubierta	20	C49	<L.C.	5,32	3,21	12	<L.C.	1,10
10 TV	20	C53	<L.C.	4,39	7,26	<L.C.	<L.C.	6,51
10 TV 20 G	20	C57	<L.C.	0,23	<L.C.	<L.C.	<L.C.	5,23
10 TV 30 G	20	C61	2695	9,24	481	714	53,08	333
Sin cubierta	30	C65	<L.C.	2,92	1,69	<L.C.	<L.C.	0,80
10 TV	30	C69	<L.C.	3,98	1,56	16,21	<L.C.	0,42
10 TV 20 G	30	C73	<L.C.	0,71	<L.C.	<L.C.	28,41	0,48
10 TV 30 G	30	C77	<L.C.	0,44	<L.C.	<L.C.	15,75	0,43

Tabla 4. 13. Concentración de Fe, As, Cd, Cu, Pb y Zn para los sedimentos tipo D en función del tratamiento.

Cubierta	% Filler	C.	[Fe] (mg/l)	[As] (µg/l)	[Cd] (µg/l)	[Cu] (µg/l)	[Pb] (mg/l)	[Zn](mg/l)
Sin cubierta	0	C18	45670	21,43	6177	4587	58,69	3268
10 TV	0	C22	53210	62,51	6883	9350	28,84	3222
10 TV 20 G	0	C26	68680	11,99	4330	9160	<L.C.	2564
10 TV 30 G	0	C30	74380	10,91	6643	7406	40,60	3540
Sin cubierta	10	C34	77,475	10,33	725	173	49,58	519
10 TV	10	C38	0,90	0,82	13,31	<L.C.	<L.C.	43,55
10 TV 20 G	10	C42	<L.C.	0,51	0,56	<L.C.	13,39	2,28
10 TV 30 G	10	C46	257	0,26	423	497	<L.C.	375
Sin cubierta	20	C50	0,80	4,71	88,46	14,52	19,82	95,52
10 TV	20	C54	0,54	0,63	15,28	<L.C.	<L.C.	55,31
10 TV 20 G	20	C58	<L.C.	0,07	52,20	<L.C.	<L.C.	27,55
10 TV 30 G	20	C62	<L.C.	0,24	<L.C.	<L.C.	<L.C.	1,38
Sin cubierta	30	C66	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0,47
10 TV	30	C70	<L.C.	0,43	0,66	<L.C.	<L.C.	2,96
10 TV 20 G	30	C74	<L.C.	0,65	0,80	12,75	<L.C.	2,17
10 TV 30 G	30	C78	<L.C.	0,05	<L.C.	10,68	<L.C.	0,99

En muestras líquidas, como los lixiviados estudiados, el límite de detección es igual al límite de cuantificación. Así, los límites de detección para los elementos estudiados se muestran en la tabla que se muestra a continuación.

Tabla 4. 14. Límites de detección/cuantificación para el hierro, arsénico, cadmio, cobre, plomo y cinc.

L.D. = L.C.		
Fe	0,30	ppm
As	0,03	ppb
Cd	0,20	ppb
Cu	10,00	ppb
Pb	10,00	ppb
Zn	0,05	ppm

En las figuras siguientes, se muestra la evolución, en función del tratamiento, de la concentración del hierro y los elementos potencialmente tóxicos estudiados (arsénico, cadmio, cobre, plomo y cinc). El hierro, en unidades de porcentaje, el arsénico, cadmio, cobre y plomo en $\mu\text{g/l}$ y el cinc en mg/l . En estas figuras se representa, además, los valores límite de lixiviación (L. V.) para residuos admisibles en vertederos de residuos inertes, residuos no peligrosos y residuos peligrosos según la orden AAA/661/2013 de 18 de abril por la que se modifican los anexos I, II y III del Real Decreto 1481/2001, para el arsénico, cadmio, cobre plomo y cinc (el hierro no tiene valores límite). Por otro lado, debido al amplio rango de valores que se obtienen, todos los gráficos se representan en escala logarítmica en el eje Y, excepto el caso del hierro, con escala lineal.

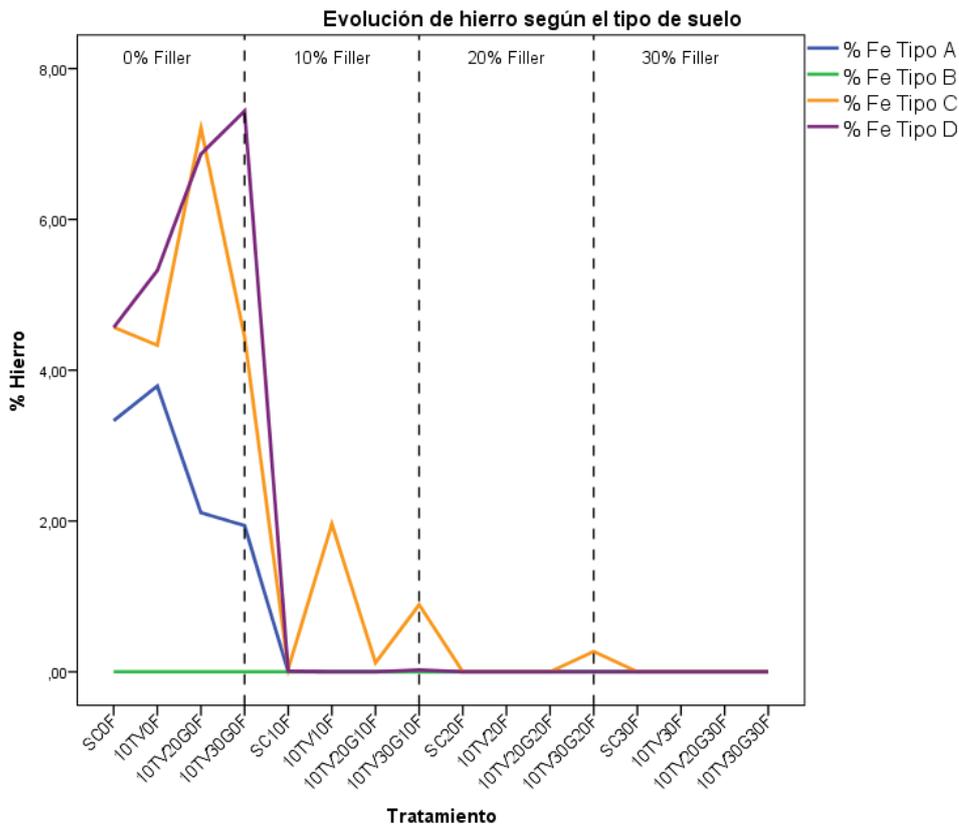


Figura 4. 16. Evolución del hierro en función del tratamiento en el riego.

La concentración de hierro de los lixiviados del sedimento tipo A, sin tratamiento de filler, aumenta ligeramente con una capa de 10 cm de tierra vegetal (10TV0F), y disminuye con las cubiertas que contienen gravas (10TV20G0F y 10TV30G0F). Al añadir un 10 % de filler al tratamiento, la movilización por lixiviados de hierro disminuye por debajo de los límites de cuantificación.

La movilización de los lixiviados de hierro en el sedimento tipo B, es baja desde el principio, y se mantiene estable al aumentar el grado de tratamiento.

El sedimento tipo C, sin tratamiento de filler, disminuye su movilización por lixiviados de hierro con la cubierta de tierra vegetal (10TV0F), aumenta mucho con la capa de 10 cm de tierra vegetal y 20 cm de gravas (10TV20G0F), y vuelve a descender con la cubierta de 10 cm de tierra vegetal y 30 cm de gravas (10TV30G0F). Al añadir un 10 % de filler, la concentración de hierro desciende, y con las capas, la movilización oscila en torno a concentraciones menores a las anteriores. Al añadir un

20% y un 30 % de filler calizo, la concentración de los lixiviados cae definitivamente, aunque hay un pequeño repunte en la muestra 10TV30G20F (C61).

El sedimento D, sin filler adicionado, aumenta la movilidad por lixiviados de hierro con las capas. Al añadir un 10 % de filler, la concentración de hierro desciende y se mantiene estable al aumentar el grado de tratamiento.

La movilización de hierro, sigue una línea de tendencia decreciente exponencial (figura 4.17). Las ecuaciones se muestran en la tabla 4.15.

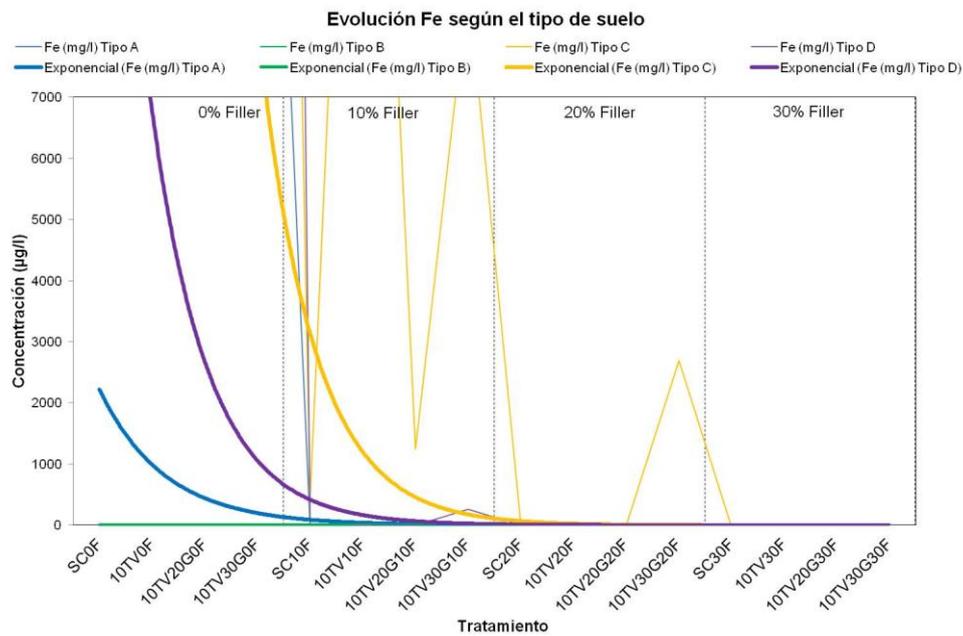


Figura 4. 17. Detalle de la regresión exponencial de los datos del hierro.

Tabla 4. 15. Ecuaciones de las líneas de tendencia y coeficiente de correlación del Fe.

Ecuaciones exponenciales			
$y = a \cdot e^{bx}$			
Sedimento	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²
A	4983	-0,808	0,566
B	0,30	-	-
C	387297	-0,963	0,688
D	43501	-0,929	0,699

Los valores de los coeficientes de correlación de los datos pertenecientes a los suelos tipo A, B y C muestran una tendencia exponencial, con coeficientes de correlación entre 0,56 y 0,69. Por el contrario, los datos de hierro del sedimento de tipo B, no se correlacionan con una regresión exponencial.

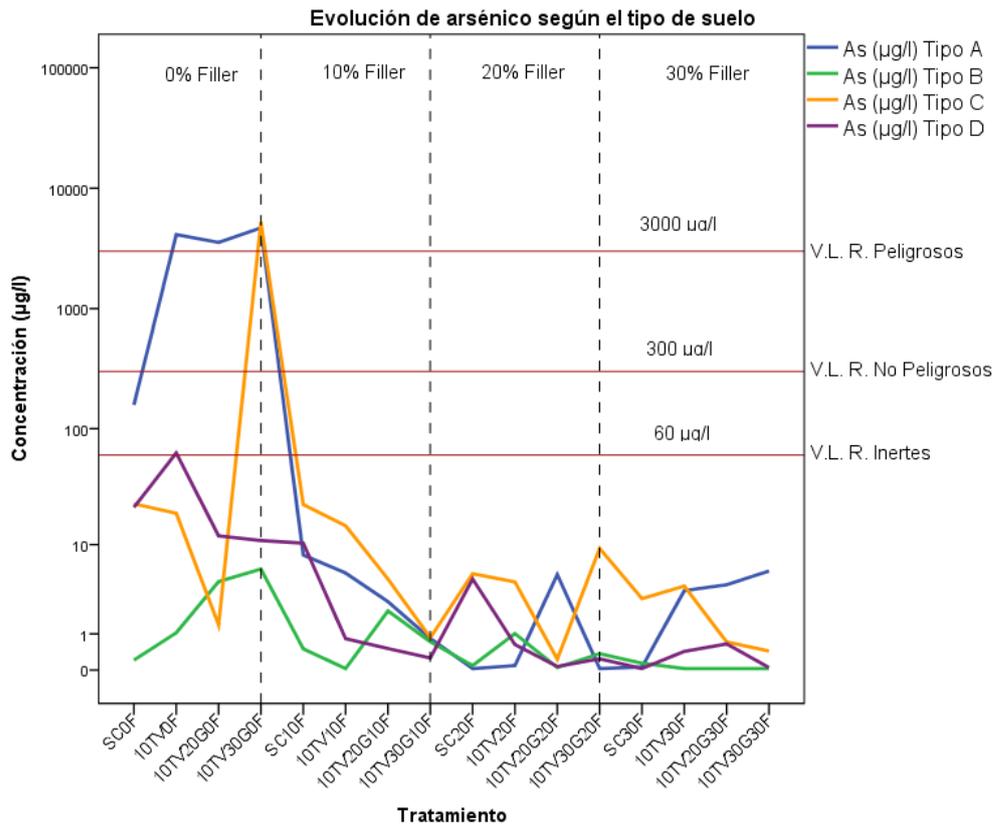


Figura 4. 18. Evolución del arsénico en función del tratamiento en el riego.

Para el arsénico, se observa claramente una tendencia de descenso al aumentar el grado de tratamiento aplicado.

En el sedimento tipo A, la movilización por lixiviado de arsénico, con una capa de tierra vegetal (10TV), aumenta. Con un 10% de filler, se produce el mayor descenso en la movilización de arsénico.

El sedimento tipo B, tiene muy poco arsénico, pero aumenta ligeramente su movilización con las cubiertas y disminuye con el contenido en filler.

El sedimento tipo C, sin adición de filler, no responde a los objetivos del tratamiento, porque la concentración de arsénico aumenta con el número de capas, de forma más acusada que en el sedimento A. Con el tratamiento de filler calizo se consigue una buena disminución de la solubilidad.

El sedimento D, si bien aumenta ligeramente el contenido en arsénico con la capa de 10 cm de tierra vegetal (10TV), disminuye gradualmente con el número de capas y el porcentaje de tratamiento de filler.

Al ajustar los datos a una línea exponencial, se obtiene.

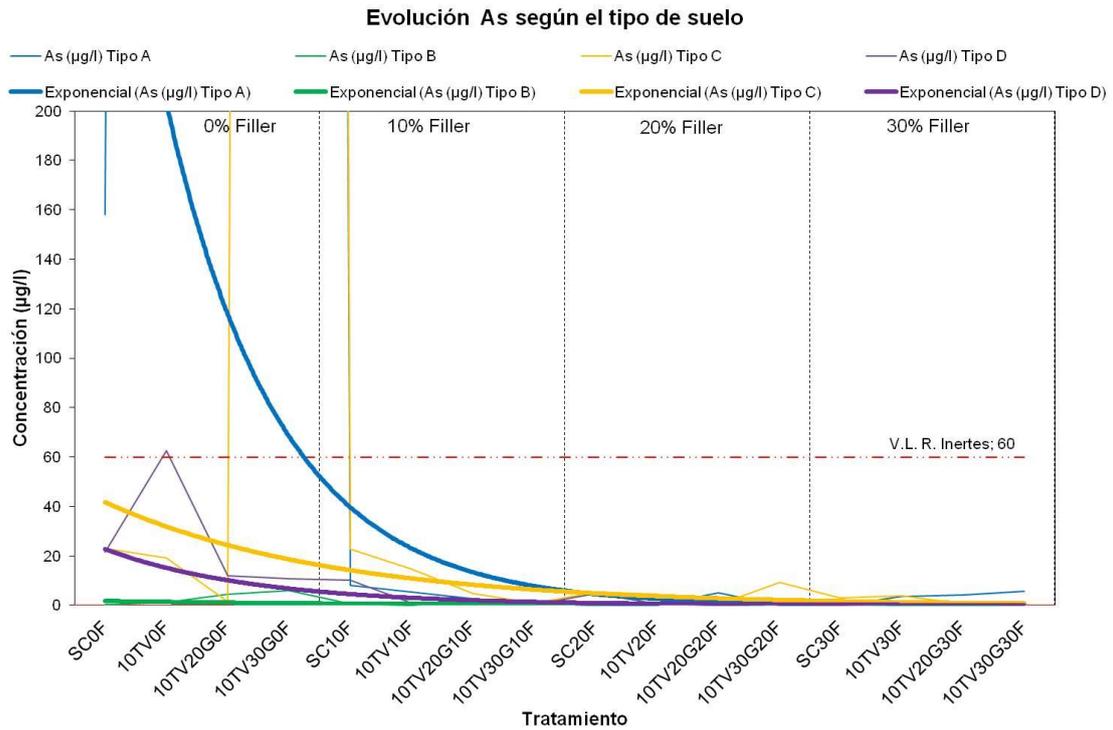


Figura 4. 19. Detalle de la regresión exponencial de los datos del arsénico.

Tabla 4. 16. Ecuaciones de las líneas de tendencia y coeficiente de correlación del As.

Ecuaciones exponenciales			
$y = a \cdot e^{bx}$			
Sedimento	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²
A	602,35	-0,544	0,422
B	2,20	-0,247	0,410
C	54,60	-0,269	0,307
D	33,99	-0,404	0,696

Los coeficientes de correlación para el arsénico de los sedimentos A y C no llegan al 0,5. Aunque el para el coeficiente B, el ajuste no es bueno, su coeficiente es elevado comparado con el coeficiente del resto de metales. Por último, los datos de arsénico para el sedimento D, son los que mejor se ajustan a una línea exponencial, con un coeficiente de 0,69.

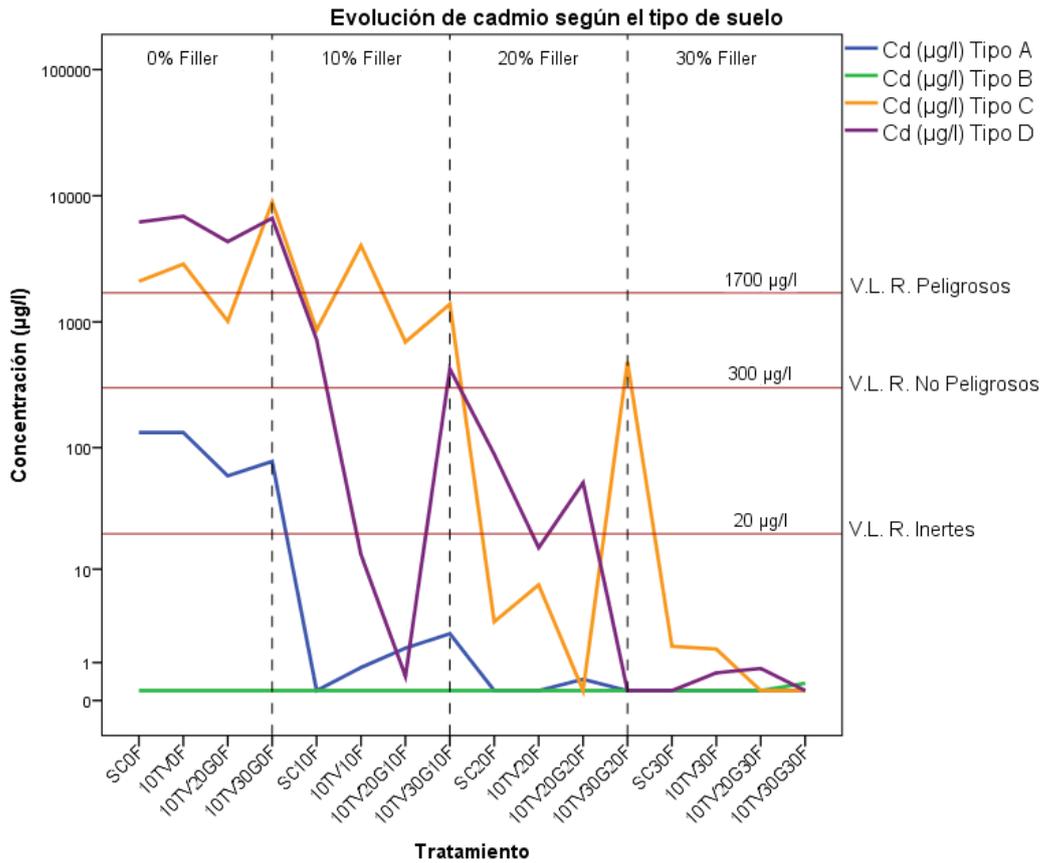


Figura 4. 20. Evolución del cadmio en función del tratamiento en el riego.

En los sedimentos tipo A, la movilización por lixiviados de cadmio, sin filler añadido, se mantiene con la capa de tierra vegetal (10TV0F) y desciende con las cubiertas que contienen grava caliza (aunque la concentración de la muestra que tiene 30 cm de gravas (10TV30G0F) es ligeramente mayor que la de 20 cm (10TV20G0F)). Al añadir un 10 % de filler, la concentración de cadmio desciende sin cubierta, y sube ligeramente con las capas, aunque se mantiene por debajo del valor límite de lixiviación de residuos inertes (20 µg/l). Al aumentar el grado de tratamiento de filler calizo, la concentración de cadmio de los lixiviados del sedimento tipo A desciende, presentando pequeñas fluctuaciones en función de la capa utilizada.

Las concentraciones de cadmio de los lixiviados del sedimento tipo B son bajas desde el principio. Al aumentar el grado de tratamiento, la movilización por lixiviados de cadmio se mantiene estable, muy por debajo de 20 µg/l.

Para el sedimento tipo C, sin tratamiento de filler, la concentración de cadmio oscila en función de la cubierta de que disponen. La concentración de cadmio más elevada, es la correspondiente a la muestra sin filler añadido y una cubierta de 10 cm

de tierra vegetal y 30 cm de gravas (10TV30G0F). Con un 10 % de filler calizo, no desciende mucho la movilización, que continúa fluctuando en función de la cubierta utilizada. Al añadir un 20 % de filler, la movilización por lixiviados de cadmio, cae por debajo del valor límite de lixiviación de los residuos inertes (20 µg/l), continuando la oscilación en la concentración de cadmio en base a la capa de recubrimiento. Sin embargo, con un 20 % de filler y una “cubierta completa” (10TV30G20F), la concentración de la muestra C61, asciende de forma considerable, en comparación con el resto de valores de los sedimentos tipo C tratados con un 20 % de filler. La desviación presentada por la muestra C61, se repetirá en casos posteriores, como para el hierro, al estudiar otros elementos. Al añadir un 30% de filler calizo, la concentración de cadmio de los lixiviados desciende definitivamente por debajo de 20 µg/l, disminuyendo las fluctuaciones con las capas.

El sedimento tipo D, sin filler añadido, presenta altas concentraciones de cadmio en los lixiviados, poco afectadas por las cubiertas de tierra vegetal y gravas. Con un 10 % de filler calizo, la movilidad por lixiviados de cadmio disminuye de forma considerable, por debajo incluso de 20 µg/l con las cubiertas de tierra vegetal (10TV10F) y 20 cm de gravas (10TV20G10F), pero aumenta mucho con la de 30 cm de gravas (10TV20G10F). Al añadir un 20 % de filler, la concentración de cadmio oscila en función de la capa utilizada y desciende de forma definitiva con la cubierta compuesta por 30 cm de gravas (10TV30G20F). Con un 30 % de filler calizo, la concentración se mantiene estable, muy por debajo de 20 µg/l.

Es interesante señalar que, aunque los resultados de las concentraciones de cadmio oscilan de forma considerable al variar el porcentaje de filler añadido, para un mismo tipo de muestra (A, B, C, D) y la misma cubierta, al aumentar el porcentaje de filler, se observa una tendencia de descenso. Por ejemplo, si nos fijamos en el sedimento tipo D, con una cubierta de 10 cm de tierra vegetal y 30 cm de gravas (10TV30G), se advierte como la concentración disminuye, para ese tipo de cubierta, al aumentar el porcentaje de filler añadido, como se observa en la siguiente tabla:

Tabla 4. 17. Evolución de la concentración de cadmio con la cubierta 10TV30G.

Sedimento C; Cd; Cubierta 10TV30G			
0% Filler	10% Filler	20% Filler	30% Filler
8909	1382	481	< L.C.

Esta pauta, se cumple en casi todas las ocasiones, excepto para el sedimento C con una cubierta de 10 cm de tierra vegetal (10TV) y para el sedimento D con la

cubierta de 10 cm de tierra vegetal (10TV) y la cubierta de 10 cm de tierra vegetal y 20 cm de gravas (10TV20G).

Al ajustar los datos a una línea de tendencia exponencial, se obtiene:

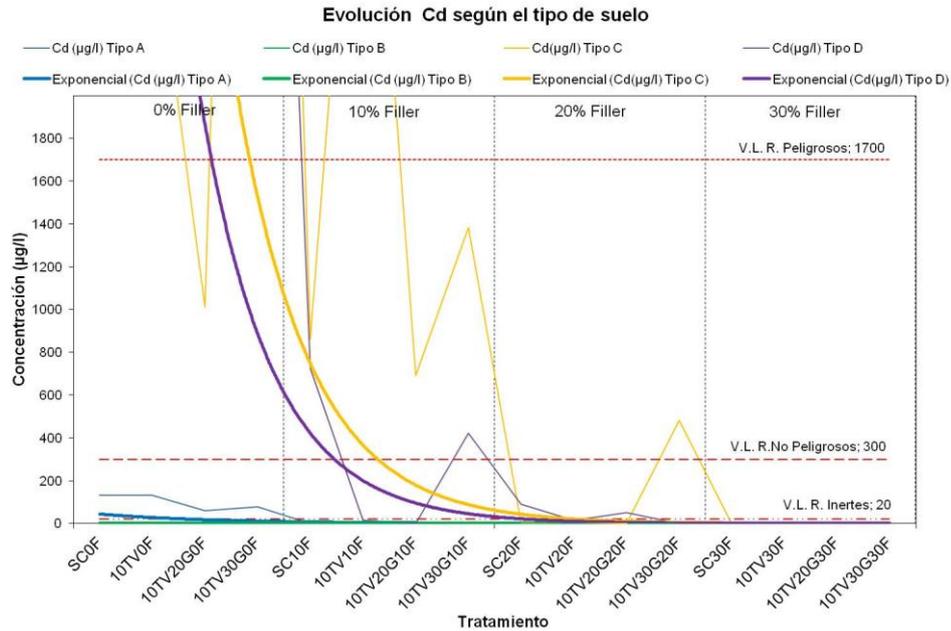


Figura 4. 21. Detalle de la regresión exponencial de los datos del cadmio.

Tabla 4. 18. Ecuaciones de las líneas de tendencia y coeficiente de correlación del Cd.

Ecuaciones exponenciales			
$y=a \cdot e^{bx}$			
Sedimento	a	b	R ²
A	68,57	-0,455	0,681
B	0,185	0,012	0,177
C	26500	-0,713	0,714
D	17338	-0,743	0,750

Los valores de los coeficientes de correlación, para cadmio, de los sedimentos A, C y D, están cercanos o por encima de 0,7. Los datos del sedimento B, como en casos anteriores, no siguen una tendencia exponencial.

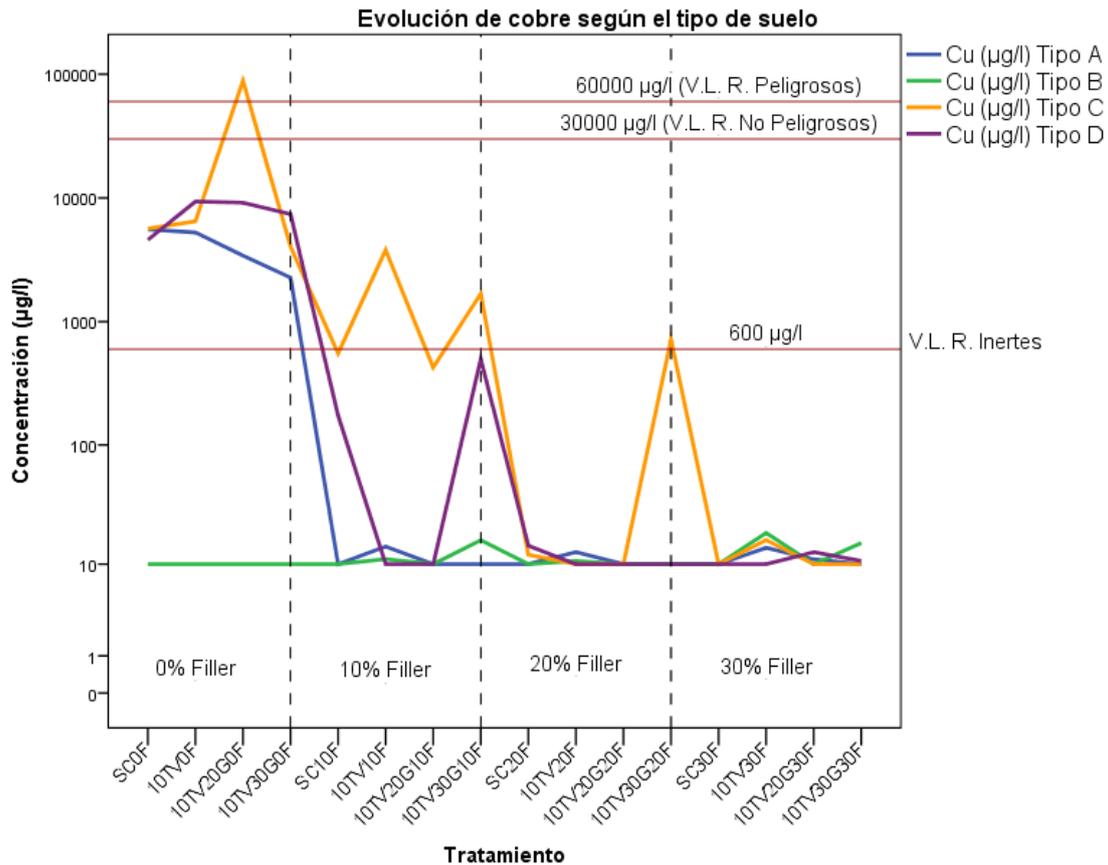


Figura 4. 22. Evolución del cobre en función del tratamiento en el riego.

En los sedimentos tipo A, la movilización por lixiviados de cobre, es muy similar a la del cadmio. Sin filler añadido, la concentración se mantiene con la capa de tierra vegetal (10TV0F) y desciende con las cubiertas que contienen grava caliza. Al añadir un 10 % de filler, la concentración de cobre desciende de forma considerable, muy por debajo de valor límite de lixiviación de residuos inertes (600 µg/l). Aumentando el grado de tratamiento de filler, la movilidad por lixiviados de cobre se mantiene estable.

Desde el principio, las concentraciones de cobre de los lixiviados del sedimento tipo B son bajas. Al aumentar el grado de tratamiento, la movilización por lixiviados de cobre se mantiene estable, muy por debajo de 600 µg/l, con pequeños incrementos que no superan los 17 µg/l, en ningún caso.

En el sedimento tipo C, el descenso en las concentraciones de cobre es menos acusado al aumentar el grado de filler añadido. De nuevo, la muestra C61 (10TV30G20F), presenta una concentración de cobre muy elevada. Sólo al añadir un 30 % de filler calizo, la concentración de cobre se estabiliza por debajo de 600 µg/l

En el sedimento tipo D, al añadir un 10 % de filler calizo, la movilidad por lixiviados de cobre se reduce notablemente, muy por debajo de 600 µg/l, pero se eleva de forma considerable con la capa de 30 cm de gravas (10TV20G10F). Con un 20 % y 30 % de filler calizo, la movilidad disminuye y se estabiliza completamente, no superando en ningún momento los 15 µg/l.

Ajustando los datos a una línea de tendencia exponencial, se obtiene:

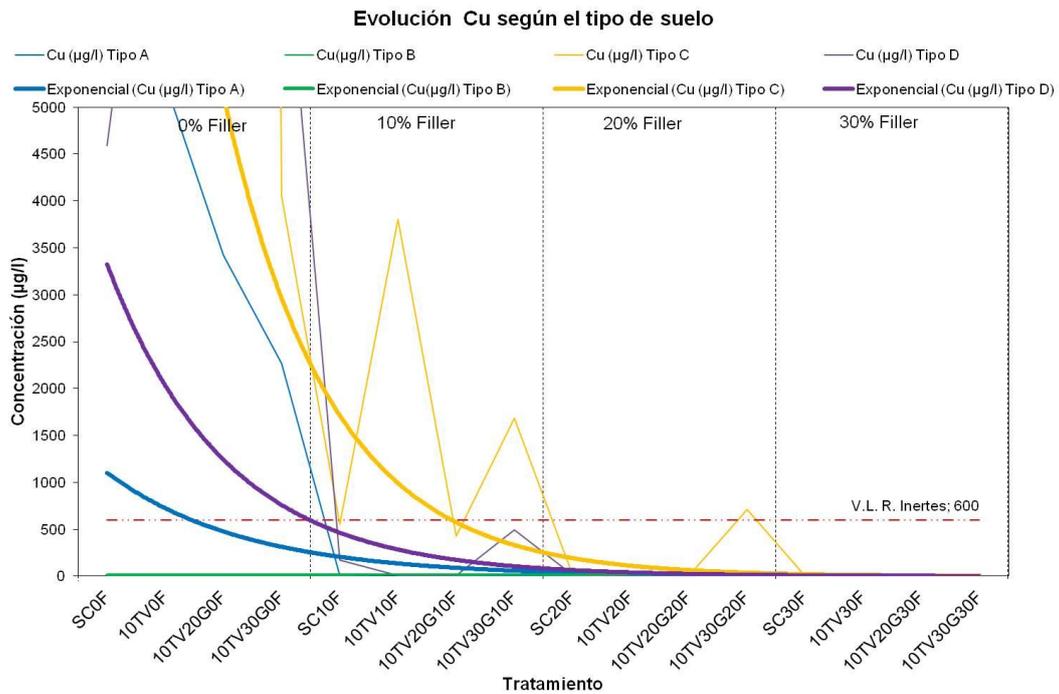


Figura 4. 23. Detalle de la regresión exponencial de los datos del cobre.

Tabla 4. 19. Ecuaciones de las líneas de tendencia y coeficiente de correlación del Cu.

Ecuaciones exponenciales			
$y = a \cdot e^{bx}$			
Sedimento	a	b	R ²
A	1677	-0,42	0,574
B	9,51	0,0183	0,179
C	26445	-0,547	0,706
D	5438	-0,492	0,651

Para el cobre, los datos del sedimento D son los que mejor se ajustan a una línea de tendencia exponencial, con un coeficiente de regresión de 0,70. Los datos del sedimento B, no muestran una tendencia exponencial.

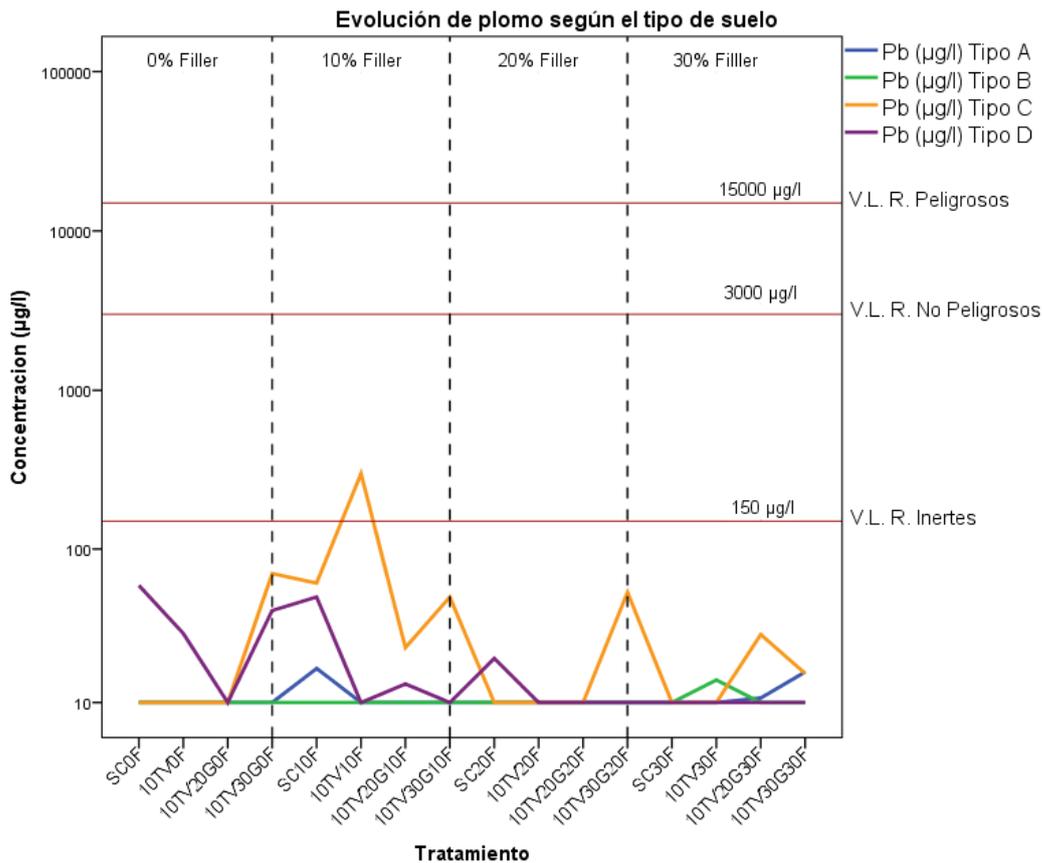


Figura 4. 24. Evolución del plomo en función del tratamiento en el riego.

La concentración de plomo de los lixiviados del sedimento tipo A, es baja desde el principio. Siempre está por debajo del valor límite de lixiviación de los residuos inertes para el plomo (150 µg/l), sin superar en ningún momento los 18 µg/l.

Como en el caso anterior, para el sedimento tipo B, la concentración de plomo se mantiene estable, muy por debajo de los 150 µg/l, no superando los 15 µg/l.

En el caso del sedimento tipo C, la concentración de plomo de sus lixiviados, fluctúa con los distintos tratamientos de filler y cubiertas aplicados. Sólo en una ocasión, se supera la concentración de 150 µg/l. En el resto de situaciones, los valores están por debajo del valor límite de lixiviación de los residuos inertes.

La movilización por lixiviados de plomo para el sedimento D, oscila, como el caso anterior, al variar el tratamiento aplicado. Pero a partir de la adición de un 20 % de filler, con la cubierta de 10 cm de tierra vegetal y 20 cm de gravas (10TV20G20F), la concentración se estabiliza. En este caso, los valores de plomo, son inferiores a los obtenidos para el sedimento tipo C, no superando el valor más alto la concentración de

60 µg/l. Para el plomo, solo el sedimento tipo D cumple que, para una misma cubierta, al aumentar el porcentaje de filler, la concentración descende de forma clara.

Ajustando los datos a una línea de tendencia exponencial, se obtiene:

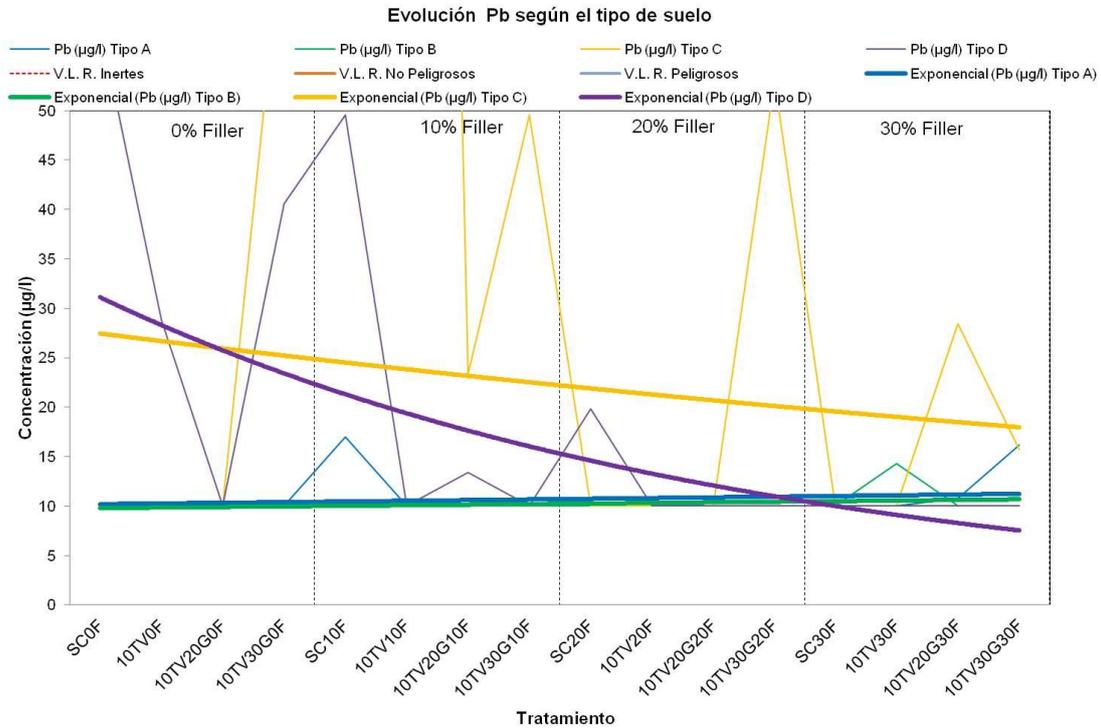


Figura 4. 25. Detalle de la regresión exponencial de los datos del plomo.

Tabla 4. 20. Ecuaciones de las líneas de tendencia y coeficiente de correlación del Pb.

Ecuaciones exponenciales			
$y=a \cdot e^{bx}$			
Sedimento	a	b	R ²
A	10,12	0,0065	0,032
B	9,740	0,0057	0,095
C	28,23	-0,028	0,017
D	34,19	-0,095	0,473

Los datos de plomo de los sedimentos tipo A, B,y C no se correlacionan con líneas exponenciales. Sus coeficientes de correlación están por debajo de 0,1. Para el sedimento D, el ajuste es algo mejor, pero no llega a 0,5.

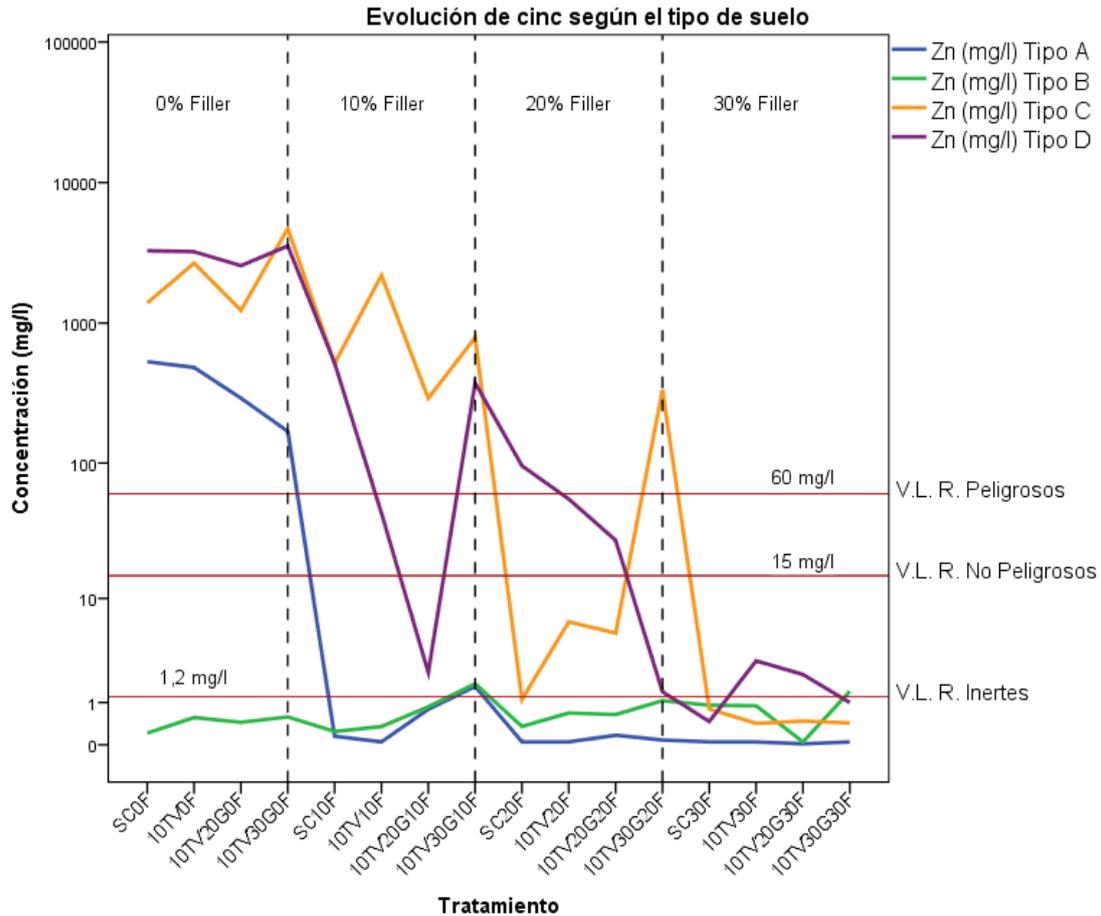


Figura 4. 26. Evolución del cinc en función del tratamiento en el riego.

Los resultados para el cinc, a pesar de las oscilaciones, también evidencian una tendencia de descenso al aumentar el grado de tratamiento.

En el sedimento de tipo A, sin añadir filler, la movilización por lixiviados de cinc disminuye con las cubiertas, aunque la concentración sigue estando por encima del valor límite de lixiviación de los residuos peligrosos (60 mg/l). Con un 10 % de filler, la concentración de los lixiviados cae por debajo de los 1,2 mg/l (V.L. de lixiviación de los residuos inertes), aunque con las cubiertas que contienen grava caliza (10TV20G10F y 10TV2G10F), hay un pequeño repunte en la movilización. Al añadir un 20 % y un 30 % de filler calizo, la concentración de cinc de los lixiviados vuelve a descender por debajo de los 1,2 mg/l, manteniéndose estable con las distintas cubiertas dispuestas.

La concentración de cinc de los lixiviados del sedimento tipo B es baja desde el principio y se mantiene estable, con pequeñas oscilaciones, al añadirle capas y filler calizo.

La concentración de cinc de los lixiviados del sedimento tipo C, sin filler, oscila según la cubierta. Aunque esta fluctuación en la concentración se mantiene con los diferentes tratamientos, hay una tendencia descendente en la movilización por lixiviados de cinc al añadir filler calizo. Sin filler calizo, la concentración de cinc de los lixiviados del sedimento C, está por encima del valor límite de lixiviación de los residuos peligrosos (60mg/l). Al añadir un 30 % de filler calizo, todas las concentraciones de cinc, están por debajo del valor límite de lixiviación de residuos inertes. Como en casos anteriores, la muestra C61 (10TV30G20F), tiene una concentración elevada respecto al resto de muestras tratadas con un 20 % de filler.

El sedimento tipo D, sin tratamiento de filler calizo, disminuye ligeramente la movilización por cinc con las capas. Al añadir un 10 % de filler, la concentración de cinc de los lixiviados desciende de forma considerable, por debajo del valor límite de lixiviación de los residuos no peligrosos (15 mg/l). Aunque, con un 10 % de filler calizo y una “cubierta completa” (10TV30G10F), la movilización aumenta por encima de los 60 mg/l. Con un 20 % y 30% de filler, la movilización disminuye paulatinamente, hasta niveles de concentración de 1,2 mg/l (V.L. lixiviación de residuos inertes).

Ajustando los datos a una línea de tendencia exponencial, se obtiene:

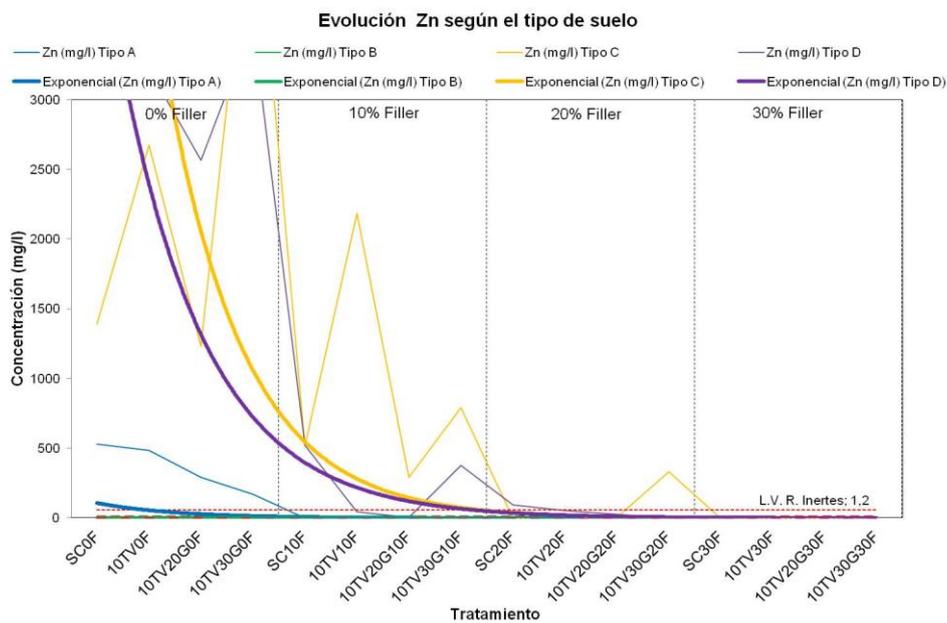


Figura 4. 27. Detalle de la regresión exponencial de los datos del cinc.

Tabla 4. 21. Ecuaciones de las líneas de tendencia y coeficiente de correlación del Zn.

Ecuaciones exponenciales			
$y=a \cdot e^{bx}$			
Sedimento	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²
A	208,6	-0,663	0,684
B	0,41	0,029	0,026
C	14998	-0,663	0,0747
D	7915	-0,598	0,778

Los datos de cinc de los sedimentos tipo A, C y D, tienen coeficientes de correlación de la regresión exponencial que se sitúan por encima de 0,68. Para el sedimento tipo D, es coeficiente es de 0,77. Los datos del sedimento tipo B, no se ajustan a la regresión exponencial.

4.3.2. Evolución temporal del contenido en hierro y elementos potencialmente tóxicos de los lixiviados de los Tecnosoles

Los datos estudiados hasta ahora, son los correspondientes al último riego realizado (riego 5). Para comparar los datos obtenidos en la última experiencia, con los riegos anteriores, realizados a lo largo de tres años, se calcula un índice para los elementos potencialmente tóxicos, que incluye cadmio, cobre, plomo y cinc, un índice individual para el arsénico y un índice individual para el hierro.

Para calcular los índices, se dividen las concentraciones de cada uno de los elementos por su peso equivalente. En el caso del índice de elementos potencialmente tóxicos, los coeficientes obtenidos, se suman. Hay que señalar, que debido a la elevada concentración obtenida para el cinc, con respecto al cadmio, cobre y plomo, la influencia en elemento es muy alta. Para calcular el índice del arsénico y el índice del hierro, la concentración obtenida se divide por su peso equivalente.

Los datos obtenidos para los índices de elementos potencialmente tóxicos (*índice de EPTs*) se representan en los gráficos de las figuras 4.28, 4.29, 4.30 y 4.31.

Las representaciones gráficas para el hierro y el arsénico se muestran en las figuras 4.32, 4.33, 4.34, 4.35 y 4.36 en función del tipo de suelo y el tratamiento recibido.

Índice de EPTs

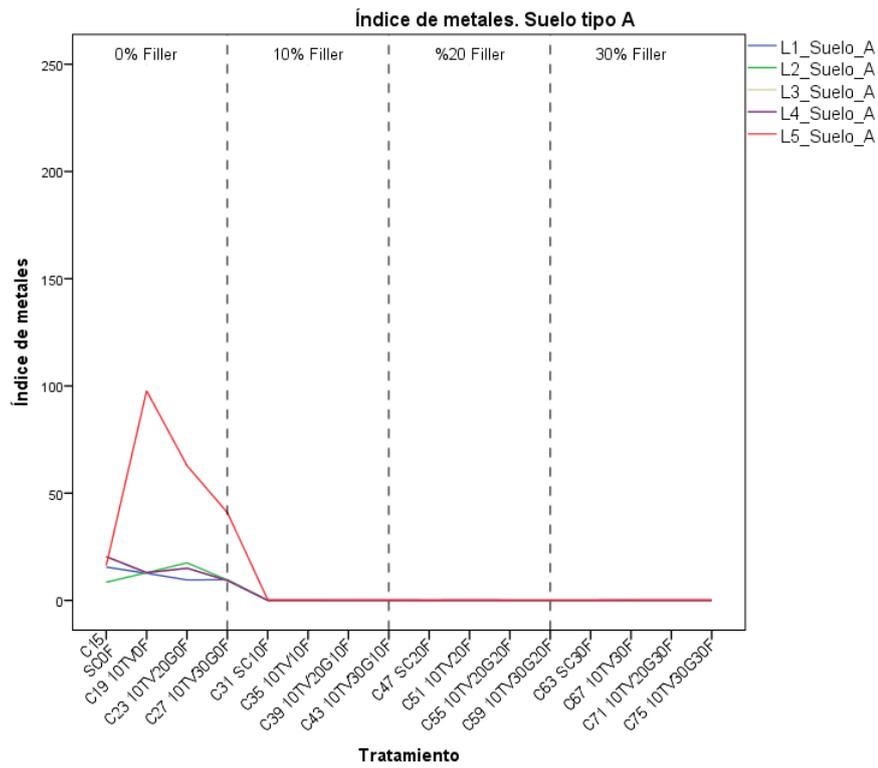


Figura 4. 28. Índice de EPTs de los lixiviados del sedimento A.

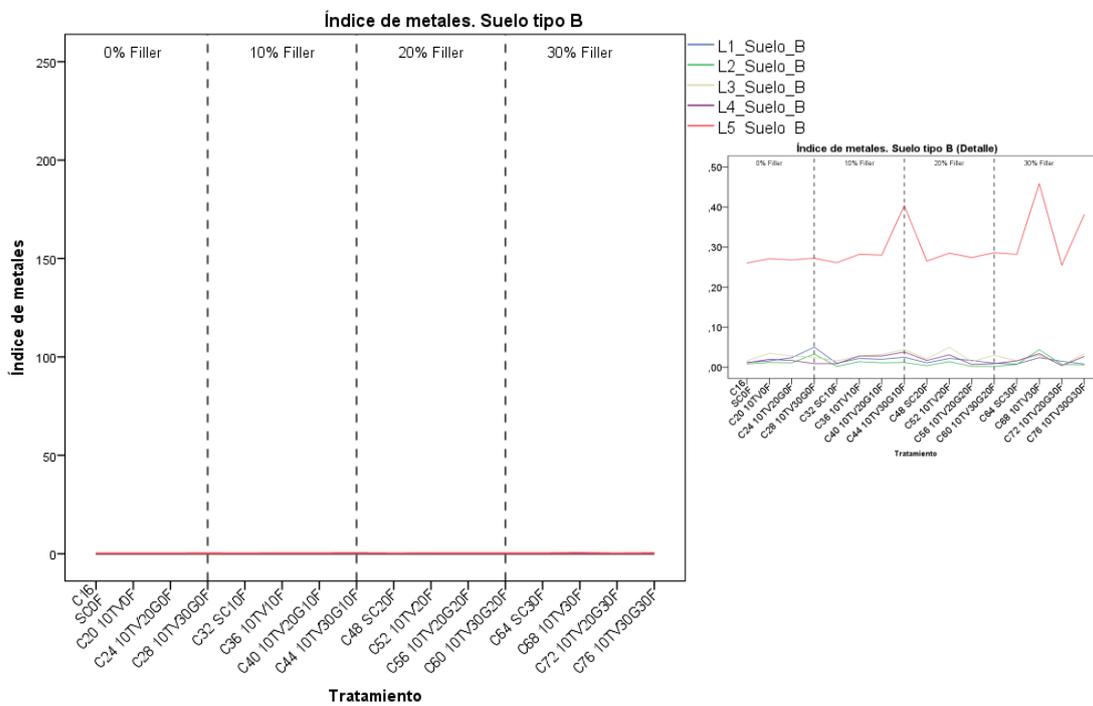


Figura 4. 29. Índice de EPTs de los lixiviados del sedimento C.

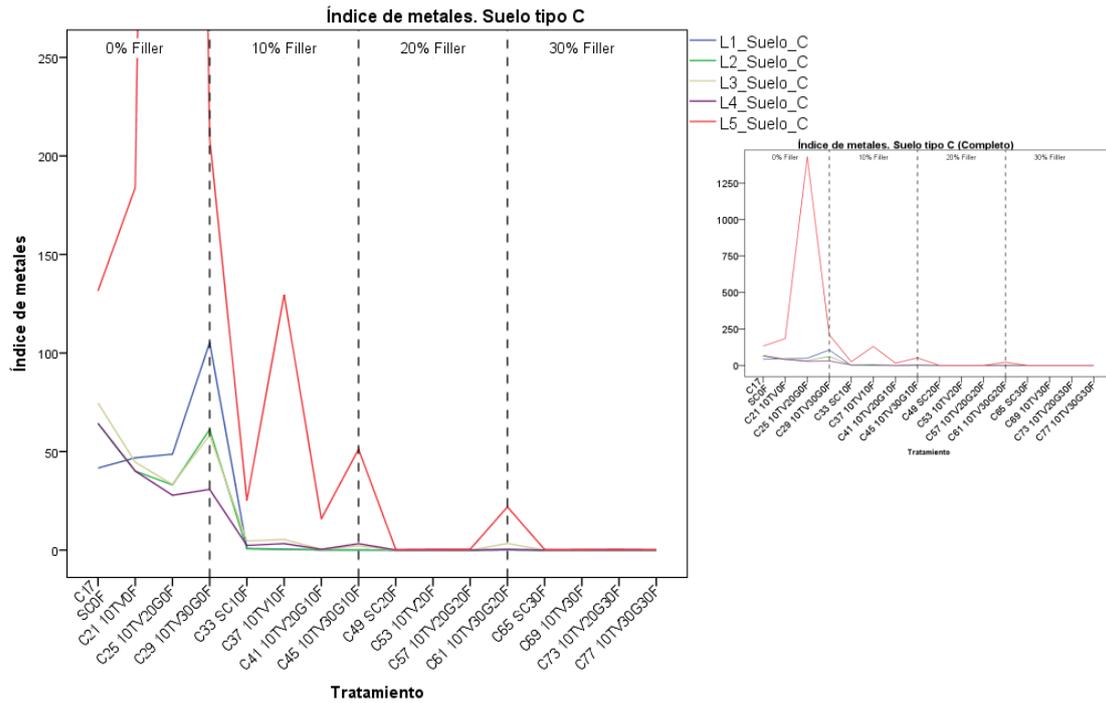


Figura 4. 30. Índice de EPTs de los lixiviados del sedimento C.

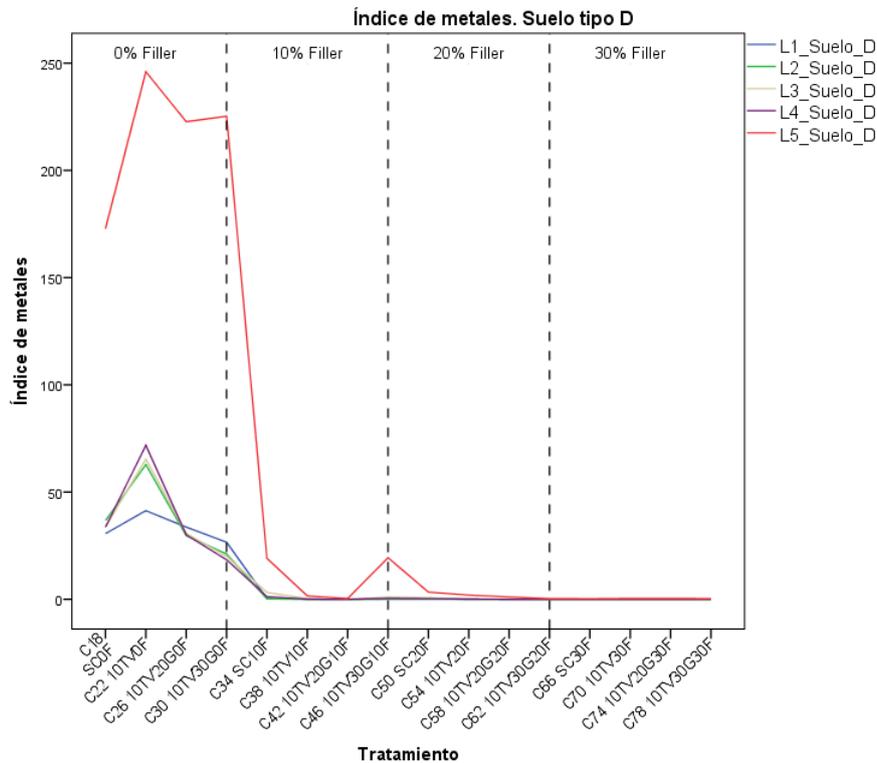


Figura 4. 31. Índice de EPTs de los lixiviados del sedimento D.

Para el índice de ETPs del sedimento tipo A (figura 4.28):

El índice calculado, indica, que los valores obtenidos para el último riego, sin filler, son mayores que los obtenidos para los riegos anteriores. Con un 10 % de filler calizo, los índices se nivelan para todos los lixiviados.

Para el índice de ETPs del sedimento tipo B (figura 4.29):

Para el sedimento de tipo B, el índice calculado es mucho menor que para el resto de sedimentos, como ha sido a lo largo de todas las experiencias, debido a su alta porosidad. Si ampliamos la escala, para poder observar las pequeñas diferencias entre riegos, se advierte que, aunque los valores obtenidos para el índice son muy bajos, para el último lixiviado crecen.

Para el índice de ETPs del sedimento tipo C (figura 4.30):

Para el sedimento C, el índice de metales del lixiviado 5, es mayor que el del resto de lixiviados. Cuando no se añade filler, el valor está muy por encima del resto. Sólo con un 30 % de filler calizo, los índices de los diferentes lixiviados se equilibran. Si se amplía la escala del gráfico, se observa hasta donde asciende el valor del índice para el lixiviado 5, sin filler añadido y una cubierta de 10 cm de tierra vegetal y 20 cm de gravas. El sedimento tipo C, sin filler añadido, es el sedimento con valores más altos para el índice de elementos potencialmente tóxicos.

Para el índice de ETPs del sedimento tipo D (figura 4.31):

El índice de metales del lixiviado 5, sin tratamiento de filler calizo, es el más alto de los riegos, para el sedimento D. Aunque con un tratamiento de un 10 % de filler y la cubierta compuesta por 10 cm de tierra vegetal y 30 cm de gravas, hay un pequeño repunte, los valores del índice para los distintos lixiviados se equiparan al añadir un 20 % de material enmendante.

Así, de forma general, los sedimentos A, C y D sin filler calizo añadido, se han alterado a lo largo de estos tres años, de una forma distinta a los sedimentos tratados con filler. Los sedimentos mezclados con filler calizo, presentan valores más estables y parecidos con el paso del tiempo. El filler calizo estabiliza los suelos, inmovilizando los EPTs estudiados.

Índice de hierro

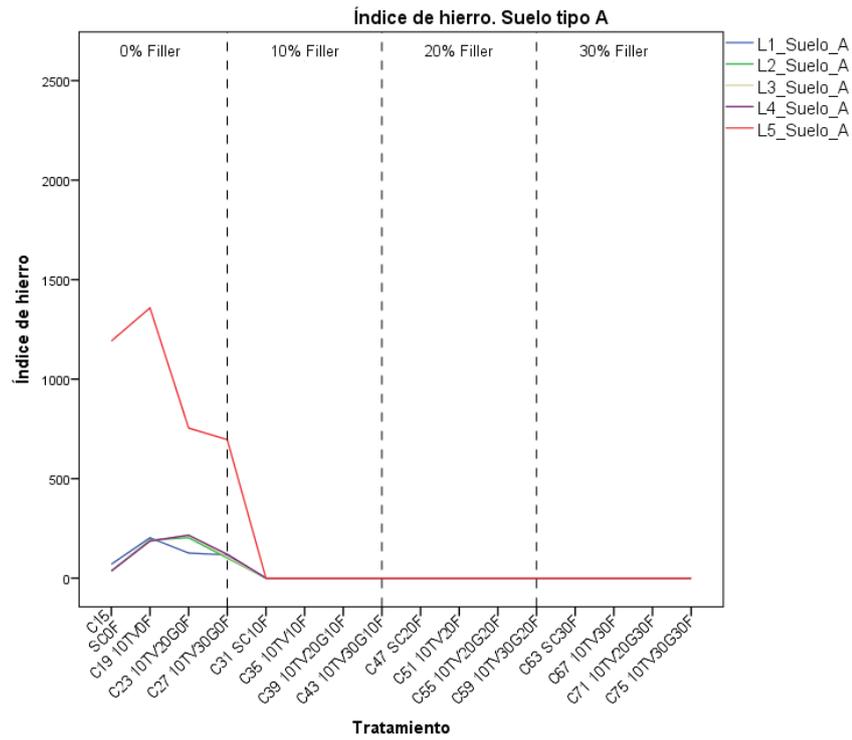


Figura 4. 32. Índice de hierro de los lixiviados del sedimento A.

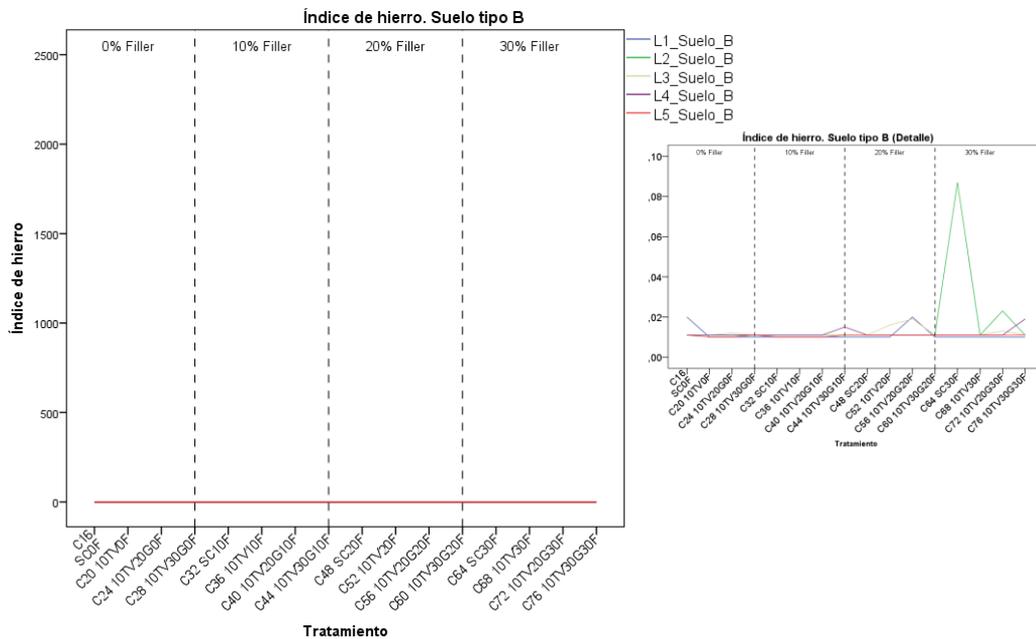


Figura 4. 33. Índice de hierro de los lixiviados del sedimento B.

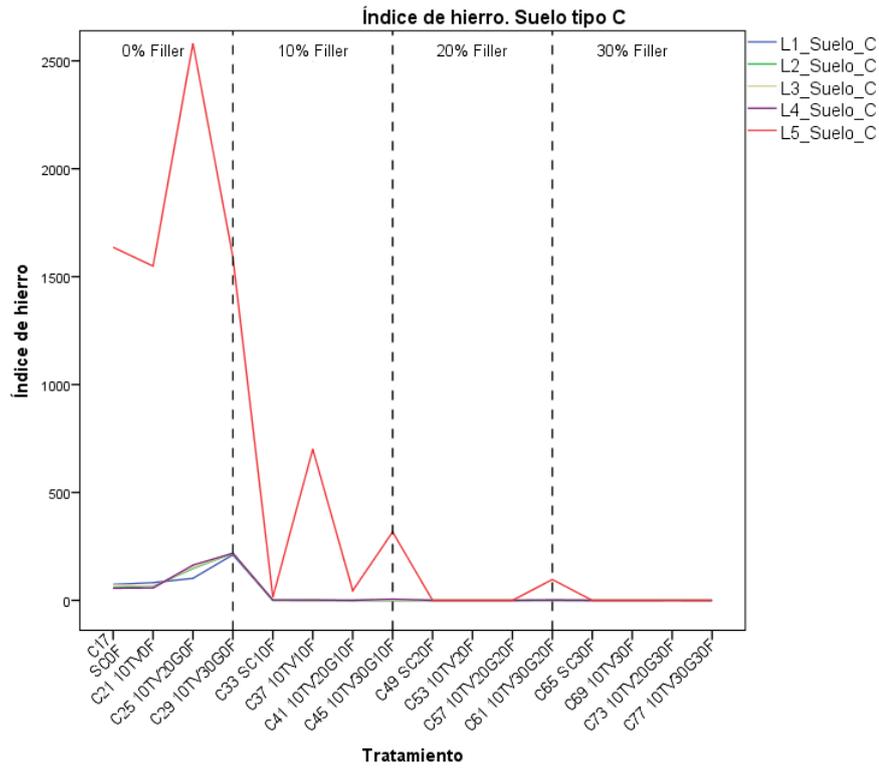


Figura 4. 34. Índice de hierro de los lixiviados del sedimento C.

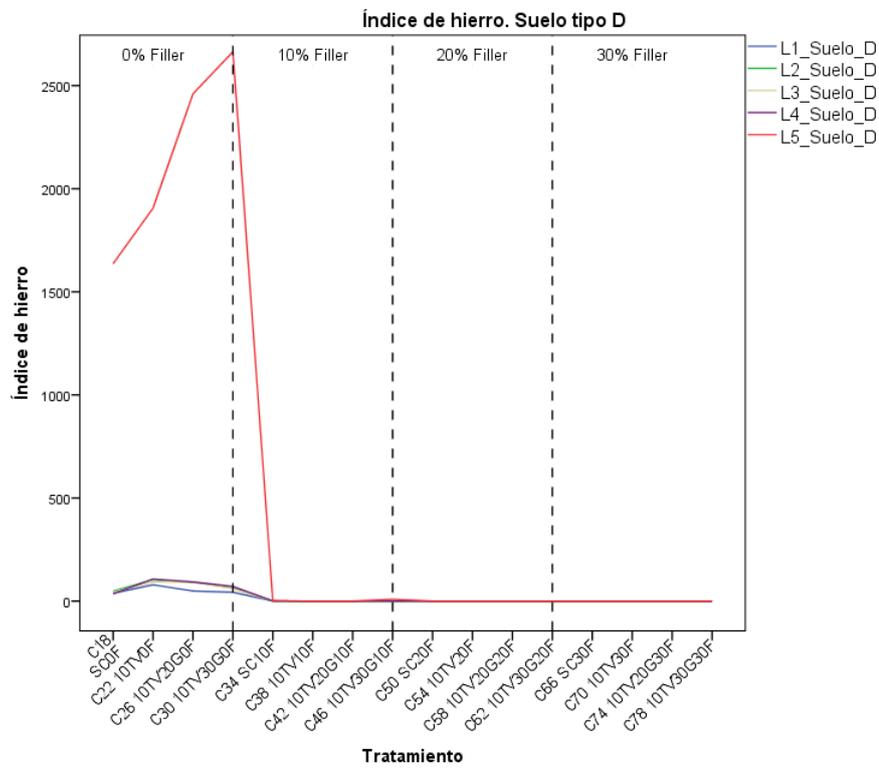


Figura 4. 35. Índice de hierro de los lixiviados del sedimento D.

Para el índice de hierro del sedimento tipo A (figura 4.32):

El hierro del sedimento tipo A en el lixiviado 5, es mayor que en el resto de lixiviados. Al añadir un 10 % de filler al tratamiento, los valores de hierro del último lixiviado se equilibran con los del resto.

Para el índice de hierro del sedimento tipo B (figura 4.33):

Con la misma escala, para el sedimento tipo B, se observa como la cantidad lixiviada para este tipo de sedimento es muy inferior a la del resto de suelos. Si reducimos la escala, se advierte que el lixiviado 5 es uno de los que menos cantidad de hierro tiene. El lixiviado 2, es el que presenta el valor más alto, aunque la cantidad de hierro que representa en mínima.

Para el índice de hierro del sedimento tipo C (figura 4.34):

Para el sedimento tipo C, sin filler añadido, el lixiviado 5 presenta valores muy altos de hierro comparado con el resto de experiencias. Con un 10 % de filler, el hierro del lixiviado 5, oscila en función de la cubierta, todavía por encima de los valores del resto de lixiviados. Con un 30 % de filler, los valores de hierro obtenidos para el lixiviado 5 se equilibran con los del resto.

Para el índice de hierro del sedimento tipo D (figura 4.35):

Para el sedimento D, el comportamiento del hierro es muy similar al del sedimento A, aunque con valores superiores. El lixiviado 5 tiene mayor cantidad de hierro respecto al resto de lixiviados, aunque al añadir un 10 % de filler, los datos se equilibran.

Sin filler calizo añadido, el índice de hierro, para los sedimentos A, C y D, muestra la alteración que han sufrido los materiales con el tiempo. El filler tiene efecto estabilizante en los suelos, disminuyendo la alteración de los materiales, y por tanto la movilización, como se observaba también en el índice de ETPs.

Índice de arsénico

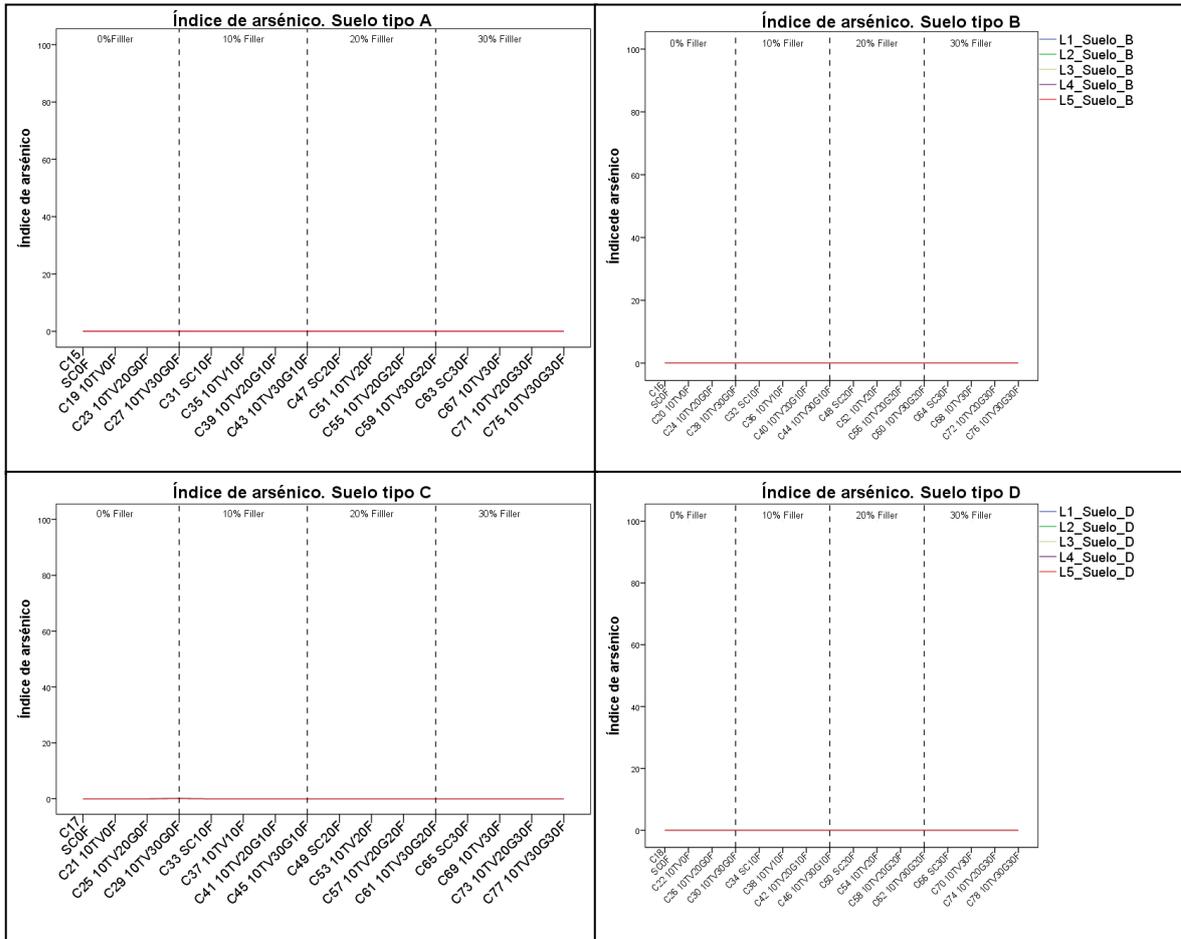


Figura 4. 36. Índices de arsénico de los lixiviados del sedimento A, B, C y D.

Para el arsénico, el comportamiento de los distintos lixiviados a lo largo del tiempo, en cada uno de los sedimentos, no ha variado de una forma apreciable.

4.3.2.1. Análisis de componentes principales

El análisis de componentes principales (PCA, de sus siglas en inglés, Principal Component Ananalysis), es una técnica estadística empleada para reducir el número de variables. Se pretende agrupar las muestras en función del pH, la conductividad eléctrica, la concentración de hierro y de elementos potencialmente tóxicos de cada uno de los cinco lixiviados estudiados. De esta forma, las variables tomarán su nombre en función del riego al que pertenecen. Las variables son As1, As2, As3, As4, As5, Cd1, Cd2, Cd3, Cd4, Cd5, Cu1, Cu2, Cu3, Cu4, Cu5, Fe1, Fe2, Fe3, Fe4, Fe5, Pb1, Pb2, Pb3, Pb4, Pb5, Zn1, Zn2, Zn3, Zn4, Zn5, CE1, CE2, CE3, CE4, CE5, pH1, pH2, pH3, pH4 y pH5, un total de 40.

Para realizar el análisis de reducción de dimensiones, se utiliza el programa estadístico *IBM SPSS Statistics 20.0*. Dos factores son suficientes para explicar el 75 % de la varianza. El porcentaje de varianza explicada, así como las variables significativas de cada factor, se muestran en la tabla 4.22.

Tabla 4. 22. Factores del análisis de componentes principales.

Factor	Variables	% Varianza
F1	Cu1, Cu2, Cu3, Cu4, Fe1, Fe2, Fe3, Fe4, As1, As2, As3, As4, As5, -pH1, CE1, CE2, CE3	55,711
F2	Cd1, Cd2, Cd3, Cd4, Cd5, Fe5, Pb2, Pb4, Zn1, Zn2, Zn3, Zn4, Zn5, -pH2, -pH3, -pH4, -pH5, CE4, CE5	19,045

En las tablas 4.23 y 4.24 se muestran, para cada una de las muestras, cada uno de los factores obtenidos en el análisis, y a continuación, su representación gráfica en la figura 4.37.

Tabla 4. 23. Puntaciones factoriales de las muestras C15 hasta C46.

Muestra	FACTOR 1	FACTOR 2	Muestra	FACTOR 1	FACTOR 2
C15	1,51	0,29	C31	-0,14	-0,34
C16	-0,35	-0,50	C32	-0,41	-0,50
C17	0,13	2,15	C33	-0,17	-0,02
C18	-0,66	2,58	C34	-0,26	-0,07
C19	4,03	-0,53	C35	-0,10	-0,33
C20	-0,36	-0,47	C36	-0,36	-0,49
C21	-0,19	2,37	C37	-0,37	0,57
C22	-0,75	3,95	C38	-0,30	-0,29
C23	3,84	-0,46	C39	-0,16	-0,39
C24	-0,33	-0,44	C40	-0,39	-0,47
C25	0,17	2,14	C41	-0,34	-0,13
C26	-0,39	2,59	C42	-0,33	-0,36
C27	3,77	-0,86	C43	-0,22	-0,46
C28	-0,36	-0,38	C44	-0,38	-0,45
C29	3,11	2,39	C45	-0,28	0,01
C30	-0,21	1,99	C46	-0,36	-0,14

Tabla 4. 24. Puntaciones factoriales de las muestras de C47 hasta C78.

Muestra	FACTOR 1	FACTOR 2	Muestra	FACTOR 1	FACTOR 2
C47	-0,12	-0,34	C63	-0,14	-0,35
C48	-0,41	-0,47	C64	-0,37	-0,45
C49	-0,23	-0,46	C65	-0,24	-0,47
C50	-0,29	-0,33	C66	-0,28	-0,50
C51	0,03	-0,32	C67	-0,07	-0,35
C52	-0,37	-0,47	C68	-0,37	-0,47
C53	-0,18	-0,35	C69	-0,16	-0,45
C54	-0,28	-0,34	C70	-0,29	-0,46
C55	-0,15	-0,41	C71	-0,24	-0,39
C56	-0,43	-0,44	C72	-0,39	-0,44
C57	-0,23	-0,35	C73	-0,21	-0,44
C58	-0,37	-0,32	C74	-0,30	-0,45
C59	-0,18	-0,40	C75	-0,22	-0,38
C60	-0,41	-0,47	C76	-0,43	-0,46
C61	-0,25	-0,13	C77	-0,20	-0,45
C62	-0,30	-0,43	C78	-0,33	-0,45

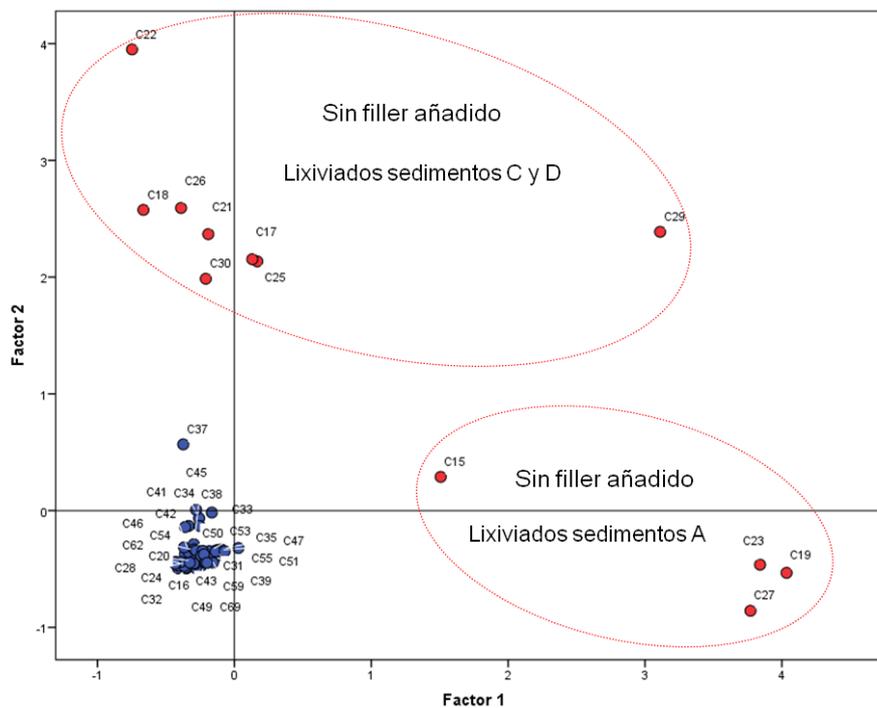


Figura 4. 37. Representación gráfica del factor 2 frente al factor 1.

Agrupando las variables, cuanto más positivo es el factor 1, mayor contenido en hierro, arsénico y cobre tendrán los lixiviados. Mientras, cuanto más positivo en el factor 2, la concentración de cadmio y cinc será mayor. Al estudiar la distribución de las muestras en el gráfico, se observa como las más dispersas, pertenecen las los lixiviados de los contenedores a los que no se añade filler calizo.

Las muestras C15, C19, C23 y C27, corresponden a los sedimentos de tipo A, a los que no se les añade filler, ya sea sin cubierta (C15), con una cubierta de 10 cm de tierra vegetal (C19), con una cubierta de 10 cm tierra vegetal y 20 cm de gravas (C23), y con 10 cm de tierra vegetal y 30 cm de gravas (C27). Estas muestras tendrán altos contenidos en hierro, arsénico y cobre.

Las muestras C17, C21, C25 y C29, pertenecen a los lixiviados de los sedimentos tipo C, y las muestras C18, C22, C26 y C30, a los lixiviados de los sedimentos tipo D. Estas muestras, con un 0 % de filler y distintos tipos de cubiertas, tendrán altos contenidos en cadmio y cinc.

Todas las muestras carbonatadas, a las que se les ha añadido filler calizo en mayor o menor proporción, se encuentran agrupadas en parte negativa del grafico.

CAPÍTULO 5

Inmovilización de elementos potencialmente tóxicos procedentes del drenaje ácido de mina
Ensayos en flujo vertical en laboratorio (columnas) y ensayos en flujo lateral en campo mediante barreras reactivas permeables



5.1. Introducción

5.1.1. Aguas y fuentes de contaminación

Las aguas subterráneas representan un porcentaje muy pequeño del total del agua presente en el planeta, por lo que son un recurso ecológico limitado (Thiruvengkatachari et al., 2008). A diferencia de las aguas superficiales, las aguas subterráneas, generalmente, se mueven lentamente y su velocidad no suele exceder los 1 m/día, aunque el flujo a través del terreno, puede no ser tan diferente y el volumen de agua almacenada bajo el suelo si puede ser elevado. Estas circunstancias, junto con el hecho de estar bajo tierra, hacen que un posible episodio de contaminación sea más difícilmente detectable, y que el proceso de descontaminación sea costoso y prolongado en el tiempo, y en ocasiones, prácticamente inviable (Llamas y Custodio 1999).

Según Thiruvengkatachari et al., (2008), las fuentes de las que proviene la contaminación, se pueden dividir en fuentes fijas o puntuales y fuentes no puntuales o distribuidas. Las fuentes puntuales, se corresponden con puntos localizados de contaminación en la que el contaminante interactúa con el suelo y el agua subterránea formando un penacho de contaminación con la misma dirección que las aguas subterráneas. Dentro las fuentes puntuales podemos encontrar, por ejemplo, vertederos incontrolados o municipales (Al-Tarazi et al., 2008; Han et al., 2014) o residuos industriales derivados de la utilización inadecuada de productos químicos o vertidos incontrolados (Frische et al., 2010). Las fuentes no puntuales o distribuidas, se corresponden con grandes áreas, como las zonas donde ha tenido lugar un abuso de la agricultura intensiva (Agrawal et al., 1999; Moreno-González et al., 2013; Ponch-Masegú et al., 2014), como por ejemplo el Campo de Cartagena y el Mar menor, o zonas mineras (Navarro et al., 2008; Mayes et al., 2008; Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2008), como también puede ser la Sierra Minera de Cartagena-La Unión y Bahía de Portmán.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (US EPA) identifica numerosas actividades como posibles fuentes no puntuales o difusas de contaminación.

(<http://water.epa.gov/polwaste/nps/whatis.cfm>)

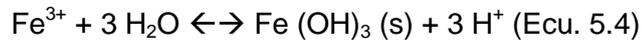
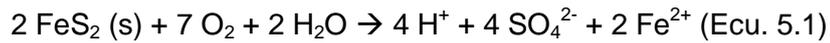
5.1.2. Las zonas mineras, el drenaje ácido y los metales

Existen una gran cantidad de zonas mineras inactivas y/o abandonadas, como por ejemplo, la zona de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión en la Región de Murcia (Navarro et al., 2008; García-Lorenzo et al., 2012; Navarro-Hervás et al., 2012;). Aunque la gran mayoría de estos emplazamientos no presentan importantes problemas ambientales, en muchos de ellos, si existen impactos significativos. Además, pese a que un punto o sitio determinado individualmente, por sí sólo, puede no representar un peligro ambiental, el efecto acumulativo de varios puntos, dentro de una zona minera histórica, puede suponer que se ponga en peligro los usos beneficiosos de la superficie y de las aguas subterráneas locales de la zona (US EPA, 2000a).

Uno de los principales problemas asociados a las actividades mineras es la generación de aguas ácidas. Aunque, de forma natural, los sedimentos y/o rocas ricos en azufre, al exponerse al aire y la lluvia, producen un cambio en las características de las aguas que drenan a través de ellas, acidificándolas, las explotaciones mineras, tanto en funcionamiento como abandonadas, pueden intensificar y extender este fenómeno debido a las actividades que conllevan y a la exposición de grandes superficies (US EPA, 2000a).

Dependiendo del origen de las aguas ácidas, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América las denomina como, drenaje ácido de roca (**ARD**, de sus siglas en inglés) si provienen de roca estéril/desechos de mina o relaves, o como drenaje ácido de mina (**AMD**, de sus siglas en inglés), si proceden de estructuras mineras (US EPA, 2000a). Entre las fuentes que generan drenaje ácido se encuentran los lixiviados de escombreras, las balsas de relaves o tailings, los desagües de galerías subterráneas, cortas o minas a cielo abierto, los residuos de plantas de tratamiento y concentración, y cualquier material que tenga sulfuros susceptibles de ser oxidados (Romero Baena, 2005; García Lorenzo, 2009; Martínez López, S., 2010; Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2008).

La oxidación de los minerales de azufre, como la galena (PbS) o la pirita (FeS₂), se compone por varias reacciones y su velocidad depende del mineral que intervenga en ella. En este caso, nos centraremos en la oxidación de la pirita (Pérez-Sirvent et al., 1999; García-Rizo et al., 1999).



(1) En este paso la pirita se oxida en presencia de agua y oxígeno, dando lugar a iones de hidrógeno, sulfato, e ión ferroso, que puede seguir reaccionando. (2) En la segunda ecuación el hierro ferroso se oxida a hierro férrico, que si está en contacto con la pirita, puede volver a oxidarla (3), o en contacto con el agua precipitar formando el hidróxido férrico (4), que se puede identificar como el depósito que aparece en el lecho de los arroyos de color amarillo, naranja y/o rojo (US EPA, 1994). Las bacterias de origen natural pueden acelerar la producción de drenaje ácido de mina, ayudando en la descomposición de los minerales de sulfuro (Akcil y Koldas, 2006).

De este modo, se genera acidez que da lugar a que ciertos metales aumenten su solubilidad, y con ello su movilidad (ITRC, 2005).

El control y mitigación de las aguas ácidas generadas y los metales asociados a ellas, es complicado, costoso y requiere de mucho tiempo, especialmente si hablamos de una zona minera abandonada (Kalyoncu Erguler et al., 2013).

La Bahía de Portmán se ve afectada por la contaminación primaria, debido al vertido directo de estériles de lavadero de flotación mineral y drenajes de ramblas con elevados contenidos en metales y pH ácidos, por la contaminación secundaria, como consecuencia de aportes de sedimentos mineros por la acción de la dinámica litoral, y por contaminación terciaria, causada por otras ramblas que llegan a la bahía y que aportan materiales de atenuación natural (Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2013).

Las aguas superficiales de Sierra y ramblas que parten de ella, presentan altos contenido en hierro y elementos potencialmente tóxicos, con pH ácidos. En la tabla 5.1 y 5.2, se muestra el pH y el contenido en hierro y elementos potencialmente tóxicos (EPTs) de aguas superficiales que se pueden encontrar en la Sierra Minera en la cuenca vertiente de la Bahía de Portmán.

Tabla 5. 1. pH, y concentraciones medias de hierro y EPTs en focos y ramblas que desembocan en la Bahía de Portmán (García-Lorenzo, et al., 2012).

AGUAS SUPERFICIALES EN FOCOS Y RAMBLAS SIERRA MINERA							
Contaminación	pH	Fe(mg/l)	As(μ g/l)	Cd(mg/l)	Cu(mg/l)	Pb(mg/l)	Zn(mg/l)
Focos	1,9 \pm 0,3	1860 \pm 9,3	15319,2 \pm 21,1	16,2 \pm 8,9	76,4 \pm 23,5	6,63 \pm 0,1	430 \pm 48
Primaria	2,4 \pm 0,2	268 \pm 84,1	3,9 \pm 0,9	42,2 \pm 14,4	3,4 \pm 0,5	3,6 \pm 0,4	6450 \pm 461
Secundaria	4,8 \pm 0,2	<L.C.	3,7 \pm 1,2	0,4 \pm 0,2	<L.C.	0,9 \pm 0,1	180 \pm 45

Tabla 5. 2. pH, y concentraciones de hierro y EPTs en la Bahía de Portmán. (Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2008).

AGUAS SUPERFICIALES BAHÍA DE PORTMAN							
Muestra	pH	Fe(mg/L)	As(μ g/l)	Cd(mg/l)	Cu(mg/l)	Pb(mg/l)	Zn(mg/l)
1	3,50	32,8	0,7	0,3	0,1	0,5	21,0
2	2,61	40,0	11,2	1,4	0,6	10,6	186,0
3	3,92	15,0	21,0	0,2	0,6	1,7	18,6

5.1.3. Técnicas de control y recuperación

Las técnicas de tratamiento de las aguas de drenaje ácido de mina, se diseñan para reducir el volumen de agua, elevar el pH, disminuir la concentración de metales disueltos y sulfatos, disminuir la biodisponibilidad de los metales, para oxidar o reducir la solución y recoger, eliminar o aislar cualquier agua residual o precipitado rico en metales (Lottermoser, 2010).

Las técnicas de tratamiento de las aguas de drenaje ácido, se pueden dividir en técnicas pasivas o activas. Las técnicas pasivas, se basan en el procesado químico de las aguas, mediante la utilización de reactivos neutralizantes. Las técnicas pasivas, utilizadas para tratar grandes volúmenes, se basan en el contacto de las aguas con "reactivos naturales" o con las condiciones adecuadas para evitar el desarrollo del proceso no deseado (Oyarzun et al., 2011).

Existen diferentes tratamientos para las aguas de drenaje ácido de mina, entre los que podemos encontrar la neutralización, los humedales aerobios y anaerobios, los biorreactores, los canales abiertos de piedra caliza, el bombeo y tratamiento, la atenuación natural y las tecnologías de las barreras reactivas permeables, descrita ampliamente en el apartado 1.3.1 del capítulo 1 de este trabajo (Lottermoser, 2010).

5.1.4. Zona de estudio

La zona experimental de estudio, donde se ubica la barrera, se sitúa dentro de la zona de influencia de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión, más concretamente en la Bahía de Portmán, dentro del ámbito de Proyecto Piloto.

5.2. Materiales y métodos

Los ensayos de inmovilización se llevan a cabo en dos fases. (1) La primera fase en laboratorio, con un estudio de retención de contaminantes en columnas, actuando como adsorbentes diversos materiales calizos. (2) La segunda fase, una experiencia en campo, con una barrera reactiva permeable, cuyo funcionamiento se monitoriza.

5.2.1. Ensayos de inmovilización de ETPs en flujo vertical en laboratorio

Con el propósito de evaluar los posibles materiales que constituyan una barrera permeable reactiva, se han realizado una serie de experiencias previas en laboratorio, en columna. Las propiedades físicas y químicas de estos materiales condicionarán el comportamiento de la barrera frente al lixiviado ácido y los metales. Por este motivo, se realiza un exhaustivo análisis de los materiales, con el fin, de definir su composición.

5.2.1.1. Diseño de la experiencia

El diseño de la experiencia, tiene como objetivo el estudio del comportamiento de materiales frente al flujo de aguas ácidas, que contienen metales. De esta forma, las columnas rellenas de los materiales de estudio, se someten al flujo vertical de disoluciones de composición y concentración conocidas, analizando posteriormente los lixiviados obtenidos.

Los materiales de relleno estudiados, de alta disponibilidad local y bajo coste, son residuos de hormigón de la construcción, filler de residuos de hormigón de la construcción y filler de residuos de canteras caliza. Las granulometrías de estos materiales son las siguientes.

- **Residuos de hormigón de la construcción:** Tamaño comprendido entre 2000 μm y 63 μm .
- **Filler de residuos de hormigón de la construcción:** Partículas de hormigón con un tamaño menor de 63 μm .
- **Filler de residuos de cantera caliza:** Partículas de origen calizo con un tamaño menor de 63 μm .

Los materiales son suministrados por el Laboratorio de Mecánica del Suelo de la Región de Murcia. Los materiales de hormigón proporcionados tienen forma de

probetas, que deben ser acondicionadas para su utilización posterior como relleno en las columnas.

Residuos de hormigón de la construcción: Las probetas de hormigón, son trituradas manualmente y utilizando una trituradora mecánica, con el objetivo de obtener fragmentos de menor tamaño que los originales. El material obtenido de la trituración se tamiza con una luz de malla de 2000 μm y de 63 μm , guardando siempre las fracciones correspondientes. La fracción de tamaño superior a 2000 μm se desecha para las experiencias en columna y la fracción de tamaño inferior a 63 μm se utilizará para obtener el filler de hormigón. La fracción comprendida entre los 2000 μm y 63 μm , constituirá el material de relleno que hemos llamado, residuos de hormigón de la construcción.

Filler de hormigón: Se obtiene a partir de la fracción inferior a 63 μm del tamizado anterior. El tamaño de partícula de esta fracción, se disminuye por abrasión introduciéndola en la máquina del ensayo de “Los Ángeles”. La máquina de “Los Ángeles”, un molino de bolas, es utilizada para realizar el ensayo normalizado (NLT 149/ UNE EN 1097-2) del “Degaste de Los Ángeles”, empleado normalmente para caracterizar los productos de las canteras (COPOT, 2008). Posteriormente se tamiza de nuevo, utilizando una luz de malla de 63 μm , para asegurar la obtención de filler, desechándose la fracción de tamaño superior.

Filler de residuos de canteras calizas: Este material fue suministrado por el Laboratorio de Mecánica del Suelo de la Región de Murcia. Al igual que en el caso anterior, el material se tamizó con una luz de malla de 63 μm .

Una vez se dispone de los materiales que se van a utilizar en las experiencias, con las granulometrías deseadas, se mezclan y se rellenan las columnas. De esta forma, las configuraciones de las mezclas de las columnas utilizadas son las siguientes:

Configuraciones de las mezclas de las columnas	
Configuración A	100% Residuos hormigón (2000-63) μm
Configuración B	50% Residuos hormigón (2000-63) μm y 50% Filler hormigón (<63) μm
Configuración C	50% Residuos hormigón (2000-63) μm y 50% Filler cantera caliza (<63) μm

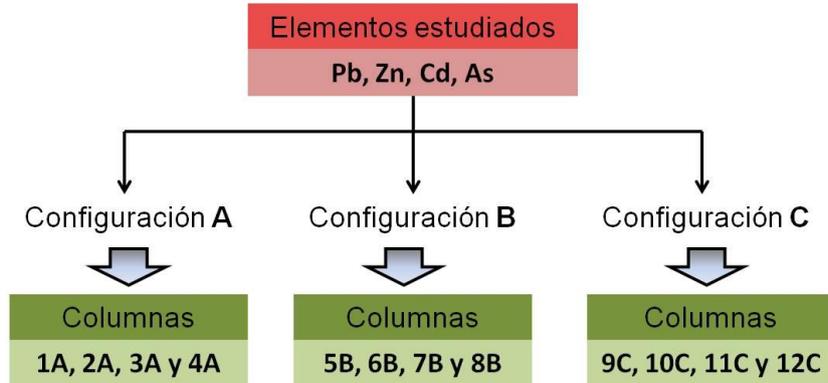


Figura 5. 1. Configuraciones de las mezclas de cada una de las columnas.



Figura 5. 2. Máquina de “Los Ángeles” y mezcladora.

Las columnas utilizadas tienen unas medidas de 42cm de longitud y 6 cm de diámetro, fabricadas en PVC. Se cortan longitudinalmente, y posteriormente se pegan y sellan utilizando silicona y cinta adhesiva. En la parte inferior de las columnas, se dispone lana de vidrio y arena de sílice para evitar la caída del material por efecto de la gravedad.

Todas las columnas se rellenan con el mismo volumen de material (0,00096 m^3), por lo que la masa en cada una de ellas varía. A continuación se muestra la masa pesada de cada una de las columnas (M_T):

- **Columna 1A:** 100% Residuos de hormigón; $M_T1= 332,81$ gramos.
- **Columna 2A:** 100% Residuos de hormigón; $M_T2= 332,17$ gramos.
- **Columna 3A:** 100% Residuos de hormigón; $M_T3= 228$ gramos.
- **Columna 4A:** 100% Residuos de hormigón; $M_T4=2 57$ gramos.
- **Columna 5B:** 50 %Residuos de hormigón / 50% Filler de hormigón; $M_T5= 331,10$ gramos.
- **Columna 6B:** 50 %Residuos de hormigón / 50% Filler de hormigón; $M_T6= 330,35$ gramos.
- **Columna 7B:** 50 %Residuos de hormigón / 50% Filler de hormigón; $M_T7= 311,02$ gramos.
- **Columna 8B:** 50 %Residuos de hormigón / 50% Filler de hormigón; $M_T8= 346,07$ gramos.
- **Columna 9C:** 50 %Residuos de hormigón / 50% Filler de cantera caliza; $M_T9= 373,88$ gramos.
- **Columna 10C:** 50 %Residuos de hormigón / 50% Filler de cantera caliza; $M_T10= 392,21$ gramos.
- **Columna 11C:** 50 %Residuos de hormigón / 50% Filler de cantera caliza; $M_T11= 339,50$ gramos.
- **Columna 12C:** 50 %Residuos de hormigón / 50% Filler de cantera caliza; $M_T12= 411,19$ gramos.

Como ya se comentó al principio del apartado, las columnas son sometidas al flujo vertical de disoluciones previamente preparadas con una composición y concentración de metales conocidas. Las concentraciones y pH de estas disoluciones son unas de concentraciones muy elevadas y otras más bajas, con el fin de abarcar un amplio intervalo de concentración de contaminantes que pudieran llegar en un momento de terminado a las barreras o a materiales adsorbentes puestos en superficie:

- **Disolución 1:** 1000 ppm Pb; pH=2,79.
- **Disolución 2:** 3000 ppm Zn; pH=2,94.
- **Disolución 3:** 100 ppm Pb; pH=2,67.
- **Disolución 4:** 100 ppm Zn; pH=2,67.
- **Disolución 5:** 500 ppm Cd y 500 ppm As; pH=2,33.
- **Disolución 6:** 10 ppm Cd y 10 ppm As; pH=4,5.

El flujo vertical a través de las columnas se regula mediante la utilización de goteros, acoplados a frascos lavadores.

Las columnas se disponen de forma vertical, con los goteros en la parte superior y los botes de recogida de muestras en la parte inferior, sujetas mediante bridas a un soporte, como se puede observar en la figura 5.3.



Figura 5. 3. Montaje final de las columnas.

Las experiencias que se han llevado a cabo con plomo y cinc, se realizan en las mismas columnas, con disoluciones por separado. De esta forma, para estos dos elementos, la secuencia de las experiencias se compone de una primera fase donde las columnas son sometidas al flujo de disoluciones ricas en plomo, y a continuación, la segunda fase, donde se hace pasar a través de las columnas disoluciones ricas en cinc. Las columnas sometidas a disoluciones, primero, de plomo, y después de cinc, son la columna 1A, columna 2A, columna 5B, columna 6B, columna 9C y columna 10C. La distribución de las disoluciones en las distintas columnas para estos elementos, así como, la secuencia correspondiente, es la que se muestra a continuación:

Columna 1A → (1º) Disolución 1000 ppm Pb → (2º) Disolución 3000 ppm Zn

Columna 2A → (1º) Disolución 100 ppm Pb → (2º) Disolución 100 ppm Zn

Columna 5B → (1º) Disolución 1000 ppm Pb → (2º) Disolución 3000 ppm Zn

Columna 6B → (1º) Disolución 100 ppm Pb → (2º) Disolución 100 ppm Zn

Columna 9C → (1º) Disolución 1000 ppm Pb → (2º) Disolución 3000 ppm Zn

Columna 10C → (1º) Disolución 100 ppm Pb → (2º) Disolución 100 ppm Zn

Las experiencias con cadmio y arsénico, se realizan con disoluciones en las que están presentes los dos elementos. Las columnas sometidas a disoluciones de cadmio y arsénico, son la columna 3A, columna 4A, columna 7B, Columna 8B, columna 11C y columna 12C.

En la Figura 5.4, se observa un esquema con la distribución de las disoluciones problema y sus columnas correspondientes.

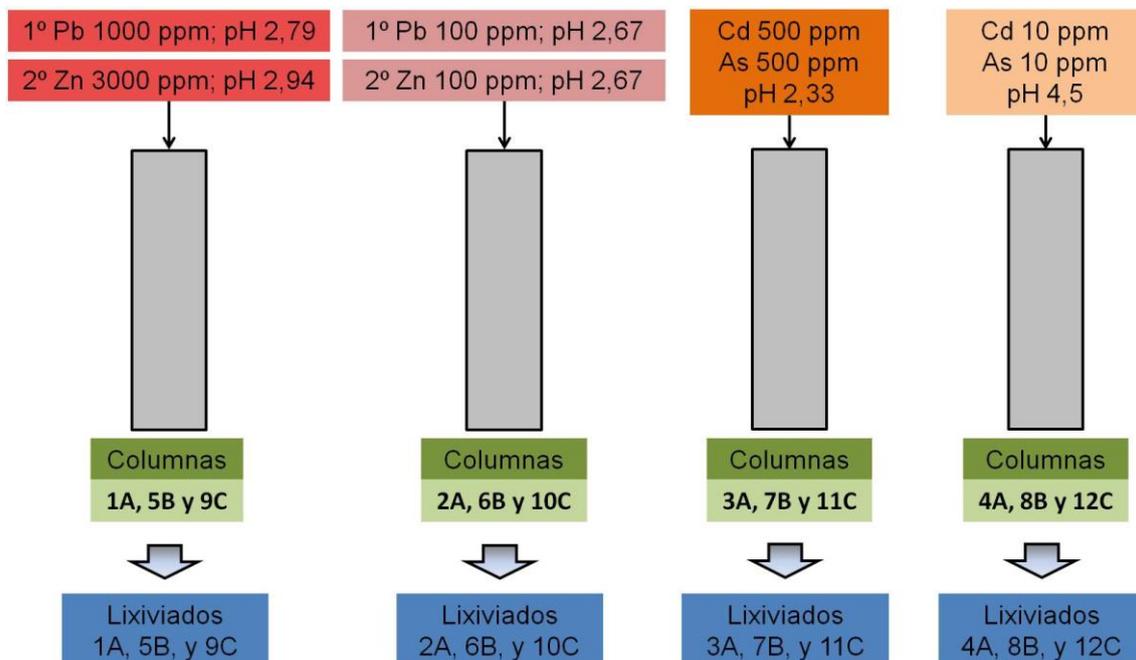


Figura 5. 4. Distribución de las disoluciones problema en las columnas.

Al comienzo de la prueba, se saturan las columnas, cargando cada una de ellas con la disolución correspondiente, durante 48 horas. Con esta operación, se pretende humedecer totalmente la columna para evitar, en la medida de lo posible, la formación de caminos preferentes en el flujo de la disolución a través de ella.

Los lixiviados se recogen en recipientes de plástico, donde se realizan medidas del pH y conductividad y se traspasan a otros recipientes, donde son convenientemente etiquetados y almacenados antes de ser analizados para determinar su contenido en metales.

5.2.2. Ensayos de inmovilización de ETPs en flujo lateral en campo mediante barreras reactivas permeables

La barrera permeable reactiva se sitúa en la parcela experimental de la Bahía de Portmán, dentro del término municipal de La Unión, al sureste de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.

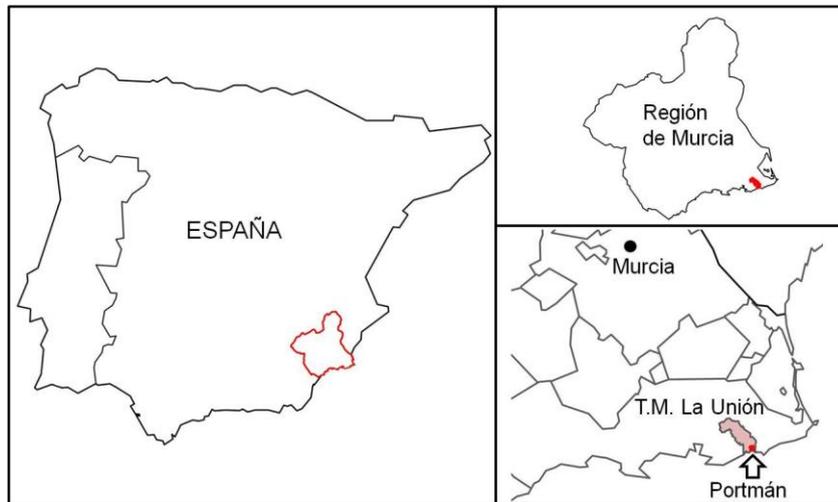


Figura 5. 5. Mapa de situación del término municipal de La Unión y la Bahía de Portmán en la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.



Figura 5. 6. Situación de la barrera dentro de la parcela de experimentación en la Bahía de Portmán.

En las figuras 5.5 y 5.6, se muestra la situación de la barrera en la parcela de experimentación situada en la Bahía de Portmán

La zona donde se ubica la barrera es una zona estabilizada, de permeabilidad muy reducida, donde se ha utilizado una capa de filler calizo de 0,25 m de espesor que se mezcla con el suelo contaminado utilizando métodos convencionales de excavación y mezcla, como palas excavadoras y vertederas. También se mezcla con macadán, un material de la construcción formado por diversos áridos de granulometría diversa, para aumentar la capacidad soporte del suelo. Todo el conjunto comprende una profundidad de 0,75 m. De este modo la barrera se instala en este entorno, con el fin de estudiar y controlar el flujo de agua que transcurre bajo la zona estabilizada, así como, medida de recuperación piloto en campo, para una posterior aplicación final.

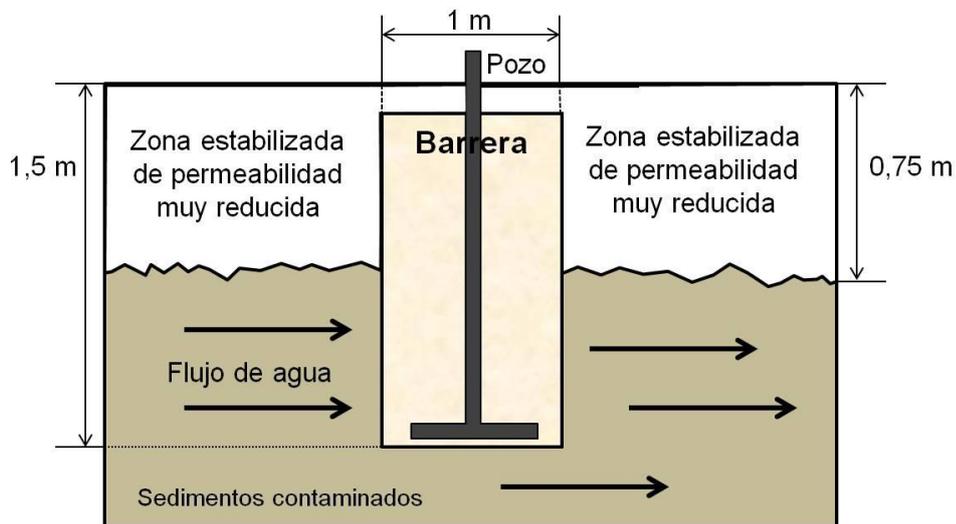


Figura 5. 7. Esquema de la disposición de la barrera dentro de la zona estabilizada.

La barrera está constituida por un relleno de 50 % de filler de piedra caliza y 50% de grava caliza de tamaño de 3 mm a 6 mm, con el fin de asegurar una mayor permeabilidad. Diseñada en forma de zanja continua, ha sido construida utilizando equipos de excavación convencionales. Su profundidad es de 1,5 m y 1 m de ancho. En la parte superior dispone de una capa de grava y suelo natural, que la recubre y aísla del exterior. Dispone de 6 pozos a lo largo de su longitud, por los que se recogen las muestras líquidas, que son analizadas posteriormente en el laboratorio. Los tubos que forman los pozos, de 15 cm de diámetro, son permeables en la parte inferior, y terminan en forma de "T" invertida, con una base de 50 cm.

En la Figura 5.8, se muestran las fotografías correspondientes a la construcción de la barrera, donde se observan los equipos de excavación convencionales que se han utilizado y la barrera recientemente terminada.



Figura 5. 8. Equipos excavación convencional durante la construcción, y aspecto exterior de la barrera tras su finalización.

Las muestras líquidas de las barreras, son recogidas en distintos intervalos de tiempo utilizando un taladro al que se acopla una bomba peristáltica y un tubo flexible, como se muestra en la figura 5.9.



Figura 5. 9. Taladro con bomba peristáltica y extracción de una muestra líquida en uno de los pozos de la barrera.

Las muestras líquidas se recogen en botes de plástico, convenientemente etiquetados, y se mide, lo antes posible, el pH y la conductividad. A continuación, se almacenan de forma adecuada, hasta su análisis en el laboratorio.

5.3. Resultados

5.3.1. Caracterización de los materiales

5.3.1.1. pH de los materiales

Tabla 5. 3. pH de los residuos de hormigón y de caliza.

Material	pH
Residuo de hormigón	11,84
Residuo de caliza	12,48

5.3.1.2. Elementos mayoritarios

En las tablas 5.4, se muestra el resultado de la Fluorescencia de Rayos X de los materiales de estudio, los residuos de hormigón y los residuos de caliza. Las pruebas se realizan por triplicado para comprobar si existe variabilidad en la composición de cada tipo de material.

Tabla 5. 4. Elementos mayoritarios de las muestras de residuos de hormigón y residuos de caliza, por triplicado.

Elemento	RESIDUOS HORMIGÓN			RESIDUOS CALIZA		
	Concentración (%)			Concentración (%)		
	1	2	3	1	2	3
Si	3,20	3,18	3,07	-	-	-
S	0,43	0,36	0,35	0,11	0,12	0,12
O	50,30	50,50	51,5	50,80	52,50	52,30
Na	0,30	0,14	0,11	-	-	-
Mg	1,20	1,20	1,12	0,63	0,65	0,65
K	0,30	0,31	0,29	-	-	-
Fe	0,58	0,59	0,57	0,29	0,29	0,30
Ca	30,80	30,70	29,21	34,10	31,50	31,80
C	11,80	12,00	12,70	13,8	14,60	14,50
Al	1,09	1,07	1,08	0,35	0,360	0,35

Como se puede observar analizando los resultados, la variabilidad de la composición de los elementos entre las muestras de los residuos de hormigón y residuos de caliza, es muy baja. En los dos tipos de materiales, el elemento mayoritario es el oxígeno, con un porcentaje de concentración de alrededor del 50 %

en todas las muestras. En las muestras de residuos de hormigón, el porcentaje de concentración de calcio está entre el 29,2 % y el 30,8 %, mientras que en las muestras de residuos de caliza se encuentra entre el 31,1 % y el 31,8 %. También hay que señalar, que en ninguna de las muestras existe presencia de metales pesados por encima del límite de detección del equipo.

5.3.1.3. Composición mineralógica

En la tabla 5.5, se muestra el resultado de la composición mineralógica de los residuos de hormigón y de caliza. Al igual que en el caso anterior, las pruebas se realizan por triplicado, para comprobar la variabilidad de la mineralogía en cada tipo de material.

Tabla 5. 5. Composición mineralógica de las muestras de residuos de hormigón, y residuos de caliza, por triplicado.

Mineral	RESIDUOS HORMIGÓN			RESIDUOS CALIZA		
	(%)			(%)		
	1	2	3	1	2	3
Calcita	79,0	73,8	74,8	89,5	89,6	90,4
Dolomita	14,9	14,5	16,4	6,9	6,9	6,0
Portlandita	1,8	4,8	3,2	0,5	0,4	1,5
Cuarzo	1,3	2,3	1,9	3,1	3,1	2,1
Minerales amorfos	3,0	4,6	3,8	0,0	0,0	0,0

La variabilidad en la mineralogía de las muestras de residuos de hormigón y residuos de caliza es muy baja.

El componente mayoritario en las tres muestras de residuos de hormigón es la calcita, con valores del 79 %, 73,8 %, y 74,8 %. En segundo lugar, el componente más abundante es la dolomita, con valores entre el 14,5 % y 16, 4 %. Estos dos minerales están compuestos mayoritariamente de carbonatos, concretamente de carbonato de calcio (CaCO_3), en el caso de la calcita, y carbonato de calcio y magnesio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) en el caso de la dolomita. El carbonato cálcico, o cualquier material que lo contenga, es un material que se ha utilizado de forma eficaz en los tratamientos de descontaminación, como por ejemplo las barreras permeables reactivas (Cravotta *et al.*, 1999). Entre los componentes de los residuos de hormigón, también encontramos la portlandita. Este mineral, un hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), es una de las fases del cemento Portland, y es la encargada de mantener valores de pH elevado durante su fraguado (Meneses Martínez, N., 2012).

En los residuos de caliza, el componente mayoritario es la calcita, como era de esperar, con valores de 89,5 %, 89,6 % y 90,4 %, muy similares a los valores de los residuos de hormigón, pero algo superiores. Del mismo modo, en segundo lugar el componente más abundante es la dolomita, con valores entre el 6 % y 6,9 %, valores inferiores a los de los residuos del hormigón.

Por último, los porcentajes de minerales amorfos y cuarzo son similares en ambos residuos, y con valores bajos.

A continuación, se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras anteriormente citadas.

5.3.2. Ensayos de inmovilización de ETPs en flujo vertical en laboratorio

5.3.2.1. Caudales de lixiviación

Los caudales de las columnas, se calcularon en función del volumen de lixiviado recogido, el tiempo y la sección de la columna. Las tablas 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 5.10 y 5.11, muestran los caudales calculados para cada una de las columnas.

Antes de continuar, volveremos a recordar los tipos de columnas, en función del relleno:

- Tipo **A**: 100% Residuos de hormigón
- Tipo **B**: 50 %Residuos de hormigón y 50% Filler de hormigón
- Tipo **C**: 50 %Residuos de hormigón / 50% Filler de cantera caliza

En los encabezados de las tablas, se indica el tipo de relleno (A, B o C) y las concentraciones iniciales de las disoluciones problema.

Tabla 5. 6. Caudales de las columnas 1A y 2A.

Muestra	Caudales Columna 1A				Caudales Columna 2A			
	[Pb] ₀ =1000ppm; [Zn] ₀ =3000ppm				[Pb] ₀ =100ppm; [Zn] ₀ =100ppm			
	Metal	V (ml)	Q (ml/h)	Q(ml/m ² .s)	Metal	V (ml)	Q (ml/h)	Q(ml/m ² .s)
1	Pb	115	115,00	33,20	Pb	129	129,00	37,25
2	Pb	57	56,50	16,30	Pb	82	82,00	23,68
3	Pb	8,5	0,35	2,45	Pb	66	132,00	38,12
4	Pb	42	14,00	12,10	Pb	93	3,88	1,12
5	Pb	153	2,15	44,20	Pb	3	1,50	0,43
6	Pb	133	5,54	38,40	Pb	84	1,18	0,34
7	Pb	96	4,17	27,70	Pb	6,5	6,50	1,88
8	Pb	197	8,21	56,90	Pb	138	5,75	1,66
9	Pb	8	3,75	2,17	Pb	122	5,30	1,53
10	Pb	7	0,33	1,88	Pb	158	6,56	1,89
11	Zn	107	107,00	30,90	Pb	7,5	3,95	1,14
12	Zn	207	3,04	59,80	Pb	6,5	0,33	0,09
13	Zn	156	7,80	45,10	Zn	178	178,00	51,40
14	Zn	158	1,11	45,60	Zn	246	5,72	1,65
15	Zn	97	0,82	28,00	Zn	188	8,95	2,59
16	Zn	118	4,92	34,10	Zn	232	0,54	0,16
17	Zn	113	4,69	32,50	Zn	98	0,82	0,24
18	Zn	14	0,29	4,04	Zn	55	1,67	0,48
19	-	-	-	-	Zn	25	1,67	0,48

Tabla 5. 7. Caudales de las columnas 3A y 4A.

Muestra	Caudales Columna 3A				Caudales Columna 4A			
	[As] ₀ =500ppm; [Cd] ₀ =500ppm				[As] ₀ =10ppm; [Cd] ₀ =10ppm			
	Metal	V (ml)	Q (ml/h)	Q(ml/m ² .s)	Metal	V (ml)	Q (ml/h)	Q(ml/m ² .s)
1	As, Cd	134	134	3,6·10 ⁻⁵	As, Cd	111	111	3,0·10 ⁻⁵
2	As, Cd	79	3,29	8,8·10 ⁻⁷	As, Cd	95	3,96	1,1·10 ⁻⁶
3	As, Cd	100	1,39	3,7·10 ⁻⁷	As, Cd	135	1,88	5,0·10 ⁻⁷
4	As, Cd	80	3,33	8,9·10 ⁻⁷	As, Cd	80	3,33	8,9·10 ⁻⁷
5	As, Cd	210	1,09	2,9·10 ⁻⁷	As, Cd	45	1,80	4,8·10 ⁻⁷
6	As, Cd	64	2,78	7,4·10 ⁻⁷	As, Cd	220	9,17	2,4·10 ⁻⁶
7	As, Cd	123	1,28	3,4·10 ⁻⁷	As, Cd	185	8,41	2,2·10 ⁻⁶
8	As, Cd	39	1,63	4,3·10 ⁻⁷	As, Cd	279	3,88	1,0·10 ⁻⁶
9	As, Cd	49	1,88	5,0·10 ⁻⁷	As, Cd	120	5,00	1,3·10 ⁻⁶
10	As, Cd	13	0,59	1,6·10 ⁻⁷	As, Cd	27	1,04	2,8·10 ⁻⁷

Tabla 5. 8. Caudales de las columnas 5B y 6B.

Muestra	Caudales Columna 5B				Caudales Columna 6B			
	[Pb] ₀ =1000ppm; [Zn] ₀ =3000ppm				[Pb] ₀ =100ppm; [Zn] ₀ =100ppm			
	Metal	V(ml)	Q (ml/h)	Q(ml/m ² ·s)	Metal	V (ml)	Q (ml/h)	Q(ml/m ² ·s)
1	Pb	9	9,00	2,41·10 ⁻⁰⁶	Pb	67	67,0	1,79·10 ⁻⁰⁵
2	Pb	3	2,50	6,68·10 ⁻⁰⁷	Pb	24	0,92	2,47·10 ⁻⁰⁷
3	Pb	32	0,44	1,19·10 ⁻⁰⁷	Pb	73	2,92	7,80·10 ⁻⁰⁷
4	Pb	2	1,00	2,67·10 ⁻⁰⁷	Pb	48	2,00	5,34·10 ⁻⁰⁷
5	Pb	74	3,08	8,24·10 ⁻⁰⁷	Pb	1,5	0,75	2,00·10 ⁻⁰⁷
6	Pb	70	3,04	8,13·10 ⁻⁰⁷	Pb	1	0,02	6,36·10 ⁻⁰⁹
7	Pb	65	2,60	6,95·10 ⁻⁰⁷	Zn	6	6,00	1,60·10 ⁻⁰⁶
8	Pb	4	4,00	1,07·10 ⁻⁰⁶	Zn	11,5	0,46	1,23·10 ⁻⁰⁷
9	Pb	38	1,81	4,84·10 ⁻⁰⁷	Zn	12	0,50	1,34·10 ⁻⁰⁷
10	Pb	15	0,21	5,65·10 ⁻⁰⁸	Zn	47	0,49	1,31·10 ⁻⁰⁷
11	Zn	86	86,0	2,30·10 ⁻⁰⁵	Zn	14	0,58	1,56·10 ⁻⁰⁷
12	Zn	16	0,65	1,74·10 ⁻⁰⁷	Zn	18,5	0,74	1,98·10 ⁻⁰⁷
13	Zn	19	0,73	1,95·10 ⁻⁰⁷	Zn	13	0,59	1,58·10 ⁻⁰⁷
14	Zn	18	0,80	2,13·10 ⁻⁰⁷	Zn	58	0,60	1,60·10 ⁻⁰⁷
15	Zn	62	0,65	1,73·10 ⁻⁰⁷	Zn	13	0,54	1,45·10 ⁻⁰⁷
16	Zn	15	0,63	1,67·10 ⁻⁰⁷	Zn	13	0,54	1,45·10 ⁻⁰⁷
17	Zn	14	0,58	1,56·10 ⁻⁰⁷	Zn	22	0,45	1,20·10 ⁻⁰⁷
18	Zn	27	0,55	1,47·10 ⁻⁰⁷	-	-	-	-
19	Zn	4	0,01	2,29·10 ⁻⁰⁹	-	-	-	-

Tabla 5. 9. Caudales de las columnas 7B y 8B.

Muestra	Caudales Columna 7B				Caudales Columna 8B			
	[As] ₀ =500ppm; [Cd] ₀ =500ppm				[As] ₀ =10ppm; [Cd] ₀ =10ppm			
	Metal	V(ml)	Q (ml/h)	Q(ml/m ² ·s)	Metal	V(ml)	Q (ml/h)	Q(ml/m ² ·s)
1	As, Cd	15	15,00	4,0·10 ⁻⁶	As, Cd	7	7,00	1,90·10 ⁻⁰⁶
2	As, Cd	41	1,71	4,8·10 ⁻⁷	As, Cd	55	2,29	6,10·10 ⁻⁰⁷
3	As, Cd	32	1,28	3,4·10 ⁻⁷	As, Cd	16	0,70	1,9·10 ⁻⁷
4	As, Cd	38	1,58	4,2·10 ⁻⁷	As, Cd	20	0,83	2,2·10 ⁻⁷
5	As, Cd	33	1,50	4,0·10 ⁻⁷	As, Cd	13	0,59	1,6·10 ⁻⁷
6	As, Cd	70	0,97	2,6·10 ⁻⁷	As, Cd	40	0,56	1,5·10 ⁻⁷
7	As, Cd	21	0,88	2,3·10 ⁻⁷	As, Cd	12	0,50	1,3·10 ⁻⁷
8	As, Cd	26	0,96	1,6·10 ⁻⁷	As, Cd	14	0,54	1,4·10 ⁻⁷
9	As, Cd	19	0,86	2,3·10 ⁻⁷	As, Cd	12	0,55	1,5·10 ⁻⁷
10	-	-	-	-	As, Cd	9	0,09	2,5·10 ⁻⁸

Tabla 5. 10. Caudales de las columnas 9C y 10C.

Muestra	Caudales Columna 9C				Caudales Columna 10C			
	[Pb] ₀ =1000ppm; [Zn] ₀ =3000ppm				[Pb] ₀ =100ppm; [Zn] ₀ =100ppm			
	Metal	V (ml)	Q (ml/h)	Q(ml/m ² .s)	Metal	V (ml)	Q (ml/h)	Q(ml/m ² .s)
1	Pb	27	27,00	7,22·10 ⁻⁰⁶	Pb	5	5,20	1,39·10 ⁻⁰⁶
2	Pb	65	65,00	1,74·10 ⁻⁰⁵	Pb	5	5,20	1,39·10 ⁻⁰⁶
3	Pb	6,5	0,27	7,24·10 ⁻⁰⁸	Pb	10	0,42	1,12·10 ⁻⁰⁷
4	Pb	47	0,64	1,70·10 ⁻⁰⁷	Pb	40	0,56	1,51·10 ⁻⁰⁷
5	Pb	13	0,54	1,45·10 ⁻⁰⁷	Pb	2	0,67	1,78·10 ⁻⁰⁷
6	Pb	120	5,22	1,39·10 ⁻⁰⁶	Pb	35	1,46	3,90·10 ⁻⁰⁷
7	Pb	111	4,63	1,24·10 ⁻⁰⁶	Pb	39	1,77	4,74·10 ⁻⁰⁷
8	Pb	6	3,00	8,02·10 ⁻⁰⁷	Pb	48	2,00	5,34·10 ⁻⁰⁷
9	Pb	35	1,67	4,45·10 ⁻⁰⁷	Pb	2,8	1,40	3,74·10 ⁻⁰⁷
10	Zn	28	0,29	7,65·10 ⁻⁰⁸	Pb	33	1,57	4,20·10 ⁻⁰⁷
11	Zn	36	36,00	9,62·10 ⁻⁰⁶	Pb	35	0,48	1,28·10 ⁻⁰⁷
12	Zn	32	1,45	3,89·10 ⁻⁰⁷	Zn	110	110,00	2,94·10 ⁻⁰⁵
13	Zn	106	0,37	9,84·10 ⁻⁰⁸	Zn	25	1,00	2,67·10 ⁻⁰⁷
14	Zn	26	1,02	2,73·10 ⁻⁰⁷	Zn	27	1,06	2,83·10 ⁻⁰⁷
15	Zn	30	1,30	3,49·10 ⁻⁰⁷	Zn	23	0,90	2,41·10 ⁻⁰⁷
16	Zn	28	1,22	3,25·10 ⁻⁰⁷	Zn	104	1,08	2,88·10 ⁻⁰⁷
17	Zn	109	1,13	3,03·10 ⁻⁰⁷	Zn	3	0,13	3,56·10 ⁻⁰⁸
18	Zn	24	1,00	2,67·10 ⁻⁰⁷	-	-	-	-
19	Zn	25	1,02	2,73·10 ⁻⁰⁷	-	-	-	-
20	Zn	1	0,02	4,36·10 ⁻⁰⁹	-	-	-	-

Tabla 5. 11. Caudales de las columnas 11C y 12C.

Muestra	C11C; [As] ₀ =500ppm; [Cd] ₀ =500ppm				C12C; [As] ₀ =10ppm; [Cd] ₀ =10ppm			
	Metal	V (ml)	Q (ml/h)	Q(ml/m ² .s)	Metal	V (ml)	Q (ml/h)	Q(ml/m ² .s)
1	As, Cd	6	5,50	1,5·10 ⁻⁶	As, Cd	125	125	3,3·10 ⁻⁵
2	As, Cd	19	0,83	2,2·10 ⁻⁷	As, Cd	50	2,10	1,3·10 ⁻⁵
3	As, Cd	3	1,25	3,3·10 ⁻⁷	As, Cd	1.4	0,70	1,9·10 ⁻⁷
4	As, Cd	4	0,06	1,5·10 ⁻⁸	As, Cd	46	0,64	1,7·10 ⁻⁷
5	As, Cd	30	1,25	3,3·10 ⁻⁷	As, Cd	20	0,80	2,1·10 ⁻⁷
6	As, Cd	34	1,42	3,8·10 ⁻⁷	As, Cd	130	5,42	1,4·10 ⁻⁶
7	As, Cd	35	1,46	3,9·10 ⁻⁷	As, Cd	160	6,67	1,8·10 ⁻⁶
8	As, Cd	32	1,45	3,9·10 ⁻⁷	As, Cd	145	6,59	1,8·10 ⁻⁶
9	As, Cd	90	1,25	3,3·10 ⁻⁷	As, Cd	308	4,28	1,1·10 ⁻⁶
10	As, Cd	25	1,04	2,8·10 ⁻⁷	As, Cd	70	2,92	7,8·10 ⁻⁷
11	As, Cd	28	1,08	2,9·10 ⁻⁷	As, Cd	11	0,42	1,1·10 ⁻⁷
12	As, Cd	14	0,33	8,9·10 ⁻⁸	As, Cd	416	4,33	3,3·10 ⁻⁶

Las columnas rellenas con materiales de mayor granulometría (más gruesos), las de tipo A con un 100 % de residuos de hormigón (2000-63 μm), percolarán mejor, recogiendo un volumen de lixiviado mayor, en comparación con las columnas constituidas por materiales más finos, como el filler.

5.3.2.2. Variaciones de pH y conductividad en los lixiviados

En las tablas 5.13, 5.14, 5.15, 5.16, 5.17 y 5.18, se muestra el pH y la conductividad obtenidos para los percolados de las columnas.

En las figuras 5.10, 5.11 y 5.12, se representa el pH de los percolados frente al tiempo. En los gráficos, se compara la evolución de la variable, en función de los 3 tipos de columnas, partiendo de una misma disolución problema.

En las figuras 5.13, 5.14 y 5.15, se representa la conductividad eléctrica de los percolados frente al tiempo.

En la tabla 5.12, se recoge el pH inicial de las disoluciones problema, a modo de recordatorio.

Tabla 5. 12. pH inicial de cada una de las disoluciones problema utilizadas.

pH Inicial de las disoluciones problema		Columnas
Disolución de 1000 ppm de Pb	2,79	1A, 5B y 9C
Disolución de 3000 ppm de Zn	2,94	
Disolución de 100 ppm de Pb	2,67	2A, 6B, y 10C
Disolución de 100 ppm de Zn	2,67	
Disolución de 500 ppm de As y 500 ppm de Cd	2,33	3A, 7B y 11C
Disolución de 500 ppm de As y 500 ppm de Cd	4,5	4A, 8B Y 12C

En los encabezados de las tablas, se indica el tipo de relleno (A, B o C) y el pH inicial de la disolución problema.

Tabla 5. 13. pH y conductividad de las columnas 1A y 2A.

Muestra	Columna 1A				Columna 2A			
	pH _i (Pb)= 2,79; pH _i (Zn)= 2,94				pH _i (Pb)= 2,67; pH _i (Zn)= 2,67			
	Metal	pH	C (mS/cm)	t (h)	Metal	pH	C (mS/cm)	t (h)
1	Pb	11,34	2,30	1	Pb	8,05	1,14	1
2	Pb	12,2	2,76	2	Pb	12,21	2,98	2
3	Pb	7,86	2,51	26	Pb	12,12	2,22	3
4	Pb	7,87	2,67	29	Pb	8,38	0,37	27
5	Pb	11,47	1,04	100	Pb	8,00	0,58	29
6	Pb	10,88	0,98	124	Pb	7,83	0,57	100
7	Pb	7,97	1,53	147	Pb	8,08	0,64	101
8	Pb	8,11	1,09	171	Pb	11,91	1,49	125
9	Pb	7,59	0,59	173	Pb	8,33	1,33	148
10	Pb	7,56	0,44	193	Pb	8,45	0,48	172
11	Zn	6,90	0,53	1	Pb	8,02	0,04	174
12	Zn	6,61	0,81	69	Pb	7,81	0,44	194
13	Zn	6,72	0,66	89	Zn	10,68	0,61	1
14	Zn	6,59	0,93	231	Zn	7,12	0,68	44
15	Zn	10,3	1,15	350	Zn	7,32	0,82	65
16	Zn	8,56	1,32	374	Zn	7,19	0,68	495
17	Zn	8,70	0,72	398	Zn	11,79	1,81	614
18	Zn	7,97	0,69	447	Zn	7,43	0,65	647
19					Zn	7,77	0,67	662

Tabla 5. 14. pH y conductividad de las columna 3A y 4A.

Muestra	Columna 3A				Columna 4A			
	pH _i (As, Cd) = 2,33				pH _i (As, Cd)= 4,50			
	Metal	pH	C (mS/cm)	t (h)	pH	C (mS/cm)	t (h)	pH
1	As, Cd	7,3	2,17	1	As, Cd	11,75	1,37	1
2	As, Cd	7,39	2,50	25	As, Cd	12,10	2,72	25
3	As, Cd	7,79	2,76	97	As, Cd	8,51	0,13	96
4	As, Cd	7,49	2,73	121	As, Cd	8,14	0,23	120
5	As, Cd	7,99	2,99	313	As, Cd	8,20	0,26	145
6	As, Cd	7,41	2,68	336	As, Cd	11,51	0,80	169
7	As, Cd	7,63	2,56	432	As, Cd	11,13	0,41	191
8	As, Cd	7,24	3,13	456	As, Cd	11,24	0,46	263
9	As, Cd	7,51	2,58	482	As, Cd	8,47	0,15	287
10	As, Cd	7,46	3,06	504	As, Cd	8,04	0,20	313

Tabla 5. 15. pH y conductividad de las columnas 5B y 6B.

Muestra	Columna 5B				Columna 6B			
	pH _i (Pb)= 2,79; pH _i (Zn)= 2,94				pH _i (Pb)= 2,67; pH _i (Zn)= 2,67			
	Metal	pH	C (mS/cm)	t (h)	Metal	pH	C (mS/cm)	t (h)
1	Pb	7,76	2,67	1	Pb	7,72	1,49	1
2	Pb	7,71	2,26	2	Pb	8,43	1,14	27
3	Pb	7,90	2,41	74	Pb	8,53	1,00	52
4	Pb	7,64	4,10·10 ⁻⁰⁴	76	Pb	8,54	0,61	76
5	Pb	7,74	2,06	100	Pb	7,55	0,22	78
6	Pb	7,54	1,57	123	Pb	7,54	0,26	99
7	Pb	8,12	1,55	148	Zn	7,91	0,92	1
8	Pb	7,50	1,22	149	Zn	7,87	0,78	26
9	Pb	7,39	1,34	170	Zn	8,17	0,82	49
10	Pb	7,64	1,53	241	Zn	8,21	0,78	145
11	Zn	7,56	1,58	1	Zn	7,62	0,78	169
12	Zn	7,43	1,12	25	Zn	7,83	0,75	194
13	Zn	7,51	1,34	51	Zn	7,95	0,73	216
14	Zn	7,43	1,13	73	Zn	8,10	0,74	313
15	Zn	7,40	0,92	169	Zn	8,11	0,67	337
16	Zn	7,94	0,96	193	Zn	8,06	0,67	361
17	Zn	7,58	0,94	217	Zn	8,09	0,60	410
18	Zn	7,44	0,91	266	-	-	-	-
19	Zn	7,74	1,32	722	-	-	-	-

Tabla 5. 16. pH y conductividad de las columnas 7B y 8B.

Muestra	Columna 7B				Columna 8B			
	pH _i (As, Cd) = 2,33				pH _i (As, Cd)= 4,50			
	Metal	pH	C (mS/cm)	t (h)	Metal	pH	C (mS/cm)	t (h)
1	As, Cd	7,94	3,52	1	As, Cd	7,81	0,80	1
2	As, Cd	7,23	2,00	24	As, Cd	7,81	0,75	25
3	As, Cd	7,91	2,64	49	As, Cd	7,96	1,59	48
4	As, Cd	7,78	1,31	73	As, Cd	8,17	1,42	72
5	As, Cd	7,58	2,36	95	As, Cd	8,19	1,37	94
6	As, Cd	7,26	2,79	167	As, Cd	8,2	1,25	166
7	As, Cd	7,70	2,50	191	As, Cd	8,76	1,13	190
8	As, Cd	7,57	2,77	217	As, Cd	8,44	1,15	216
9	As, Cd	7,72	2,61	239	As, Cd	8,61	1,03	238
10	-	-	-	-	As, Cd	8,78	1,38	334

Tabla 5. 17. pH y conductividad de las columnas 9C y 10C.

Muestra	Columna 9C				Columna 10C			
	pH _i (Pb)= 2,79; pH _i (Zn)= 2,94				pH _i (Pb)= 2,67; pH _i (Zn)= 2,67			
	Metal	pH	C (mS/cm)	t (h)	Metal	pH	C (mS/cm)	t (h)
1	Pb	7,62	2,38	1	Pb	8,02	3,26	1
2	Pb	12,39	5,14	2	Pb	7,78	2,34	2
3	Pb	7,63	1,55	26	Pb	7,32	2,51	26
4	Pb	7,43	1,43	100	Pb	8,49	1,51	97
5	Pb	7,59	1,55	124	Pb	11,57	2,10	100
6	Pb	12,41	6,01	147	Pb	10,08	1,36	124
7	Pb	12,22	4,68	171	Pb	10,74	1,03	146
8	Pb	12,15	3,58	173	Pb	11,75	1,22	170
9	Pb	12,26	4,69	194	Pb	8,47	0,35	172
10	Zn	7,58	1,63	1	Pb	8,05	0,44	193
11	Zn	9,64	1,32	25	Pb	8,06	0,41	266
12	Zn	10,29	1,36	48	Zn	11,64	2,96	1
13	Zn	8,12	0,85	143	Zn	10,09	0,34	26
14	Zn	7,97	0,85	167	Zn	11,53	0,94	51
15	Zn	8,25	1,05	193	Zn	11,2	0,55	76
16	Zn	8,19	1,31	215	Zn	11,47	0,82	172
17	Zn	8,07	1,82	311	Zn	8,39	0,31	196
18	Zn	7,98	2,00	335	-			
19	Zn	7,79	2,06	359	-	-	-	-
20	Zn	7,83	2,37	407	-	-	-	-

Tabla 5. 18. pH y conductividad de las columnas 11C y 12C.

Muestra	C11C; pH _i (As, Cd) = 2,33				C12C; pH _i (As, Cd) = 4,50			
	Metal	pH	C (mS/cm)	t (h)	Metal	pH	C (mS/cm)	t (h)
1	As, Cd	7,63	4,02	1	As, Cd	12,05	2,81	1
2	As, Cd	7,27	3,51	24	As, Cd	11,47	1,55	2
3	As, Cd	7,82	3,50	26	As, Cd	10,36	1,20	4
4	As, Cd	7,81	3,50	98	As, Cd	8,45	0,60	74
5	As, Cd	7,97	2,20	122	As, Cd	8,69	0,92	99
6	As, Cd	8,26	2,49	146	As, Cd	12	2,31	123
7	As, Cd	10,63	2,33	170	As, Cd	12,28	3,94	147
8	As, Cd	9,4	1,08	192	As, Cd	12,2	3,14	169
9	As, Cd	11,64	1,65	264	As, Cd	12,22	3,08	241
10	As, Cd	7,99	2,91	288	As, Cd	12,13	2,65	265
11	As, Cd	7,61	2,47	314	As, Cd	8,38	0,24	291
12	As, Cd	7,91	2,30	336	As, Cd	9,89	0,25	387

Representaciones gráficas del pH frente al tiempo.

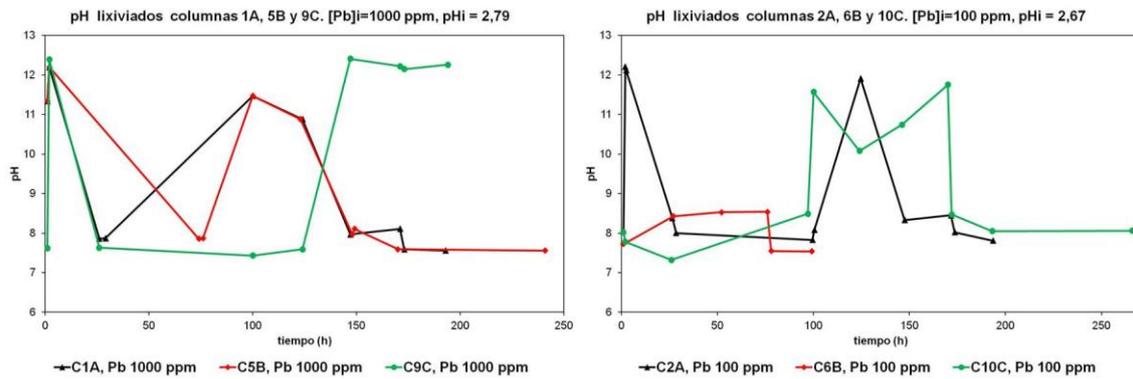


Figura 5. 10. Representación gráfica del pH de los lixiviados frente al tiempo, de las disoluciones de Pb.

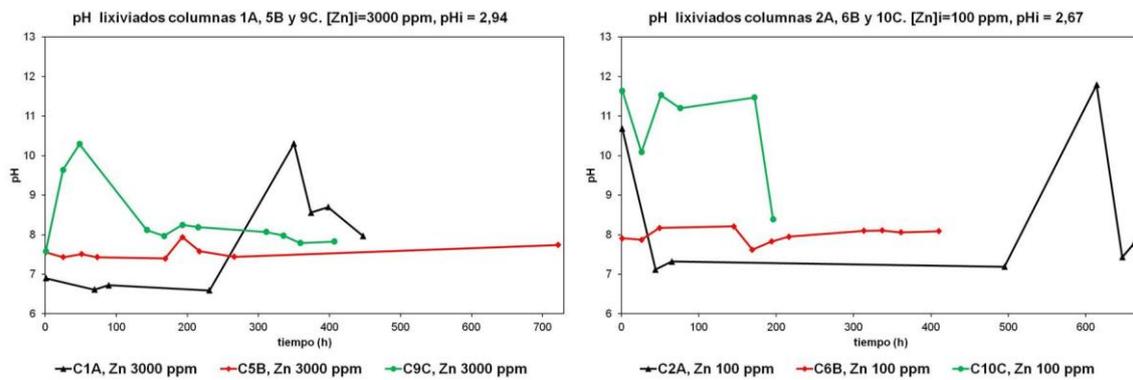


Figura 5. 11. Representación gráfica del pH de los lixiviados frente al tiempo, de las disoluciones de Zn.

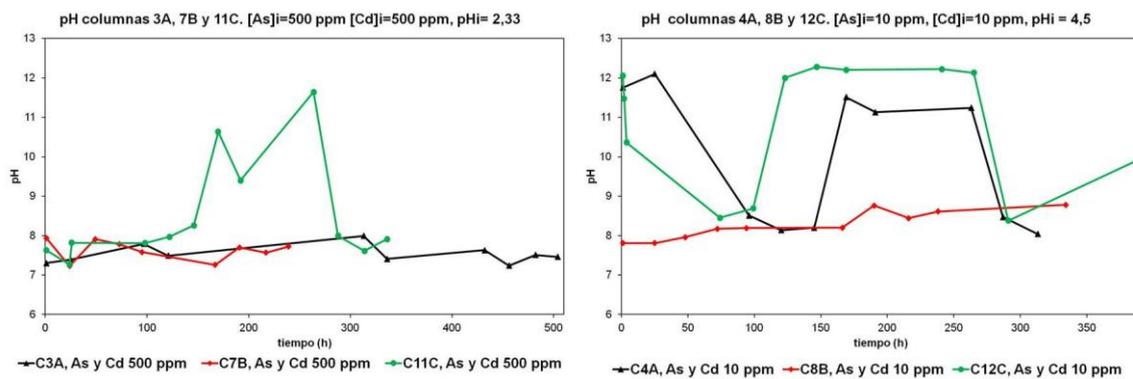


Figura 5. 12. Representación gráfica del pH de los lixiviados frente al tiempo, de las disoluciones As y Cd.

Como se puede observar, a pesar de la acidez de las disoluciones problema (por debajo de 3 en todos los casos, menos en la disolución de 10 ppm de arsénico y cadmio, de 4,5), desde el principio de las distintas experiencias, el pH de los lixiviados es básico. Esto es debido, a la rápida neutralización, por parte de las partículas más finas de los materiales de carbonato cálcico presente en el filler calizo. También, se observa, como al aumentar el tiempo de contacto, el pH de los lixiviados asciende.

En las columnas sometidas a disoluciones problema con pH muy ácidos, el pH se estabiliza en torno a valores de 7 y 8. Excepto para:

- La columna 9C, con una disolución de 1000 ppm de plomo, compuesta por un 50 % de filler calizo, con una gran cantidad de carbonato cálcico finamente dividido, estabilizándose por encima de valores de pH 12.
- La columna 12C, con una disolución de 10 ppm de arsénico y cadmio, también con filler calizo, y pH inicial de 4,5.

Representaciones gráficas de la conductividad frente al tiempo.

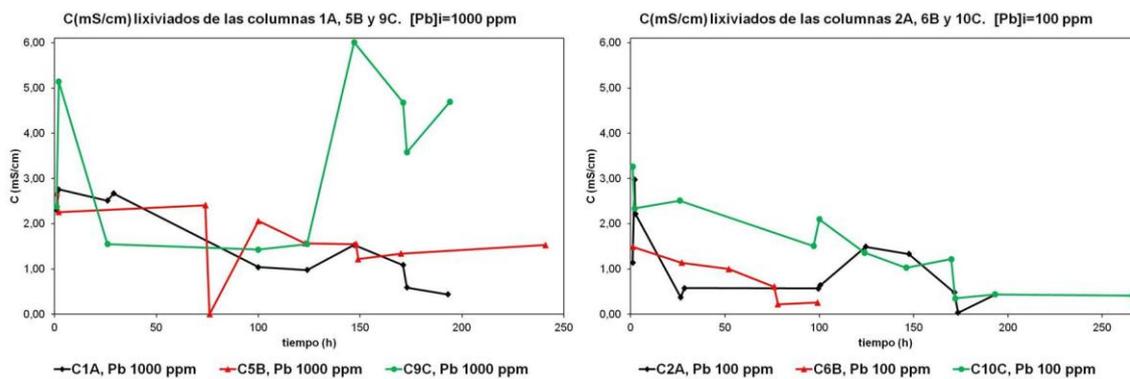


Figura 5. 13. Representación gráfica de la conductividad de los lixiviados frente al tiempo, de las disoluciones de Pb.

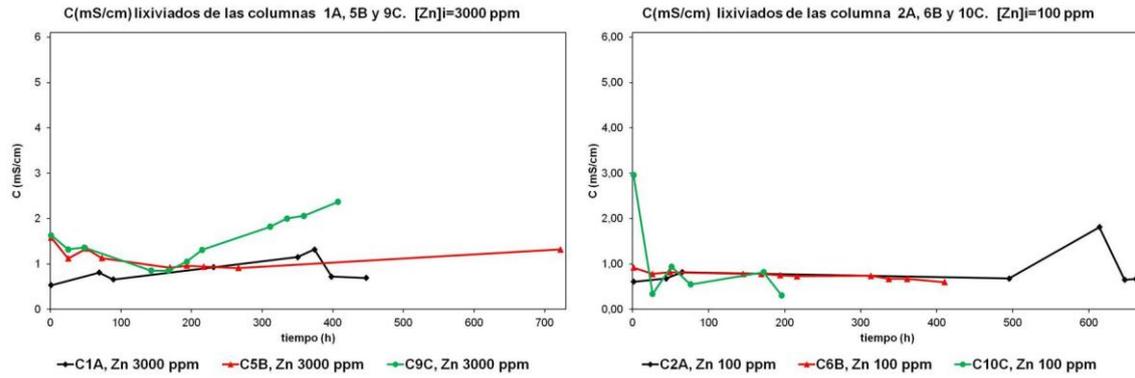


Figura 5. 14. Representación gráfica de la conductividad de los lixiviados frente al tiempo, de las disoluciones de Zn.

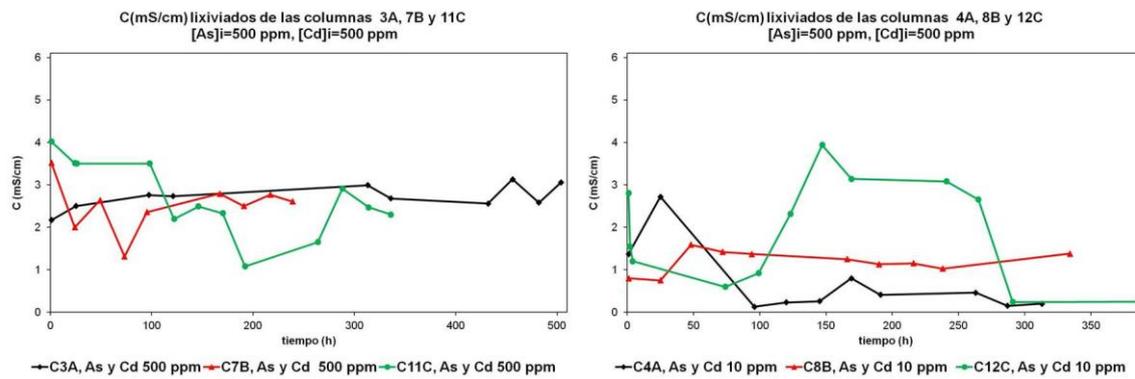


Figura 5. 15. Representación gráfica de la conductividad de los lixiviados frente al tiempo, de las disoluciones As y Cd.

Los valores de conductividad de los lixiviados de las columnas suelen oscilar por debajo de 3,5-4 mS/cm, excepto en dos ocasiones:

- En la columna 9C, con la disolución problema de 1000 ppm de plomo, donde la conductividad alcanza 6 mS/cm.
- En la columna 12C, con la disolución problema de 10 ppm de arsénico y cadmio, alcanzando casi 10 mS/cm.

Estas 2 columnas, son las mismas que en el caso del pH, se estabilizaban con valores más elevados para este parámetro.

5.3.2.3. Variaciones de concentraciones de los metales en los lixiviados

A continuación se comparan gráficamente las concentraciones de los metales de los lixiviados de las columnas, para comprobar cómo actúan los materiales de relleno frente a concentraciones de metales idénticas:

- Concentraciones de plomo de los lixiviados de las comunas 1A, 5B y 9C. La concentración inicial de plomo en las 3 columnas es de 1000 ppm, con un valor de pH de 2,79 (Figura 5.16).
- Concentraciones de cinc de los lixiviados de las comunas 1A, 5B y 9C. La concentración inicial de cinc en las 3 columnas es de 3000 ppm, con un valor de pH de 2,94 (Figura 5.17).
- Concentraciones de plomo de los lixiviados de las comunas 2A, 6B y 10C. La concentración inicial de plomo en las 3 columnas es de 100 ppm, con un valor de pH de 2,67 (Figura 5.18).
- Concentraciones de cinc de los lixiviados de las comunas 2A, 6B y 10C. La concentración inicial de cinc en las 3 columnas es de 100 ppm, con un valor de pH de 2,67 (Figura 5.19).
- Concentraciones de arsénico de los lixiviados en las columnas 3A, 7B y 11C. La concentración inicial de arsénico en las 3 columnas es de 500 ppm, con un valor de pH de 2,33 (Figura 5.20).
- Concentraciones de cadmio de los lixiviados en las columnas 3A, 7B y 11C. La concentración inicial de cadmio en las 3 columnas es de 500 ppm, con un valor de pH de 2,33 (Figura 5.21).
- Concentraciones de arsénico de los lixiviados en las columnas 4A, 8B y 12C. La concentración inicial de arsénico en las 3 columnas es de 10 ppm, con un valor de pH de 4,5 (Figura 5.22).
- Concentraciones de cadmio de los lixiviados en las columnas 4A, 8B y 12C. La concentración inicial de cadmio en las 3 columnas es de 10 ppm, con un valor de pH de 4,5 (Figura 5.23).

Para realizar los gráficos, a las muestras que presentan valores por debajo del límite de detección, se les asigna los valores de detección/cuantificación del aparato, calculados a partir de la recta de calibrado.

Tabla 5. 19. Límites de detección/cuantificación para el plomo, cinc, arsénico y cadmio.

Límites de detección		
Pb	10,00	ppb
Zn	0,05	ppm
As	0,03	ppb
Cd	0,20	ppb

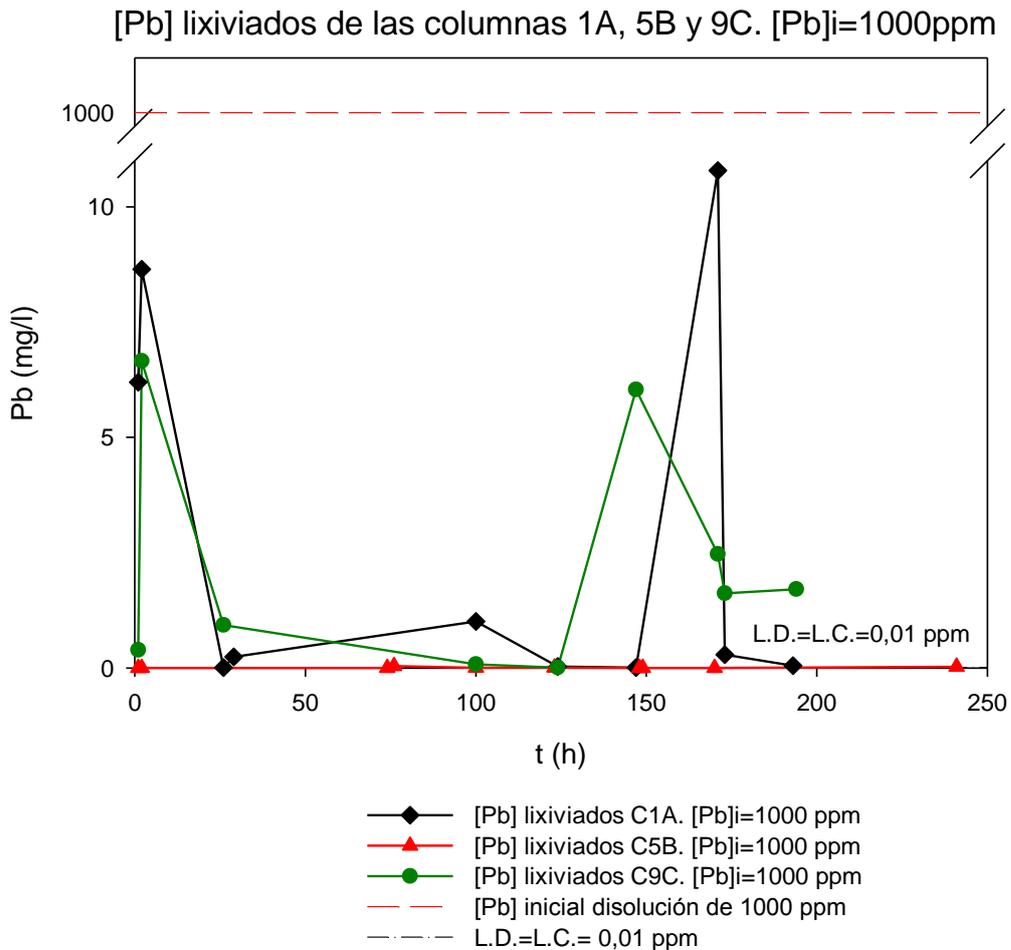


Figura 5. 16. Concentración de Pb de los lixiviados en las columnas 1A, 5B y 9C frente al tiempo, para una disolución inicial de Pb de 1000 ppm.

Las concentraciones de plomo de los lixiviados, en las tres columnas son muy bajas, si se comparan con la concentración inicial de la disolución problema, de 1000 ppm. La columna con granulometría más gruesa (C1A), tiene un pequeño pico de concentración en torno a 10 ppm, casi al final de la experiencia.

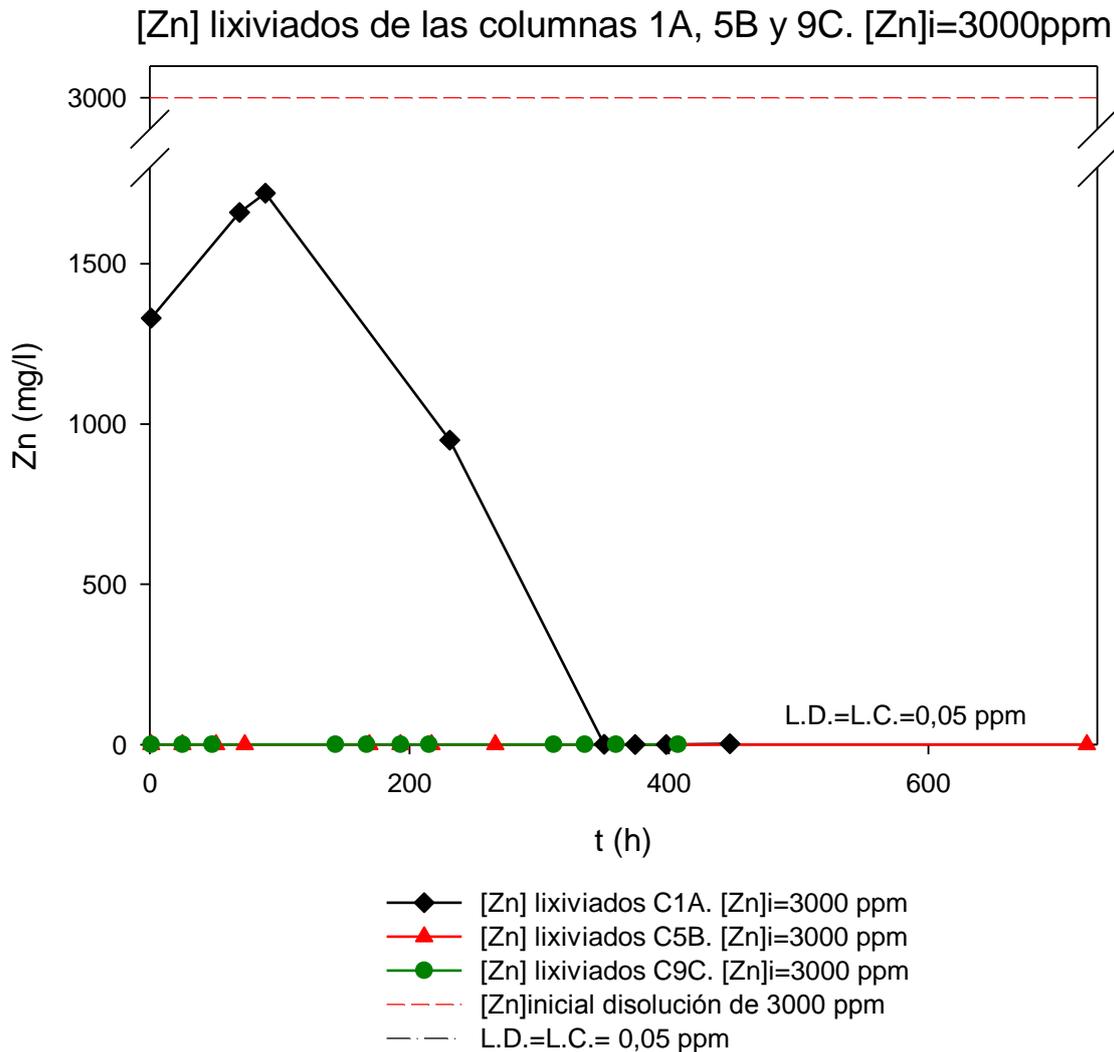


Figura 5. 17. Concentración de Zn de los lixiviados en las columnas 1A, 5B y 9C frente al tiempo, para una disolución inicial de Zn de 3000 ppm.

La concentración de los lixiviados de la columna de granulometría más gruesa (C1A), tarda más tiempo en estabilizarse, que las columnas 5B y 9C, con mayor contenido en carbonato cálcico finamente dividido (efecto instantáneo). Con el tiempo, la columna C1A, con residuos de hormigón (2000-63 μm), logra disminuir y estabilizar la concentración de cinc, muy por debajo de la concentración inicial de 3000 ppm.

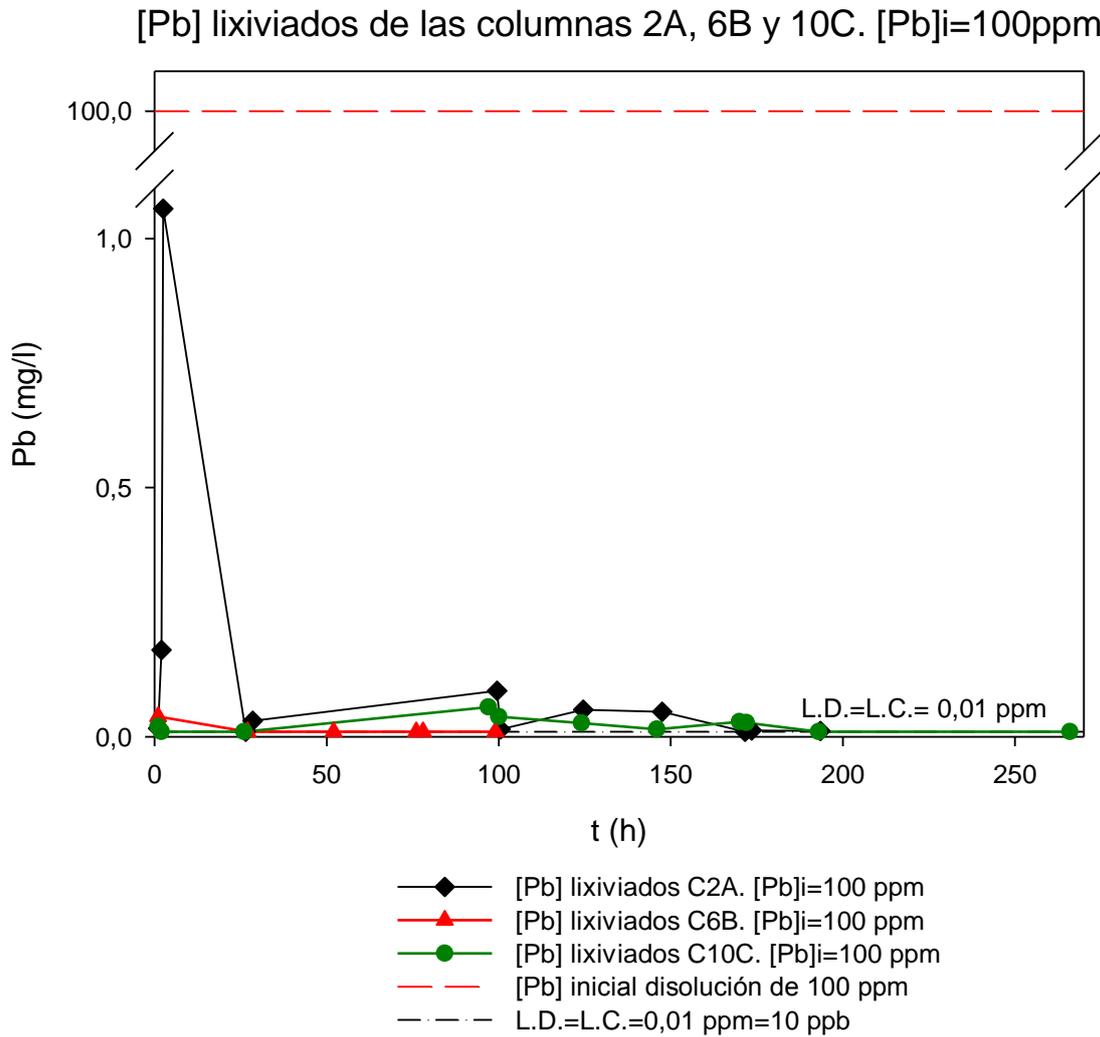


Figura 5. 18. Concentración de Pb de los lixiviados en las columnas 2A, 6B y 10C frente al tiempo, para una disolución inicial de Pb de 100 ppm.

Como en el caso anterior, la columna rellena con materiales más gruesos, tarda más tiempo en estabilizar la concentración, en este caso de plomo, de los lixiviados. Al ser la concentración problema inicial más baja (100 ppm), el tiempo necesario, es menor.

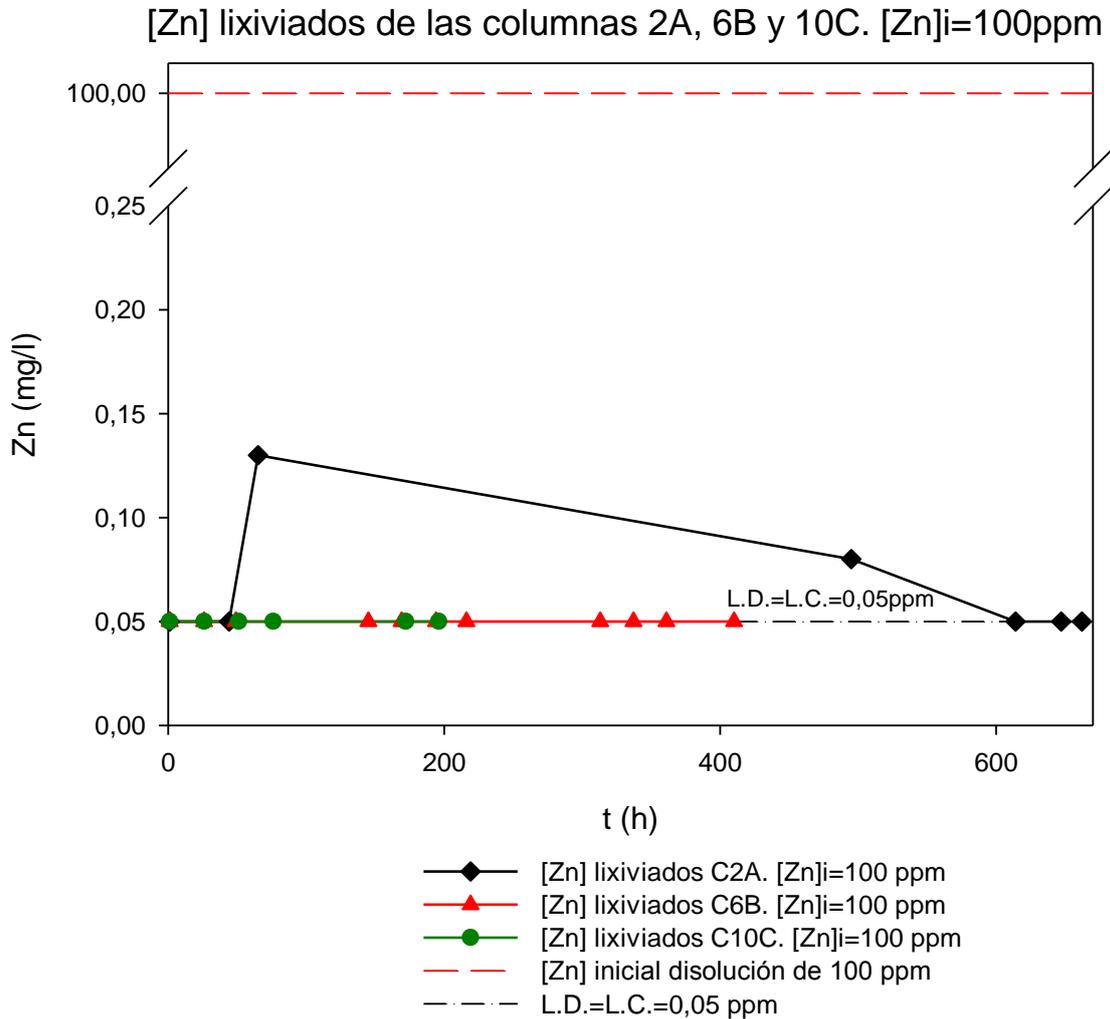


Figura 5. 19. Concentración de Zn de los lixiviados en las columnas 2A, 6B y 10C frente al tiempo, para una disolución inicial de Zn de 100 ppm.

En esta ocasión, la columna 2A, tarda más tiempo en conseguir disminuir la concentración de cinc de los lixiviados hasta valores similares a las concentraciones de las columnas 6B y 10C. Sin embargo, la concentración no supera en ningún momento las 0,15 ppm, muy por debajo de las 100 ppm de la disolución problema.

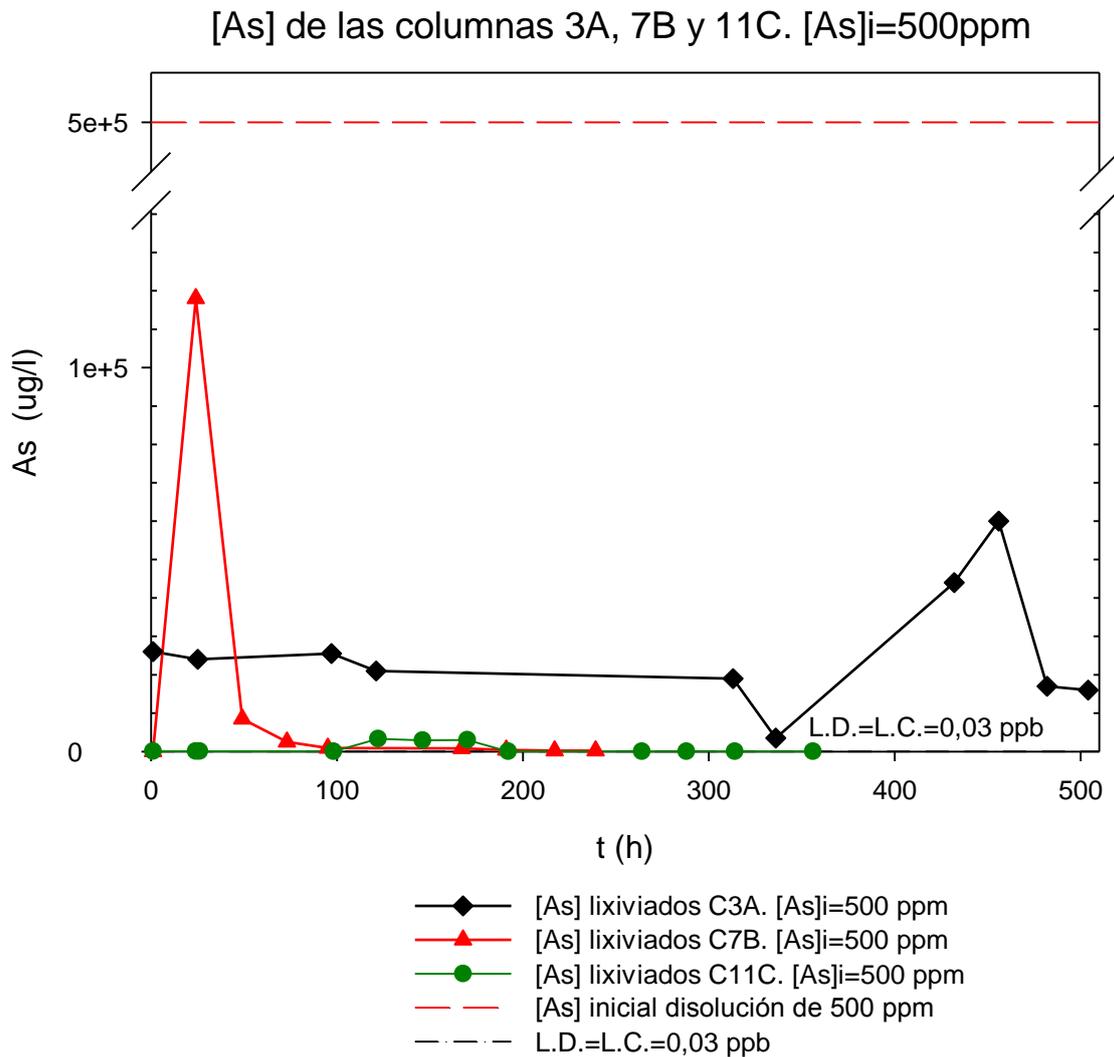


Figura 5. 20. Concentración de As de los lixiviados en las columnas 3A, 7B y 11C frente al tiempo, para una disolución inicial de As de 500 ppm.

La concentración de arsénico de los lixiviados de la columna 3A, es mayor que las concentraciones de las columnas 7B y 11C, aunque el valor más alto que llega a alcanzar (en un pico), es de 60 $\mu\text{g/l}$ (muy pequeño). En la columna 7B, la concentración de arsénico presenta un pico anómalo al comienzo de la experiencia, que rápidamente se estabiliza.

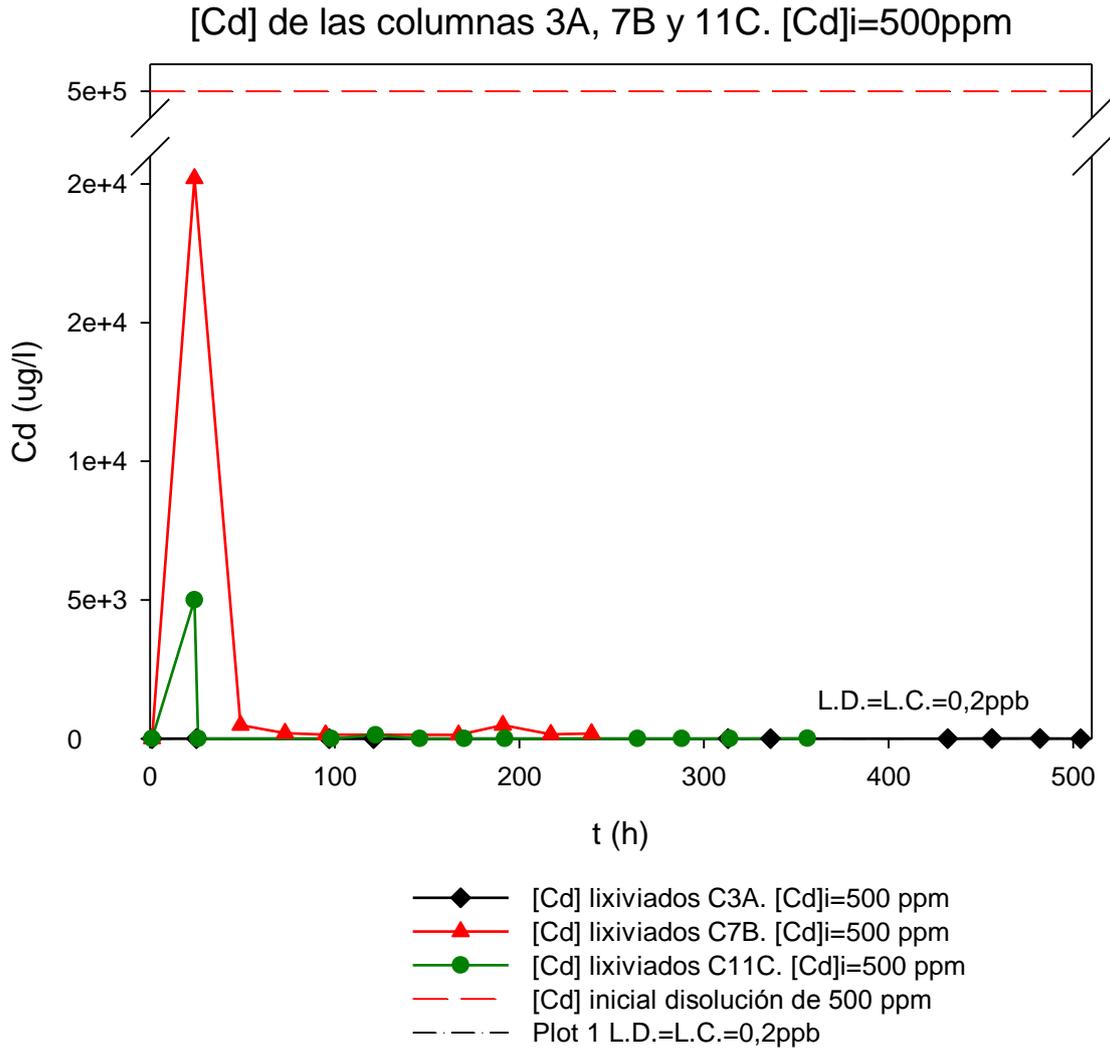


Figura 5. 21. Concentración de Cd de los lixiviados en las columnas 3A, 7B y 11C frente al tiempo, para una disolución inicial de Cd de 500 ppm.

La concentración de cadmio en los tres tipos de columnas se estabiliza rápidamente, con concentraciones muy por debajo de la concentración problema inicial de 500ppm. Las columnas 7B y 11C, presentan una desviación del comportamiento esperado, al comienzo de la experiencia. Un pico de concentración, que puede ser debido a la formación de algún camino “preferencial” antes de que se homogenice el material de relleno de la columna, y que se corrige rápidamente.

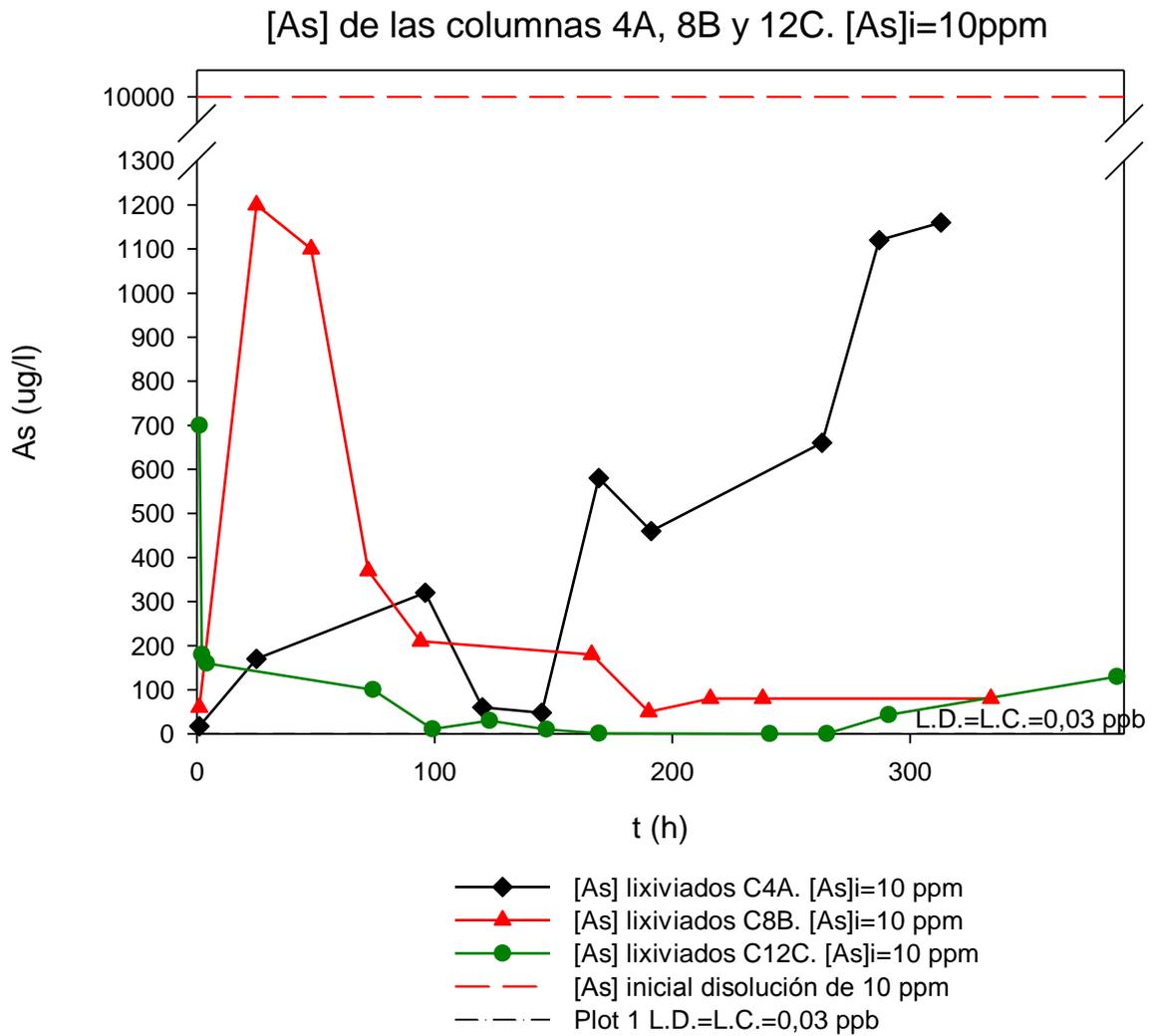


Figura 5. 22. Concentración de As de los lixiviados en las columnas 4A, 8B y 12C frente al tiempo, para una disolución inicial de As de 10 ppm.

Para las tres columnas, la concentración de arsénico es baja, comparada con la concentración inicial problema, de 10 ppm (10000 ppb). Partiendo de concentraciones bajas, en las columnas 8B y 12C disminuyen rápidamente con el tiempo. En la columna 4A, la concentración al final de la experiencia, aumenta.

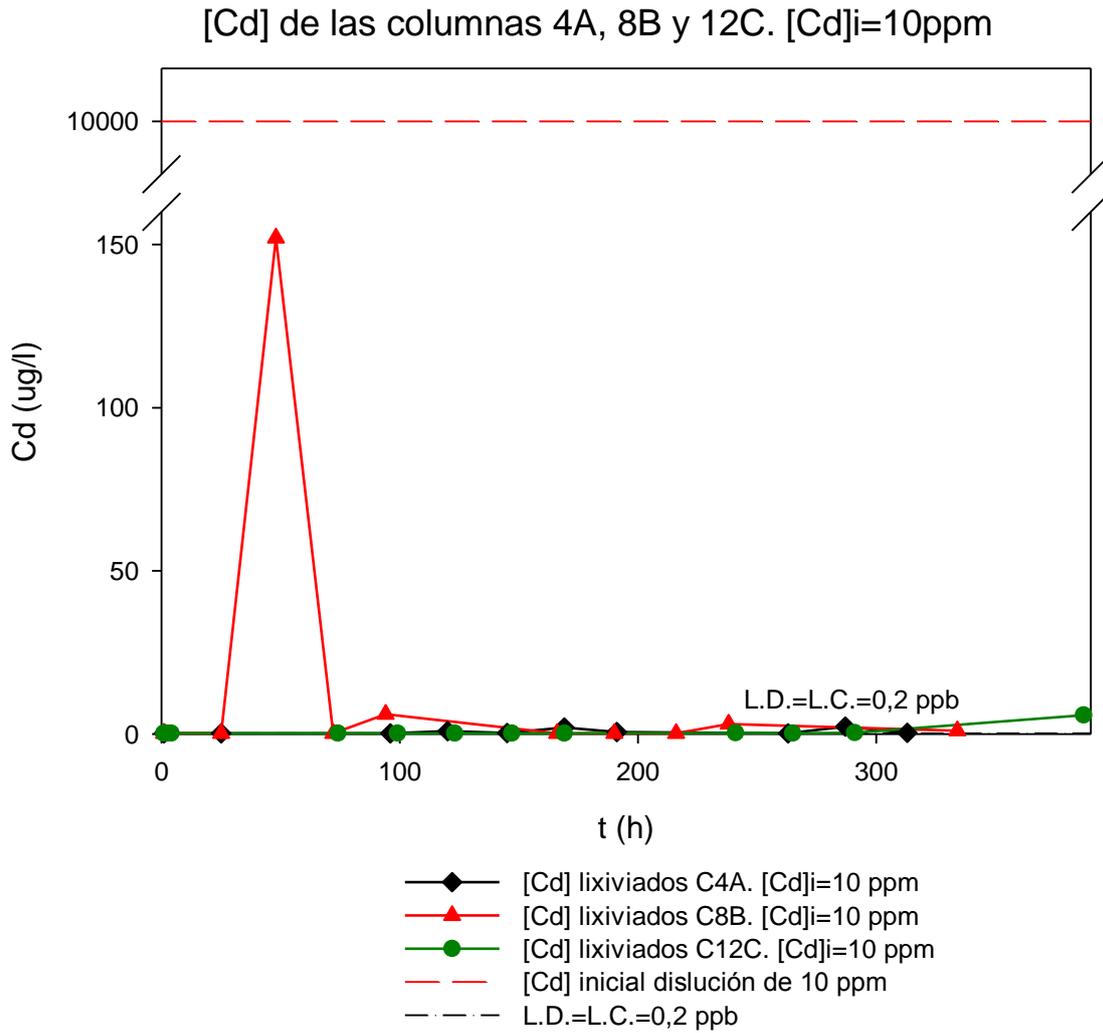


Figura 5. 23. Concentración de Cd de los lixiviados en las columnas 4A, 8B y 12C frente al tiempo, para una disolución inicial de Cd de 10 ppm.

El comportamiento de los lixiviados en las columnas 4A, 8B y 12C, es similar al caso de la disolución inicial de 500 ppm de cadmio, pero con concentraciones menores, al ser en este caso 10 ppm.

En las tablas 5.20, 5.21 y 5.22 se muestra, en función de las características de la columna y la concentración inicial del metal en las aguas ácidas, los resultados correspondientes al porcentaje de metal retenido, la concentración de metal retenido (mg/l) y el cociente entre los kilogramos de metal retenido y el metro cúbico de barrera y los litros de lixiviado.

Tabla 5. 20. kg de metal retenido/ m³ de barrera y litro de lixiviado, A.

A: 100% Residuos hormigón (2000-63) µm				
Columna	[metal]; Agua ácida	% metal retenido	[metal] retenido	$\frac{\text{Kg metal retenido}}{\text{m}^3_{\text{BARRERA}} \times \text{L}_{\text{LIXIVIADO}}}$
1A	1000 ppm Pb	99,6	995,70 mg/l Pb	1,04
1A	3000 ppm Zn	68,9	2066,00 mg/l Zn	2,15
2A	100 ppm Pb	99,9	99,90 mg/l Pb	0,10
2A	100 ppm Zn	99,9	99,90mg/l Zn	0,10
3A	500 ppm As	94,9	474,62 mg/l As	0,49
3A	500 ppm Cd	99,9	499,99 mg/l Cd	0,52
4A	10 ppm As	94,7	9,47 mg/l As	0,01
4A	10 ppm Cd	99,9	9,99 mg/l Cd	0,01

Tabla 5. 21. kg de metal retenido/ m³ de barrera y litro de lixiviado, B.

B: 50% Residuos hormigón (2000-63) µm y 50% Filler hormigón (<63) µm				
Columna	[metal]; Agua ácida	% metal retenido	[metal] retenido	$\frac{\text{Kg metal retenido}}{\text{m}^3_{\text{BARRERA}} \times \text{L}_{\text{LIXIVIADO}}}$
5B	1000 ppm Pb	99,9	999,90 mg/l Pb	1,04
5B	3000 ppm Zn	99,9	2999,90mg/l Zn	3,13
6B	100 ppm Pb	99,9	99,99 mg/l Pb	0,10
6B	100 ppm Zn	99,9	99,99 mg/l Zn	0,10
7B	500 ppm As	96,4	482,00 mg/l As	0,50
7B	500 ppm Cd	99,4	497,00 mg/l Cg	0,52
8B	10 ppm As	94,7	9,47 mg/l As	0,01
8B	10 ppm Cd	99,9	9,99 mg/l Cd	0,01

Tabla 5. 22. kg de metal retenido/ m³ de barrera y litro de lixiviado, C.

C: 50% Residuos hormigón (2000-63) µm y 50% Filler cantera caliza (<63) µm				
Columna	[metal]; Agua ácida	% metal retenido	[metal] retenido	$\frac{\text{Kg metal retenido}}{\text{m}^3_{\text{BARRERA}} \times \text{L}_{\text{LIXIVIADO}}}$
9C	1000 ppm Pb	98,8	988,20 mg/l Pb	1,03
9C	3000 ppm Zn	99,9	2999,90 mg/l Zn	2,15
10C	100 ppm Pb	99,9	99,90 mg/l Pb	0,10
10C	100 ppm Zn	99,9	99,90 mg/l Zn	0,10
11C	500 ppm As	99,8	499,03 mg/l As	0,52
11C	500 ppm Cd	97,5	487,41 mg/l Cd	0,51
12C	10 ppm As	98,9	9,89 mg/l As	0,01
12C	10 ppm Cd	99,9	9,99 mg/l Cd	0,01

El porcentaje de metal retenido en las columnas es igual o superior al 99 % en el 75 % de las ocasiones. Destaca el bajo porcentaje obtenido para el cinc en la columna 1A, si se compara con la recuperación del resto. Con la misma disolución inicial de 3000 ppm de cinc, utilizando filler de residuos de hormigón o filler de cantera caliza, el porcentaje de metal retenido aumenta hasta un 99,9 %.

Como era de esperar, la cantidad de metal retenido por volumen de barrera y lixiviado ($\text{Kg}_{\text{metal retenido}} / \text{m}^3_{\text{barrera}} \cdot \text{I}_{\text{lixiviado}}$), es mayor en las columnas donde la concentración inicial de las disoluciones problema es más grande, debido a que la capacidad de inmovilizar metales por parte de los materiales que contienen carbonato cálcico, es muy elevada (Pérez-Sirvent et al., 2011).

5.3.3. Ensayos de inmovilización de ETPs en flujo lateral en campo mediante barreras reactivas permeables

Las muestras de las de las barreras fueron recogidas a distintos intervalos de tiempo durante más de un año. En diferentes ocasiones, no hubo agua suficiente para recoger muestra.

5.3.3.1. Variaciones de pH y conductividad

Tabla 5. 23. Variación de pH de las aguas recogidas en los pozos de las barreras de Portmán.

Fecha de recogida	pH					
	Pozo 1	Pozo 2	Pozo 3	Pozo 4	Pozo 5	Pozo 6
Octubre 11	7,60	7,64		7,71	7,65	
Diciembre 11	7,64	7,68		7,86	7,64	7,68
Enero 12	7,66	7,67		7,81	7,59	7,67
Julio 12	9,29	7,97	7,89	7,64	7,64	7,99
Septiembre 12	7,52	7,29	7,77	7,65	8,01	7,53
Octubre 12	7,31	7,39	7,60	7,43	7,67	7,39
Febrero 13	7,44	7,40	7,50	7,35	7,44	7,43

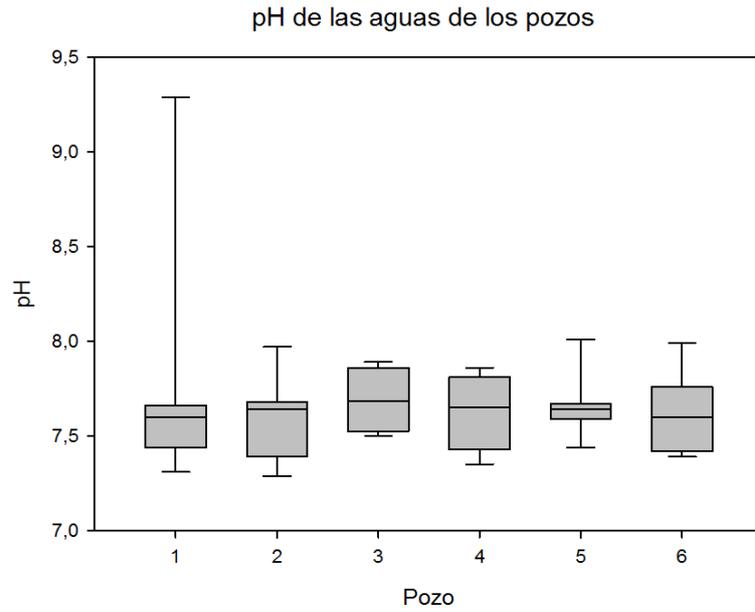


Figura 5. 24. Diagrama de cajas y bigotes del pH de los pozos.

Tabla 5. 24. Máximo, mínimos, mediana y cuartiles de los datos del pH.

pH	Pozo 1	Pozo 2	Pozo 3	Pozo 4	Pozo 5	Pozo 6
MAX	9,29	7,97	7,89	7,86	8,01	7,99
Q3	7,65	7,68	7,80	7,76	7,66	7,68
MEDIANA	7,60	7,64	7,69	7,65	7,64	7,60
Q1	7,48	7,40	7,58	7,54	7,62	7,46
MIN	7,31	7,29	7,50	7,35	7,44	7,39

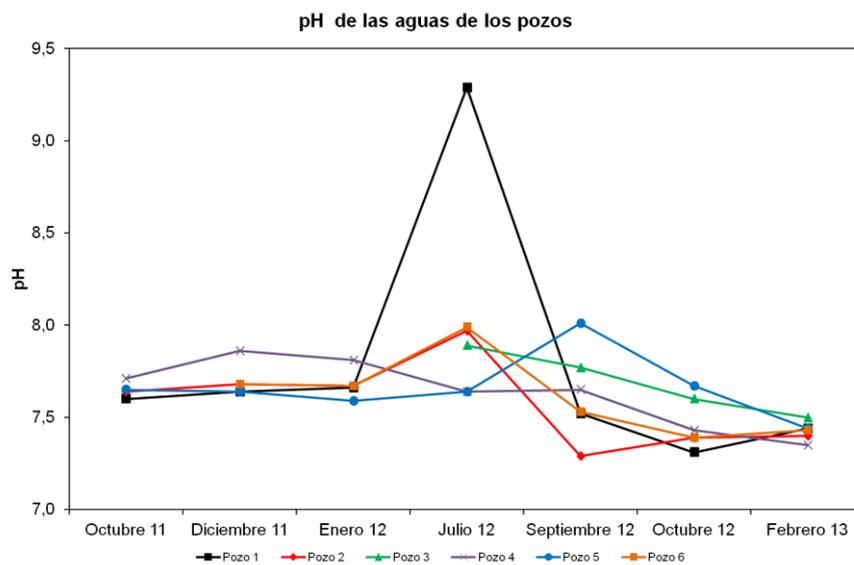


Figura 5. 25. Evolución de los valores de pH de las aguas de los pozos con el tiempo

Al evaluar la evolución del pH con el tiempo dentro de los distintos pozos, se observa como las medidas se mantienen prácticamente constantes en el rango de pH básico. Las valores de pH están comprendidos entre 7 y 8, exceptuando el valor obtenido en Julio de 2012 para el pozo 1. No se advierte una caída de los valores de pH para el intervalo de tiempo estudiado.

Tabla 5. 25. Variación de conductividad de las aguas recogidas en los pozos de las barreras de Portmán.

Fecha de recogida	Conductividad (mS/cm)					
	Pozo 1	Pozo 2	Pozo 3	Pozo 4	Pozo 5	Pozo 6
Octubre 11	10,03	9,75		9,16	9,35	
Diciembre 11	10,41	5,97		3,70	7,81	5,30
Enero 12	10,11	7,02		6,78	8,12	5,9
Julio 12	4,94	4,59	10,08	8,97	6,21	8,86
Septiembre 12	8,96	5,73	6,21	8,61	6,97	7,30
Octubre 12	9,12	7,12	5,43	9,37	6,34	6,72
Febrero 13	8,78	6,65	5,14	9,85	5,49	4,40

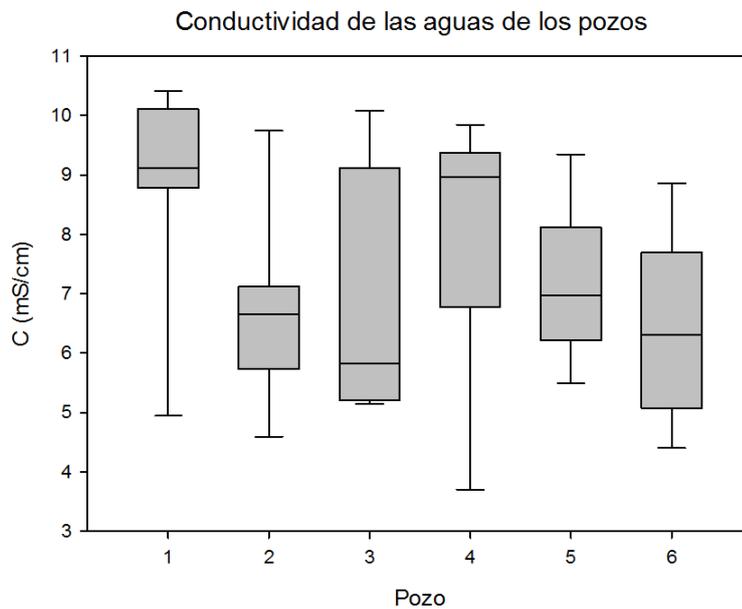


Figura 5. 26. Diagrama de cajas y bigotes del pH de los pozos.

Tabla 5. 26. Máximo, mínimos, mediana y cuartiles de los datos de la conductividad.

C(mS/cm)	Pozo 1	Pozo 2	Pozo 3	Pozo 4	Pozo 5	Pozo 6
MAX	10,41	9,75	10,08	9,85	9,35	8,86
Q3	10,07	7,07	7,18	9,27	7,97	7,16
MEDIANA	9,12	6,65	5,82	8,97	6,97	6,31
Q1	8,87	5,85	5,36	7,70	6,28	5,45
MIN	4,94	4,59	5,14	3,70	5,49	4,40

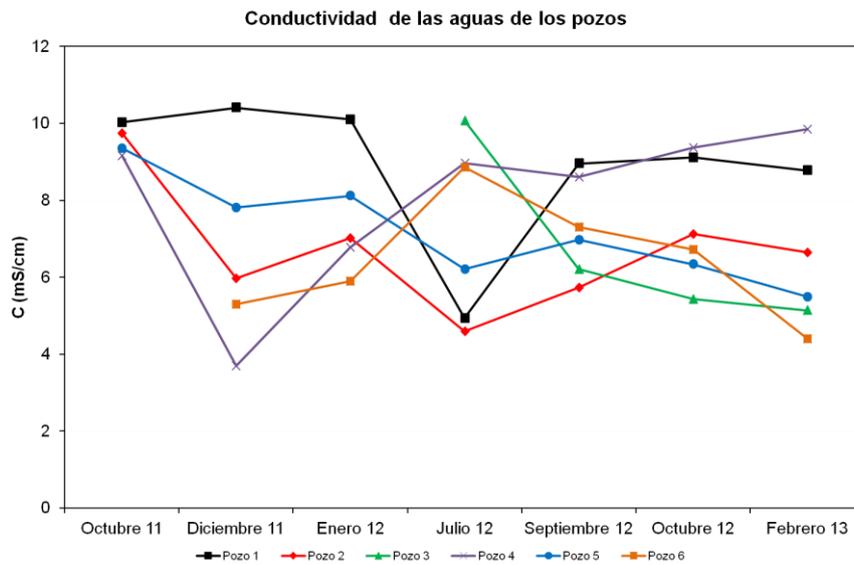


Figura 5. 27. Evolución de la conductividad de las aguas de los pozos con el tiempo

La conductividad de las aguas de los pozos varía a lo largo del tiempo, aunque no alcanza valores muy elevados. Un mismo pozo, como por ejemplo el pozo 1, presenta un valor máximo de 10,41 mS/cm en diciembre de 2011 y un valor mínimo de 4,94 en Julio de 2012. No se puede relacionar las medidas obtenidas con las épocas más secas o frías ya que, por ejemplo, en Julio de 2012, los pozos 1, 2 y 5 presentan valores con baja conductividad, respecto al resto del año, pero los pozos 3, 4, y 6 se comportan de forma opuesta.

5.3.3.2. Variaciones en la concentración de hierro y elementos potencialmente tóxicos

En las figuras 5.28, 5.29, 5.30, 5.31, 5.32 y 5.33, se representa la concentración de cadmio, cobre, hierro, plomo, cinc y arsénico de las aguas recogidas

en cada uno de los pozos de las barreras en los meses de octubre de 2011, diciembre de 2011, enero de 2012, julio de 2012, septiembre de 2012, octubre de 2012 y febrero de 2012.

La mayoría de los valores medidos están por debajo del límite de cuantificación (<L.C.). Al ser muestras de agua, en este caso el límite de cuantificación es igual al límite de detección del aparato. Por este motivo, se muestra, de nuevo, la tabla donde aparecen los límites de detección de los metales anteriormente citados.

Tabla 5. 27. Límites de detección/cuantificación para el hierro, arsénico, cadmio, cobre, plomo y cinc.

L.D. = L.C.		
Fe	0,30	ppm
As	0,03	ppb
Cd	0,20	ppb
Cu	10,00	ppb
Pb	10,00	ppb
Zn	0,05	ppm

Hay que tener en cuenta que no se pudo recoger muestra en el pozo 3 en octubre 2011, diciembre 2011, enero de 2012 y septiembre de 2012, y en el pozo 6, en octubre de 2011.

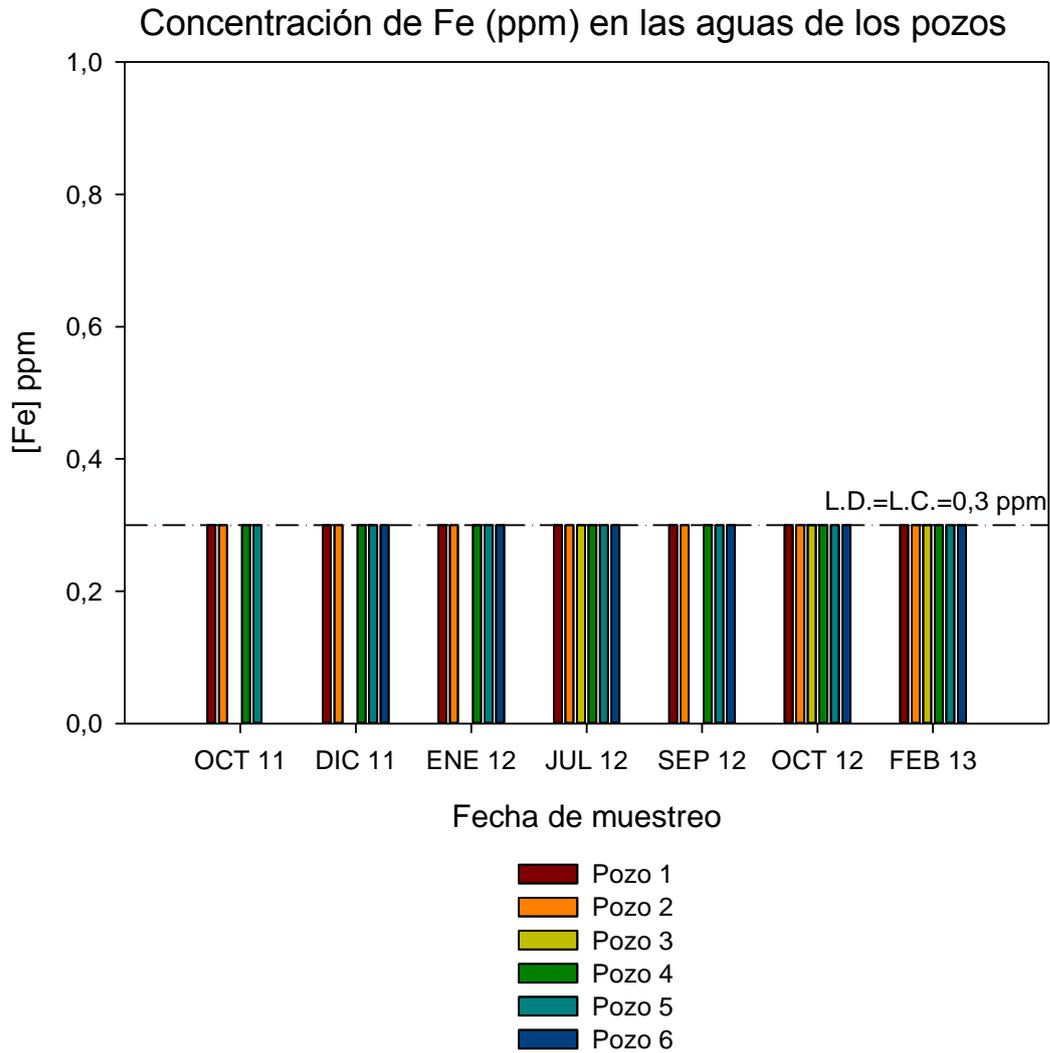


Figura 5. 28. Concentración de hierro en las aguas de los pozos de las barreras, frente a la fecha de muestreo.

Todas las medidas de hierro de las aguas de los pozos de las barreras se encuentran por debajo de los límites de cuantificación (0,3 ppm). Los valores no se pueden comparar con los valores límite de lixiviación de hierro para residuos inertes, ya que estos no existen.

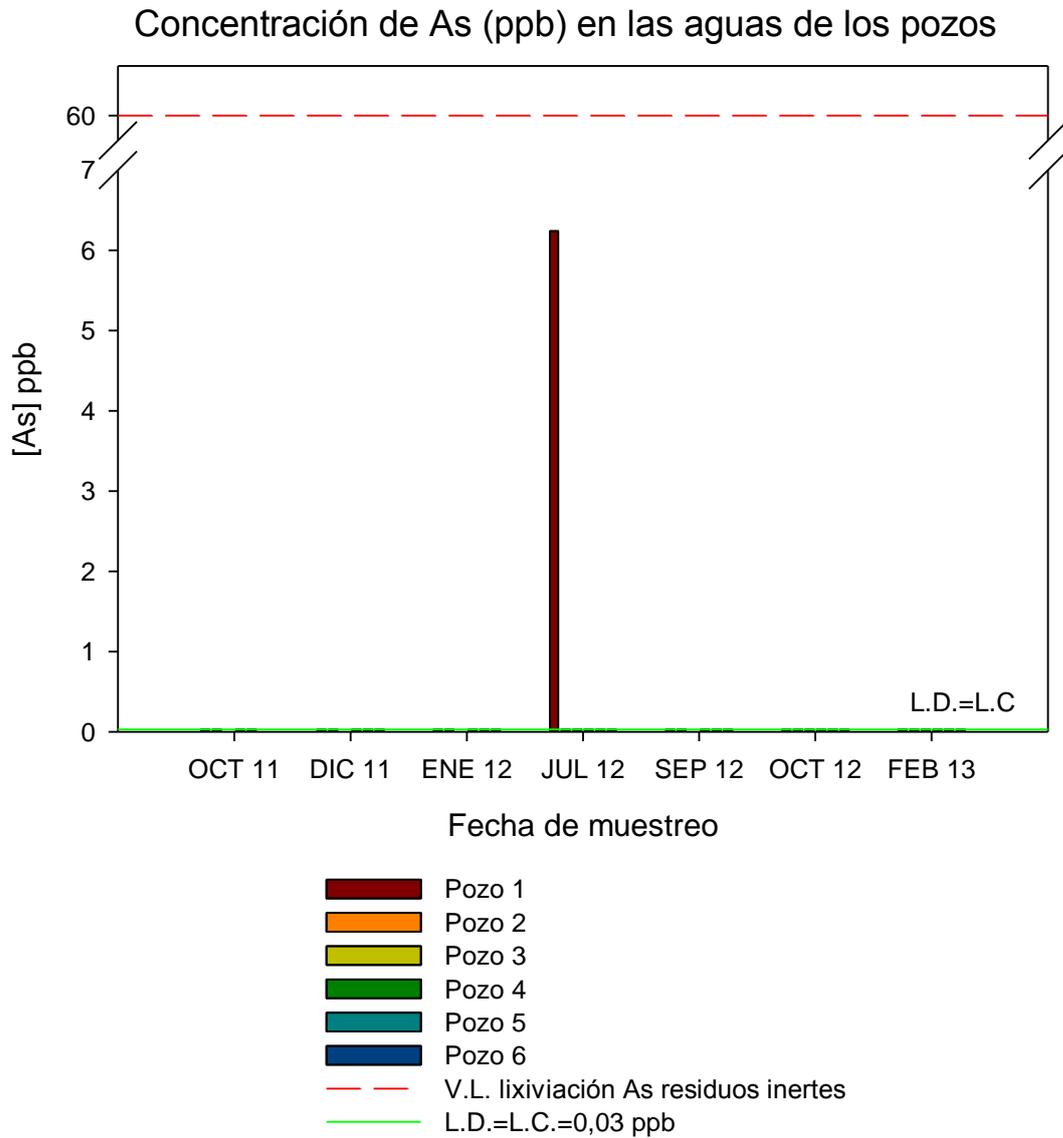


Figura 5. 29. Concentración de arsénico en las aguas de los pozos de las barreras, frente a la fecha de muestreo.

Todas las medidas de arsénico de las aguas de los pozos de las barreras están por debajo de los límites de cuantificación (0,03 ppb), excepto el dato para el pozo 1 en julio de 2012. Del mismo modo, el valor límite de lixiviación para el arsénico en residuos inertes de vertedero (60 ppb) es muy superior a los valores obtenidos (Orden AAA/661/2013, de 18 de abril).

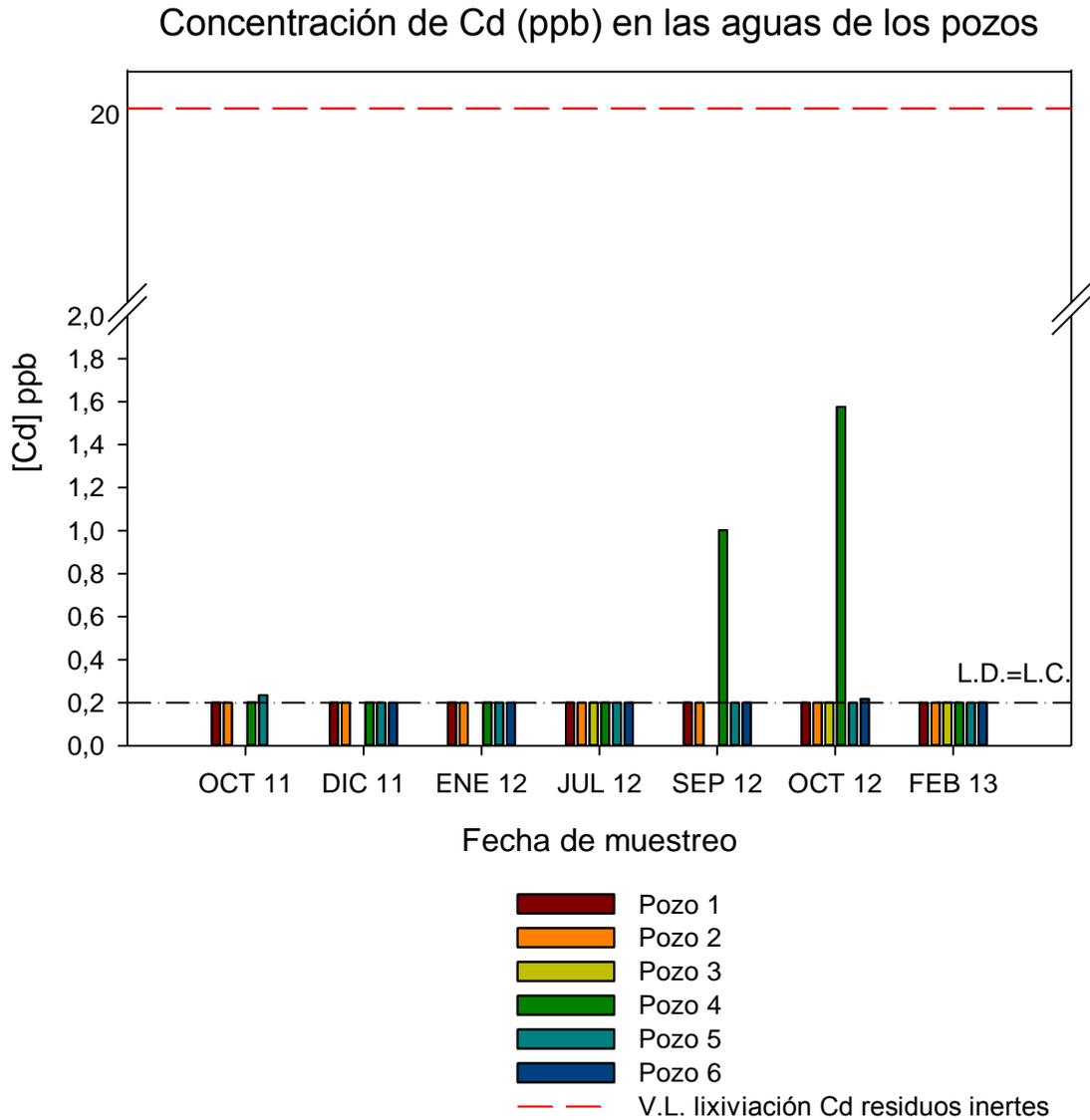


Figura 5. 30. Concentración de cadmio en las aguas de los pozos de las barreras, frente a la fecha de muestreo.

Como se observa en la figura 5.30, sólo 2 valores de concentración de cadmio, los correspondientes al pozo 4 en septiembre de 2012 y octubre de 2012, destacan sobre el resto y el límite de cuantificación (0,2 ppb). Todos los valores están muy por debajo de valor límite de lixiviación de cadmio para residuos inertes en vertedero (Orden AAA/661/2013, de 18 de abril).

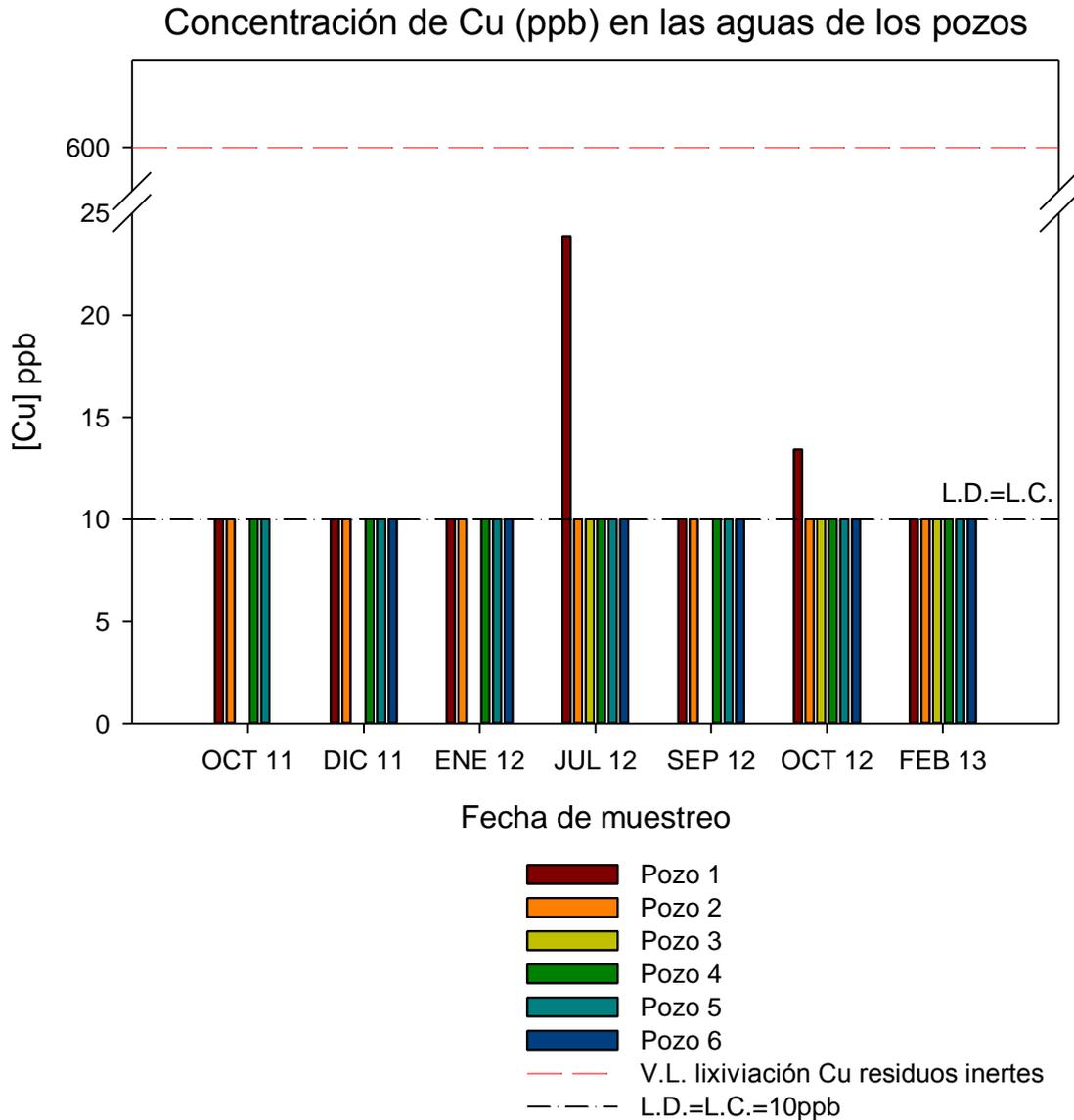


Figura 5. 31. Concentración de cobre en las aguas de los pozos de las barreras, frente a la fecha de muestreo.

Para el cobre, excepto los valores del pozo 1, en julio de 2012 y octubre de 2012, todas las medidas están por debajo de los límites de cuantificación (10 ppb). Al igual que en el caso anterior, los valores obtenidos para las aguas de los pozos de las barreras son muy inferiores a los valores límite de lixiviación para el cobre en residuos inertes (Orden AAA/661/2013, de 18 de abril).

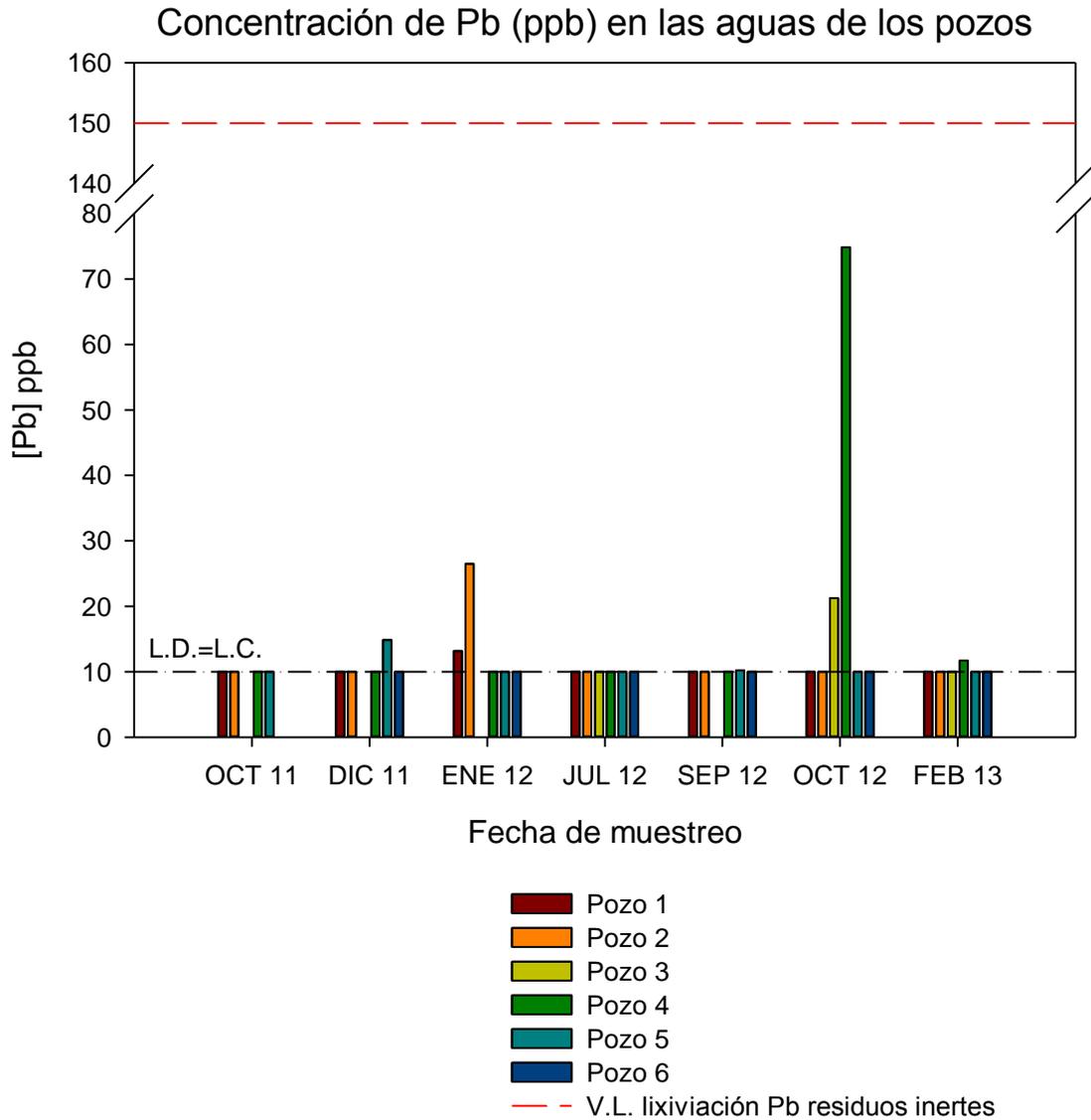


Figura 5. 32. Concentración de plomo en las aguas de los pozos de las barreras, frente a la fecha de muestreo.

En el caso del plomo, destaca la medida obtenida en el pozo 4 en octubre de 2012, con casi 75 ppm, aunque la mayoría de valores están por debajo de los límites de cuantificación (10 ppb). El valor límite de lixiviación de plomo para residuos inertes de vertedero es igual a 150 ppb (Orden AAA/661/2013, de 18 de abril).

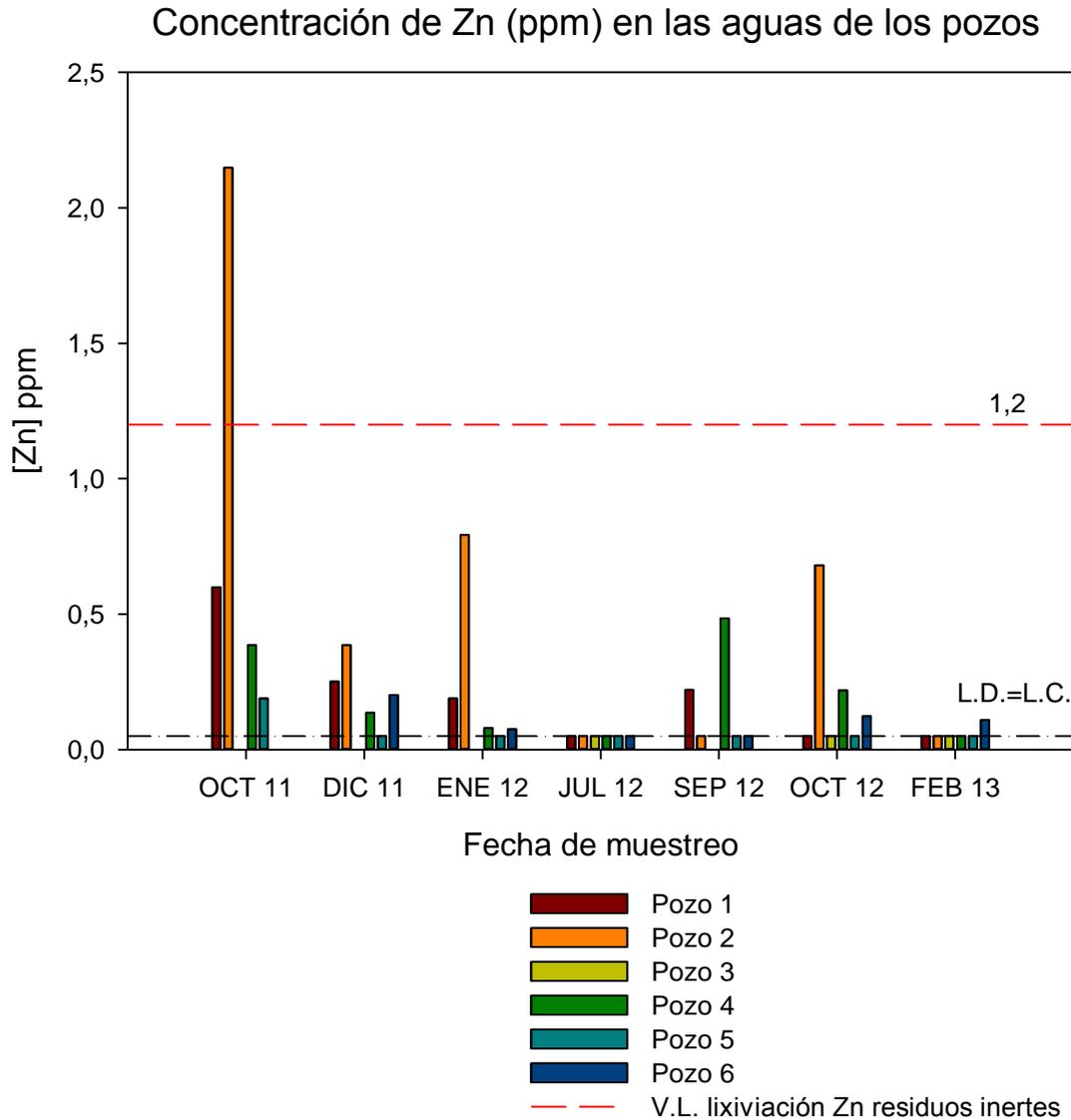


Figura 5. 33. Concentración de cinc en las aguas de los pozos de las barreras, frente a la fecha de muestreo.

El valor obtenido para el cinc del pozo 2 en octubre de 2011, es el único dato de todos los metales que supera el valor límite de lixiviación para residuos inertes en vertedero (1,2 ppm), aunque esta muy alejado, por ejemplo, del valor límite de lixiviación para residuos no peligrosos, y que es igual a 15 ppm (Orden AAA/661/2013, de 18 de abril).

An aerial photograph of a coastal industrial site. In the foreground, a large, multi-story building with a corrugated metal roof and several windows is visible. The building appears to be in a state of disrepair or abandonment. In the background, a large, rocky mountain rises from the coast. The ocean is visible to the left, and a wide, flat area, possibly a dry riverbed or a large field, stretches across the middle ground. The overall scene suggests a remote or developing industrial area.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Del estudio de los materiales adsorbentes (filler calizo) y las experiencias de adsorción/desorción de elementos potencialmente tóxicos en las experiencias en batch de laboratorio se obtienen las siguientes conclusiones:

1. Los materiales estudiados, procedentes de las canteras de áridos carbonatados de la Región de Murcia presentan una fracción de filler cuyas características son:

- Una granulometría con un porcentaje de arena entre un 72-77 %, de limo alrededor de un 20 %, y de arcilla entre 1-6 %, con un área superficial en torno a 0,2 m²/g.
- Materiales que pueden ser: 1) mayoritariamente CaCO₃ (calcita); 2) CaCO₃ con sílice, alúmina, óxido de hierro y óxido de magnesio y 3) CaCO₃ y MgCO₃ (dolomita).

2. El comportamiento, en cuanto al tiempo de contacto de los materiales de las tres canteras, con cada uno de los metales estudiados (cadmio, plomo), es muy similar para el cinc y el cadmio, mientras que El plomo precipita de forma casi instantáneamente.

3. Los procesos de adsorción transcurren de forma favorable en los casos del cinc y del cadmio, como indican sus respectivas isothermas, al contrario que el plomo, que forma un carbonato muy insoluble. Los metales estudiados, se ajustan al modelo de Freundlich, que considera que la entalpía de adsorción disminuye logarítmicamente al aumentar la fracción de sitios ocupados, más que al modelo de Langmuir. En general, los materiales calizos y los metales estudiados, se ajustan a modelos cinéticos para las ecuaciones de pseudo segundo orden.

4. El filler calizo puede retener más del 90% del cadmio, plomo y cinc en disoluciones de 500 ppm, 500 ppm y 2500 ppm respectivamente, con una relación material adsorbente/ volumen de disolución problema de 160 g/l. Para el cadmio y en plomo, se retiene más del 99%, mientras que el porcentaje para el cinc es superior al 95 %.

5. Las concentraciones de metales medidas en las experiencias de desorción, son muy bajas, con valores inferiores al 1%.

De los ensayos de lixiviación de hierro y elementos potencialmente tóxicos en Tecnosoles de residuos mineros y filler calizo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. El pH de los lixiviados es muy variable, y depende del tratamiento y cubiertas que tenga el Tecnosol. Los lixiviados pasan de tener pH muy ácido en los sedimentos sin tratar (A, C y B), a valores básicos en sedimentos tipo B. Cuando el tratamiento es del 30% de filler, todos los pHs son básicos.

2. El tiempo y volumen de lixiviación en los Tecnosoles varía en función del tratamiento y las cubiertas. En general, tras el tratamiento con filler, sufren procesos de compactación y cementación por precipitación de óxidos y oxihidróxidos de hierro, carbonatos, que dificultan e impiden el drenaje vertical de los contaminantes.

3. Aunque la movilización de hierro y EPTs (Elementos potencialmente tóxicos) oscila con el tratamiento y las cubiertas, se observa como disminuye al aumentar el grado de tratamiento, adicionando filler calizo a los sedimentos tipo A, C y D. En el sedimento tipo B, la movilización es baja desde el principio, ya que su contenido en ETPs solubles es escaso.

4. La movilización de hierro y EPTs en los lixiviados, sigue una línea decreciente exponencial para los sedimentos tipo A, C y D, al añadir filler calizo.

De la evolución temporal del contenido en hierro y elementos potencialmente tóxicos de los lixiviados de los Tecnosoles:

1. Después de tres años y distintas experiencias de riego, se observa la alteración que han sufrido los materiales que componen los distintos Tecnosoles:

- Para los sedimentos A, C y D, la movilización de EPTs en los contenedores donde no se ha adicionado filler calizo, ha aumentado de forma considerable con el paso del tiempo.
- La movilización de EPTs en los contenedores donde se ha añadido filler, se mantiene estable con el tiempo para los sedimentos tipo A, C y D, o ha aumentado ligeramente, como en el caso del sedimento tipo B.
- La movilización de arsénico se mantiene estable con el tiempo, para todos los riegos.

2. El filler tiene efecto estabilizante en los suelos, disminuyendo la alteración de los materiales, y por tanto la movilización.

De los ensayos de inmovilización de ETPs en flujo vertical en laboratorio, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Los materiales procedentes de los residuos de hormigón presentan un alto contenido en calcita (CaCO_3), ligeramente inferior a los residuos de cantera caliza. Además, a diferencia de éstos, presentan portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

2. Los caudales de lixiviación de las columnas, disminuyen al aumentar el contenido en filler (materiales con granulometría más fina), independientemente de la procedencia del mismo.

3. Desde el principio de las experiencias, los lixiviados de las columnas presentan pH básico, a pesar de la acidez de la disolución influente, estabilizándose en torno a pH 7- 8. Las columnas que contienen filler de cantera caliza, alcanzan pHs más elevados, antes de su estabilización.

4. Las columnas que contienen filler, independientemente de su procedencia, se estabilizan más rápido, debido a su alto contenido en carbonato cálcico finamente dividido. La granulometría fina del filler, influye en la velocidad de estabilización, aumentándola.

5. Los porcentajes de retención para los elementos potencialmente tóxicos en las columnas son muy elevados, cercanos al 99% para el Pb y Zn, disminuyendo ligeramente cuando aumenta la granulometría del adsorbente, y del 90 al 95% para Cd y As.

De los ensayos de inmovilización de ETPs en flujo lateral en campo mediante barreras reactivas permeables se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. El pH de las aguas de los pozos de control de la barrera permeable reactiva, es básico, por encima de 7, en todos los casos, y estable a lo largo del tiempo.

2. Las concentraciones de hierro y EPTs obtenidas en las aguas de los pozos de control de la barrera son muy bajas, cercanas a los límites de cuantificación, muy por debajo, incluso, de los valores límites de lixiviación de los residuos inertes.

CONCLUSIONES FINALES

1. Respecto al material adsorbente, el filler calizo de la Región de Murcia, es un material adecuado, ecoeficiente, para la recuperación de suelos contaminados, capaz de actuar como material adsorbente de las formas solubles de los elementos potencialmente tóxicos.

2. En función de los tratamientos en los Tecnosoles, la máxima efectividad del tratamiento es para una concentración de 30 % de carbonato cálcico a juzgar por la forma asintótica de la curva de disminución de la movilización con el aumento del carbonato cálcico. La concentración de ETPs solubles disminuye rápidamente a partir del 10 %.

3. La máxima inmovilización con el 30% filler calizo sería el punto óptimo de tratamiento. Por encima de este porcentaje no se obtendrían mejores resultados y el coste de materiales y mano de obra aumentaría.

4. Según los estudios de la variabilidad temporal de los lixiviados, los Tecnosoles con filler calizo, con el paso del tiempo, son estables.

5. Respecto a la movilidad en flujo lateral y vertical, las barreras estudiadas, en laboratorio y en campo, actúan de forma eficaz, inmovilizando elementos potencialmente tóxicos.



CAPÍTULO 7
BIBLIOGRAFÍA

AEMA (Agencia Europea de Medio Ambiente) – PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente), 2002. Con los pies en la Tierra: la degradación del suelo y el desarrollo sostenible en Europa. Un desafío para el siglo XXI. No.16, 34 pp.

AFCEE (Air Force Center for Engineering and the Environment), 2008. Technical Protocol for Enhanced Anaerobic Bioremediation Using Permeable Mulch Biowalls and Bioreactors. Technical Directorate. Environmental Science Division. Technology Transfer Outreach Office. 302 pp. Disponible en:

<http://costperformance.org/remediation/pdf/Final-Biowall-Protocol-05-08.pdf>

Agrawal, G.D., Lunkad, S.K. y Malkhed, T., 1999. Diffuse agricultural nitrate pollution of groundwaters in India. *Water Science and Technology*, 39, 67-75.

Ahn, J.S., Song, H., Yim, G.-J., Ji, S.W. & Kim, J.-G., 2011. An engineered cover system for mine tailings using a hardpan layer: A solidification/stabilization method for layer and field performance evaluation. *Journal of Hazardous Materials*, 197, 153-160.

Ahmad, F., Schnitker, S.P. y Newell, C.J., 2007. Remediation of RDX- and HMX-contaminated groundwater using organic mulch permeable reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 90, 1-20.

Ajmal, M., Ali Khan Rao, R., Anwar, S., Ahmad, J. & Ahmad, R., 2003. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater. *Bioresource Technology*, 86, 147-149.

Akcil, A. y Koldas, S., 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14, 1139-1145.

Al, T.A., Banks, V., Loomer, D., Parker, B.L. y Ulrich Mayer, K., 2006. Metal mobility during in situ chemical oxidation of TCE by KMnO₄. *Journal of Contaminant Hydrology*, 88, 137-152.

Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Al-Muhtaseb, A.A.H., Walker, G.M., Allen, S.J. y Ahmad, M.N.M., 2012. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 179, 193-202.

Albergaria, J.T., Alvim-Ferraz, M.D.C.M. y Delerue-Matos, C., 2008. Soil vapor extraction in sandy soils: Influence of airflow rate. *Chemosphere*, 73, 1557-1561.

Albergaria, J.T., Alvim-Ferraz, M.D.C.M. & Delerue-Matos, C., 2012. Remediation of sandy soils contaminated with hydrocarbons and halogenated hydrocarbons by soil vapour extraction. *Journal of Environmental Management*, 104, 195-201.

Alcántara, M.T., Gómez, J., Pazos, M. y Sanromán, M.A., 2012. Electrokinetic remediation of lead and phenanthrene polluted soils. *Geoderma*, 173–174, 128-133.

Alcolea, A., Vázquez, M., Caparrós, A., Ibarra, I., García, C., Linares, R. y Rodríguez, R., 2012. Heavy metal removal of intermittent acid mine drainage with an open limestone channel. *Minerals Engineering*, 26, 86-98

Allan, R. J. 1995. Impact of Mining Activities on the Terrestrial and Aquatic Environment with Emphasis on Mitigation and Remedial Measures. En: Heavy Metals. Problems and Solutions. Eds. Solomons, W.; Förstner, U.; Mader, P. Springer. 412 pp.

Almagro, E., 2007. Experiencias de adsorción-desorción para la utilización de residuos de la construcción y demolición (RCDs) como inmovilizantes de cinc y cadmio en suelos y aguas contaminadas. Proyecto Fin de Carrera. Facultad de Química. Universidad de Murcia.

Almendro-Candel, M.B., Navarro-Pedreño, J., Jordán, M.M., Gómez, I. y Meléndez-Pastor, I., Use of municipal solid waste compost to reclaim limestone quarries mine spoils as soil amendments: Effects on Cd and Ni. *Journal of Geochemical Exploration*. En prensa (DOI: 10.1016/j.gexplo.2013.11.002).

Al-Tarazi, E., Abu Rajab, J., Al-Naqa, A. y El-Waheidi, M., 2008. Detecting leachate plumes and groundwater pollution at Ruseifa municipal landfill utilizing VLF-EM method. *Journal of Applied Geophysics*, 65, 121-131.

Amuda, O.S., Giwa, A.A. & Bello, I.A., 2007. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochemical Engineering Journal*, 36, 174-181.

Andrés, A., Ibáñez, R., Ortiz, I. y Irabien, J.A., 1998. Experimental study of the waste binder anhydrite in the solidification/ stabilization process of heavy metal sludges. *Journal of Hazardous Materials*, 57, 155-168.

ANEFA (Asociación Nacional de Empresarios Fabricantes de Áridos), 2014. Estadísticas del sector de Áridos en el 2013. Disponible en:
<http://www.aridos.org/pagina.php?ver=23>

Anirudhan, T.S. y Sreekumari, S.S., 2011. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. *Journal of Environmental Sciences*, 23, 1989-1998.

Archivo General de la Región de Murcia, 2014. Proyecto Carmesí, CEHIFORM, Archivo Casaú (1918-1980). Disponible en:
<http://www.regmurcia.com/servlet/s.SI?METHOD=FRMSENCILLA&sit=c,373,m,139,serv,Carmesi>

Ardau, C., Blowes, D.W. y Ptacek, C.J., 2009. Comparison of laboratory testing protocols to field observations of the weathering of sulfide-bearing mine tailings. *Journal of Geochemical Exploration*, 100, 182-191.

Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C. & Karatas, M., 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 77-85.

Arnon, S., Ronen, Z., Yakirevich, A. y Adar, E., 2006. Evaluation of soil flushing potential for clean-up of desert soil contaminated by industrial wastewater. *Chemosphere*, 62, 17-25.

Arslanoglu, H., Altundogan, H.S. y Tumen, F., 2009. Heavy metals binding properties of esterified lemon. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1406-1413.

Asensio, V., Vega, F.A., Andrade, M.L. y Covelo, E.F., 2013. Technosols Made of Wastes to Improve Physico-Chemical Characteristics of a Copper Mine Soil. *Pedosphere*, 23, 1-9.

Aziz, H.A., Adlan, M.N. & Ariffin, K.S., 2008. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone. *Bioresource Technology*, 99, 1578-1583.

Aziz, H.A., Othman, N., Yusuff, M.S., Basri, D.R.H., Ashaari, F.A.H., Adlan, M.N., Othman, F., Johari, M. & Perwira, M., 2001. Removal of copper from water using limestone filtration technique: determination of mechanism of removal. *Environment International*, 26, 395-399.

Banerjee, K., Ramesh, S.T., Gandhimathi, R., Nidheesh, P.V. y Bharathi, K.S., 2012. A novel agricultural waste adsorbent, watermelon shell for the removal of copper from aqueous solutions. *J. Environ. Health Sci. Eng.*, 3, 143-156.

Barnett, F., S. Lynn, and D. Reisman. 2009. Technology Performance Review: Selecting and Using Solidification/Stabilization Treatment for Site Remediation. EPA 600-R-09-148. 28 pp. Disponible en:

<http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P1006AZJ.PDF?Dockkey=P1006AZJ.PDF>

Bech, J., Duran, P., Roca, N., Poma, W., Sánchez, I., Roca-Pérez, L., Boluda, R., Barceló, J. y Poschenrieder, C., 2012. Accumulation of Pb and Zn in *Bidens triplinervia* and *Senecio sp.* spontaneous species from mine spoils in Peru and their potential use in phytoremediation. *Journal of Geochemical Exploration*, 123, 109-113.

Bhatnagar, A., Minocha, A.K. y Sillanpää, M., 2010. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*, 48, 181-186.

Bhowmick, S., Chakraborty, S., Mondal, P., Van Renterghem, W., Van Den Berghe, S., Roman-Ross, G., Chatterjee, D. y Iglesias, M., 2014. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 243, 14-23.

Bonanno, G., 2013. Comparative performance of trace element bioaccumulation and biomonitoring in the plant species *Typha domingensis*, *Phragmites australis* and *Arundo donax*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 97, 124-130.

Bone, B. D., Barnard, L. H., Boardman, D. I., Carey, P. J., Hills, C. D., Jones, H. M., MacLeod, C. L. y Tyrer, M. 2004. Review of Scientific Literature on the Use of Stabilisation/Solidification for the Treatment of Contaminated Soil, Solid Waste, and Sludges. Environment Agency, UK, Science Report SC980003/SR2. 343pp. Disponible en:

https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290656/scho0904bifp-e-e.pdf

Botamino García, J. I., 2010. Depósito de residuos en vertedero. Documentación del Máster en ingeniería y gestión medioambiental. Escuela de Organización industrial, EOI. 68 pp.

Božić, D., Gorgievski, M., Stanković, V., Štrbac, N., Šerbula, S. & Petrović, N., 2013. Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust – Kinetics, mechanism and equilibrium of the process. *Ecological Engineering*, 58, 202-206.

BREF (Best Available Techniques Reference Document), 2009. Management of tailings and waste-rock mining. (IPTS) Institute for Prospective Technological Studies. European Commission. 557 pp. Disponible en:

http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/mmr_adopted_0109.pdf

Brunsing, T.P. y Hazardous Waste Engineering Research, L., *The block displacement method field demonstration and specifications*. Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency, Hazardous Waste Engineering Research Laboratory. Disponible en:

<http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/2000TLFO.PDF?Dockkey=2000TLFO.PDF>

Bulut, Y. y Tez, Z., 2007. Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 35-41.

Camps Arbestain, M., Madinabeitia, Z., Anza Hortalà, M., Macías-García, F., Virgel, S. y Macías, F., 2008. Extractability and leachability of heavy metals in Technosols prepared from mixtures of unconsolidated wastes. *Waste Management*, 28, 2653-2666.

CARM, 2011. Anuario estadístico de la Región de Murcia 2011. Industria, energía y minas. (CREM) Centro Regional de Estadística de Murcia. Disponible en:

http://www.carm.es/econet/anuario/a2011/anuario_tomol_6.html

Carey, M. A., Fretwell B. A., Mosley, N. G. y Smith, J. W. N., 2002. Guidance on the use of permeable reactive barriers for remediating contaminated groundwater. National Groundwater & Contaminated Land Centre Report. UK Environment Agency. 140 pp. Disponible en:

https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290423/scho0902bitm-e-e.pdf

Carniato, L., Schoups, G., Seuntjens, P., Van Nooten, T., Simons, Q. y Bastiaens, L., 2012. Predicting longevity of iron permeable reactive barriers using multiple iron deactivation models. *Journal of Contaminant Hydrology*, 142–143, 93-108.

Chen, Q.Y., Tyrer, M., Hills, C.D., Yang, X.M. y Carey, P., 2009. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management*, 29, 390-403.

Chen, Q., Hills, C.D., Yuan, M., Liu, H. y Tyrer, M., 2008. Characterization of carbonated tricalcium silicate and its sorption capacity for heavy metals: A micron-scale composite adsorbent of active silicate gel and calcite. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 775-783.

Chen, Q.Y., Hills, C.D., Tyrer, M., Slipper, I., Shen, H.G. y Brough, A., 2007. Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 817-825.

Chen, R., Zhang, Z., Feng, C., Lei, Z., Li, Y., Li, M., Shimizu, K. y Sugiura, N., 2010. Batch study of arsenate (V) adsorption using Akadama mud: Effect of water mineralization. *Applied Surface Science*, 256, 2961-2967.

Chiang, Y. W., Santos, R. M., Ghyselbrecht, K., Cappuyns, V., Martens, J. A., Swennen, R., Van Gerven, T., Messchaert, B. 2012. Strategic selection of an optimal sorbent mixture for in-situ remediation of heavy metal contaminated sediments: Framework and case study, *Journal of Environmental Management*, 105:1-11.

Cho, H., Oh, D. & Kim, K., 2005. A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 127, 187-195.

Chong, H.L.H., Chia, P.S. y Ahmad, M.N., 2013. The adsorption of heavy metal by Bornean oil palm shell and its potential application as constructed wetland media. *Bioresource Technology*, 130, 181-186.

Chuah, T.G., Jumariah, A., Azni, I., Katayon, S. y Thomas Choong, S.Y., 2005. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, 175, 305-316.

Clemente, R., Walker, D., Roig, A. y Pilar Bernal, M., 2003. Heavy metal bioavailability in a soil affected by mineral sulphides contamination following the mine spillage at Aznalcóllar (Spain). *Biodegradation*, 14, 199-205.

COM. 2006. Propuesta directiva 2004/35/CE sobre la protección del suelo. Bruselas, 232 pp.

Conca, J.L. y Wright, J., 2006. An Apatite II permeable reactive barrier to remediate groundwater containing Zn, Pb and Cd. *Applied Geochemistry*, 21, 1288-1300.

COPOT (Consejería de Obras Públicas y Ordenación del Territorio), 2008. *Estudio sobre canteras de áridos para hormigones y viales en la Región de Murcia*. Comunidad Autónoma de la Región de Murcia (CARM). IBN: 978-84-87138-53-9. Disponible en:

[http://www.carm.es/web/pagina?IDCONTENIDO=10936&IDTIPO=246&RASTRO=c63\\$m456.13838,21902](http://www.carm.es/web/pagina?IDCONTENIDO=10936&IDTIPO=246&RASTRO=c63$m456.13838,21902)

Cravotta lii, C.A. y Trahan, M.K., 1999. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Applied Geochemistry*, 14, 581-606.

Cullinane, M. J., W. Jones, y P. G. Malone., 1986. Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Waste. US EPA 540-2-86/001. (US EPA) United States Environmental Protection Agency. Disponible en:

<http://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/10001GY8.PDF>

De La Fuente, C., Clemente, R., Martínez-Alcalá, I., Tortosa, G. y Bernal, M.P., 2011. Impact of fresh and composted solid olive husk and their water-soluble fractions on soil heavy metal fractionation; microbial biomass and plant uptake. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1283-1289.

De Lorenzo, V., 2008. Systems biology approaches to bioremediation. *Current Opinion in Biotechnology*, 19, 579-589.

Dermatas, D. y Meng, X., 2003. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils. *Engineering Geology*, 70, 377-394.

Di Palma, L., Ferrantelli, P. y Medici, F., 2005. Heavy metals extraction from contaminated soil: Recovery of the flushing solution. *Journal of Environmental Management*, 77, 205-211.

Dong, Z.-Y., Huang, W.-H., Xing, D.-F. y Zhang, H.-F., 2013. Remediation of soil co-contaminated with petroleum and heavy metals by the integration of electrokinetics and biostimulation. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 399-408.

Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M. y Montiel, A., 2008. The use of exhausted olive cake ash (EOCA) as a low cost adsorbent for the removal of toxic metal ions from aqueous solutions. *Fuel*, 87, 2582-2589.

EPRI (Electric Power Research Institute), 2003. Evaluation of the Effectiveness of In-Situ Solidification/Stabilization at the Georgia Manufactured Gas Plant (MGP) Site. Technical Report. 56 pp. ID: 1009095. Disponible en:

<http://www.epri.com/abstracts/Pages/ProductAbstract.aspx?ProductId=00000000001009095>

EUROSTATS, 2014. Estadísticas sobre residuos en la Unión Europea . European Commission. Disponible en:

http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/environment/data/main_tables

Faure, M., San Miguel, A., Ravanel, P. y Raveton, M., 2012. Concentration responses to organochlorines in *Phragmites australis*. *Environmental Pollution*, 164, 188-194.

Fernández-Caliani, J.C. y Barba-Brioso, C., 2010. Metal immobilization in hazardous contaminated minesoils after marble slurry waste application. A field assessment at the Tharsis mining district (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 181, 817-826.

Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J. & Serarols, J., 2006. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology*, 50, 132-140.

Fiore, S. y Zanetti, M. C., 2009. Preliminary Tests Concerning Zero-Valent Iron Efficiency in Inorganic Pollutants Remediation. *American Journal of Environmental Sciences*, 5 (4), 556-561.

Fleri, M. A. y Whetstone, G. T., 2007. In situ stabilisation/solidification: Project lifecycle. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 441-456.

Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385–470.

Frische, K., Schwarzbauer, J. y Ricking, M., 2010. Structural diversity of organochlorine compounds in groundwater affected by an industrial point source. *Chemosphere*, 81, 500-508.

FRTR (Federal Remediation Technologies Roundtable), 2002. Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, Version 4.0. Disponible en: http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html

Fuller, C.C., Piana, M.J., Bargar, J.R., Davis, J.A. y Kohler, M., 2003. Chapter 9 -Evaluation of Apatite Materials for Use in Permeable Reactive Barriers for the Remediation of Uranium-Contaminated Groundwater. En D.L. Naftz, S.J. Morrison, C.C. Fuller & J.A. Davis (Eds.), *Handbook of Groundwater Remediation using Permeable Reactive Barriers*. San Diego. Academic Press, 255-280.

Gan, S., Lau, E.V. y Ng, H.K., 2009. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials*, 172, 532-549.

García Iniesta, G., 2007. Experiencias sólido-líquido para la utilización de filler calizo como inmovilizante de cinc y cadmio en suelos y aguas contaminadas. Proyecto Fin de Carrera. Facultad de Química. Universidad de Murcia.

García Lorenzo, M.L., 2009. Evaluación de la contaminación por vía hídrica de elementos traza en áreas con influencia de actividades minero-metalúrgicas. Aplicación a la Sierra Minera de Cartagena-La Unión. Tesis Doctoral. Facultad de Química. Universidad de Murcia.

García-Lorenzo, M.L., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J. y Molina-Ruiz, J., 2012. Trace elements contamination in an abandoned mining site in a semiarid zone. *Journal of Geochemical Exploration*, 113, 23-35.

García-Rizo, C., Martínez Sánchez, M.J. & Pérez-Sirvent, C., 1999. Environmental transfer of zinc in calcareous soils in zones near old mining sites with semi-aridic climate. *Chemosphere*, 39, 209-227.

Gavaskar, A.R., Gupta, N., Sass, B., Fox, T., Janosy, R., Cantrell, K. y Olfenbutell, R., 1997. Design guidance for application of permeable barriers to remediate dissolved chlorinated solvents. United States Air Force Amnstrong Laboratory. Battelle Press, Columbus, Ohio. 192pp. Disponible en:

<http://www.clu-in.org/download/techfocus/prb/Design-gavaskar-1997.pdf>

Ghaedi, M., Tavallali, H., Sharifi, M., Kokhdan, S.N. & Asghari, A., 2012. Preparation of low cost activated carbon from *Myrtus communis* and pomegranate and their efficient application for removal of Congo red from aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86, 107-114.

Gibert, O., Cortina, J., Pablo, J. & Ayora, C., 2013. Performance of a field-scale permeable reactive barrier based on organic substrate and zero-valent iron for in situ remediation of acid mine drainage. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 7854-7862.

Gibert, O., Rötting, T., Cortina, J.L., De Pablo, J., Ayora, C., Carrera, J. y Bolzicco, J., 2011. In-situ remediation of acid mine drainage using a permeable reactive barrier in Aznalcóllar (Sw Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 191, 287-295.

Giles, C.H. and Hassan, A. S. A. 1958. Adsorption at organic surfaces. V - A study of the adsorption of dyes and other organic solutes by cellulose and chitin. *J. Soc. Dyers Colour.* 74, 846-57.

Giles, C.H. and Hassan, A. S. A. and Subramanian, R. V. R. 1958. Adsorption at organic surfaces. IV Adsorption of sulphonated azo dyes by chitin from aqueous solution. *J. Soc. Dyers Colour.* 74, 681-88.

Gomes, H.I., Dias-Ferreira, C. y Ribeiro, A.B., 2013. Overview of in situ and ex situ remediation technologies for PCB-contaminated soils and sediments and obstacles for full-scale application. *Science of The Total Environment*, 445–446, 237-260.

Gomes, H.I., Dias-Ferreira, C. y Ribeiro, A.B., 2012. Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: Enhancement techniques and integration with other remediation technologies. *Chemosphere*, 87, 1077-1090.

Gómez-Ros, J.M., García, G. y Peñas, J.M., 2013. Assessment of restoration success of former metal mining areas after 30 years in a highly polluted Mediterranean mining area: Cartagena-La Unión. *Ecological Engineering*, 57, 393-402.

Griffin, R. A., and N. F. Shimp. 1976. Effect of pH on Exchange-Adsorption or Precipitation of Lead from Landfill Leachates by Clay Minerals. *Environmental Science and Technology*, 10:1256-1261.

Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H.B., Soylak, M., Imamoglu, M. & Onal, Y., 2013. Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 249-259.

Gupta, V.K., Mohan, D. & Sharma, S., 1998. Removal of lead from wastewater using bagasse fly ash - A sugar industry waste material. *Separation Science and Technology*, 33, 1331-1343.

Gupta, V.K. & Sharma, S., 2002. Removal of Cadmium and Zinc from Aqueous Solutions Using Red Mud. *Environmental Science & Technology*, 36, 3612-3617.

Hair, J.F., Anderson, R.E., Tatham, R.L. y Black, W.C. 1999. Análisis multivariante. Quinta Edición. Prentice Hall. Madrid. 545 pp.

Hamza, I.A.A., Martincigh, B.S., Ngila, J.C. & Nyamori, V.O., 2013. Adsorption studies of aqueous Pb(II) onto a sugarcane bagasse/multi-walled carbon nanotube composite. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 66, 157-166.

Han, D., Tong, X., Currell, M.J., Cao, G., Jin, M. y Tong, C., 2014. Evaluation of the impact of an uncontrolled landfill on surrounding groundwater quality, Zhoukou, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 136, 24-39.

Han, Y.-S., Gallegos, T.J., Demond, A.H. y Hayes, K.F., 2011. FeS-coated sand for removal of arsenic(III) under anaerobic conditions in permeable reactive barriers. *Water Research*, 45, 593-604.

Hasany, S.M. y Ahmad, R., 2006. The potential of cost-effective coconut husk for the removal of toxic metal ions for environmental protection. *Journal of Environmental Management*, 81, 286-295.

Hashim, M.A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J.N. y Sengupta, B., 2011. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management*, 92, 2355-2388.

Hawari, A., Khraisheh, M. y Al-Ghouti, M.A., Characteristics of Olive mill solid residue and its application in remediation of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution: mechanistic study. *Chemical Engineering Journal*.

Hegazi, H.A., 2013. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC Journal*, 9, 276-282.

Henderson, A.D. y Demond, A.H., 2007. Performance of Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barriers: A Critical review. *Environmental Engineering Science*, 4, 401-423.

Hidalgo Hidalgo, S. 2004. Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos. Tesis de Máster. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Politécnica de Cataluña.

Higgins, M.R. y Olson, T.M., 2009. Life-Cycle Case Study Comparison of Permeable Reactive Barrier versus Pump-and-Treat Remediation. *Environmental Science & Technology*, 43, 9432-9438.

Ho, Y.-S., 2006. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*, 40, 119-125.

Homagai, P.L., Ghimire, K.N. & Inoue, K., 2010. Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 101, 2067-2069.

Houben, D., Evrard, L. y Sonnet, P., 2013. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. *Chemosphere*, 92, 1450-1457.

Huang, K. y Zhu, H., 2013. Removal of Pb²⁺ from aqueous solution by adsorption on chemically modified muskmelon peel. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 4424-4434.

ICSS (International Centre for Soil and Contaminates Sites), 2006. Manual for biological remediation techniques. Agencia Federal de Medio Ambiente, Alemania. Dresden. 81 pp. Disponible en:

<http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3065.pdf>

Irani, M., Amjadi, M. & Mousavian, M.A., 2011. Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite. *Chemical Engineering Journal*, 178, 317-323.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), 2011a. Development of Performance Specifications for Solidification/Stabilization. Washington, D.C. 162 pp. Disponible en:

http://www.itrcweb.org/GuidanceDocuments/solidification_stabilization/ss-1.pdf

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), 2011b. Permeable Reactive Barrier: Technology Update. Washington, D.C. 234 pp. Disponible en:

<http://www.itrcweb.org/GuidanceDocuments/PRB-5-1.pdf>

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), 2009a. Evaluating LNAPL Remedial Technologies for Achieving Project Goals. LNAPL-2. , LNAPLs Team. Washington, D.C. 157 pp. Disponible en:

<http://www.itrcweb.org/Guidance/GetDocument?documentID=48>

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), 2009b. Phytotechnology Technical and Regulatory Guidance and Decision Trees, Revised. Phytotechnologies Team Washington, D.C. 204 pp. Disponible en:

<http://www.itrcweb.org/Guidance/GetDocument?documentID=64>

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), 2005. Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned. New Directions. Washington, D.C. 203 pp. Disponible en:

<http://www.itrcweb.org/Guidance/GetDocument?documentID=68>

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), 2003. Technical and Regulatory Guidance for Surfactant/Cosolvent Flushing of DNAPL Source Zones. DNAPLs-3. DNAPLs Team. Washington, D.C. 140 pp. Disponible en:

<http://www.itrcweb.org/Guidance/GetDocument?documentID=20>

IUSS Grupo de Trabajo WRB, 2007. Base referencial mundial de recurso del suelo. Primera actualización 2007. Informes sobre recursos mundiales de suelos No. 103. FAO. Roma.117pp.

Jagtap, S.S., Woo, S.M., Kim, T.-S., Dhiman, S.S., Kim, D. y Lee, J.-K., 2014. Phytoremediation of diesel-contaminated soil and saccharification of the resulting biomass. *Fuel*, 116, 292-298.

Jain, N., 2012. Effect of nonpozzolanic and pozzolanic mineral admixtures on the hydration behavior of ordinary Portland cement. *Construction and Building Materials*, 27, 39-44.

Jeen, S.-W., Blowes, D.W. y Gillham, R.W., 2008. Performance evaluation of granular iron for removing hexavalent chromium under different geochemical conditions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 95, 76-91.

Jeen, S.-W., Gillham, R.W. y Przepiora, A., 2011. Predictions of long-term performance of granular iron permeable reactive barriers: Field-scale evaluation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 123, 50-64.

Jiménez, M.N., Bacchetta, G., Casti, M., Navarro, F.B., Lallena, A.M. y Fernández-Ondoño, E., 2011. Potential use in phytoremediation of three plant species growing on contaminated mine-tailing soils in Sardinia. *Ecological Engineering*, 37, 392-398.

Jordão, C., Cecon, P. y Pereira, J., 2003. Evaluation of metal concentrations in edible vegetables grown in compost amended soil. *International Journal of Environmental Studies*, 60, 547-562.

Jung, H.-S., Park, J.-S., Lee, Y.-J., Kim, S.-K., Kong, J.-Y., Chun, B.-S. y Ryou, J.-S., 2013. Reduction of heavy metals and organic materials by atomized slag barrier in contaminated groundwater. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 17, 1578-1586.

Kalyoncu Erguler, G., Erguler, Z. A., Akcakoca, H., Ucar, A. 2013. The effect of column dimensions and particle size on the results of kinetic column test used for acid mine drainage (AMD) prediction. *Minerals Engineering*. 55, 18-29.

Kaczala, F., Marques, M. & Hogland, W., 2009. Lead and vanadium removal from a real industrial wastewater by gravitational settling/sedimentation and sorption onto *Pinus sylvestris* sawdust. *Bioresource Technology*, 100, 235-243.

Kelly-Vargas, K., Cerro-Lopez, M., Reyna-Tellez, S., Bandala, E.R. y Sanchez-Salas, J.L., 2012. Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 37–39, 26-29.

Khan, F.I., Husain, T. & Hejazi, R., 2004. An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management*, 71, 95-122.

Kim, G.-N., Shon, D.-B., Park, H.-M., Lee, K.-W. y Chung, U.-S., 2011. Development of pilot-scale electrokinetic remediation technology for uranium removal. *Separation and Purification Technology*, 80, 67-72.

Kocaoba, S., 2007. Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 488-496.

Kogbara, R.B., Al-Tabbaa, A., Yi, Y. y Stegemann, J.A., 2012. pH-dependent leaching behaviour and other performance properties of cement-treated mixed contaminated soil. *Journal of Environmental Sciences*, 24, 1630-1638.

Kogbara, R.B. y Al-Tabbaa, A., 2011. Mechanical and leaching behaviour of slag-cement and lime-activated slag stabilised/solidified contaminated soil. *Science of The Total Environment*, 409, 2325-2335

Komnitsas, K., Bartzas, G., Fytas, K. y Paspaliaris, I., 2007. Long-term efficiency and kinetic evaluation of ZVI barriers during clean-up of copper containing solutions. *Minerals Engineering*, 20, 1200-1209.

Komnitsas, K., Bartzas, G. y Paspaliaris, I., 2004. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. *Minerals Engineering*, 17, 183-194.

Kosaric, N., 2001. Biosurfactants and Their Application for Soil Bioremediation. *Food Technology and Biotechnology*, 39, 295-304.

Kratochvil, D., 1997. A Study of the Metal Biosorption Process Utilizing *Sargassum* Seaweed Biomass. PhD Thesis, McGill University, Montreal, 186.

Kumpiene, J., Lagerkvist, A. y Maurice, C., 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management*, 28, 215-225.

Kundu, S. & Gupta, A.K., 2008. Immobilization and leaching characteristics of arsenic from cement and/or lime solidified/stabilized spent adsorbent containing arsenic. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 434-443.

Kuyucak, N. and Volesky, B. 1989. Accumulation of cobalt by marine alga. *Biototechnol.* 33 (7), 809-14.

Laforest, G. y Duchesne, J., 2005. Immobilization of chromium (VI) evaluated by binding isotherms for ground granulated blast furnace slag and ordinary Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 35, 2322-2332.

Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40:1361–1403.

Lasheras-Zubiate, M., Navarro-Blasco, I., Fernández, J.M. & Álvarez, J.I., 2012a. Effect of the addition of chitosan ethers on the fresh state properties of cement mortars. *Cement and Concrete Composites*, 34, 964-973.

Lasheras-Zubiate, M., Navarro-Blasco, I., Fernández, J.M. & Álvarez, J.I., 2012b. Encapsulation, solid-phases identification and leaching of toxic metals in cement systems modified by natural biodegradable polymers. *Journal of Hazardous Materials*, 233–234, 7-17.

Lee, S.-H., Lee, J.-S., Jeong Choi, Y. & Kim, J.-G., 2009. In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments. *Chemosphere*, 77, 1069-1075.

Lemaire, J., Buès, M., Kabeche, T., Hanna, K. y Simonnot, M.-O., 2013. Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 1261-1268.

Ley 22/2011 de 28 de julio, de Residuos y Suelos Contaminados.

Li, J.H., Sun, X.F., Yao, Z.T. y Zhao, X.Y., 2014. Remediation of 1,2,3-trichlorobenzene contaminated soil using a combined thermal desorption-molten salt oxidation reactor system. *Chemosphere*, 97, 125-9.

Liang, S., Guo, X., Feng, N. y Tian, Q., 2010. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 756-762.

Liang, S.H., Chen, K.F., Wu, C.S., Lin, Y.H. y Kao, C.M., 2014. Development of KMnO₄-releasing composites for in situ chemical oxidation of TCE-contaminated groundwater. *Water Research*, 54, 149-158.

Litter, M.I., Sancha, A.M. y Ingallinella, A.M., 2010. Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas. IBEROARSEN, CYTED, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo.

Liu, C., Ngo, H. y Guo, W., 2012. Watermelon Rind: Agro-waste or Superior Biosorbent? *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 167, 1699-1715.

Llamas, R., y Custodio, E., 1999. Aguas subterráneas. *Revista CIDOB d'afers internacionals*, 45, 35-57.

Lo, S.-F., Wang, S.-Y., Tsai, M.-J. y Lin, L.-D., 2012. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons. *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 1397-1406.

Long, A., Zhang, H. y Lei, Y., 2013. Surfactant flushing remediation of toluene contaminated soil: Optimization with response surface methodology and surfactant recovery by selective oxidation with sulfate radicals. *Separation and Purification Technology*, 118, 612-619.

López-Delgado, A., Pérez, C. y López, F.A., 1998. Sorption of heavy metals on blast furnace sludge. *Water Research*, 32, 989-996.

López-Vizcaíno, R., Alonso, J., Cañizares, P., León, M.J., Navarro, V., Rodrigo, M.A. y Sáez, C., 2014. Electroremediation of a natural soil polluted with phenanthrene in a pilot plant. *Journal of Hazardous Materials*, 265, 142-150.

Lottermoser, B.G., 2010. *Mine Wastes. Characterization, Treatment and Environmental Impacts*. 2nd Ed. Springer Berlin Heidelberg.

Lu, J., Alakangas, L., Jia, Y. y Gotthardsson, J., 2013. Evaluation of the application of dry covers over carbonate-rich sulphide tailings. *Journal of Hazardous Materials*, 244–245, 180-194.

Lu, P., Feng, Q., Meng, Q. y Yuan, T., 2012. Electrokinetic remediation of chromium- and cadmium-contaminated soil from abandoned industrial site. *Separation and Purification Technology*, 98, 216-220.

Ludwig, R.D., Smyth, D.J.A., Blowes, D.W., Spink, L.E., Wilkin, R.T., Jewett, D.G. y Weisener, C.J., 2009. Treatment of Arsenic, Heavy Metals, and Acidity Using a Mixed ZVI-Compost PRB. *Environmental Science & Technology*, 43, 1970-1976.

Ma, X., Li, L., Yang, L., Su, C., Wang, K., Yuan, S. y Zhou, J., 2012. Adsorption of heavy metal ions using hierarchical CaCO₃-maltose meso/macroporous hybrid materials: adsorption isotherms and kinetic studies. *J Hazard Mater*, 209-210, 467-77.

Maity, J.P., Huang, Y.M., Hsu, C.-M., Wu, C.-I., Chen, C.-C., Li, C.-Y., Jean, J.-S., Chang, Y.-F. y Chen, C.-Y., 2013. Removal of Cu, Pb and Zn by foam fractionation and a soil washing process from contaminated industrial soils using soapberry-derived saponin: A comparative effectiveness assessment. *Chemosphere*, 92, 1286-1293.

Manteca, J., López García, J., Oyarzun, R. & Carmona, C., 2014. The beach placer iron deposit of Portman Bay, Murcia, SE Spain: the result of 33 years of tailings disposal (1957–1990) to the Mediterranean seaside. *Mineralium Deposita*, 1-7.

Manteca Martínez, J. I., Pérez de Perceval Verde, M. A., y López Morell, M. A., 2005. La industria minera en Murcia durante la época contemporánea. En Bocamina. Patrimonio Minero de la Región de Murcia. Murcia. 123-136. ISBN: 8496005739.

Martin, E.J. y Kueper, B.H., 2011. Observation of trapped gas during electrical resistance heating of trichloroethylene under passive venting conditions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 126, 291-300.

Martínez Fernández, D., 2012. Respuestas fisiológicas de *Bituminaria bituminosa* frente a sequía y metales pesados. *Ecosistemas* 21(3), 118-120. Doi.: 10.7818/ECOS.210.21-3.19.

Martínez López, S., 2010. El arsénico en suelos con influencia minera en ambientes semiáridos. Tesis Doctoral. Facultad de Química. Universidad de Murcia.

Martínez Sánchez, M.J. y Pérez-Sirvent, C., 2013. Diagnóstico y Recuperación de la Contaminación de Suelos en Portmán-Sierra Minera. En I. Banos-González y P. Baños Páez (Eds.), *Portmán: de el Portus Magnus del Mediterráneo Occidental a la Bahía Aterrada*. (pp. 313-340). Murcia. Servicio de publicaciones de la Universidad de Murcia.

Martínez Sánchez, M.J. y Pérez-Sirvent, C., 2009. Proyecto Piloto de la Bahía de Portmán. Informe técnico privado. Universidad de Murcia- Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino-TRAGSA.

Martínez Sánchez, M.J. y Pérez-Sirvent, C., 2008. Caracterización y Análisis de Riesgos de los materiales de la Bahía de Portmán. Informe técnico privado. Universidad de Murcia- Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino-TRAGSA.

Martínez Sánchez, M.J., Navarro, M.C., Pérez-Sirvent, C., Marimón, J., Vidal, J., García-Lorenzo, M.L. & Bech, J., 2008. Assessment of the mobility of metals in a mining-impacted coastal area (Spain, Western Mediterranean). *Journal of Geochemical Exploration*, 96, 171-182.

Martínez Sánchez, M.J. y Pérez Sirvent, C., 2007. *Niveles de fondo y Niveles Genéricos de Referencia de Metales Pesados en la Región de Murcia*. Murcia: Comunidad Autónoma Región de Murcia y Universidad de Murcia. 341 pp.

Martínez-García, G., Bachmann, R.T., Williams, C.J., Burgoyne, A. y Edyvean, R.G.J., 2006. Olive oil waste as a biosorbent for heavy metals. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 58, 231-238.

Matheson, L.J. & Tratnyek, P.G., 1994. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environmental Science & Technology*, 28, 2045-2053.

Mayes, W.M., Gozzard, E., Potter, H.A.B. y Jarvis, A.P., 2008. Quantifying the importance of diffuse minewater pollution in a historically heavily coal mined catchment. *Environmental Pollution*, 151, 165-175.

Melgar-Ramírez, R., González, V., Sánchez, J. y García, I., 2012. Effects of Application of Organic and Inorganic Wastes for Restoration of Sulphur-Mine Soil. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223, 6123-6131.

Meneses Martínez, N., 2012. Evaluación de la reacción de carbonatación en los estudios de las fases de conglomerados con cemento Portland. Tesis de Máster.. Departamento de construcciones arquitectónicas. Universidad Politécnica de Cataluña

Miller, A., Wildeman, T. y Figueroa, L., 2013. Zinc and nickel removal in limestone based treatment of acid mine drainage: The relative role of adsorption and co-precipitation. *Applied Geochemistry*, 37, 57-63.

MINETUR (Ministerio de Industria, Energía y Turismo), 2011. Estadística minera anual 2011. Disponible en:

<http://www.minetur.gob.es/energia/mineria/Estadistica/Paginas/Consulta.aspx>

Mishra, U., Paul, S. y Bandyopadhyaya, M., 2013. Removal of zinc ions from wastewater using industrial waste sludge: A novel approach. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32, 576-586.

Mohan, D., Singh, K.P. y Singh, V.K., 2008. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts—A case study. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1045-1053.

Mohan, D., Singh, K.P. y Singh, V.K., 2006. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. *Journal of Hazardous Materials*, 135, 280-295.

Moraci, N. y Calabrò, P.S., 2010. Heavy metals removal and hydraulic performance in zero-valent iron/pumice permeable reactive barriers. *Journal of Environmental Management*, 91, 2336-2341.

Moreira, I.T.A., Oliveira, O.M.C., Triguís, J.A., Queiroz, A.F.S., Ferreira, S.L.C., Martins, C.M.S., Silva, A.C.M. y Falcão, B.A., 2013. Phytoremediation in mangrove sediments impacted by persistent total petroleum hydrocarbons (TPH's) using *Avicennia schaueriana*. *Marine Pollution Bulletin*, 67, 130-136.

Moreno-González, R., Campillo, J.A. y León, V.M., 2013. Influence of an intensive agricultural drainage basin on the seasonal distribution of organic pollutants in seawater from a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 77, 400-411.

Morrison, S.J., Carpenter, C.E., Metzler, D.R., Bartlett, T.R. y Morris, S.A., 2003. Chapter 13 - Design and Performance of a Permeable Reactive Barrier for Containment of Uranium, Arsenic, Selenium, Vanadium, Molybdenum, and Nitrate at Monticello, Utah. *En* D.L. Naftz, S.J. Morrison, C.C. Fuller & J.A. Davis (Eds.) *Handbook of Groundwater Remediation using Permeable Reactive Barriers*. San Diego. Academic Press, 371-399.

Muchitsch, N., Van Nooten, T., Bastiaens, L. y Kjeldsen, P., 2011. Integrated evaluation of the performance of a more than seven year old permeable reactive barrier at a site contaminated with chlorinated aliphatic hydrocarbons (CAHs). *Journal of Contaminant Hydrology*, 126, 258-270.

Mulligan, C.N., Yong, R.N. y Gibbs, B.F., 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60, 193-207.

Munaf, E. y Zein, R., 1997. The use of rice husk for removal of toxic metals from waste water. *Environmental Technology*, 18, 359-362.

Mylona, E., Xenidis, A. y Paspaliaris, I., 2000. Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone. *Minerals Engineering*, 13, 1161-1175.

Nadaroglu, H., Kalkan, E. y Demir, N., 2010. Removal of copper from aqueous solution using red mud. *Desalination*, 251, 90-95.

Naiya, T.K., Chowdhury, P., Bhattacharya, A.K. & Das, S.K., 2009. Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 148, 68-79.

Navarro, A. y Martínez, F., 2010. The use of soil-flushing to remediate metal contamination in a smelting slag dumping area: Column and pilot-scale experiments. *Engineering Geology*, 115, 16-27.

Navarro, M.C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Vidal, J., Tovar, P.J. y Bech, J., 2008. Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone. *Journal of Geochemical Exploration*, 96, 183-193.

Navarro-Blasco, I., Duran, A., Sirera, R., Fernández, J.M. y Alvarez, J.I., 2013. Solidification/stabilization of toxic metals in calcium aluminate cement matrices. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 89-103.

Navarro-Hervás, C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., García-Lorenzo, M.L. y Molina, J., 2012. Weathering processes in waste materials from a mining area in a semiarid zone. *Applied Geochemistry*, 27, 1991-2000.

Nehrenheim, E. y Gustafsson, J.P., 2008. Kinetic sorption modelling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr ions to pine bark and blast furnace slag by using batch experiments. *Bioresource Technology*, 99, 1571-1577.

Njoku, V.O. y Hameed, B.H., 2011. Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H₃PO₄ for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 173, 391-399.

Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H., Guo, W.S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q.Y., Li, Q. y Nguyen, T.V., 2013. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 148, 574-585.

Novo, L.B., Covelo, E. y González, L., 2013. The Potential of *Salvia verbenaca* for Phytoremediation of Copper Mine Tailings Amended with Technosol and Compost. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224, 1-9.

Orden AAA/661/2013, de 18 de abril, por la que se modifican los anexos I, II y III del Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.

Ortiz Bernad, I., Sanz García, J., Dorado Valiño, M. y Villar Fernández, S., 2007. Técnicas de recuperación de suelos contaminados. CITME, CEIM, Universidad de Alcalá, Comunidad de Madrid. Madrid. 109 pp.

Otones, V., Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Santa Regina, I. y Murciego, A., 2011. Arsenic distribution in soils and plants of an arsenic impacted former mining area. *Environmental Pollution*, 159, 2637-2647.

Oyarzun, R., Higuera, P., y Lillo, J., 2011. Minería ambiental. Una introducción a los impactos y su remediación. Ediciones GEMN-Aula2punto.net. Disponible en:

http://ingenierosdeminas.org/biblioteca_digital/libros/geologia_estructural_mineria.pdf

Oyarzun, R., Manteca Martínez, J.I., López García, J.A. y Carmona, C., 2013. An account of the events that led to full bay infilling with sulfide tailings at Portman (Spain), and the search for “black swans” in a potential land reclamation scenario. *Science of The Total Environment*, 454–455, 245-249.

Ozacar, M. Sengil, I.A., 2005. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochem.*, 40, pp. 565–572.

Öztürk, Z., Tansel, B., Katsenovich, Y., Sukop, M. y Laha, S., 2012. Highly organic natural media as permeable reactive barriers: TCE partitioning and anaerobic degradation profile in eucalyptus mulch and compost. *Chemosphere*, 89, 665-671.

Pagnanelli, F., Mainelli, S., Vegliò, F. y Toro, L., 2003. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. *Chemical Engineering Science*, 58, 4709-4717.

Pardo Iglesias, T., 2013. Recuperación de suelos contaminados por elementos traza mediante fitotecnologías de estabilización. *Ecosistemas*. 22 (2), 122-124. ISSN 1697-2473, pp. 122-124.

Parrish, Z.D., Banks, M.K. y Schwab, A.P., 2005. Assessment of contaminant lability during phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon impacted soil. *Environmental Pollution*, 137, 187-197.

Park, D., Yun, Y.-S. & Park, J., 2010. The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 86-102.

PASSiFy, 2010. Performance Assessment of Solidified/Stabilised Waste-forms An Examination of the Long-term Stability of Cement-treated Soil and Waste, Final Report. Disponible en:

http://www.google.es/url?q=http://www.claire.co.uk/index.php%3Foption%3Dcom_phocadownload%26view%3Dcategory%26download%3D308:rp16-passify-final-project-report%26id%3D9:other-cl-aire-documents&sa=U&ei=EIORU_aMcSv0QWVkyCoAQ&ved=0CB0QFjAA&usg=AFQjCNHmDqrPksNKd-2FCTR2dApmqeY0fg

Pazos, M., Iglesias, O., Gómez, J., Rosales, E. y Sanromán, M.A., 2013. Remediation of contaminated marine sediment using electrokinetic–Fenton technology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 932-937.

Pedro, C.A., Santos, M.S.S., Ferreira, S.M.F. y Gonçalves, S.C., 2013. The influence of cadmium contamination and salinity on the survival, growth and phytoremediation capacity of the saltmarsh plant *Salicornia ramosissima*. *Marine Environmental Research*, 92, 197-205.

Pehlivan, E., Altun, T., Cetin, S. y Iqbal Bhangar, M., 2009a. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1203-1208.

Pehlivan, E., Özkan, A.M., Dinç, S. & Parlayici, Ş., 2009b. Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ion on dolomite powder. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1044-1049.

Peng, G., Tian, G., Liu, J., Bao, Q. y Zang, L., 2011. Removal of heavy metals from sewage sludge with a combination of bioleaching and electrokinetic remediation technology. *Desalination*, 271, 100-104.

Peng, J.-F., Song, Y.-H., Yuan, P., Cui, X.-Y. y Qiu, G.-L., 2009a. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 633-640.

Peng, S., Zhou, Q., Cai, Z. y Zhang, Z., 2009b. Phytoremediation of petroleum contaminated soils by *Mirabilis Jalapa* L. in a greenhouse plot experiment. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1490-1496.

Peng, Y., Xiao, H.Y., Cheng, X.Z. y Chen, H.M., 2013. Removal of arsenic from wastewater by using pretreating orange peel. 889-892.

PEREBAR (5th Framework Programme Research and Technology Development Projec), 2002. Long-term Performance of Permeable Reactive Barriers Used for the Remediation of Contaminated Groundwater. PEREBAR EVK1-CT-1999-00035, National Technical University of Athens, Greece. Disponible en:

http://www.perebar.bam.de/PereOpen/pdfFiles/Database_Reactive_Materials.pdf

Pérez de Perceval Verde, M. A., Martínez Soto, A. P., López-Morell, M. A., 2013. Portmán: del mar y el mineral. Introducción a la historia reciente de la localidad. En I. Banos-González y P. Baños Páez (Eds.), *Portmán: de el Portus Magnus del Mediterráneo a La Bahía Aterrada*. (pp. 211-252). Murcia. Servicio de publicaciones de la Universidad de Murcia.

Pérez-López, R., Nieto, J.M. y De Almodóvar, G.R., 2007. Immobilization of toxic elements in mine residues derived from mining activities in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). Laboratory experiments. *Applied Geochemistry*, 22, 1919-1935.

Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Martínez-López, S., Bech, J. y Bolan, N., 2012. Distribution and bioaccumulation of arsenic and antimony in *Dittrichia viscosa* growing in mining-affected semiarid soils in southeast Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 123, 128-135.

Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M.L., Martínez-Sánchez, M.J., Molina-Ruiz, J., Marimon, J. y Navarro, M.C., 2011. Use of marble cutting sludges for remediating soils and sediments contaminated by heavy metals. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30, 533-539.

Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M.L., Martínez-Sánchez, M.J., Navarro, M.C., Marimón, J. y Bech, J., 2007. Metal-contaminated soil remediation by using sludges of the marble industry: Toxicological evaluation. *Environment International*, 33, 502-504.

Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J. y García-Rizo, C., 1999. Lead Mobilization in Calcareous Agricultural Soils. En H.M. Selim y I.K. Iskandar (Eds), *Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone* (179-202 pp). CRC Press. USA.

Peyronnard, O. y Benzaazoua, M., 2012. Alternative by-product based binders for cemented mine backfill: Recipes optimisation using Taguchi method. *Minerals Engineering*, 29, 28-38.

Phillips, D.H., Nooten, T.V., Bastiaens, L., Russell, M.I., Dickson, K., Plant, S., Ahad, J.M.E., Newton, T., Elliot, T. y Kalin, R.M., 2010. Ten Year Performance Evaluation of a Field-Scale Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barrier Installed to Remediate Trichloroethene Contaminated Groundwater. *Environmental Science & Technology*, 44, 3861-3869.

Poch-Massegú, R., Jiménez-Martínez, J., Wallis, K.J., Ramírez De Cartagena, F. y Candela, L., 2014. Irrigation return flow and nitrate leaching under different crops and irrigation methods in Western Mediterranean weather conditions. *Agricultural Water Management*, 134, 1-13.

Popescu, I., Biasioli, M., Ajmone-Marsan, F. y Stănescu, R., 2013. Lability of potentially toxic elements in soils affected by smelting activities. *Chemosphere*, 90(2): 820-826.

Poppendieck, D.G., Loehr, R.C. & Webster, M.T., 1999. Predicting hydrocarbon removal from thermally enhanced soil vapor extraction systems: 1. Laboratory studies. *Journal of Hazardous Materials*, 69, 81-93.

Porta, J., López-Acevedo, M. y Roquero, C., 2003. Edafología: Para la agricultura y el medio ambiente. (3a ed.) Madrid. Muldi-Prensa.

Qiao, X.C., Poon, C.S. & Cheeseman, C.R., 2007. Investigation into the stabilization/solidification performance of Portland cement through cement clinker phases. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 238-243.

Qin, C.-Y., Zhao, Y.-S., Zheng, W. & Li, Y.-S., 2010. Study on influencing factors on removal of chlorobenzene from unsaturated zone by soil vapor extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 294-299.

Quevauviller, Ph. 2002. Quality control in speciation studies for environmental monitoring. En: Chemical speciation in the environment. Eds. Ure, A. M. y Davison, C. M. Blackwell Science. 451 pp.

Ram, L.C. & Mastro, R.E., 2014. Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments. *Earth-Science Reviews*, 128, 52-74.

Ramis, G. y García, M. C. 2001. Quimiometría. Editorial Síntesis. Madrid. 238 pp.

Rangel-Porras, G., García-Magno, J.B. y González-Muñoz, M.P., 2010. Lead and cadmium immobilization on calcitic limestone materials. *Desalination*, 262, 1-10.

Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.

Región de Murcia Digital, 2014. La minería en la Unión. Fundación Integra. Región de Murcia.

http://www.regmurcia.com/servlet/s.SI?sit=c,373,m,2910&r=ReP-28489-DETALLE_REPORTAJESPADRE

Roberts, G. A. F. 1992. Chitin Chemistry. Macmillan, London, UK, 204-06.

Rodríguez, R., García, C., Zarroca, M., Roqué i Pau, C., Linares Santiago, R., Oldecop, L., 2011. Características geológicas y geotécnicas de los lodos de flotación de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión (SE España). *Boletín Geológico y Minero*, 122(2), 127-144.

Rodríguez-Rubio, P., Morillo, E., Madrid, L., Undabeytia, T. y Maqueda, C., 2003. Retention of copper by a calcareous soil and its textural fractions: influence of amendment with two agroindustrial residues. *European Journal of Soil Science*, 54, 401-409.

Rojas, R., Morillo, J., Usero, J., Delgado-Moreno, L. & Gan, J., 2013. Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. *Science of The Total Environment*, 458–460, 614-623.

Rojo, A., Hansen, H.K. y Monárdez, O., 2014. Electrokinetic remediation of mine tailings by applying a pulsed variable electric field. *Minerals Engineering*, 55, 52-56.

Romero Baena, A. J., 2005. Origen del drenaje ácido de mina y problemática ambiental de las escombreras de Peña del Hierro (Faja Pirita Ibérica). Tesis Doctoral. Facultad de Química. Universidad de Sevilla.

Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Dionisio, E., Blázquez, G. y Calero, M., 2013. Effect of lead in biosorption of copper by almond shell. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 466-473.

Roulier, M., Kemper, M., Al-Abed, S., Murdoch, L., Cluxton, P., Chen, J.-L. y Davis-Hoover, W., 2000. Feasibility of electrokinetic soil remediation in horizontal Lasagna™ cells. *Journal of Hazardous Materials*, 77, 161-176.

Roy, A. y Eaton, H.C., 1992. Solidification/stabilization of a synthetic electroplating waste in lime-fly ash binder. *Cement and Concrete Research*, 22, 589-596.

Ruhl, A.S., Franz, G., Gernert, U. & Jekel, M., 2014. Corrosion product and precipitate distribution in two-component Fe(0) permeable reactive barriers. *Chemical Engineering Journal*, 239, 26-32.

Sahu, M.K., Mandal, S., Dash, S.S., Badhai, P. & Patel, R.K., 2013. Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 1315-1324.

Sánchez, J., Alto, M., López, J.A. y Velandrino, A.P. 1989. Estadística exploratoria y confirmatoria con el paquete SYSTAT. Volumen 2. Secretariado de publicaciones. Universidad de Murcia. 156 pp.

Sari, A., Tuzen, M., Citak, D. y Soylak, M., 2007. Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 387-394.

Schiewer, S. and Volesky, B., 1995. Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption. *Environ. Sci. Technol.* 29, (12), 3049-58.

Schiewer, S. 1996. Multi-Metal Ion Exchange in Biosorption. PhD Thesis, McGill University, Montreal, Canada.

Schiewer, S. and Volesky, B., 1997. Ionic Strength and Electrostatic Effects in Biosorption of Divalent Metal Ions and Protons. *Environmental Science & Technology*, 31, 2478-2485.

Schröder, P., Daubner, D., Maier, H., Neustifter, J. y Debus, R., 2008. Phytoremediation of organic xenobiotics – Glutathione dependent detoxification in Phragmites plants from European treatment sites. *Bioresource Technology*, 99, 7183-7191.

Sdiri, A., Higashi, T., Jamoussi, F. y Bouaziz, S., 2012. Effects of impurities on the removal of heavy metals by natural limestones in aqueous systems. *Journal of Environmental Management*, 93, 245-253.

Sdiri, A., Higashi, T., Hatta, T., Jamoussi, F. y Tase, N., 2011. Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. *Chemical Engineering Journal*, 172, 37-46.

Seifpanahi Shabani, K., Doulati Ardejani, F., Badii, K. y Olya, M.E., 2013. Preparation and characterization of novel nano-mineral for the removal of several heavy metals from aqueous solution: Batch and continuous systems. *Arabian Journal of Chemistry*.

Seira Ibáñez, I., 2008. Adsorción de boro mediante perlas de alginato. Proyecto Fin de Carrera. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Politécnica de Cataluña.

Seo, Y., Jang, A. y Bishop, P.L., 2007. Organic mulch biowall for PAH contaminated groundwater remediation. *European Journal of Soil Biology*, 43, 304-309.

Seoáñez Calvo, M., 1999. *Contaminación del suelo: estudios, tratamiento y gestión* Madrid: Madrid : Mundi-Prensa. 352 pp.

Sharma, A. y Bhattacharyya, K.G., 2005. Azadirachta indica (Neem) leaf powder as a biosorbent for removal of Cd (II) from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, 125, 102-112.

Shih, C.-J. y Lin, C.-F., 2003. Arsenic contaminated site at an abandoned copper smelter plant: waste characterization and solidification/stabilization treatment. *Chemosphere*, 53, 691-703.

Singh, T.S. y Pant, K.K., 2006. Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials*, 131, 29-36.

Sousa, F.W., Oliveira, A.G., Ribeiro, J.P., Rosa, M.F., Keukeleire, D. & Nascimento, R.F., 2010. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of Environmental Management*, 91, 1634-1640.

Sniegowski, K., Vanhecke, M., D'huys, P.J. y Braeken, L., 2014. Potential of activated carbon to recover randomly-methylated-beta-cyclodextrin solution from washing water originating from in situ soil flushing. *Sci Total Environ*, 485-486, 764-8.

Srivastava, V.C., Mall, I.D. & Mishra, I.M., 2006. Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. *Chemical Engineering Journal*, 117, 79-91.

Stegemann, J.A. y Zhou, Q., 2009. Screening tests for assessing treatability of inorganic industrial wastes by stabilisation/solidification with cement. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 300-306.

Svab, M., Kubal, M., Müllerova, M. & Raschman, R., 2009. Soil flushing by surfactant solution: Pilot-scale demonstration of complete technology. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 410-417.

Šćiban, M., Radetić, B., Kevrešan, Ž. y Klašnja, M., 2007. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. *Bioresource Technology*, 98, 402-409.

Tan, I.A., Ahmad, A.L. y Hameed, B.H., 2009. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *J Hazard Mater*, 164, 473-82.

Targan, Ş., Olgun, A., Erdogan, Y. & Sevinc, V., 2003. Influence of natural pozzolan, colemanite ore waste, bottom ash, and fly ash on the properties of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 33, 1175-1182.

Tariq, A. y Yanful, E.K., 2013. A review of binders used in cemented paste tailings for underground and surface disposal practices. *Journal of Environmental Management*, 131, 138-149.

Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S. y Naidu, R., 2008. Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 145-156.

Tovar-Gómez, R., Rivera-Ramírez, D.A., Hernández-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A., Durán-Valle, C.J. & Montes-Morán, M.A., 2012. Synergic adsorption in the simultaneous removal of acid blue 25 and heavy metals from water using a Ca(PO₃)₂-modified carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 199–200, 290-300.

Tsai, Y.-J., Chou, F.-C. & Cheng, S.-J., 2009. Using tracer technique to study the flow behavior of surfactant foam. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1232-1237.

Tsai, W.T., Chang, C.Y. & Lee, S.L., 1998. A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation. *Bioresource Technology*, 64, 211-217.

Tsezos, M. y Deutschmann, A. A. 1990. An investigation of engineering parameters for the use of immobilized biomass particles in biosorption. *J.Chem. Tech. Biotechnol.* 48, 29-39.

Tunali Akar, S., Arslan, S., Alp, T., Arslan, D. y Akar, T., 2012. Biosorption potential of the waste biomaterial obtained from Cucumis melo for the removal of Pb²⁺ ions from aqueous media: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, 185–186, 82-90.

UE, 2011. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the regions. COM 571 (2011) final. Brussels

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2014. Third Five-Year Review Report for South 8th Street Landfill Superfund Site. West Memphis, Crittenden County, Arkansas. EPA ID ARD980496723. 96 pp. Disponible en:
<http://www.epa.gov/superfund/sites/fiveyear/f2014060004696.pdf>

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2013. Contaminated Site Clean-Up Information. Disponible en:
<http://www.clu-in.org/techfocus/>

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2012a. A Citizen's Guide to Bioremediation. EPA 542-F-12-003. Disponible en:
http://www.epa.gov/tio/download/citizens/a_citizens_guide_to_bioremediation.pdf

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2012b. A Citizen's Guide to Fracturing for Site Cleanup, EPA 542-F-12-008. Disponible en:
http://www.epa.gov/tio/download/citizens/a_citizens_guide_to_fracturing_for_site_cleanup.pdf

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2012c. A Citizen's Guide to in Situ Chemical Oxidation, EPA 542-F-12-011. Disponible en:
http://www.epa.gov/tio/download/citizens/a_citizens_guide_to_in_situ_chemical_oxidation.pdf

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2012d. A Citizen's Guide to in Situ Thermal Treatment, EPA 542-F-12-013. Disponible en:
http://www.clu-in.org/download/Citizens/a_citizens_guide_to_in_situ_thermal_treatment.pdf

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2012e. A Citizen's Guide to Permeable Reactive Barriers, EPA 542-F-12-015. Disponible en:
http://www.epa.gov/tio/download/citizens/a_citizens_guide_to_permeable_reactive_barriers.pdf

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2012f. A Citizen's Guide to Phytoremediation, EPA 542-F-12-016. Disponible en:

http://www.clu-in.org/download/citizens/a_citizens_guide_to_phytoremediation.pdf

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2012g. A Citizen's Guide to Soil Vapor Extraction and Air Sparging, EPA 542-F-12-018. Disponible en:

http://www.clu-in.org/download/Citizens/a_citizens_guide_to_soil_vapor_extraction_and_air_sparging.pdf

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2006. Integrated Report Guidance. Disponible en:

http://water.epa.gov/lawsregs/lawsguidance/cwa/tmdl/2006IRG_index.cfm

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2002. Guía para el ciudadano sobre métodos de tratamiento térmico in situ, EPA 542-F-01-012S. Disponible en:

http://www.epa.gov/superfund/action/spanish/pdfs/thermal_sp-1.pdf

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2001a. Guía para el Ciudadano para la Extracción de Vapores de los Suelos y la Aeración, EPA 542-F-01-006S. Disponible en:

<http://www.clu-in.org/download/citizens/sve-sp12-6.pdf>

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2001b. Guía para el Ciudadano para la Oxidación Química, EPA 542-F-01-013S. Disponible en:

<http://www.epa.gov/superfund/action/spanish/pdfs/co-sp-12-6-1.pdf>

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2001c. Guía del Ciudadano para las Barreras Reactivas Permeable, EPA 542-F-01-005S. Disponible en:

<http://www.epa.gov/superfund/action/spanish/pdfs/prb-sp-12-6-1.pdf>

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2000a. Abandoned mine site characterization and cleanup handbook. EPA 910-B-00-001. Washinton, D.C. Disponible en:

<http://www.epa.gov/superfund/policy/remedy/pdfs/amscch.pdf>

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2000b. Solidification/Stabilization Use at Superfund Sites. EPA 542-R-00-010. Disponible en:

http://www.epa.gov/tio/download/remed/ss_sfund.pdf

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 1994. Technical report: Acid mine drainage prediction. EPA 530-R-94-036. 52 pp. Disponible en:

<http://water.epa.gov/polwaste/nps/upload/amd.pdf>

Vega, F.A., Covelo, E.F. y Andrade, M.L., 2009. Effects of sewage sludge and barley straw treatment on the sorption and retention of Cu, Cd and Pb by coppermine Anthropic Regosols. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 36-45.

Vega, F.A., Covelo, E.F. y Andrade, M.L., 2005. Limiting factors for reforestation of mine spoils from Galicia (Spain). *Land Degradation & Development*, 16, 27-36.

Veiga del Baño, J.M., 2011. Análisis, reactividad y optimización de filler calizo como enmendante en suelos contaminados por metales pesados. Tesis Doctoral. Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química. Universidad de Murcia.

Vignola, R., Bagatin, R., De Folly D'auris, A., Flego, C., Nalli, M., Ghisletti, D., Millini, R. y Sisto, R., 2011a. Zeolites in a permeable reactive barrier (PRB): One year of field experience in a refinery groundwater—Part 1: The performances. *Chemical Engineering Journal*, 178, 204-209.

Vignola, R., Bagatin, R., De Folly D'auris, A., Massara, E.P., Ghisletti, D., Millini, R. y Sisto, R., 2011b. Zeolites in a permeable reactive barrier (PRB): One-year of field experience in a refinery groundwater. Part 2: Zeolite characterization. *Chemical Engineering Journal*, 178, 210-216.

Vik, E. y Bardos, P. 2002. Remediation of Contaminated Land Technology Implementation in Europe A report from the Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies (CLARINET). Austrian Environmental Protection Agency, Vienna. Disponible en:

http://www.umweltbundesamt.at/en/umweltschutz/altlasten/projekte1/international1/clarinet/clarinet_results/

Vilar, J. B., y Egea Bruno, P. M., 1994. Miería y ecología en la sierra de Cartagena-La Unión. *Revista de Ciencias Sociales*, 16, 135-149.

Voglar, G.E. y Leštan, D., 2010. Solidification/stabilisation of metals contaminated industrial soil from former Zn smelter in Celje, Slovenia, using cement as a hydraulic binder. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 926-933.

Volesky, B., 2003. *Sorption and biosorption*. Montreal: Montreal: BV Sorbex. ISBN 0-9732983-0-8. 316 pp.

Wang, F., Ouyang, W., Hao, F., Lin, C. y Song, N., 2014. In situ remediation of cadmium-polluted soil reusing four by-products individually and in combination. *Journal of Soils and Sediments*, 14, 451-461.

Wang, L.-H. y Lin, C.-I., 2010. The removal of heavy metal ions from spiked aqueous solutions using solid wastes—Comparison of sorption capability. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41, 585-590.

Wang, S. y Mulligan, C.N., 2004. An evaluation of surfactant foam technology in remediation of contaminated soil. *Chemosphere*, 57, 1079-1089.

Wang, Y., Sikora, S., Kim, H., Boyer, T.H., Bonzongo, J.-C. & Townsend, T.G., 2013. Effects of solution chemistry on the removal reaction between calcium carbonate-based materials and Fe(II). *Science of The Total Environment*, 443, 717-724.

Wang, X., Chen, T., Ge, Y. y Jia, Y., 2008. Studies on land application of sewage sludge and its limiting factors. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 554-558.

Wasay, S.A., Barrington, S. y Tokunaga, S., 1999. Efficiency of GAC for treatment of leachate from soil washing process. *Water Air and Soil Pollution*, 116, 449-460.

Webb, S.W. & Phelan, J.M., 1997. Effect of soil layering on NAPL removal behavior in soil-heated vapor extraction. *Journal of Contaminant Hydrology*, 27, 285-308.

Weber, T.W., y Chakraborty, R.K., 1974. Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbents. *Journal of American Institute of Chemical Engineers*, 20, 228–238.

Weber, W.J. Morris, J.C. Proceedings of the International Conference on Water Pollution Symposium, vol. 2, *Pergamon, Oxford* (1962), pp. 231–266.

Wiles, C.C., Barth, E. & Percin, P., 1988. Status of Solidification/Stabilization in the United States and Factors Affecting its Use. In K. Wolf, W.J. Brink & F.J. Colon (eds.) *Contaminated Soil '88*. Springer Netherlands, 947-956.

Wilk, C. 2007. Principles and use of solidification/stabilization treatment for organic hazardous constituents in soil, sediment, and waste. Waste Management '07 Conference, 25 February-1 March 2007, Tucson, Arizona. 10pp.

Wilkin, R.T., Acree, S.D., Ross, R.R., Puls, R.W., Lee, T.R. y Woods, L.L., 2014. Fifteen-year assessment of a permeable reactive barrier for treatment of chromate and trichloroethylene in groundwater. *Science of The Total Environment*, 468–469, 186-194.

Wishart, D.N., Slater, L.D., Schnell, D.L. y Herman, G.C., 2009. Hydraulic anisotropy characterization of pneumatic-fractured sediments using azimuthal self potential gradient. *Journal of Contaminant Hydrology*, 103, 134-144.

Woinarski, A.Z., Stevens, G.W. y Snape, I., 2006. A Natural Zeolite Permeable Reactive Barrier to Treat Heavy-Metal Contaminated Waters in Antarctica: Kinetic and Fixed-bed Studies. *Process Safety and Environmental Protection*, 84, 109-116.

Xiangguo, L.I., Chao, H., Yun, B.A.I., Baoguo, M.A., Guandong, W. y Hongbo, T., 2014. Stabilization/solidification on chromium (III) wastes by C3A and C3A hydrated matrix. *Journal of Hazardous Materials*. En línea.

DOI:10.1016/j.jhazmat.2014.01.002

Xu, M., Yin, P., Liu, X., Tang, Q., Qu, R. & Xu, Q., 2013. Utilization of rice husks modified by organomultiphosponic acids as low-cost biosorbents for enhanced adsorption of heavy metal ions. *Bioresource Technology*, 149, 420-424.

Yan, D.Y.S. y Lo, I.M.C., 2012. Pyrophosphate coupling with chelant-enhanced soil flushing of field contaminated soils for heavy metal extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 199–200, 51-57.

Yang, S.X., Li, J.T., Yang, B., Liao, B., Zhang, J.T. y Shu, W.S., 2011. Effectiveness of amendments on re-acidification and heavy metal immobilization in an extremely acidic mine soil. *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 1876-1883.

Yao, F.X., Macías, F., Virgel, S., Blanco, F., Jiang, X. y Camps Arbestain, M., 2009. Chemical changes in heavy metals in the leachates from Technosols. *Chemosphere*, 77, 29-35.

Yavuz, O., Guzel, R., Aydin, F., Tegin, I. y Ziyadanogullari, R., 2007. Removal of cadmium and lead from aqueous solution by calcite. *Polish Journal of Environmental Studies*, 16, 467-471.

Yin, C.-Y., Mahmud, H.B. y Shaaban, M.G., 2006. Stabilization/solidification of lead-contaminated soil using cement and rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1758-1764.

Yoon, S.W.S., Gavaskar, A., Sass, B., Gupta, N., Janosy, R., Drescher, E., Cumming, L. y Hicks, J., 2000. *Innovative construction and performance monitoring of a permeable reactive barrier at Dover Air Force Base*.

Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S. & Dorris, K.L., 2000. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption — removal of copper. *Journal of Hazardous Materials*, 80, 33-42.

Yu, J.-X., Wang, L.-Y., Chi, R.-A., Zhang, Y.-F., Xu, Z.-G. & Guo, J., 2013. Competitive adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ on magnetic modified sugarcane bagasse prepared by two simple steps. *Applied Surface Science*, 268, 163-170.

Zhang, X., Liu, X., Chai, W., Wei, J., Wang, Q., Li, B. y Li, H., 2013. The use of proteomic analysis for exploring the phytoremediation mechanism of *Scirpus triquetus* to pyrene. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 1001-1007.

Zhou, W. y Zhu, L., 2008. Enhanced soil flushing of phenanthrene by anionic–nonionic mixed surfactant. *Water Research*, 42, 101-108.

Zhou, Y.-F. y Haynes, R., 2012. A Comparison of Water Treatment Sludge and Red Mud as Adsorbents of As and Se in Aqueous Solution and Their Capacity for Desorption and Regeneration. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223, 5563-5573.

OTRA DOCUMENTACIÓN ONLINE

Documentos de referencia sobre las mejores técnicas disponibles (BREFs) de la Comisión Europea.

<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>

Documentos del ITRC para las tecnologías de remediación.

<http://www.itrcweb.org/Guidance>

Drenaje ácido de mina en US EPA.

http://water.epa.gov/polwaste/nps/acid_mine.cfm

Fondos Cartográficos del Instituto Geográfico Nacional.

<http://www.ign.es/fondoscartograficos/>

Guías de tecnologías de limpieza en CLU-IN.

<http://www.clu-in.org/products/citguide/>

Mapas e imágenes de satélite del Instituto Geográfico Nacional. Visor IBERPIX.

<http://www.ign.es/ign/main/index.do>

<http://www2.ign.es/iberpix/visoriberpix/visorign.html>

Mapas e imágenes de satélite. Visor IDERM y CARTOMUR.

<http://iderm.imida.es/cartomur/>

<http://www.cartomur.com/>

Página de la Agencia de Protección del Ambiental de los Estados Unidos, US EPA.

<http://www.epa.gov/>

Real Academia Española (RAE).

<http://www.rae.es/>

Región de Murcia Digital (Esquemas interactivos).

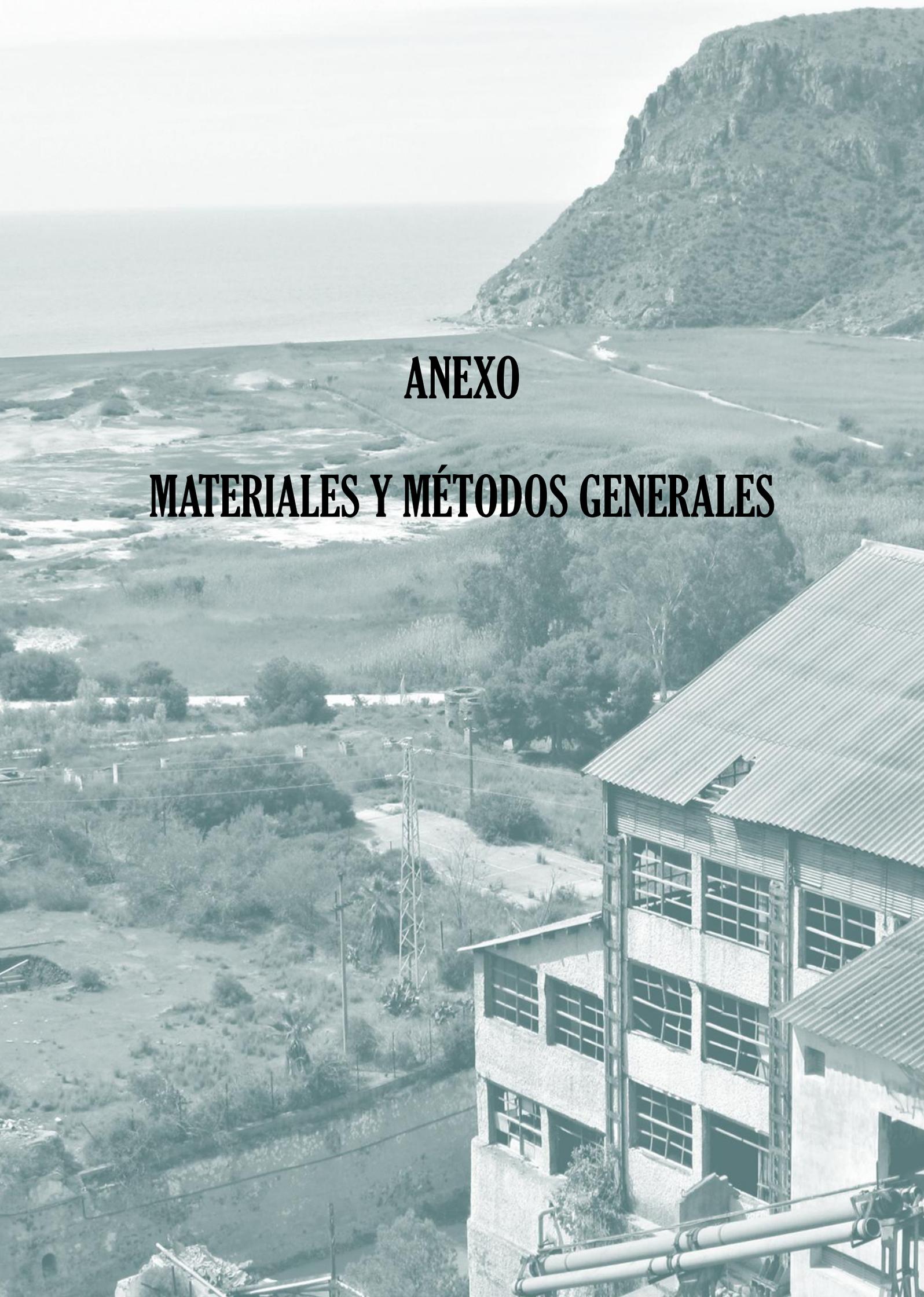
http://www.regmurcia.com/servlet/s.SI?sit=c,373,m,2910&r=ReP-28489-DETALLE_REPORTAJESPADRE

Sistemas de información del programa “Superfund”.

<http://cumulis.epa.gov/supercpad/cursites/srchsites.cfm>

Tratamiento de estabilización/solidificación y seguimiento de una zona contaminada por metales, hidrocarburos aromáticos policíclicos, compuestos orgánicos volátiles o pesticidas (Superfund).

<http://cumulis.epa.gov/supercpad/cursites/csitinfo.cfm?id=0600184>



ANEXO

MATERIALES Y MÉTODOS GENERALES

1.1. Materiales

1.1.1. Áridos: datos de las canteras

1.1.1.1. Canteras estudiadas

Tabla A. 1. Canteras estudiadas.

Cantera	Municipio	Explotador
1El Marjal	Abanilla	Áridos Abanilla S.L.
2Los Tres Santos	Abanilla	Antonio Serrano Aznar S.L.
3El Coto	Abarán	Hormigones Martínez S.A.
4Fulsán	Alhama	Fulsán S.A.
5Los Valencianos	Blanca	Onofre Egea e Hijos S.A.
6Solana de San Ginés	Blanca	González Soto S.A
7El Conjuero	Bullas	Triturados Espín y Espín S.L.
8La Tejera	Caravaca	Hormigones Cava S.L.
9Las Basetas	Cartagena	Excavo S.L.
10Provimeco	Cartagena	Triturados La Miguelota S.L.
11Cutillas	Fortuna	Áridos Cutillas S.A.
12Solana del Cerrajero	Fortuna	Áridos Torralba Hermanos S.A.
13Carrascoy II	Fuente Álamo	Áridos Holcim S.L.
14Loma de Hellín	Jumilla	Triturados Jumilla S.A.
15El Francis	La Unión	González Soto S.A.
16Los Pajeles	Lorca	AYTSA. Áridos y Transportes S.A.
17Marita	Mula	Áridos y Hormigones Sánchez de la Cruz S.A.
18Puerto Adentro	Pto. Lumbreras	Hormigones Martínez S.A.
19El Zacacho	Santomera	ARIMESA. Áridos del Mediterráneo S.A
20Cabezo Gordo Oeste	Torre Pacheco	Hanson Hispania S.A.
21Cerros del Fato	Yecla	Hermanos Saturno S.L.
22Cueva de Ceferino	Socovos	Socovos Laboral S.L.

1.1.1.2. Características de las canteras

A continuación se muestran los datos de mineralogía, granulometría y el análisis químico de las canteras estudiadas.

Tabla A. 2. Mineralogía de las canteras.

Canteras	MINERALOGÍA					
	% Calcita	%dolomita	% Cuarzo	% Filosilicatos	% Feldespatos	% Otros
El Marjal	25,2	71,5	0,0	0,0	0,0	3,3
Los Tres Santos	81,4	5,7	12,9	0,0	0,0	0,0
El Coto	82,3	4,0	13,7	0,0	0,0	0,0
Fulsán	83,1	1,8	15,1	0,0	0,0	0,0
Los Valencianos	73,4	14,9	11,7	0,0	0,0	0,0
Solana de San Ginés	83,2	2,2	14,7	0,0	0,0	0,0
El Conjuero	85,5	14,5	0,0	0,0	0,0	0,0
La Tejera	23,9	73,1	0,0	3,0	0,0	0,0
Las Basetas	0,0	89,1	10,9	0,0	0,0	0,0
Provimeco	0,0	98,9	0,0	1,1	0,0	0,0
Cutillas	39,8	60,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Solana del Cerrajero	5,3	94,7	0,0	0,0	0,0	0,0
Carrascoy II	87,6	0,7	11,7	0,0	0,0	0,0
Loma de Hellín	23,2	0,0	76,8	0,0	0,0	0,0
El Francis	0,0	89,5	9,5	1,0	0,0	0,0
Los Pajeles	55,3	18,2	26,5	0,0	0,0	0,0
Marita	97,5	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Puerto Adentro	75,7	6,4	17,9	0,0	0,0	0,0
El Zacacho	97,9	1,1	0,0	1,1	0,0	0,0
Cabezo Gordo Oeste	93,1	0,0	0,0	6,9	0,0	0,0
Cerros del Fato	98,2	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0
Socovos	3,1	96,9	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla A. 3. Granulometría de las canteras.

Canteras	GRANULOMETRÍA				
	% < 2 μ	% 2-20 μ	% 20-50 μ	% 50-200 μ	% 200-2000 μ
El Marjal	7,0	15,2	6,5	19,9	51,4
Los Tres Santos	0,8	2,1	2,5	3,4	91,2
El Coto	12,5	23,0	2,8	14,8	45,9
Fulsán	83,1	1,8	15,1	0,0	0,0
Los Valencianos	2,3	6,6	1,7	9,3	80,1
Solana de San Ginés	11,8	18,3	3,4	28,0	38,5
El Conjuero	11,9	26,4	3,6	29,8	28,3
La Tejera	8,2	18,5	10,8	24,4	38,1
Las Basetas	4,7	11,1	6,1	14,8	63,3
Provimeco	12,7	25,8	7,3	38,5	15,7
Cutillas	1,9	7,4	3,7	14,9	72,0
Solana del Cerrajero	2,2	7,2	4,3	13,6	72,7
Carrascoy II	2,2	5,9	7,4	12,6	71,8
Loma de Hellín	9,4	20,8	7,8	32,5	29,5
El Francis	5,7	13,2	5,5	22,5	53,1
Los Pajeles	0,3	1,0	0,4	6,2	92,0
Marita	15,1	25,9	2,3	27,0	29,7
Puerto Adentro	11,2	27,4	4,4	19,6	37,6
El Zacacho	9,9	24,2	1,1	22,3	33,5
Cabezo Gordo Oeste	12,6	27,2	10,7	49,5	0,0
Cerros del Fato	1,0	2,5	2,9	4,0	89,6
Socovos	1,3	4,9	4,4	22,9	66,6

Tabla A. 4. Análisis químico de las canteras.

Canteras	ANÁLISIS QUÍMICO											
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	MnO ₂	Fe ₂ O ₃
El Marjal	0,05	0,43	1,11	0,02	0,10	0,05	0,10	25,870	15,4	0,03	0,00	0,28
Los Tres Santos	0,05	0,76	2,98	0,08	0,10	0,02	0,00	51,596	1,73	0,13	0,00	0,48
El Coto	0,03	0,67	1,55	0,05	0,08	0,02	0,17	52,004	0,82	0,00	0,06	0,33
Fulsán	0,05	1,93	4,66	0,01	0,02	0,01	0,48	49,305	0,39	0,12	0,04	1,16
Los Valencianos	0,03	0,37	0,00	0,03	0,04	0,02	0,07	52,416	3,76	0,22	0,00	0,22
Solana de San Ginés	0,04	0,49	2,84	0,07	0,09	0,03	0,11	48,491	1,16	0,04	0,00	0,37
El Conjuero	0,03	1,29	5,52	0,08	0,05	0,02	0,22	49,675	3,58	0,06	0,03	0,87
La Tejera	0,06	0,29	0,64	0,01	0,04	0,07	0,03	38,494	12,65	0,00	0,00	0,14
Las Balsetas	0,02	0,56	1,08	0,03	0,05	0,06	0,25	33,065	16,70	0,00	0,25	1,00
Provimeco	0,03	1,30	2,40	0,02	0,03	0,07	0,24	32,584	15,58	0,05	0,21	2,06
Cutillas	0,03	0,71	0,00	0,18	0,05	0,02	0,11	41,280	9,56	0,06	0,00	0,38
Solana del Cerrajero	0,04	0,35	0,00	0,09	0,04	0,04	0,04	36,656	16,49	0,00	0,00	0,17
Carrascoy II	0,08	2,17	3,58	0,01	0,02	0,00	0,44	49,891	0,52	0,12	0,00	1,00
Loma de Hellín	0,02	0,58	1,35	0,02	0,08	0,02	0,08	45,238	6,76	0,03	0,00	0,39
El Francis	0,03	1,64	3,47	0,00	0,07	0,06	0,28	30,738	14,59	0,1	0,40	3,65
Los Pajeles	0,16	2,19	19,91	0,00	0,16	0,04	0,4	36,425	2,95	0,21	0,07	2,3
Marita	0,02	0,61	1,14	0,09	0,12	0,02	0,09	49,802	0,94	0,05	0,00	0,39
Puerto Adentro	0,26	6,18	13,76	0,05	0,05	0,02	1,39	43,375	2,01	0,36	0,10	3,75
El Zacacho	0,05	2,12	3,91	0,02	0,03	0,02	0,48	50,324	0,53	0,10	0,00	0,93
Cabezo Gordo Oeste	0,09	2,22	3,68	0,01	0,05	0,02	0,41	48,707	1,22	0,10	0,04	1,37
Cerros del Fato	0,02	0,72	1,57	0,01	0,08	0,01	0,16	55,325	0,62	0,08	0,00	0,45
Socovos	0,03	0,86	0,00	0,01	0,05	0,05	0,08	8,806	14,71	0,06	0,00	0,37

1.1.2. Datos de los lixiviados de los contenedores

Hierro

Tabla A. 5. Hierro (mg/l) de los lixiviados A, B, C, D y E de C15 a C46.

Muestra	HIERRO (mg/l)				
	RIEGO				
	A	B	C	D	E
C15	1945	1004	1000	999	33260
C16	0,47	<L.C.	0,31	<L.C.	<L.C.
C17	2070	1640	1987	1564	45670
C18	1070	1360	1212	998	45670
C19	5680	5340	5234	5201	37920
C20	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C21	2300	1800	1765	1601	43250
C22	2200	2900	2599	3001	53210
C23	3510	5680	6021	6035	21055
C24	<L.C.	<L.C.	0,33	<L.C.	<L.C.
C25	2860	4110	4231	4563	72080
C26	1370	2530	2570	2605	68680
C27	3260	2800	2987	3346	19445
C28	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C29	5900	6080	6109	6099	44390
C30	1210	1840	1678	1989	74380
C31	0,43	0,53	0,43	<L.C.	<L.C.
C32	0,33	0,30	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C33	6,20	0,43	50,75	44,25	430,25
C34	0,88	0,32	27,75	24,50	77,475
C35	<L.C.	<L.C.	0,45	0,40	<L.C.
C36	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C37	1,60	0,42	84,75	45,50	19555
C38	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0,55	0,8974
C39	0,33	<L.C.	0,61	0,37	<L.C.
C40	<L.C.	<L.C.	0,32	<L.C.	<L.C.
C41	0,40	<L.C.	0,47	1,64	1249,5
C42	2,73	<L.C.	0,76	0,53	<L.C.
C43	0,34	<L.C.	0,30	0,43	<L.C.
C44	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0,43	<L.C.
C45	1,33	<L.C.	13,8	164	8854
C46	<L.C.	0,43	<L.C.	<L.C.	256,9

Tabla A. 6. Hierro (mg/l) de los lixiviados A, B, C, D y E de C47 a C78.

Muestra	HIERRO (mg/l)				
	RIEGO				
	A	B	C	D	E
C47	0,54	0,30	0,39	<L.C.	<L.C.
C48	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C49	0,42	0,75	0,55	<L.C.	<L.C.
C50	<L.C.	<L.C.	0,50	0,95	0,7897
C51	<L.C.	0,60	0,73	0,41	<L.C.
C52	<L.C.	<L.C.	0,45	<L.C.	<L.C.
C53	0,36	1,53	0,39	0,47	<L.C.
C54	<L.C.	1,01	0,53	<L.C.	0,5482
C55	0,38	0,40	0,52	<L.C.	<L.C.
C56	0,52	<L.C.	0,52	<L.C.	<L.C.
C57	0,71	0,36	0,54	<L.C.	<L.C.
C58	1,10	3,61	0,30	<L.C.	<L.C.
C59	<L.C.	0,30	<L.C.	0,55	<L.C.
C60	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C61	0,38	0,38	109,75	42,40	2695
C62	<L.C.	0,55	0,43	<L.C.	<L.C.
C63	0,53	0,35	0,36	<L.C.	<L.C.
C64	<L.C.	2,43	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C65	0,32	3,30	0,69	0,53	<L.C.
C66	0,90	<L.C.	0,50	<L.C.	<L.C.
C67	0,73	2,10	0,48	0,42	<L.C.
C68	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C69	0,42	0,84	0,33	<L.C.	<L.C.
C70	<L.C.	0,43	0,36	<L.C.	<L.C.
C71	<L.C.	1,15	<L.C.	0,48	<L.C.
C72	0,38	0,63	0,36	<L.C.	<L.C.
C73	0,69	1,40	0,51	6,02	<L.C.
C74	0,39	0,80	0,48	2,75	<L.C.
C75	0,47	1,33	<L.C.	1,12	<L.C.
C76	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0,54	<L.C.
C77	0,81	0,70	<L.C.	1,33	<L.C.
C78	0,33	<L.C.	<L.C.	1,65	<L.C.

ArsénicoTabla A. 7. Arsénico ($\mu\text{g/l}$) de los lixiviados A, B, C, D y E de C15 a C46.

Muestra	ARSÉNICO ($\mu\text{g/l}$)				
	RIEGO				
	A	B	C	D	E
C15	350	268	200	162	158
C16	0,81	0,63	132	0,14	0,21
C17	21	21	21	20	23,00
C18	1	2	2	2	21,43
C19	7065	4456	4121	3382	4123
C20	0,99	1,17	8,05	0,18	1,04
C21	21	21	21	20	19,04
C22	1,46	1,70	1,90	2,49	62,51
C23	7065	4456	4121	3382	3548
C24	2,68	2,20	0,79	5,10	4,43
C25	1,59	1,50	1,50	1,40	1,37
C26	1,33	1,30	1,20	1,08	11,99
C27	4715	4532	4658	4678	4691
C28	0,44	0,46	0,30	6,10	5,90
C29	5333	5333	5451	5333	5214
C30	12,22	8,30	2,40	0,08	10,90
C31	49,31	2,98	7,19	7,98	8,01
C32	0,10	1,35	<L.C.	0,4	0,50
C33	2,83	0,27	<L.C.	<L.C.	22,66
C34	3,38	8,52	<L.C.	<L.C.	10,30
C35	8,76	3,79	3,32	8,9	5,40
C36	1,80	0,28	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C37	1,83	0,26	0,29	<L.C.	14,75
C38	2,78	4,47	1,41	<L.C.	0,82
C39	1,95	1,40	3,3	3,9	2,70
C40	2,90	1,86	0,2	3,3	2,10
C41	1,65	2,60	<L.C.	6,7	4,70
C42	13,27	10,28	28,3	5,6	0,51
C43	1,86	1,06	<L.C.	1,4	0,83
C44	1,11	0,58	0,41	0,9	0,72
C45	0,91	0,07	<L.C.	1,9	0,86
C46	0,35	10,21	<L.C.	0,4	0,25

Tabla A. 8. Arsénico ($\mu\text{g/l}$) de los lixiviados A, B, C, D y E de C47 a C78.

Muestra	ARSÉNICO ($\mu\text{g/l}$)				
	RIEGO				
	A	B	C	D	E
C47	29,47	7,98	8,30	9,5	<L.C.
C48	6,83	2,66	<L.C.	<L.C.	0,09
C49	10,42	3,09	12,02	2,7	5,30
C50	59,00	13,82	1,24	5,1	4,71
C51	4,68	3,19	5,18	7,4	0,09
C52	1,00	0,10	<L.C.	<L.C.	1,01
C53	7,64	39,12	5,76	5,3	4,93
C54	39,78	8,27	2,53	4,6	0,63
C55	10,08	2,74	8,7	3,6	5,21
C56	1,58	4,07	<L.C.	2,2	0,05
C57	7,90	7,64	9,2	2,0	0,23
C58	34,49	20,52	2,5	2,9	0,07
C59	6,77	1,45	0,03	4,4	<L.C.
C60	0,84	0,43	0,31	1,8	0,37
C61	10,44	0,18	4,22	14,2	9,24
C62	11,65	25,15	3,34	13,8	0,24
C63	34,27	7,32	2,01	119,6	0,06
C64	1,84	1,46	<L.C.	<L.C.	0,14
C65	40,30	13,94	30,02	3,7	2,92
C66	24,36	4,64	12,27	7,2	<L.C.
C67	12,43	21,01	1,87	8,0	3,57
C68	0,17	0,70	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C69	42,09	10,69	6,92	61,0	3,98
C70	14,34	27,23	7,21	59,9	0,43
C71	11,15	11,00	4,0	3,7	4,11
C72	2,85	5,10	3,2	3,9	<L.C.
C73	79,12	36,77	43,4	0,5	0,71
C74	30,00	57,37	56,7	2,1	0,65
C75	11,13	12,58	3,57	3,2	5,64
C76	0,68	0,61	<L.C.	1,9	<L.C.
C77	61,90	4,51	1,42	4,5	0,44
C78	45,00	9,23	9,09	5,8	0,05

CadmioTabla A. 9. Cadmio ($\mu\text{g/l}$) de los lixiviados A, B, C, D y E de C15 a C46.

Muestra	CADMIO ($\mu\text{g/l}$)				
	RIEGO				
	A	B	C	D	E
C15	620	350	610	520	132
C16	2,52	1,70	1,034	<L.C.	<L.C.
C17	2550	3950	6200	4850	2101
C18	2300	2040	5700	5800	6177
C19	550	490	580	540	132
C20	3,39	2,41	1,529	<L.C.	<L.C.
C21	5200	2380	6200	4550	2877
C22	3950	9000	8000	6500	6883
C23	330	510	470	530	59,325
C24	2,71	1,13	1,04	1,32	<L.C.
C25	2900	2200	4500	4500	1013
C26	2250	1580	9400	10100	4330
C27	370	340	380	380	77,6
C28	1180	4,68	1,15	<L.C.	<L.C.
C29	6000	4000	8400	12600	8909
C30	460	1500	9300	9100	6643
C31	<L.C.	4,86	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C32	1,34	<L.C.	0,93	<L.C.	<L.C.
C33	75,91	<L.C.	200	180	863
C34	26,28	2,66	200	100	725,4
C35	1,90	1,20	<L.C.	70	0,8276
C36	2,67	4,84	1,72	1,70	<L.C.
C37	106	15,28	210	200	4037,5
C38	5,38	<L.C.	17,17	<L.C.	13,31
C39	1,39	<L.C.	<L.C.	<L.C.	1,605
C40	2,54	0,96	1,69	<L.C.	<L.C.
C41	685	5,66	5,34	5,02	692,8
C42	724	0,42	<L.C.	<L.C.	0,562
C43	0,44	1,38	0,65	<L.C.	2,39
C44	2,76	0,45	2,01	1,17	<L.C.
C45	2,96	0,68	69,73	130	1383,2
C46	662	2,33	43,03	10,71	423,1

Tabla A. 10. Cadmio ($\mu\text{g/l}$) de los lixiviados A, B, C, D y E de C47 a C78.

CADMIO ($\mu\text{g/l}$)					
Muestra	RIEGO				
	A	B	C	D	E
C47	2,13	0,81	<L.C.	80	<L.C.
C48	1,20	<L.C.	0,71	<L.C.	<L.C.
C49	<L.C.	3,67	<L.C.	1,14	3,211
C50	0,62	2,09	24,33	4,54	88,46
C51	<L.C.	<L.C.	<L.C.	100	<L.C.
C52	2,29	1,0	1,58	1,12	<L.C.
C53	<L.C.	<L.C.	4,53	3,01	7,266
C54	1,41	<L.C.	7,43	<L.C.	15,28
C55	<L.C.	<L.C.	0,2	<L.C.	0,4745
C56	593	<L.C.	0,2	<L.C.	<L.C.
C57	<L.C.	<L.C.	0,2	<L.C.	<L.C.
C58	572	<L.C.	3,84	<L.C.	52,2
C59	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C60	<L.C.	<L.C.	0,43	<L.C.	<L.C.
C61	3,34	<L.C.	138,16	1,19	480,6
C62	<L.C.	<L.C.	0,93	<L.C.	<L.C.
C63	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C64	0,85	<L.C.	0,57	<L.C.	<L.C.
C65	<L.C.	<L.C.	0,81	<L.C.	1,689
C66	<L.C.	<L.C.	0,50	<L.C.	<L.C.
C67	<L.C.	0,5	0,40	70	<L.C.
C68	1,94	2,6	1,86	1,47	<L.C.
C69	<L.C.	0,9	<L.C.	1,14	1,558
C70	<L.C.	<L.C.	0,81	<L.C.	0,6606
C71	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C72	662	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C73	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0,2
C74	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0,7981
C75	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C76	0,41	<L.C.	1,03	<L.C.	0,3726
C77	<L.C.	<L.C.	1,07	<L.C.	<L.C.
C78	<L.C.	<L.C.	1,10	<L.C.	<L.C.

CobreTabla A. 11. Cobre ($\mu\text{g/l}$) de los lixiviados A, B, C, D y E de C15 a C46.

Muestra	COBRE ($\mu\text{g/l}$)				
	RIEGO				
	A	B	C	D	E
C15	5537	2030	4457	4678	5554
C16	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C17	232	1580	1678	1234	5645
C18	10	<L.C.	<L.C.	<L.C.	4587
C19	5996	4600	5981	6612	5264
C20	29	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C21	112	670	543	431	6485
C22	87,3	410	341	357	9350
C23	5159	5400	5342	5201	3422
C24	22	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C25	676	<L.C.	110	209	88600
C26	14	<L.C.	<L.C.	<L.C.	9160
C27	9648	3460	6745	6610	2270
C28	27	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C29	5450	2090	4563	4098	4047
C30	97	<L.C.	26	34	7406
C31	13	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C32	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C33	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	552,9
C34	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	173,4
C35	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	14,27
C36	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	11,09
C37	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	3805,5
C38	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C39	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C40	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C41	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	426,4
C42	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C43	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C44	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	16,17
C45	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	1686
C46	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	496,7

Tabla A. 12. Cobre ($\mu\text{g/l}$) de los lixiviados A, B, C, D y E de C47 a C78.

COBRE ($\mu\text{g/l}$)					
Muestra	RIEGO				
	A	B	C	D	E
C47	80,83	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C48	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C49	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	12,1
C50	35,69	<L.C.	<L.C.	<L.C.	14,52
C51	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	12,77
C52	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	10,67
C53	21,15	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C54	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C55	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C56	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C57	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C58	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C59	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C60	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C61	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	714,1
C62	10,14	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C63	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C64	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C65	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C66	16,51	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C67	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	13,92
C68	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	18,66
C69	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	16,21
C70	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C71	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	11,03
C72	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C73	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C74	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	12,75
C75	59	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C76	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	15,32
C77	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C78	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	10,68

PlomoTabla A. 13. Plomo ($\mu\text{g/l}$) de los lixiviados A, B, C, D y E de C15 a C46.

Muestra	PLOMO ($\mu\text{g/l}$)				
	RIEGO				
	A	B	C	D	E
C15	12,2	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C16	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C17	<L.C.	10,3	12,2	13,3	<L.C.
C18	19,4	37,1	38,0	38,8	58,69
C19	12,5	<L.C.	<L.C.	13,2	<L.C.
C20	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C21	<L.C.	24,2	25,7	26,8	<L.C.
C22	19,8	48,1	50,5	49,7	28,84
C23	10,0	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C24	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C25	<L.C.	17,3	14,6	15,5	<L.C.
C26	22,6	31,4	30,8	29,9	<L.C.
C27	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C28	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C29	72,3	<L.C.	10,1	11,3	69,88
C30	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	40,6
C31	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	17,02
C32	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C33	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	60,76
C34	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	49,58
C35	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C36	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C37	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	299,7
C38	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C39	<L.C.	<L.C.	900	<L.C.	<L.C.
C40	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C41	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	23,36
C42	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	13,39
C43	<L.C.	<L.C.	1150	<L.C.	<L.C.
C44	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C45	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	49,53
C46	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.

Tabla A. 14. Plomo ($\mu\text{g/l}$) de los lixiviados A, B, C, D y E de C47 a C78.

PLOMO ($\mu\text{g/l}$)					
Muestra	RIEGO				
	A	B	C	D	E
C47	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C48	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C49	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C50	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	19,82
C51	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C52	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C53	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C54	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C55	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C56	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C57	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C58	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C59	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C60	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C61	<L.C.	<L.C.	820	<L.C.	53,08
C62	<L.C.	<L.C.	49,44	<L.C.	<L.C.
C63	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C64	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C65	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C66	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C67	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C68	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	14,26
C69	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C70	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C71	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	10,75
C72	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C73	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	28,41
C74	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C75	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	16,13
C76	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C77	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	15,75
C78	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.

Cinc

Tabla A. 15. Cinc (mg/l) de los lixiviados A, B, C, D y E de C15 a C46.

Muestra	CINC (mg/l)				
	RIEGO				
	A	B	C	D	E
C15	505	276	654	667	530
C16	0,38	0,24	0,51	0,36	0,21
C17	1360	2100	2435	2100	1392
C18	1000	1200	1100	1099	3268
C19	410	420	415	420	483
C20	0,52	0,38	1,14	0,66	0,56
C21	1530	1310	1456	1309	2674
C22	1350	2050	2134	2345	3222
C23	310	570	491	487	291,6
C24	0,78	0,36	0,90	0,55	0,45
C25	1590	1080	1089	909	1231
C26	1100	970	1001	981	2564
C27	310	310	301	300	169
C28	1,29	1,08	0,82	0,30	0,58
C29	3440	2000	1901	1001	4715
C30	870	690	650	599	3540
C31	0,08	0,17	0,18	<L.C.	0,1506
C32	0,33	0,07	0,51	0,27	0,2449
C33	26,25	21,25	150	77,00	516,5
C34	12,50	5,40	104	39,50	519,25
C35	0,13	0,07	0,17	<L.C.	<L.C.
C36	0,70	0,45	0,90	0,92	0,3482
C37	15,50	10,70	177	108,00	2182
C38	2,02	0,71	10,4	3,05	43,555
C39	0,09	0,08	0,20	<L.C.	0,7903
C40	0,65	0,35	1,03	0,90	0,8638
C41	1,92	1,66	13,2	11,80	290,75
C42	1,23	<L.C.	0,96	<L.C.	2,2815
C43	0,09	0,07	0,23	0,11	1,601
C44	0,81	0,40	1,44	1,23	1,721
C45	2,80	2,80	71	107	789,5
C46	1,10	5,00	34	14,40	374,75

Tabla A. 16. Cinc (mg/l) de los lixiviados A, B, C, D y E de C47 a C78.

CINC (mg/l)					
Muestra	RIEGO				
	A	B	C	D	E
C47	0,07	0,07	0,42	<L.C.	<L.C.
C48	0,36	0,11	0,67	0,54	0,3526
C49	0,44	0,73	0,41	0,53	1,104
C50	3,20	3,90	24,2	10,70	95,52
C51	0,09	0,10	<L.C.	0,15	<L.C.
C52	0,70	0,45	1,61	1,00	0,6855
C53	0,98	1,28	2,3	1,11	6,506
C54	2,70	3,30	6,7	3,00	55
C55	0,09	0,07	0,08	<L.C.	0,1714
C56	0,38	<L.C.	0,45	0,22	0,6426
C57	0,86	0,86	1,47	<L.C.	5,233
C58	0,44	0,72	2,08	0,18	0,0819
C59	<L.C.	<L.C.	<L.C.	<L.C.	0,0819
C60	0,31	<L.C.	0,96	0,28	1,06
C61	5,70	4,50	109	9,20	333
C62	0,67	0,39	0,22	0,12	1,385
C63	0,06	0,07	0,10	<L.C.	<L.C.
C64	0,26	0,21	0,53	0,51	0,9161
C65	0,07	0,20	0,34	0,55	0,799
C66	0,27	0,10	0,19	0,16	0,4656
C67	0,07	0,07	0,10	<L.C.	<L.C.
C68	0,78	1,42	0,98	1,09	0,8925
C69	0,12	0,44	0,48	0,70	0,4212
C70	1,16	1,08	0,99	0,67	2,9615
C71	0,08	0,06	0,08	<L.C.	<L.C.
C72	0,30	0,21	0,17	0,13	<L.C.
C73	0,30	0,26	0,42	<L.C.	0,4768
C74	0,93	0,87	0,68	0,22	2,166
C75	0,05	0,05	<L.C.	<L.C.	<L.C.
C76	0,25	0,19	1,06	0,86	1,406
C77	0,50	0,15	0,53	0,25	0,4323
C78	0,67	0,51	0,72	0,35	0,9992

1.3. Métodos generales

1.3.1. Determinaciones analíticas generales: pH y conductividad eléctrica

El pH de muestras líquidas se mide directamente con el multímetro *CRISON MM 40*. Las muestras sólidas, como el filler calizo y los residuos de hormigón, se mezclan en proporción 1:1 (líquido-sólido) con agua en un matraz durante 2 horas, agitando cada 15 minutos, antes de medir el pH.

La conductimetría es una técnica electroquímica en la que se mide la capacidad de una disolución para transportar la corriente eléctrica. La conductividad, se utiliza rutinariamente para evaluar las sales disueltas en las aguas, incluyendo la evaluación de la calidad del agua destilada. Como para el pH, para su medida se utiliza el multímetro *CRISON MM 40*.

1.3.2. Análisis granulométrico

Se determinan las distintas fracciones granulométricas en húmedo, utilizando los procedimientos recomendados por *Beckman User Manual*, utilizando un analizador de tamaño de partícula por difracción Laser, *Beckman Coulter LS 13 320* con sistema de polarización simultánea de dispersión de la intensidad de polarización (PIDS). Este equipo mide la distribución del tamaño de las partículas que están suspendidas en un líquido, o en forma de polvo seco, utilizando los principios de dispersión de la luz.

Para la realización del análisis en líquido, se utiliza como diluyente calgón. El calgón es una solución de polifosfato sódico alcalino (100 g de polifosfato sódico + 15 g de carbonato sódico anhidro en 2 litros de agua).

Para el ensayo de la granulometría líquida, se ponen en contacto 5 gramos de muestra, previamente homogeneizada, 5 ml de calgón y 50 ml de agua milli-Q. Se agita durante 24 horas a unas 15 rpm, para dispersar los posibles agregados.

Se determinan los porcentajes de arcilla ($\phi < 2$ micras), limo fino (2-20 micras ϕ), limo grueso (20-50 micras ϕ) y las fracciones de arena de 50-250, 250-500, 500-1000, 1000-2000 micras.

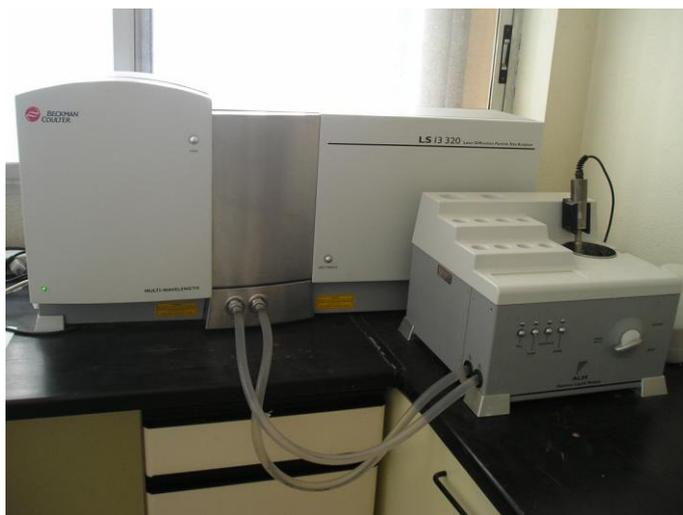


Figura A. 1. Analizador de tamaño de partícula por difracción Laser, Beckman Coulter LS 13 320, para trabajar en húmedo.

1.3.3. Superficie específica

Los ensayos han sido realizados por el Servicio Técnico de Investigación de la Universidad de Alicante. Se ha utilizado un equipo volumétrico automático de adsorción física de gases *Quantachrome Autosorb-6* y desgasificador *Autosorb Degasser*. Este equipo, está indicado para la caracterización de la textura porosa (área superficial y porosidad) de muestras sólidas. Para realizar las pruebas, se utilizan 0,5 gramos de muestra sometidas a atmósfera de nitrógeno y 150 °C, durante 4 horas. A partir de las ecuaciones experimentales se calcula el área específica de las muestras.

1.3.4. Análisis químico

Para la caracterización química, se realiza un análisis químico total. La fracción mayor de >2mm, de cada una de las muestras, se muele en un molino de bolas durante 5 minutos. Previamente, el recipiente donde se introduce la muestra, se lava con HNO₃ del 65%, secándose después a 50°C.

Los componentes mayoritarios se determinan por Fluorescencia de Rayos X, en forma de pastillas, empleando un Espectrómetro de Fluorescencia modelo MAGIXPro de la casa Philips. Se utiliza el programa semicuantitativo IQ+, calibrando, previamente, con materiales de referencia de matriz similar a las muestras empleadas (NIST SRM 2711 Montana Soil, NIST SRM 2709 San Joaquín Soil, NCS DC 73325, NRC BCSS-1, NRC PACS-1).

Para preparar las pastillas, las muestras molidas y homogeneizadas se mezclan en un mortero de ágata con aglutinante Elvacite 2044, disuelto en acetona. La mezcla de muestra y aglutinante, se introduce en una cápsula de aluminio, añadiendo previamente en el fondo ácido bórico. Y finalmente, la cápsula se lleva a una prensa, donde se comprime y compacta el material.

1.3.5. Análisis termogravimétrico

Se ha utilizado un equipo *Mettler, mod.TA 3000, TG-DSC 50*. Las condiciones de trabajo han sido las siguientes:

- Velocidad de calentamiento, 25°C/min.
- Exploración de 25 a 1000°C en aire.
- Material de referencia: corindón.

Teniendo en cuenta, las temperaturas de las señales de las curvas de ATD debidas a deshidrataciones y descarbonataciones de los componentes existentes en las muestras, se determinan las pérdidas de peso correspondientes a los minerales presentes, obteniendo semicuantitativamente sus contenidos. Los máximos comprendidos entre 650 y 850 °C son atribuidos a los carbonatos de Ca y Mg.

1.3.6. Estudio mineralógico

Se realizó un estudio de la composición mineralógica del material adsorbente mediante la *Difracción de Rayos X* de las muestras utilizando espectrómetro *Philips X'Pert* con anticátodo de cobre, provisto de procesador *PDP 11/23* con *Winchester* de 10 Mb, terminal *VT220B* y software *Philips X'Pert* desarrollado por *Philips Electronics N.V. 1996-199* (versión 1.2d). Las condiciones instrumentales se adaptan en función de los objetivos, variando la sensibilidad del registro dependiendo de la muestra (tabla A.17).

Tabla A. 17. Condiciones instrumentales en el barrido por DRX

Parámetros	
Radiación (nm)	1,54
Tensión (KV)	45,0
Corriente (mA)	40,0
Rango Angular ($^{\circ} 2\theta$)	3,02-69,98
Cte. tiempo (s)	1

La interpretación de los diagramas se realiza, mediante el programa *Philips X'Pert Graphics and Identify*, perteneciente al software del equipo *RX Philips PW3040*, comparando los picos obtenidos, con los del mineral de interés en la base de datos.



Figura A. 2. Equipo de Difracción de Rayos X (DRX) y porta muestras.

1.3.7. Capacidad de retención

Para calcular el volumen de humectación nos basamos en la “capacidad de campo”. Según **Porta, J., et al., (Porta, J., et al., 2003)**, se define la capacidad de campo como el contenido en agua en el suelo transcurridas 48 horas desde un episodio de lluvia o riego, y debe medirse “in situ”. En teoría, después de ese período de tiempo, el drenaje del agua tendría lugar de forma gradual. Sería como una medida del contenido máximo de agua, que puede retener el suelo cuando la mayoría de la macroporosidad se encuentra ocupada por aire.

El procedimiento llevado a cabo para medir la capacidad de retención de los materiales es el siguiente:

- Los materiales dispuestos en contenedores se encharcan, dejándolos reposar durante 1 / 2 días, cubriéndolos.

- Transcurridos 1 / 2 días, se toman muestras diarias, a las que se mide la humedad, hasta que se estabiliza la medida.
- La humedad de las muestras, se mide por el método gravimétrico, por pérdida de peso, tras mantener la muestra a 105 °C (**Porta, J., et al., 2003**).
- Con la humedad de campo de los materiales obtenemos la capacidad de retención de los materiales.

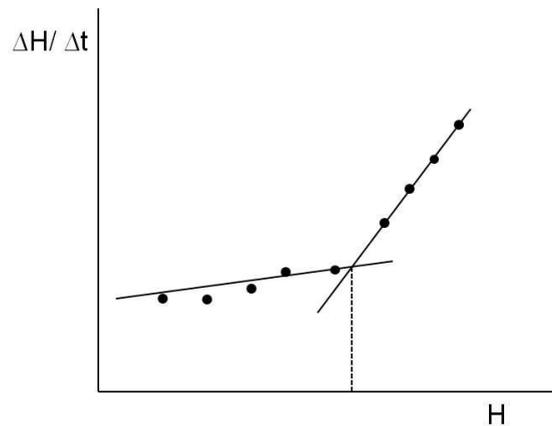


Figura A. 3. Variación de humedad con el tiempo.

1.3.8. Determinaciones de hierro y elementos potencialmente tóxicos

Para determinar el contenido de hierro y elementos potencialmente tóxicos, cadmio, cobre, plomo y zinc de las muestras, se utiliza el espectrofotómetro de absorción atómica *High Resolution Continuum Source (HR-CS AAS) contraAA® 700*, controlado por ordenador, para la tecnología de llama y de tubo de grafito. El arsénico, se mide por espectrometría de fluorescencia atómica usando un generador de hidruros automático en flujo continuo (HG-AFS), con un espectrómetro *PSA Millenium Excalibur 10055*.

1.3.8.1. Determinación de hierro, cadmio, cobre, plomo y cinc

Hierro y cinc se miden por espectrometría de adsorción atómica de llama, en partes por millón (ppm). Cadmio, cobre y plomo, dependen de su concentración, aunque lo habitual es medirlos en horno de grafito. Utilizando como medio de atomización el horno de grafito, más sensible, se pueden medir concentraciones más bajas, del orden de partes por billón y utilizando menos cantidad de muestra. En ambos casos, como se indicó anteriormente, se utiliza el *contraAA® 700* (figura A.4).

La espectrometría de absorción atómica es una técnica óptica de análisis, que se basa en la medida de la radiación absorbida por una nube de átomos neutros en fase vapor, que fueron obtenidos a partir de la muestra problema que se pretende analizar. Desde un punto de vista práctico, lo que interesa es que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración, y esto constituye la base para la calibración del instrumento y para el cálculo posterior de la concentración en la muestra problema.

A diferencia del ASS clásico, el HR-CS ASS dispone de un único emisor continuo para todos los elementos y líneas, una lámpara de xenón de arco corto. La corrección de fondo automática y simultánea con integración de píxel de corrección, permite corregir inmediatamente la desviación de la lámpara y todos los efectos de banda ancha en los espectros.

En las tablas A18, A19, A20 y A21, se recogen los parámetros instrumentales y condiciones experimentales en las tecnologías de llama y horno de grafito.

Tabla A. 18. Parámetros instrumentales para la espectroscopia de absorción atómica en llama.

Espectrometría de absorción atómica en llama			
Elemento	Longitud de onda (nm)	C₂H₂/aire [L/h]	Altura del quemador (mm)
Fe	248,32	60	6
Zn	213,85	50	6
Pb	217,00	50	6

Tabla A. 19. Parámetros y etapas para el cadmio en horno de grafito.

Cd; Longitud de onda= 228,80 nm							
Etapas		T(°C)	Rampa (°C/s)	Mantenimiento (s)	Tiempo (s)	Gas	
1	Secar	120	5	10	28.0	Max	Stop
2	Secar	220	50	20	22.0	Max	Stop
3	Pirólisis	600	300	35	36.3	Max	Stop
4	Gas cerrado	600	0	5	5.0	Stop	Stop
5	Atomizar	1500	1400	3	3.6	Stop	Stop
6	Calcinar	2450	500	4	5.9	Stop	Stop

Tabla A. 20. Parámetros y etapas para el cobre en horno de grafito.

Cu; Longitud de onda= 324,75 nm							
Etapas		T(°C)	Rampa (°C/s)	Mantenimiento (s)	Tiempo (s)	Gas	
1	Secar	110	1	30	110.0	Max	Stop
2	Secar	300	15	30	42.7	Max	Stop
3	Pirólisis	700	50	20	28.0	Max	Stop
4	Gas cerrado	700	0	5	5.0	Stop	Stop
5	Atomizar	2100	1500	5	5.9	Stop	Stop
6	Calcinar	2600	500	5	4.0	Max	Stop

Tabla A. 21 Parámetros y etapas para el cobre en horno de grafito.

Pb; Longitud de onda= 217,00 nm							
Etapa	T(°C)	Rampa (°C/s)	Mantenimiento (s)	Tiempo (s)	Gas		
1	Secar	120	5	10	28.0	Max	Stop
2	Secar	300	50	20	23.6	Max	Stop
3	Pirólisis	500	300	30	30.7	Max	Stop
4	Gas cerrado	500	0	5	5.0	Stop	Stop
5	Atomizar	2000	1500	3	4.0	Stop	Stop
6	Calcinar	2450	500	8	4.9	Max	Stop



Figura A. 4. Espectrofotómetro de absorción atómica *High Resolution Continuum Source (HR-CS AAS) contraAA® 700*.

1.3.8.2. Determinación de arsénico

Para determinar la concentración de arsénico total, se utiliza la fluorescencia atómica con generación de hidruros (GH-AFS). Las medidas se han realizado con el equipo *PSA Millenium Excalibur 10055*.

Para realizar las mediciones, las muestras se deben tratar con los siguientes reactivos:

- Borohidruro Sódico (NaBH_4) 0,7% m/v– Hidróxido sódico (NaOH) 0,4% m/v.
- Reductor que reduce el As (V) a As (III) y compuesto por: Ioduro potásico (KI) 50% m/v - Ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 10% m/v.
- Blanco compuesto por HCl y reductor (para 1000 ml de disolución: 420 ml HCl concentrado + 20 ml reductor+ agua).

En la tabla A.22, se recogen los parámetros instrumentales y condiciones experimentales para la determinación de arsénico.

Tabla A. 22. Parámetros para el arsénico en horno de grafito

Pb; Longitud de onda= 197,3 nm	
Intensidad de corriente (primaria) (mA)	27.5
Intensidad de corriente (Boost) (mA)	35
Volumen de inyección (ml)	2
Tiempo de espera (s)	15
Tiempo de medida (s)	30
Tiempo de memoria (s)	30
Modo de medida	Altura de pico
Flujo Ar (ml. min ⁻¹)	300
Calibración (µg. l ⁻¹)	50-300

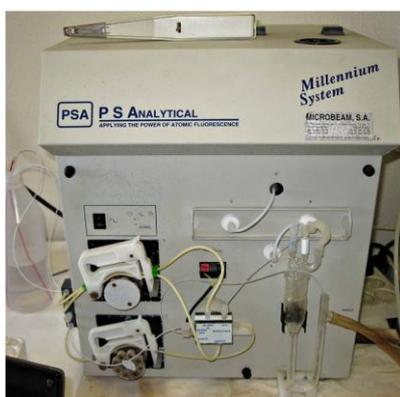


Figura A. 5. Equipo de Fluorescencia Atómica con generación de hidruros (GH-AFS).

Aunque las muestra analizadas en el trabajo son muestras líquidas (no proceden de muestras sólidas), para la determinación del contenido total de metales pesados se siguen los procedimientos QA/QC (Quevauviller, 2002), utilizando materiales de referencia certificados como el NCS DC 73319, NCS DC 73320, NCS DC 73321, NCS DC 73323, NCS DC 73324, NCS DC 73325, a los que se le ha aplicado previamente una digestión ácida, utilizando reactivos como el ácido fluorhídrico, ácido nítrico y agua.

1.3.8.3. Límites de cuantificación y detección

Para el cálculo de los límites de cuantificación y detección se aplican las siguientes ecuaciones:

$$\text{Límite Cuantificación (LC)} = \frac{\text{Límite Detección (LD)} \times \text{Volumen de disolución}}{\text{masa}}$$

$$\text{Límite Detección (LD)} = \frac{\text{Error típico (S}_{xy})}{\text{Pendiente de la recta de calibrado (m)}}$$

En el caso de muestras líquidas, como lixiviados, el límite de cuantificación y detección coinciden. Los límites de cuantificación de los elementos estudiados son:

Tabla A. 23. Límites de detección/cuantificación del hierro y elementos potencialmente tóxicos.

L.D. = L. C.		
Tecnología	Elemento	LD=LC
ASS Llama	Fe	0,3 ppm
AFS generación de hidruros	As	0,03 ppb
ASS horno de grafito	Cd	0,2 ppb
ASS horno de grafito	Cu	10 ppb
ASS horno de grafito	Pb	10 ppb
ASS Llama	Zn	0,05 ppm

1.3.9. Procesado de datos y análisis estadístico

1.3.9.1. Procesado de datos

Para el procesado de los datos de las experiencias realizadas, así como la realización de gráficos, se han utilizado los programas *Microsoft Excell 2007*, *IBM SPSS Statistics 20.0*.

1.3.9.2. Análisis descriptivo

Se ha utilizado el programa *IBM SPSS Statistics 20.0* para la obtención de los valores máximos y mínimos, cuartiles, medianas y desviaciones típicas, así como los diagramas de cajas y bigotes.

1.3.9.3. Análisis multivariante

Para la realización del análisis de componentes principales se ha utilizado el programa *IBM SPSS Statistics 20.0*.

Dentro de las técnicas de análisis multivariante, el análisis factorial puede proporcionar una comprensión clara de cuáles de las variables pueden actuar juntas y cuántas de ellas realmente se puede esperar que tengan un impacto en el análisis. Esta técnica es muy usada en estudios de tipo científico y tecnológico, por ejemplo en análisis de suelos y aguas, considerando variables como contaminantes o nutrientes, para identificar factores o tendencias que inciden sobre estas variables (Ramis y García, 2001).

El punto de partida del análisis multivariante empleado en este estudio son matrices triangulares formadas por medidas de coeficientes de correlación de Pearson, que se obtienen dividiendo la covarianza por el producto de las desviaciones típicas, de esta forma las relaciones resultan más sencillas de interpretar ya que solo pueden tomar valores entre +1 y -1 (Sánchez et al., 1989). Posteriormente se realizó un análisis de componentes principales, este análisis factorial nos permite una aproximación estadística para analizar interrelaciones entre un gran número de variables y explicar estas variables en términos de sus dimensiones subyacentes comunes (factores), formando un conjunto más pequeño de variables. De esta forma se puede condensar la información contenida en un gran número de variables con una pérdida mínima de información (Hair et al., 1999).

El análisis de componentes principales considera la varianza total y estima los factores que contienen proporciones bajas de la varianza única y, en algunos casos, la varianza de error. Este análisis es apropiado cuando, como es nuestro caso, el interés primordial se centra en la predicción o en evaluar el mínimo número de factores necesarios para justificar la porción máxima de la varianza representada en la serie de variables original. A continuación, se realizó una rotación de factores para redistribuir la varianza de los primeros factores a los últimos, para lograr un patrón de factores más simple y teóricamente más significativo. Se empleó un criterio de rotación ortogonal Varimax que se centra en simplificar las columnas de la matriz de factores, mediante el cual se obtiene una separación más clara de factores que con la opción Quartimax (Hair et al., 1999). Esta opción nos permite una interpretación más fácil de las correlaciones variables-factor, que estarán más claramente asociados cuanto más se aproximen a +1 (asociación positiva variable-factor) o a -1 (asociación negativa variable-factor).

La interpretación del análisis estadístico comprende la obtención de las puntuaciones factoriales para cada uno de los sujetos en los factores que han resultado significativos. A la hora de seleccionar los criterios para la extracción del

número de factores y para asegurar la significación, tanto práctica como estadística, de las cargas factoriales, se han considerado las características particulares de cada caso de estudio, como el número de muestras y el número de variables consideradas (Hair et al., 1999).

1.3.9.4. Análisis clasificadorio.

Se ha realizado con el mismo programa informático utilizado para el análisis multivariante (SYSTAT 9 para Windows).

En primer lugar se ha realizado un análisis Cluster, para determinar si los datos obtenidos se pueden relacionar de alguna forma significativa que nos conduzca a definir agrupamientos en las muestras. Se han utilizado métodos de enlace jerárquicos sobre valores reales de las variables, como medida de similitud se ha seleccionado la distancia euclídea con un método de enlace simple. También se ha realizado utilizando métodos de partición como métodos de enlace, con un número preseleccionado de conglomerados o grupos que no tienen estructura jerárquica. En este caso se estudió sobre la base de la K-medias, 20 interacciones y con varias preselecciones de grupos.

Posteriormente, y asignándole a cada muestra la variable de grupo obtenida del análisis Clúster, se ha aplicado un análisis discriminante, para mostrar la afinidad de las muestras por uno o varios grupos.

En análisis clasificadorio se construyen modelos capaces de pronosticar la pertenencia de un objeto a una categoría sobre la base de las características del objeto. Dentro de estas técnicas, en el caso del análisis discriminante, se emplea un algoritmo que busca funciones o vectores discriminantes, que son combinaciones lineales o cuadráticas de las variables manifiestas que maximizan la varianza entre categorías y minimizan las varianzas intracategorías.

La función discriminante es la dirección del espacio en la que los grupos se ven más separados entre sí y más compactos internamente. De manera que, tres categorías dan lugar a dos funciones discriminantes, siendo la primera la dirección en la que aparecen mejor separadas las tres categorías, y la segunda, la dirección del espacio, ortogonal a la primera, que mejor separa las tres categorías. Cada categoría se modela en torno a su centroide mediante una distribución normal de probabilidad,

de manera que un objeto se clasifica en la categoría para la que se obtiene mayor probabilidad (Ramis. y García, 2001).

1.3.9.5. Modelado 3D

Para la realización del modelo *3D* de los contenedores en planta, se ha utilizado el programa de diseño gráfico y modelado en (3D) tres dimensiones *SketchUp*.

Índice de Tablas

Capítulo 1

Tabla 1. 1. Millones de toneladas extraídas en las minas a cielo abierto en la Sierra minera entre los años 1957 y 1990 (Manteca Martínez et al., 2005).....	41
--	----

Capítulo 2

Tabla 3. 1. Grupos Clúster.	64
Tabla 3. 2. Otros modelos de Isotermas.	68
Tabla 3. 3. Granulometría y superficie específica de las canteras.	72
Tabla 3. 4. Caracterización química de las canteras (%).	73
Tabla 3. 5. Caracterización química de las canteras (ppm).....	73
Tabla 3. 6. Resultados análisis termogravimétrico.	73
Tabla 3. 7. Resultados análisis termogravimétrico.	74
Tabla 3. 8. Tiempo de contacto del cinc.	74
Tabla 3. 9. Tiempo de contacto del cadmio.	75
Tabla 3. 10. Tiempo de contacto del plomo.	75
Tabla 3. 11. Valores numéricos de la isoterma de adsorción del cinc.....	79
Tabla 3. 12. Valores numéricos de la isoterma de adsorción del cadmio.	80
Tabla 3. 13. Valores numéricos de la isoterma de adsorción del plomo.	81
Tabla 3. 14. Valores logarítmicos de la adsorción de cinc.....	83
Tabla 3. 15. Parámetros característicos del modelo Freundlich para el cinc.	83
Tabla 3. 16. Valores logarítmicos de la adsorción de cadmio.	84
Tabla 3. 17. Parámetros característicos del modelo Freundlich para el cadmio.	84
Tabla 3. 18. Valores logarítmicos de la adsorción de plomo.	85
Tabla 3. 19. Parámetros característicos del modelo Freundlich para el plomo.....	85
Tabla 3. 20. Valores de los coeficientes C_e/q_e de la adsorción de cinc.	86
Tabla 3. 21. Parámetros característicos del modelo Langmuir para el cinc.	87
Tabla 3. 22. Valores de los coeficientes C_e/q_e de la adsorción de cadmio.	87
Tabla 3. 23. Parámetros característicos del modelo Langmuir para el cadmio.....	88
Tabla 3. 24. Valores de los coeficientes C_e/q_e de la adsorción de plomo.....	88
Tabla 3. 25. Parámetros característicos del modelo Langmuir para el plomo.....	89
Tabla 3. 26. Valores de los coeficientes $\log (q_e - q_t)$ de la adsorción de cinc frente al tiempo.	90
Tabla 3. 27. Valores de los coeficientes $\log (q_e - q_t)$ de la adsorción de cadmio frente al tiempo.....	91
Tabla 3. 28. Valores de los coeficientes $\log (q_e - q_t)$ de la adsorción de plomo frente al tiempo.	92
Tabla 3. 29. Valores de los coeficientes t / q_t de la adsorción de cinc frente al tiempo.....	93
Tabla 3. 30. Valores de los coeficientes t / q_t de la adsorción de cadmio frente al tiempo.	94
Tabla 3. 31. Valores de los coeficientes t / q_t de la adsorción de plomo frente al tiempo.	95
Tabla 3. 32. Parámetros característicos de las ecuaciones de pseudo- primer y pseudo- segundo orden.....	96
Tabla 3. 33. Valores numéricos de la isoterma de desorción del cinc.....	97

Tabla 3. 34. Valores numéricos de la isoterma de desorción del cadmio.	98
Tabla 3. 35. Valores numéricos de la isoterma de desorción del plomo.	99
Capítulo 4	
Tabla 4. 1. Granulometría de los sedimentos A, B, C y D.	107
Tabla 4. 2. Mineralogía de los sedimentos A, B, C y D.	107
Tabla 4. 3. Totales y solubles de hierro y elementos potencialmente tóxicos de los sedimentos A, B, C y D.	108
Tabla 4. 4. Composición de los Tecnosoles con tratamiento del 0% de filler calizo.	109
Tabla 4. 5. Composición de los Tecnosoles con tratamiento del 10% de filler calizo.	109
Tabla 4. 6. Composición de los Tecnosoles con tratamiento del 20% de filler calizo.	110
Tabla 4. 7. Composición de los Tecnosoles con tratamiento del 30% de filler calizo.	110
Tabla 4. 8. pH de los lixiviados de los contenedores.	118
Tabla 4. 9. Conductividad (mS/cm) de los lixiviados de los contenedores.	121
Tabla 4. 10. Concentración de Fe, As, Cd, Cu, Pb y Zn para los sedimentos tipo A en función del tratamiento.	124
Tabla 4. 11. Concentración de Fe, As, Cd, Cu, Pb y Zn para los sedimentos tipo B en función del tratamiento.	124
Tabla 4. 12. Concentración de Fe, As, Cd, Cu, Pb y Zn para los sedimentos tipo C en función del tratamiento.	125
Tabla 4. 13. Concentración de Fe, As, Cd, Cu, Pb y Zn para los sedimentos tipo D en función del tratamiento.	125
Tabla 4. 14. Límites de detección/cuantificación para el hierro, arsénico, cadmio, cobre, plomo y cinc.	126
Tabla 4. 15. Ecuaciones de las líneas de tendencia y coeficiente de correlación del Fe.	128
Tabla 4. 16. Ecuaciones de las líneas de tendencia y coeficiente de correlación del As.	130
Tabla 4. 17. Evolución de la concentración de cadmio con la cubierta 10TV30G.	132
Tabla 4. 18. Ecuaciones de las líneas de tendencia y coeficiente de correlación del Cd.	133
Tabla 4. 19. Ecuaciones de las líneas de tendencia y coeficiente de correlación del Cu.	135
Tabla 4. 20. Ecuaciones de las líneas de tendencia y coeficiente de correlación del Pb.	137
Tabla 4. 21. Ecuaciones de las líneas de tendencia y coeficiente de correlación del Zn.	140
Tabla 4. 22. Factores del análisis de componentes principales.	148
Tabla 4. 23. Puntaciones factoriales de las muestras C15 hasta C46.	148
Tabla 4. 24. Puntaciones factoriales de las muestras de C47 hasta C78.	149
Capítulo 5	
Tabla 5. 1. pH, y concentraciones medias de hierro y EPTs en focos y ramblas que desembocan en la Bahía de Portmán (García-Lorenzo, et al., 2012).	156
Tabla 5. 2. pH, y concentraciones de hierro y EPTs en la Bahía de Portmán. (Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2008).	156
Tabla 5. 3. pH de los residuos de hormigón y de caliza.	166

Tabla 5. 4. Elementos mayoritarios de las muestras de residuos de hormigón y residuos de caliza, por triplicado.....	166
Tabla 5. 5. Composición mineralógica de las muestras de residuos de hormigón, y residuos de caliza, por triplicado.....	167
Tabla 5. 6. Caudales de las columnas 1A y 2A.	169
Tabla 5. 7. Caudales de las columnas 3A y 4A.	169
Tabla 5. 8. Caudales de las columnas 5B y 6B.	170
Tabla 5. 9. Caudales de las columnas 7B y 8B.	170
Tabla 5. 10. Caudales de las columnas 9C y 10C.	171
Tabla 5. 11. Caudales de las columnas 11C y 12C.	171
Tabla 5. 12. pH inicial de cada una de las disoluciones problema utilizadas.	172
Tabla 5. 13. pH y conductividad de las columnas 1A y 2A.	173
Tabla 5. 14. pH y conductividad de las columna 3A y 4A.	173
Tabla 5. 15. pH y conductividad de las columnas 5B y 6B.	174
Tabla 5. 16. pH y conductividad de las columnas 7B y 8B.	174
Tabla 5. 17. pH y conductividad de las columnas 9C y 10C.....	175
Tabla 5. 18. pH y conductividad de las columnas 11C y 12C.....	175
Tabla 5. 19. Límites de detección/cuantificación para el plomo, cinc, arsénico y cadmio.....	180
Tabla 5. 20. kg de metal retenido/ m ³ de barrera y litro de lixiviado, A.....	188
Tabla 5. 21. kg de metal retenido/ m ³ de barrera y litro de lixiviado, B.....	188
Tabla 5. 22. kg de metal retenido/ m ³ de barrera y litro de lixiviado, C.	188
Tabla 5. 23. Variación de pH de las aguas recogidas en los pozos de las barreras de Portmán.	189
Tabla 5. 24. Máximo, mínimos, mediana y cuartiles de los datos del pH.	190
Tabla 5. 25. Variación de conductividad de las aguas recogidas en los pozos de las barreras de Portmán.	191
Tabla 5. 26. Máximo, mínimos, mediana y cuartiles de los datos de la conductividad.	192
Tabla 5. 27. Límites de detección/cuantificación para el hierro, arsénico, cadmio, cobre, plomo y cinc.	193
Anexo	
Tabla A. 1. Canteras estudiadas.	249
Tabla A. 2. Mineralogía de las canteras.....	250
Tabla A. 3. Granulometría de las canteras.	251
Tabla A. 4. Análisis químico de las canteras.	252
Tabla A. 5. Hierro (mg/l) de los lixiviados A, B, C, D y E de C15 a C46.	253
Tabla A. 6. Hierro (mg/l) de los lixiviados A, B, C, D y E de C47 a C78.	254
Tabla A. 7. Arsénico (µg/l) de los lixiviados A, B, C, D y E de C15 a C46.....	255
Tabla A. 8. Arsénico (µg/l) de los lixiviados A, B, C, D y E de C47 a C78.....	256
Tabla A. 9. Cadmio (µg/l) de los lixiviados A, B, C, D y E de C15 a C46.	257
Tabla A. 10. Cadmio (µg/l) de los lixiviados A, B, C, D y E de C47 a C78.	258

Tabla A. 11. Cobre ($\mu\text{g/l}$) de los lixiviados A, B, C, D y E de C15 a C46.	259
Tabla A. 12. Cobre ($\mu\text{g/l}$) de los lixiviados A, B, C, D y E de C47 a C78.	260
Tabla A. 13. Plomo ($\mu\text{g/l}$) de los lixiviados A, B, C, D y E de C15 a C46.	261
Tabla A. 14. Plomo ($\mu\text{g/l}$) de los lixiviados A, B, C, D y E de C47 a C78.	262
Tabla A. 15. Cinc (mg/l) de los lixiviados A, B, C, D y E de C15 a C46.....	263
Tabla A. 16. Cinc (mg/l) de los lixiviados A, B, C, D y E de C47 a C78.....	264
Tabla A. 17. Condiciones instrumentales en el barrido por DRX.....	268
Tabla A. 18. Parámetros instrumentales para la espectroscopia de absorción atómica en llama.	270
Tabla A. 19. Parámetros y etapas para el cadmio en horno de grafito.....	270
Tabla A. 20. Parámetros y etapas para el cobre en horno de grafito.	270
Tabla A. 21 Parámetros y etapas para el cobre en horno de grafito.	271
Tabla A. 22. Parámetros para el arsénico en horno de grafito	272
Tabla A. 23. Límites de detección/cuantificación del hierro y elementos potencialmente tóxicos.	273

Índice de Figuras

Capítulo 1

Figura 1. 1. Clasificación de las tecnologías de descontaminación según su función (FRTR, 2002).	9
Figura 1. 2. Esquema con la clasificación de las tecnologías de descontaminación según Seoánez (1999).	11
Figura 1. 3. Posible perfil del sistema de sellado de un vertedero de residuos peligrosos (Botamino García, 2010).	12
Figura 1. 4. Ejemplo de la construcción de un muro de gaviones y tablestacas (http://diquesdegavion.eshost.es y http://tablestacas.es).	15
Figura 1. 5. Esquema de la Extracción de vapores de suelo y aspersión de aire (US EPA, 2001a).	17
Figura 1. 6. Esquema del enjuague in situ (FRTR, 2002).....	19
Figura 1. 7. Esquema de la remediación electrocinética basado en la figura de (Ortiz Bernad et al., 2007).....	20
Figura 1. 8. Esquema de la oxidación química <i>in situ</i> , basado en la figura de la Guía del Ciudadano para la Oxidación Química (US EPA, 2001b).....	21
Figura 1. 9. Esquema de estabilización/solidificación <i>in situ</i>	24
Figura 1. 10. Esquema del control de infiltraciones por la cubierta de estabilización vegetal y la evapotranspiración (ITRC, 2009b).	29
Figura 1. 11. Esquema de una barrera reactiva permeable (US EPA, 2001c).	30
Figura 1. 12. Esquema de una barrera permeable continua (Carey et al., 2002).	31
Figura 1. 13. Esquema de una barrera permeable de embudo y puerta/compuerta (Carey et al., 2002).	31

Figura 1. 14. Mapa-Esquema de situación de las explotaciones a cielo abierto en la Sierra Minera, basándose en el mapa de Vilar y Egea Bruno (1994).	42
Figura 1. 15. Corta de San José y grúa <i>Ruston-Bucyrus RB25</i> abandonada, en la actualidad (2014).	42
Figura 1. 16. Interior del Lavadero Roberto, con los molinos de bolas al fondo, donde se tritura el material y en primer término las celdas donde se forma la espuma y se separan los estériles (Archivo General de la Región de Murcia, 2014).	43
Figura 1. 17. Vista exterior del Lavadero Roberto, al borde de la bahía, antes de su colmatación (Archivo General de la Región de Murcia, 2014).	43
Figura 1. 18. Imagen de la Bahía de Portmán en los años 1928 (Vuelo de Julio Ruíz de Alda) y 1956 (Vuelo de la americano de la USAF) (visor CARTOMUR), donde se observa el estado original de la bahía antes del comienzo de los vertidos.	44
Figura 1. 19. Imagen del vuelo interministerial (1973-1986) y el vuelo Nacional (1980-1986), durante el funcionamiento del lavadero (visor IBERPIX).	44
Figura 1. 20. Imagen de la Bahía de Portmán totalmente colmatada en los años 1997 y 2011, tras la finalización de los vertidos (visor CARTOMUR).	45
Figura 1. 21. Panorámica de la Bahía de Portmán en la actualidad (2014).	45
Figura 1. 22. EPTs en muestras superficiales de la bahía (Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2013).	46
Capítulo 2	
Figura 2. 1. Plan de trabajo	53
Capítulo 3	
Figura 3. 1. Representación de la adsorción, intercambio iónico y microprecipitación (Volesky, 2003).	57
Figura 3. 2. Producción de las canteras entre 2005 y 2011(MINETUR, 2011).	63
Figura 3. 3. Consumo de áridos para la construcción entre 1980 y 2014 (ANEFA, 2014).	63
Figura 3. 4. Tiempo de contacto del cinc (mg/l).	76
Figura 3. 5. Tiempo de contacto del cadmio(mg/l).	76
Figura 3. 6. Tiempo de contacto del plomo (mg/l).	77
Figura 3. 7. Isoterma de adsorción del cinc.	79
Figura 3. 8. Isoterma de adsorción del cadmio.	80
Figura 3. 9. Isoterma de adsorción del plomo.	81
Figura 3. 10. Modelo Freundlich para el cinc.	83
Figura 3. 11. Modelo Freundlich para el cadmio.	84
Figura 3. 12. Modelo Freundlich para el cadmio.	85
Figura 3. 13. Modelo Langmuir para el cinc.	87
Figura 3. 14. Modelo Langmuir para el cadmio.	88
Figura 3. 15. Modelo Langmuir para el plomo.	89
Figura 3. 16. Gráfico $\log (q_e - q_t)$ frente a t para el cinc.	90
Figura 3. 17. Gráfico $\log (q_e - q_t)$ frente a t para el cadmio.	91

Figura 3. 18. Gráfico $\log (q_e - q_t)$ frente a t para el plomo.	92
Figura 3. 19. Gráfico t/q_t frente a t para el cinc.	93
Figura 3. 20. Gráfico t/q_t frente a t para el cadmio.	94
Figura 3. 21. Gráfico t/q_t frente a t para el plomo.	95
Figura 3. 22. Isotherma de desorción del cinc.	97
Figura 3. 23. Isotherma de desorción del cadmio.	98
Figura 3. 24. Isotherma de desorción del plomo.	99

Capítulo 4

Figura 4. 1. Generación de residuos en la Unión Europea en 2010, 2008 y 2004, en millones de toneladas (EUROSTAT, 2014).	103
Figura 4. 2. Esquema con el perfil del Tecnosol piloto y situación de las parcelas piloto en la bahía (Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2009).	105
Figura 4. 3. (A) Parcela con tierra vegetal donde se ha cultivado especies autóctonas (Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2009); (B) Parcela con arena de playa donde ha crecido vegetación silvestre espontánea.	106
Figura 4. 4. Esquema de las distintas configuraciones de los Tecnosoles, donde varía el porcentaje de la mezcla sedimento-filler y el tipo de cubierta.	108
Figura 4. 5. Representación tipo de un contenedor.	111
Figura 4. 6. Disposición en planta de los contenedores.	112
Figura 4. 7. Disposición en planta de los contenedores y detalles.	113
Figura 4. 8. Modelo en 3 dimensiones de la disposición de los contenedores.	114
Figura 4. 9. Volumen de riego total de los suelos sin cubierta.	115
Figura 4. 10. Volumen de riego total de los Tecnosoles con 10 cm de tierra vegetal.	115
Figura 4. 11. Volumen de riego total de los Tecnosoles con 10 cm de tierra vegetal y 20 cm de gravas.	116
Figura 4. 12. Volumen de riego total de los Tecnosoles con 10 cm de tierra vegetal y 30 cm de gravas.	116
Figura 4. 13. Recogida de lixiviados.	117
Figura 4. 14. (A) Lixiviado incoloro, con pH básico. (B) Lixiviado rojo, ácido.	117
Figura 4. 15. Perfil de los tecnosoles 30, 46 y 51.	122
Figura 4. 16. Evolución del hierro en función del tratamiento en el riego.	127
Figura 4. 17. Detalle de la regresión exponencial de los datos del hierro.	128
Figura 4. 18. Evolución del arsénico en función del tratamiento en el riego.	129
Figura 4. 19. Detalle de la regresión exponencial de los datos del arsénico.	130
Figura 4. 20. Evolución del cadmio en función del tratamiento en el riego.	131
Figura 4. 21. Detalle de la regresión exponencial de los datos del cadmio.	133
Figura 4. 22. Evolución del cobre en función del tratamiento en el riego.	134
Figura 4. 23. Detalle de la regresión exponencial de los datos del cobre.	135
Figura 4. 24. Evolución del plomo en función del tratamiento en el riego.	136
Figura 4. 25. Detalle de la regresión exponencial de los datos del plomo.	137

Figura 4. 26. Evolución del cinc en función del tratamiento en el riego.....	138
Figura 4. 27. Detalle de la regresión exponencial de los datos del cinc.....	139
Figura 4. 28. Índice de EPTs de los lixiviados del sedimento A.....	141
Figura 4. 29. Índice de EPTs de los lixiviados del sedimento C.....	141
Figura 4. 30. Índice de EPTs de los lixiviados del sedimento C.....	142
Figura 4. 31. Índice de EPTs de los lixiviados del sedimento D.....	142
Figura 4. 32. Índice de hierro de los lixiviados del sedimento A.....	144
Figura 4. 33. Índice de hierro de los lixiviados del sedimento B.....	144
Figura 4. 34. Índice de hierro de los lixiviados del sedimento C.....	145
Figura 4. 35. Índice de hierro de los lixiviados del sedimento D.....	145
Figura 4. 36. Índices de arsénico de los lixiviados del sedimento A, B, C y D.....	147
Figura 4. 37. Representación gráfica del factor 2 frente al factor 1.....	149
Capítulo 5	
Figura 5. 1. Configuraciones de las mezclas de cada una de las columnas.....	159
Figura 5. 2. Máquina de “Los Ángeles” y mezcladora.....	159
Figura 5. 3. Montaje final de las columnas.....	161
Figura 5. 4. Distribución de las disoluciones problema en las columnas.....	162
Figura 5. 5. Mapa de situación del término municipal de La Unión y la Bahía de Portmán en la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.....	163
Figura 5. 6. Situación de la barrera dentro de la parcela de experimentación en la Bahía de Portmán.....	163
Figura 5. 7. Esquema de la disposición de la barrera dentro de la zona estabilizada.....	164
Figura 5. 8. Equipos excavación convencional durante la construcción, y aspecto exterior de la barrera tras su finalización.....	165
Figura 5. 9. Taladro con bomba peristáltica y extracción de una muestra líquida en uno de los pozos de la barrera.....	165
Figura 5. 10. Representación gráfica del pH de los lixiviados frente al tiempo, de las disoluciones de Pb.....	176
Figura 5. 11. Representación gráfica del pH de los lixiviados frente al tiempo, de las disoluciones de Zn.....	176
Figura 5. 12. Representación gráfica del pH de los lixiviados frente al tiempo, de las disoluciones As y Cd.....	176
Figura 5. 13. Representación gráfica de la conductividad de los lixiviados frente al tiempo, de las disoluciones de Pb.....	177
Figura 5. 14. Representación gráfica de la conductividad de los lixiviados frente al tiempo, de las disoluciones de Zn.....	178
Figura 5. 15. Representación gráfica de la conductividad de los lixiviados frente al tiempo, de las disoluciones As y Cd.....	178
Figura 5. 16. Concentración de Pb de los lixiviados en las columnas 1A, 5B y 9C frente al tiempo, para una disolución inicial de Pb de 1000 ppm.....	180

Figura 5. 17. Concentración de Zn de los lixiviados en las columnas 1A, 5B y 9C frente al tiempo, para una disolución inicial de Zn de 3000 ppm.....	181
Figura 5. 18. Concentración de Pb de los lixiviados en las columnas 2A, 6B y 10C frente al tiempo, para una disolución inicial de Pb de 100 ppm.....	182
Figura 5. 19. Concentración de Zn de los lixiviados en las columnas 2A, 6B y 10C frente al tiempo, para una disolución inicial de Zn de 100 ppm.....	183
Figura 5. 20. Concentración de As de los lixiviados en las columnas 3A, 7B y 11C frente al tiempo, para una disolución inicial de As de 500 ppm.....	184
Figura 5. 21. Concentración de Cd de los lixiviados en las columnas 3A, 7B y 11C frente al tiempo, para una disolución inicial de Cd de 500 ppm.	185
Figura 5. 22. Concentración de As de los lixiviados en las columnas 4A, 8B y 12C frente al tiempo, para una disolución inicial de As de 10 ppm.....	186
Figura 5. 23. Concentración de Cd de los lixiviados en las columnas 4A, 8B y 12C frente al tiempo, para una disolución inicial de Cd de 10 ppm.....	187
Figura 5. 24. Diagrama de cajas y bigotes del pH de los pozos.....	190
Figura 5. 25. Evolución de los valores de pH de las aguas de los pozos con el tiempo	190
Figura 5. 26. Diagrama de cajas y bigotes del pH de los pozos.....	191
Figura 5. 27. Evolución de la conductividad de las aguas de los pozos con el tiempo	192
Figura 5. 28. Concentración de hierro en las aguas de los pozos de las barreras, frente a la fecha de muestreo.....	194
Figura 5. 29. Concentración de arsénico en las aguas de los pozos de las barreras, frente a la fecha de muestreo.....	195
Figura 5. 30. Concentración de cadmio en las aguas de los pozos de las barreras, frente a la fecha de muestreo.....	196
Figura 5. 31. Concentración de cobre en las aguas de los pozos de las barreras, frente a la fecha de muestreo.....	197
Figura 5. 32. Concentración de plomo en las aguas de los pozos de las barreras, frente a la fecha de muestreo.....	198
Figura 5. 33. Concentración de cinc en las aguas de los pozos de las barreras, frente a la fecha de muestreo.....	199
Anexo	
Figura A. 1. Analizador de tamaño de partícula por difracción Laser, Beckman Coulter LS 13 320, para trabajar en húmedo.....	266
Figura A. 2. Equipo de Difracción de Rayos X (DRX) y porta muestras.....	268
Figura A. 3. Variación de humedad con el tiempo.	269
Figura A. 4. Espectrofotómetro de absorción atómica <i>High Resolution Continuum Source (HR-CS AAS) contraA@ 700</i>	271
Figura A. 5. Equipo de Fluorescencia Atómica con generación de hidruros (GH-AFS).....	272