

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

ESCUELA POLI TÉCNICA SUPERIOR DE GANDÍA

LICENCIATURA EN CIENCIAS AMBIENTALES



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



“Adsorbentes a partir de residuos. Estudio de lixiviación de metales”

TRABAJO FINAL DE CARRERA

Autor:

Jaime Úbeda Aura

Director/es:

D. Jesús Mengual Cuquerella

D. Juan Andrés Gonzalez Romero

GANDIA, 2012

INDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1.1 PRODUCCIÓN DE RESIDUOS..... | 1 |
| 1.1.1 Generación de RSU..... | 1 |
| 1.1.2 Problemática de los RSU..... | 4 |
| 1.1.3 Marco legal español de RSU..... | 5 |
| 1.1.4 Generación de NFU..... | 6 |
| 1.1.4.1 Composición de los neumáticos fuera de uso..... | 8 |
| 1.1.5 Problemática de los NFU..... | 10 |
| 1.1.6 Marco legal español de NFU..... | 11 |
| 1.2 FORMAS DE APROVECHAMIENTO..... | 13 |
| 1.2.1 El compost y el proceso de compostaje..... | 13 |
| 1.2.1.1 Métodos de compostaje..... | 14 |
| 1.2.1.2 Factores que influyen en el compostaje..... | 17 |
| 1.2.1.3 Calidad del compost..... | 19 |
| 1.2.1.4 Aplicaciones del compost..... | 22 |
| 1.2.1.4.1 Tecnología de pirolisis en compost..... | 22 |
| 1.2.2 Tecnologías de reutilización y valorización de NFUs..... | 23 |
| 1.2.2.1 Tecnología de pirolisis..... | 27 |
| 1.2.2.2 Composición del negro de humo..... | 30 |
| 1.2.2.3 Aplicaciones del negro de humo..... | 32 |
| 1.3 PROBLEMÁTICA DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS..... | 33 |

| | |
|---|-----------|
| 1.3.1 Concepto de metal pesado. | 33 |
| 1.4 NUEVAS VÍAS DE UTILIZACIÓN | 34 |
| 1.4.1 El carbón activado | 34 |
| 1.4.1.1 Preparación de carbones activados..... | 35 |
| | |
| 2. OBJETIVOS | 38 |
| | |
| 3. MATERIAL Y MÉTODOS | 40 |
| 3.1 MATERIAL Y EQUIPOS..... | 41 |
| 3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 46 |
| 3.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS | 47 |
| 3.3.1 Determinación de metales pesados | 47 |
| 3.3.2 Determinación de la DQO | 51 |
| | |
| 4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 54 |
| 4.1 CARACTERÍSTICAS ÁCIDO/BASE DE LOS MATERIALES..... | 55 |
| 4.2 LIXIVIACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA..... | 56 |
| 4.2.1 Materia orgánica en negro de humo | 56 |
| 4.2.2 Materia orgánica en compost | 56 |
| 4.3 LIXIVIACIÓN DE METALES | 57 |
| 4.3.1 Metales mayoritarios presentes en el negro de humo | 57 |
| 4.3.2 Metales mayoritarios presentes en el compost carbonizado..... | 59 |
| 4.3.3 Metales minoritarios presentes en el negro de humo | 61 |

| | |
|--|----|
| 4.3.4 Metales minoritarios presentes en el compost | 62 |
| 4.4 EFECTOS DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN | 63 |
| 4.4.1 Características ácido/base de los materiales activados | 63 |
| 4.4.2 Materia orgánica | 64 |
| 4.4.3 Metales..... | 66 |
| | |
| 5. CONCLUSIÓN..... | 69 |
| | |
| 6. BIBLIOGRAFÍA | 71 |
| | |
| 7. ANEXOS | 74 |
| 7.1 ANÁLISIS COMPLETO DEL NEGRO DE HUMO..... | 76 |

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 PRODUCCIÓN DE RESIDUOS

La mayoría de las sociedades modernas está logrando su desarrollo sin controlar adecuadamente todas las presiones ambientales generadas sobre su entorno. Este desarrollo se ha forjado mediante procesos y actividades que llevan implícitos la producción de una gran cantidad de residuos. La industrialización, el desarrollo económico y la implantación del estado del bienestar, con las pautas de consumo que conlleva, han propiciado el incremento de la generación de residuos y de los problemas derivados de su inadecuada gestión, sin que se produzca el desacoplamiento entre crecimiento económico y producción de residuos.

1.1.1 GENERACIÓN DE RSU

En España, la generación de residuos urbanos continúa decreciendo (Figura 1). En el conjunto de la Unión Europea de 27 países se generaron de media 513 kg de residuos urbanos por habitante. En España esta producción fue de 547 kg/hab, cifra un 2,15% inferior a la de 2008. Además, entre 2000 y 2009 el descenso experimentado en esta generación ha sido del 17,4%, siendo España el segundo país de la UE-27 con mayor reducción, precedido únicamente por Estonia (con un descenso de casi el 25%). Hay que tener en cuenta que España se encuentra en un periodo de crisis económica, por tanto esta reducción en la generación de residuos urbanos puede verse influenciada debido a que la gente consume menos.

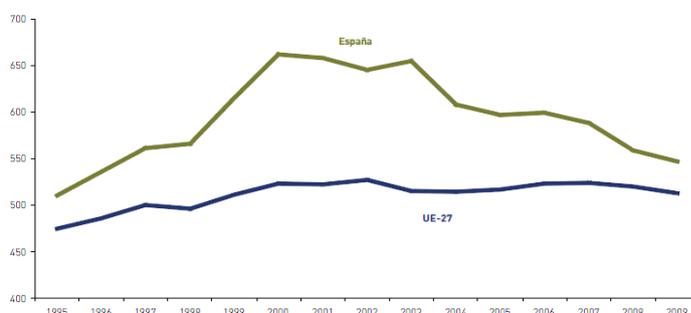


Figura 1.- Evolución de la generación de residuos urbanos.

Fuente: Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino. *Perfil Ambiental de España 2010*.

En el entorno europeo, España ocupó en 2009 la novena posición en generación de residuos por habitante, posición similar a la del año anterior.

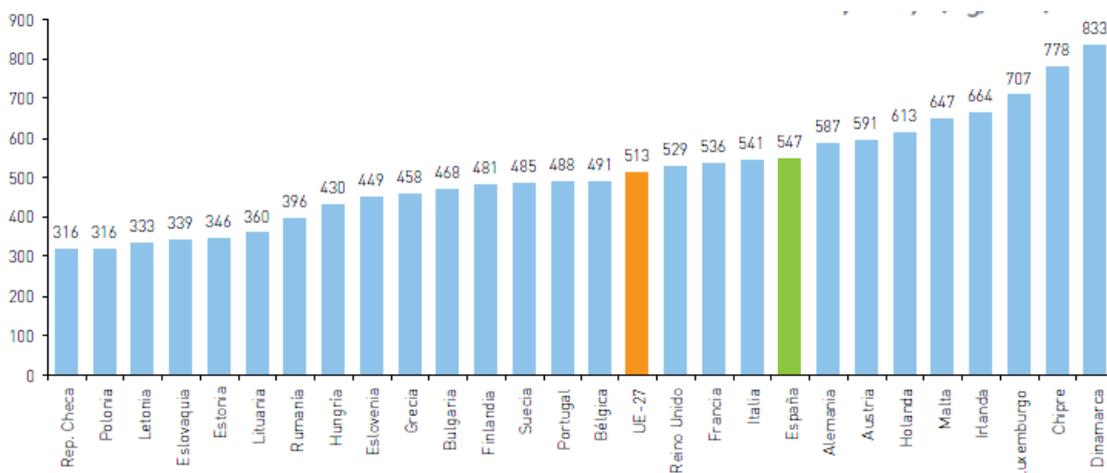


Figura 2.- Generación de residuos urbanos por habitante, 2009 (kg/hab).

Fuente: MMAMRM. *Perfil Ambiental de España 2010*.

La Figura 3 resume esquemáticamente las principales etapas en la gestión sostenible de los residuos sólidos urbanos según las directrices establecidas por la Unión Europea en la directiva marco de residuos 2006/12/CE. A nivel nacional, es el Plan Nacional de Residuos Urbanos 2008 – 2015 el que tiene por objeto prevenir la producción de residuos, establecer sus sistemas de gestión y promover, por este orden, su reducción, reutilización, reciclaje y otras formas de valorización y eliminación.

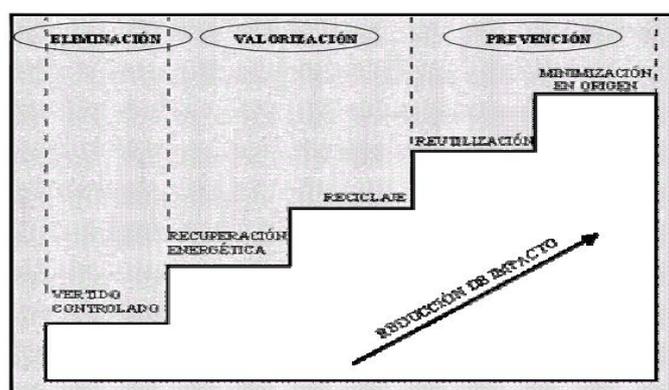


Figura 3.- Etapas en la gestión de residuos urbanos.

La optimización de la gestión de residuos pasa, en primer lugar, por la reducción de la cantidad generada. Una vez producidos, en su gestión se debe dar la importancia necesaria a la

reutilización de aquellos residuos que, como el vidrio, permiten ser usados en varias ocasiones. Al alcanzar el residuo el final de su vida útil es cuando el reciclaje adquiere protagonismo, con obvias ventajas ambientales y económicas. España está en camino de adquirir tasas respetables de reciclado de papel, vidrio y residuos de envases. Los RSU están compuestos principalmente por residuos orgánicos (restos de comida) (MMA, PNIR 2008-2015) y la principal y más habitual técnica de reciclado es el compostaje, operación que, tras la separación de los materiales (triaje) que no forman parte de la fracción orgánica de los residuos, se procede a la degradación aerobia de la misma y a la fabricación de compost.

Existen residuos que por su naturaleza, por la falta de tecnología específica o por ineficacia económica no pueden ser reciclados. En esta situación, si es posible, lo preferible es utilizarlos como fuente de energía por medio de su incineración. Cuando el residuo deja de ser aprovechable (material o energéticamente), lo único que queda por hacer es deshacerse del mismo de una manera responsable. La misión de los vertederos controlados es almacenar los residuos en condiciones adecuadas y evitar que interactúen con el medio.

La Figura 4 recoge como la gestión de los residuos urbanos ha evolucionado en España hacia procesos cada vez más respetuosos con el medio ambiente. En los últimos años, se consolida el compostaje y la incineración con recuperación de energía, mientras que el vertido incontrolado está prácticamente en desuso y es insignificante la cantidad de residuos que se incineran sin recuperación de energía.

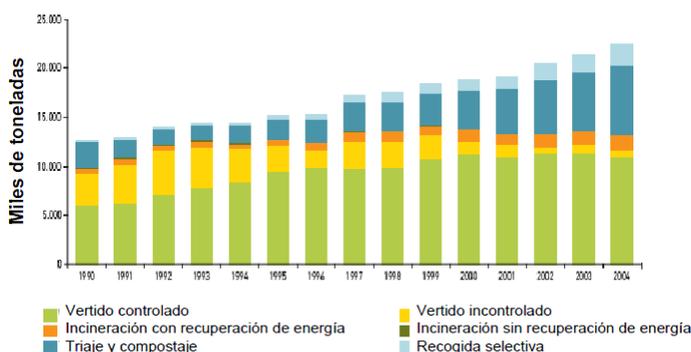


Figura 4.- Tendencia de la gestión de residuos urbanos.

Fuente: MMAMRM, Perfil Ambiental de España 2006.

El uso de vertederos como destino final de los residuos sólidos urbanos sigue siendo la opción más empleada durante las últimas décadas. En España, aproximadamente el 50 %

de los residuos generados en el año 2009 se depositó en vertederos. Gracias al aumento de otras alternativas de gestión, la cantidad de residuos dirigidos a plantas de triaje y compostaje se ha situado en el 24,5 % en 2009. La combustión con recuperación de energía es una alternativa creciente, que supone ya el 8,78 % del tratamiento aplicado (Figura 5).

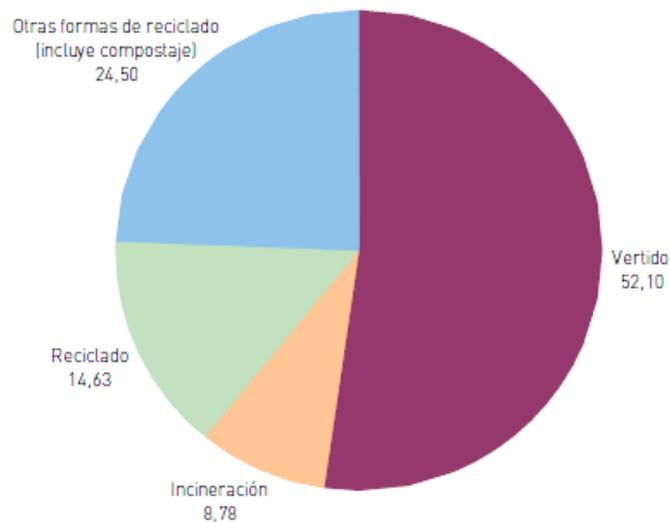


Figura 5.- Gestión de residuos urbanos en 2009.
Fuente: MMAMRM, *Perfil Ambiental de España 2010*.

1.1.2 PROBLEMÁTICA DE LOS RSU

Las características propias de los RSU hacen que causen una serie de problemas cuando no son tratados de la forma adecuada. Los efectos más comunes son: contaminación atmosférica (emisión de gases de efecto invernadero fruto de la combustión incontrolada), contaminación edáfica, contaminación de aguas tanto subterráneas como superficiales ocupación incontrolada del territorio generando la destrucción del paisaje y de los espacios naturales, creación de focos infecciosos, ploriferación de plagas y producción de malos olores. (G. San Miguel et al., 2002)

Como consecuencia inevitable de la existencia de vertederos, tiene lugar la generación de lixiviados ya que los residuos almacenados en los vertederos se descomponen a través de una serie de procesos físico-químicos y biológicos. Durante este proceso de descomposición, se

forma un efluente líquido debido a la percolación del agua de lluvia a través del lecho de residuos, que disuelve los diferentes componentes que constituyen los residuos sólidos allí depositados. De esta manera se genera un residuo acuoso denominado lixiviado contaminado con una elevada carga de materia orgánica, metales pesados, nitrógeno amoniacal y/o sales inorgánicas, con un intenso color negro/marrón, un desagradable olor y elevada toxicidad.

1.1.3 MARCO LEGAL ESPAÑOL DE RSU

Según la Ley 22/2011, de Residuos y Suelos Contaminados, se entiende por residuos domésticos: los generados en los hogares como consecuencia de las actividades domésticas. Se consideran también residuos domésticos los similares a los anteriores generados en servicios e industrias.

Se incluyen también en esta categoría los residuos que se generan en los hogares de aparatos eléctricos y electrónicos, ropa, pilas, acumuladores, muebles y enseres así como los residuos y escombros procedentes de obras menores de construcción y reparación domiciliaria.

Tendrán la consideración de residuos domésticos los residuos procedentes de limpieza de vías públicas, zonas verdes, áreas recreativas y playas, los animales domésticos muertos y los vehículos abandonados.

La transposición de la Directiva marco de residuos y la sustitución de la anterior Ley de residuos (Ley 10/1998) hacen necesaria la actualización del régimen jurídico de la producción y gestión de residuos a la luz de la experiencia adquirida, de las lagunas detectadas, y de la evolución y modernización de la política de residuos. Además la presente Ley en el marco de los principios básicos de protección de la salud humana y del medio ambiente, orienta la política de residuos conforme al principio de jerarquía en la producción y gestión de los mismos, maximizando el aprovechamiento de los recursos y minimizando los impactos de la producción y gestión de residuos. La nueva Ley promueve la implantación de medidas de prevención, la reutilización y el reciclado de los residuos, y conforme a lo que establece la Directiva marco permite calificar como operación de valorización la incineración de residuos

domésticos mezclados sólo cuando ésta se produce con un determinado nivel de eficiencia energética; asimismo, aspira a aumentar la transparencia y la eficacia ambiental y económica de las actividades de gestión de residuos. Finalmente, forma parte del espíritu de la Ley promover la innovación en la prevención y gestión de los residuos, para facilitar el desarrollo de las soluciones con mayor valor para la sociedad en cada momento, lo que sin duda incidirá en la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a este sector y contribuirá a la conservación del clima. (Ley 22/2011)

1.1.4 GENERACIÓN DE NFU

Durante años en España los últimos poseedores de los NFU, normalmente los talleres, debían hacerse cargo de los mismos debiendo soportar los costes de su correcta gestión, bien por sus propios medios o pagando a un gestor autorizado. El residuo generado suscitaba poco interés debido al poco desarrollo de los mercados de valorización y al alto coste de su procesamiento. Por todo ello, las infraestructuras de gestión eran casi inexistentes y solo se gestionaban correctamente los que generaban un margen de beneficio (recauchutado, venta de ocasión, etc). El resto, en el mejor de los casos, terminaban en vertederos legales, ya que muchos otros se tiraban, enterraban o acumulaban de manera ilegal.

Los vertederos se fueron cerrando poco a poco a los NFU en aplicación de la legislación europea, que acertadamente les atribuye un fuerte potencial de valorización que debe ser aprovechado, ya sea como materia prima secundaria o como combustible alternativo. Sin embargo, la falta de alternativas al vertido fue deteriorando cada vez más la situación. Para remediar este peligroso panorama y dado que los actores del mercado no garantizaban de manera espontánea la correcta gestión de todos los NFU generados, se desarrolló y publicó el Real Decreto 1619/2005 de 30 de diciembre, sobre gestión de NFU, que obliga a los productores a garantizar la recogida y correcta gestión de tantos NFU como neumáticos se introduzcan anualmente en el mercado de reposición.

Los principales fabricantes de neumáticos participaron en la elaboración de este Real Decreto junto con distribuidores, gestores y otros sectores, acordando crear una entidad operacional sin ánimo de lucro que diera respuesta definitiva al difícil reto de garantizar la correcta gestión y valorización de los NFU bajo su responsabilidad, con el mayor respeto a las

leyes y al medioambiente. Así surgieron Signus (Sistema de Gestión de Neumáticos Usados) y el TNU (Tratamiento de Neumaticos Usados S.L.)

La tendencia de los últimos años nos presenta un panorama en el que el vertido de los neumáticos fuera de uso está reduciéndose de forma progresiva mientras que la recuperación energética y, sobre todo, el reciclado están creciendo de forma destacable. Todo esto lo podemos observar en la Tabla 1 elaborada con datos de la empresa Signus y TNU.

Tabla 1.- Neumáticos fuera de uso:

| | 2007 | | | 2008 | | | 2009 | | |
|-----------------------------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|
| | Signus | TNU | Total | Signus | TNU | Total | Signus | TNU | Total |
| Recogida (t) | 213.542 | 55.326 | 268.868 | 198.347 | 52.659 | 251.006 | 190.080 | 49.593 | 239.673 |
| Gestionado (t) | 163.570 | 55.315 | 217.945 | 230.408 | 52.659 | 283.067 | 187.198 | 49.100 | 236.298 |
| Reutilización (t) | 18.035 | 7.707 | 25.742 | 19.072 | 13.165 | 32.237 | 16.848 | 4.429 | 21.277 |
| % | 11,0 | 13,9 | 11,8 | 8,3 | 25,0 | 11,4 | 9,0 | 9,0 | 9,0 |
| Valorización material (t) | 123.575 | 23.624 | 146.259 | 132.891 | 18.957 | 151.848 | 101.087 | 24.349 | 125.436 |
| % | 75,5 | 42,7 | 67,1 | 57,7 | 36,0 | 53,6 | 54,0 | 49,6 | 53,1 |
| Valorización energética (t) | 21.960 | 23.984 | 45.944 | 78.445 | 20.537 | 98.982 | 69.263 | 20.322 | 89.586 |
| % | 13,4 | 43,4 | 21,1 | 34,0 | 39,0 | 35,0 | 37,0 | 41,4 | 37,9 |

Fuente: MMAMRM, Perfil Ambiental de España 2010.

Hay que tener presente que los SIG (Sistemas Integrados de Gestión) han desarrollado un modelo encaminado a la recogida de neumáticos fuera de uso en cualquier parte del territorio nacional, paso fundamental para proceder a su reutilización, reciclado y otras formas de valorización, pilares que junto con la reducción de su generación son básicos para la protección del medio ambiente.

En los tres años contemplados, la valorización material se mantiene como la principal actividad de gestión de los neumáticos fuera de uso, si bien se aprecia un aumento en la valorización energética, ya empleada en el 37,9% de las toneladas gestionadas por ambos SIG.

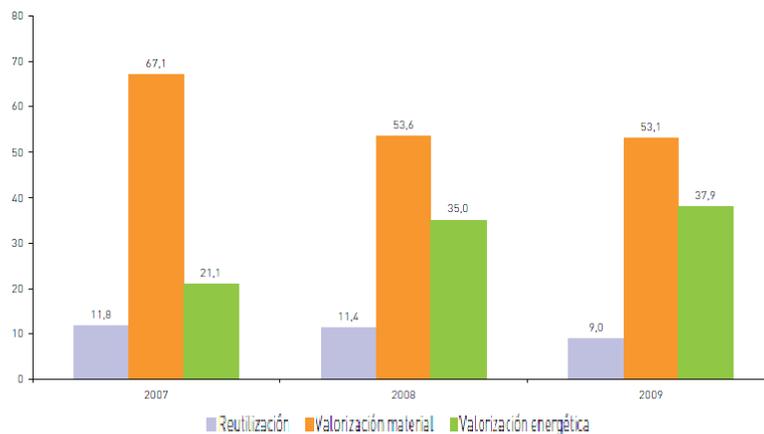


Figura 6.- Gestión de neumáticos fuera de uso (%)

Fuente: MMAMRM, Perfil Ambiental de España 2010.

La producción de neumáticos fuera de uso (NFU) en España es de unas 300.000 t/año (López, F.A. et al. 2009).

1.1.4.1 COMPOSICIÓN DE LOS NFU

Los neumáticos son estructuras tubulares complejas (se utilizan hasta 200 compuestos químicos diferentes) compuestas fundamentalmente de caucho natural (su principal componente), cauchos sintéticos, negro de humo (carga de refuerzo), agentes químicos (azufre, óxido de zinc y aditivos), aceites minerales y fibras reforzantes (hilos de acero y textiles). Los cauchos sintéticos más utilizados en la actualidad son estireno-butadieno (SBR), poliisoprenos sintéticos (IR) y polibutadienos (BR). La matriz de caucho más utilizada es el copolímero estireno-butadieno (SBR), con un 25% en peso de estireno o una mezcla de caucho natural y SBR. La combinación de cauchos naturales y sintéticos se realiza de modo que los cauchos naturales proporcionen elasticidad y los sintéticos, estabilidad térmica. El proceso de vulcanizado a que se someten los neumáticos es un entrelazamiento de cadenas de polímeros con moléculas de azufre a alta presión y temperatura. En este proceso, el caucho pasa de ser un material termoplástico a ser un elastómero. El negro de humo, formado por partículas muy pequeñas de carbono, aumenta la tenacidad y la resistencia a la tracción, a la torsión y al desgaste.

De forma general, el neumático está compuesto por diversos componentes. En la Tabla 2 se recoge la composición típica porcentual por componentes de los neumáticos.

Tabla 2.- Composición típica porcentual por componentes de un neumático fuera de uso.

| Componente | Turismos (%) | Vehículos Pesados (%) | Función |
|-----------------------------|--------------|-----------------------|---------------------------------|
| Caucho y elastómeros | 48 | 45 | Estructural-Deformación |
| Negro de humo | 22 | 22 | Mejora de propiedades físicas |
| Refuerzos metálicos (Acero) | 15 | 25 | Formación esqueleto estructural |
| Refuerzos textiles | 5 | 0 | Formación esqueleto estructural |
| Óxido de Zinc | 1.2 | 2.1 | Catalizador |
| Azufre | 1 | 1 | Agente vulcanizante |
| Aditivos y otros | 10 | 9 | |
| Peso del neumático (kg) | 6.5 – 9 | 55 – 80 | |

Fuente: (European Tyre Recycling Association, ETRA).

Respecto a la composición química de los neumáticos, esta puede ser muy variada dependiendo del fabricante, dureza, destino,... La composición química elemental media de los neumáticos usados, se recoge en la Tabla 3.

Tabla 3.- Composición química elemental de un NFU:

| Elemento | % peso |
|---------------------|-----------|
| C | 70 |
| H | 7 |
| S | 1 |
| N ₂ | 0.5 |
| O | 4 |
| ZnO | 1 |
| Fe | 16 |
| Ácido esteárico | 0.3 |
| Halógenos | 0.1 |
| Ligandos cupríferos | 200 mg/kg |
| Cd | 10 mg/kg |
| Cr | 90 mg/kg |
| Ni | 80 mg/kg |
| Pb | 50 mg/kg |

Fuente: (López, F.A. et al. 2009).

1.1.5 PROBLEMÁTICA DE LOS NFU

Para eliminar estos residuos se usa con frecuencia la quema directa que provoca graves problemas medioambientales ya que produce emisiones de gases que contienen partículas nocivas para el entorno. Aunque no es menos problemático el almacenamiento, ya que

provocan problemas de estabilidad por la degradación química parcial que éstos sufren y producen problemas de seguridad en el vertedero. Además, las acumulaciones de neumáticos forman arrecifes donde la proliferación de roedores, insectos y otros animales dañinos constituye un problema añadido. La reproducción de ciertos mosquitos, que transmiten por picadura fiebres y encefalitis, llega a ser 4.000 veces mayor en el agua estancada de un neumático que en la naturaleza. El espacio que ocupan los neumáticos usados y los incendios que se producen muchas veces en esos amontonamientos de neumáticos (y que envían cantidades enormes de CO₂ a la atmósfera) hacen necesario la potenciación de industrias de reciclaje de neumáticos y un mayor conocimiento por parte de los ciudadanos.

1.1.6 MARCO LEGAL ESPAÑOL DE NFU

Los neumáticos fuera de uso (NFU) son un residuo catalogado por la UE como residuo no peligroso (Lista Europea de Residuos. Código: 16.01.03), y su gestión está regulada, de forma general en la Ley 10/1998 Básica de Residuos y en particular en el Plan Nacional de Neumáticos Fuera de Uso 2001-2006, aprobado en octubre de 2001 (BOE núm. 260 de 30 de octubre de 2001) en Consejo de Ministros y Real Decreto 1619/2005, de 30 de diciembre (BOE núm. 2 de 3 de marzo de 2006) sobre gestión de NFU para regular las obligaciones de los agentes económicos que intervienen en todas sus fases y las condiciones generales de gestión de estos residuos. Dentro del Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) 2007-2015, se redacta el II Plan Nacional de Neumáticos Fuera de Uso (2007-2015 II PNFU) como revisión del Plan Nacional en vigor.

En 1999 la Unión Europea adoptó una directiva en la que prohibía la eliminación por depósito en vertedero de los neumáticos enteros a partir de 2003 y de los neumáticos troceados a partir de 2006. Esta Directiva se transpuso al derecho interno español a través de un Real Decreto de 27 de diciembre de 2001.

Más recientemente fue aprobado el Real Decreto 1619/2005, de 30 de diciembre, sobre la Gestión de Neumáticos Fuera de Uso (BOE Nº 2, de 3 de enero de 2006). Este real decreto tiene por objeto prevenir la generación de neumáticos fuera de uso, establecer el régimen jurídico de su producción y gestión, y fomentar, por este orden, su reducción, reutilización,

reciclado y otras formas de valorización, con la finalidad de proteger el medio ambiente (con excepción de los neumáticos de bicicleta y aquellos cuyo diámetro exterior sea superior a mil cuatrocientos milímetros).

En el Real Decreto 1619/2005 se establece la obligación de elaborar planes empresariales de prevención en el plazo de 18 meses a partir de la entrada en vigor del real decreto (4 de julio 2007) que serán renovados cada 4 años. Estos Planes de prevención identificarán los mecanismos de fabricación que prolonguen la vida útil de los neumáticos y facilitarán la reutilización y el reciclado de los neumáticos al final de su vida útil.

Asimismo, los productores quedan obligados a hacerse cargo de la gestión de los residuos derivados de sus productos y a garantizar su recogida y gestión de acuerdo con los principios de jerarquía establecidos en la Ley 10/1998 de Residuos. Las obligaciones que impone a los productores pueden realizarse de dos maneras:

- 1) Realizando directamente la gestión de los neumáticos fuera de uso derivados de los neumáticos que hayan puesto en el mercado nacional de reposición.
- 2) Entregándolos a gestores autorizados de neumáticos fuera de uso, bien participando en un sistema integrado de gestión o bien contribuyendo económicamente a los sistemas públicos de gestión de neumáticos fuera de uso, en medida tal que cubran los costos atribuibles a la gestión de los mismos.

A los efectos de fomentar una mayor y mejor concienciación ciudadana en materia de prevención de residuos y, concretamente, de los neumáticos fuera de uso, se establece la obligación de especificar en las facturas de venta de los neumáticos nuevos la repercusión en su precio final de los costes de gestión del residuo a que den lugar esos neumáticos cuando se conviertan en neumáticos fuera de uso. (Real Decreto 1619/2005).

1.2 FORMAS DE APROVECHAMIENTO

1.2.1 EL COMPOST Y EL PROCESO DE COMPOSTAJE

La introducción del compost está fundamentada en que la materia orgánica biodegradable es la más abundante en los RSU. El compost es un abono orgánico (no mineral), obtenido a partir de la descomposición de los residuos orgánicos. Es un producto estable y con múltiples propiedades beneficiosas para suelo y plantas. El proceso de compostaje se basa en una descomposición por fermentación aerobia de la materia orgánica. Este proceso se desarrolla en tres etapas (figura 6): la fase de descomposición (caracterizada por elevadas temperaturas y numerosos microorganismos) y la fase de maduración (con temperaturas en descenso, presencia de microorganismos y de algunos invertebrados), para llegar a una fase de estabilización del producto (las temperaturas se asemejan a las ambientales y disminuye sensiblemente el número de microorganismos).

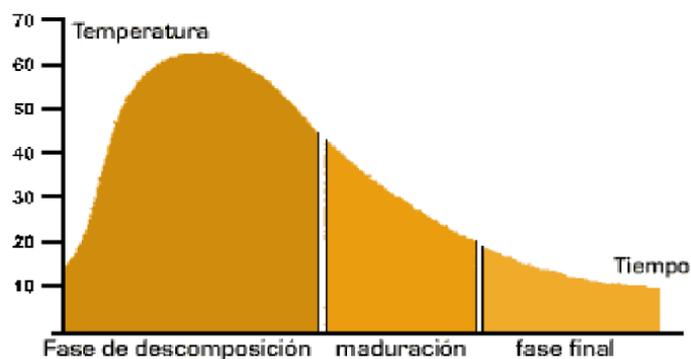


Figura 6.- Fases del proceso de compostaje.

La fermentación aerobia que sufren los residuos vegetales es un proceso biológico oxidativo controlado, en el que se desprende calor y se genera dióxido de carbono, agua, minerales y materia orgánica estabilizada (sin actividad biológica), según la siguiente reacción:



La reacción tiene lugar en dos etapas; en primer lugar se da la mineralización de la materia orgánica, que se descompone en dióxido de carbono y amoníaco. La segunda etapa es la oxidación de este amoníaco a óxido nitroso y la posterior nitrificación o formación de nitratos.

1.2.1.1 Métodos de compostaje

El compostaje es una tecnología muy flexible, susceptible de adaptarse a las circunstancias concurrentes en cada caso, desde pequeños volúmenes de residuos orgánicos (huerto familiar, finca agropecuaria, etc.) hasta las enormes cantidades generadas diariamente en las grandes ciudades.

Existe un cierto número de sistemas de compostaje, que pueden agruparse en abiertos y cerrados. En los sistemas cerrados, la degradación se realiza en el interior de unos reactores sometidos a unas condiciones aeróbicas. Las principales ventajas de estos sistemas radican en la rapidez del proceso y en la reducción de los efectos contaminantes, ya que los gases causantes de los malos olores pueden eliminarse mediante adsorción (biofiltros) o tratamientos químicos. Como principales inconvenientes cabe indicar tanto el alto coste de adquisición de los equipos, como la dificultad de su mantenimiento.

Los sistemas abiertos son los más económicos y fáciles de gestionar, por lo que están al alcance de cualquier colectivo y, por tanto, son los más utilizados. En este tipo de sistemas, los residuos orgánicos no se depositan en el interior de reactores, más bien se distribuyen en pilas o montones al aire libre o bajo cubierta, y la aireación se realiza con volteos regulares en forma manual o con el uso de maquinaria. También se pueden usar sistemas más tecnificados en pilas estáticas que dispongan de sistemas de inyección o de extracción de aire, con los que se busca acelerar el proceso de descomposición de los residuos orgánicos (C.H., Javier 2009).

Descripción básica de una planta de compostaje

La instalación se ajusta a las operaciones que se detallan en la figura 7. En ella se puede apreciar un proceso básico que comienza con la alimentación de residuos y termina con la

producción de compost y además, dos líneas más, una para la gestión de gases y olores y otra para la gestión de agua y lixiviados. Estas dos líneas permitirán un mejor desarrollo del proceso y también preservar el entorno de los impactos que se pudieran producir.



Figura 7: Esquema de una planta de compostaje

A continuación describiremos las distintas operaciones:

- **Recepción, pesaje y control:** todos los vehículos que transportan los residuos, antes de acceder a las instalaciones deben ser sometidos a un protocolo de admisión. Durante este protocolo, se realizan controles para identificar los residuos y determinar su origen, procedencia, composición, así como su cantidad. Para ello, la planta dispone de una báscula que permite, pesar los residuos de entrada, las salidas de productos acabados y los rechazos.
- **Almacenamiento temporal de residuos:** esta etapa se realiza justamente después del pesaje y control.

- **Pretratamiento:** en esta etapa se realiza la separación entre la materia inorgánica (destinada a triaje secundario) y la materia orgánica (destinada a producir compost). Luego a la fracción orgánica se le realizan las acciones necesarias para obtener un conjunto homogéneo que permita una buena fermentación. Las operaciones básicas son la reducción de tamaño (para aumentar la superficie de contacto y facilitar su manejo), y mezcla (con el objetivo de preparar una carga más homogénea).
- **Fermentación:** las plantas de compostaje disponen de túneles que suelen presentar una puerta que permite el acceso para la carga y descarga del producto. El suelo está perforado, con una densidad de ranuras que permite una dispersión regular del aire por toda su superficie. Por debajo del suelo, hay unos canales en los que se sitúan las tuberías de conexión con el sistema de ventilación, así como los conductos para la recogida de los lixiviados generados durante el proceso de fermentación. En el techo hay unos orificios que permiten introducir sondas para la medición de parámetros en el interior de la masa en fermentación (temperatura, oxígeno, dióxido de carbono y amoníaco). También en el techo, hay una red de difusores que permiten el riego del material. Después de llenar el túnel, se cierra la puerta y se procede a la puesta en marcha del proceso. En el interior de cada túnel, se dispone de los instrumentos necesarios para poder conocer, durante los 14 días que dura la fase de fermentación, las condiciones de proceso, compararlas con las definidas como óptimas, y así poder intervenir, en caso de que alguna no se ajuste a los valores establecidos.
- **Maduración:** En esta etapa del proceso se pretende, por una parte completar los procesos que no hayan finalizado en los túneles, y por otra, estabilizar la materia orgánica. Las operaciones básicas necesarias que la integran son: la **maduración dinámica** (Se trata de otro proceso aerobio en el que el contenido de O₂ en el interior de la masa, la temperatura y el grado de humedad, vuelven a ser los parámetros básicos que deben mantenerse, dentro de los rangos adecuados, para conseguir la óptima actividad biológica. Las condiciones adecuadas se consiguen mediante una volteadora, que realiza volteos sucesivos de la masa, debidamente espaciados en el tiempo y una red de aportación de agua para conseguir la humedad necesaria en cada momento) y la **maduración estática** (Durante esta etapa, el producto se mantiene durante 13 semanas en una sola meseta en la que no se realizan volteos).

- **Afino:** Una vez finalizado el proceso de maduración y para conseguir un producto de alta calidad, el compost estabilizado procedente de la maduración estática, es alimentado y depurado mecánicamente para eliminar, del producto final, todos aquellos elementos indeseables, ya sea porque son inertes, o bien, porque debido a sus dimensiones o naturaleza, ha sido imposible su fermentación. El Compost es afinado mediante la siguiente maquinaria:
 - o Un alimentador con dosificador y adaptado para su carga con pala mecánica.
 - o Una criba granulométrica tipo trómel, conformado por dos mallas consecutivas de chapa perforada para obtener dos componentes intermedios. El primero pasa al siguiente paso en el proceso y el segundo de mayor tamaño retorna al inicio del proceso de compostaje.
 - o Una criba densimétrica con sistema de extracción y decantación de polvo mediante ciclón y mesa vibratoria para la separación de partículas pesadas independientemente de su tamaño provista de sistema de alimentación con dosificador. El material obtenido de esta selección se almacena como producto terminado para poder ser sometido a una maduración mediante almacenamiento al aire libre.

- **Almacenamiento y ensacado:** con la posterior venta del producto.

1.2.1.2 Factores que influyen en el compostaje

Para la producción adecuada del compost se deben tener en cuenta ciertos factores; estos factores son:

- **Materiales orgánicos utilizados y su naturaleza:** lo ideal es tener una mezcla heterogénea, ya que hay materiales que se descomponen en poco tiempo, mientras que otros tienen periodos muy largos de degradación. La naturaleza de los compuestos estructurales influyen en la velocidad del proceso de degradación. Así, cuando predominan los compuestos bioresistentes (lignina, celulosa, grasas, etc.) la degradación de los residuos es mucho más lenta que cuando predominan los

compuestos orgánicos de bajo peso molecular. Asimismo, el contenido y proporción de los nutrientes esenciales para el metabolismo microbiano (carbono, nitrógeno, fósforo, microelementos, etc.) también presentan una gran influencia en la velocidad del compostaje.

- **Oxígeno:** la ausencia de oxígeno provoca que la materia orgánica se pudra, generando malos olores y retardando el proceso. Los parámetros más deseables se sitúan entre 15-21% de oxígeno.
- **Temperatura:** la temperatura de 60-65 °C garantiza que el compost esté libre de organismos patógenos y semillas fértiles de “malas hierbas”. Pero a la vez permite, la existencia de una gran cantidad de bacterias que descomponen la materia orgánica rápidamente.
- **Humedad:** la humedad es necesaria para que los microorganismos realicen sus procesos vitales. Un contenido bajo en humedad inhibe la actividad microbiana (por debajo del 8% el proceso se detiene). Un contenido alto en humedad reduce el oxígeno, alterando el equilibrio y produciendo malos olores al podrirse la pila de compost. El grado de humedad deseable está entre 45-55%.
- **Tamaño de partícula:** dado que la actividad microbiana se desarrolla principalmente en la superficie de las partículas, cuanto mayor es la superficie del sustrato mayor será la rapidez del ataque microbiano. No obstante, un tamaño muy fino de partícula no es conveniente debido a los riesgos de compactación del sustrato, lo que dificultaría una aireación adecuada. Los tamaños de partículas considerados óptimos oscilan entre 1 y 5 cm.
- **pH:** este parámetro afecta a las reacciones enzimáticas, de ahí que sea también un indicador importante de la evolución del compostaje. Las reacciones que más influyen en el pH son las de liberación de CO₂, de ácidos orgánicos y de iones alcalinos.
- **Relación C/N:** el equilibrio entre el nitrógeno y el carbono es importante para el desarrollo de una diversidad de organismos en el compost. La cantidad de carbono

debe ser superior a la de nitrógeno, ya que los microorganismos lo utilizan como fuente de energía. La relación C/N óptima se sitúa entre 25-35 partes de C por 1 de N. Si el nivel de N es muy alto este se desperdicia en forma de amoníaco (mal olor) o nitratos (contaminante para las aguas). Pero ante la falta de N la descomposición es más lenta (Climent, M.D et al., 1996).

1.2.1.3 Calidad del compost

El concepto calidad del compost es difícil de definir. Por un lado porque han de tenerse en cuenta múltiples aspectos, y por otro porque existe cierto margen de subjetividad: ¿qué se pretende con las normas de calidad del compost? ¿Qué sea aceptado? ¿Qué tenga un uso concreto? ¿Evitar contaminación, otros riesgos ambientales y molestias?, entre otras cuestiones.

La calidad del compost debería considerarse a partir de las características que resulten de aplicar un tratamiento respetuoso con el medio ambiente, acorde con una gestión racional de los residuos, y que tenga como objetivo elaborar un producto para uso agrícola. En general, los requerimientos de calidad de compost deberían ir dirigidos a conseguir: aspecto y color aceptables; higienización correcta; impurezas y contaminantes a nivel de trazas; nivel conocido de componentes agrónomicamente útiles y características homogéneas y uniformes que permitan, además, el almacenamiento sin experimentar alteraciones posteriores.

Para valorar la calidad de un compost es necesario evaluar detalladamente una serie de parámetros específicos medidos tanto a lo largo del proceso de compostaje como en el producto final, con el fin de establecer la mejor aplicación de dicho compost, ya sea como enmienda orgánica del suelo (mejorado del suelo), sustrato o componente de sustratos de cultivo, u otro tipo de usos o aplicaciones. Los parámetros a considerar contemplan las propiedades físicas, químicas y biológicas del compost, que permiten conocer el comportamiento de dicho compost en la aplicación elegida.

Los parámetros que pueden utilizarse para valorar la calidad del compost, así como la información proporcionada por cada uno de ellos, se recogen en la Tabla 4.

Tabla 4.- Parámetros a considerar para valorar la calidad del compost:

| Propiedad | Parámetro | Informa sobre |
|-----------|--|---|
| Física | • Densidad aparente | Transporte, manejo y aplicación |
| | • Color | Aceptación |
| | • Olor | Aceptación, higiene e impacto ambiental |
| | • Humedad | Transporte y manejo |
| | • Granulometría | Manejo, aceptación y efectos sobre el suelo/sustrato |
| | • Capacidad de retención de agua | Efectos sobre el suelo/sustrato y ahorro de agua |
| | • Presencia de inertes | Aceptación, impacto ambiental y seguridad |
| Química | • Contenido y estabilidad de la materia orgánica | Efectos sobre el suelo/sustrato y sobre los vegetales, y aceptación |
| | • Nutrientes minerales | Efectos sobre el suelo/sustrato y sobre los vegetales |
| | • Contaminantes | Salud, efectos sobre el suelo/sustrato y sobre los vegetales, e impacto ambiental |
| | • Sales solubles | Efectos sobre el suelo/sustrato y sobre los vegetales, e impacto ambiental |
| | • pH | Disponibilidad de nutrientes |
| Biológica | • Patógenos | Salud e impacto ambiental |
| | • Semillas de malas hierbas | Efectos sobre el suelo/sustrato y sobre la producción vegetal |

Fuente: Soliva, 2001.

Además, el destino final del compost también influye en su calidad, ya que cada aplicación o aprovechamiento requiere unas exigencias particulares. En la Tabla 5 se muestran algunos parámetros establecidos para evaluar la calidad del compost en función del uso final del mismo.

Tabla 5.- Parámetros a considerar para evaluar la calidad de un compost dependiendo del uso final del mismo:

| Parámetro | Uso* | | | |
|---------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------------|-------|
| | Sustrato para semillero | Venta como sustrato | Enmienda o abono orgánico | Mulch |
| Respuesta del crecimiento | ++ | ++ | ++ | - |
| Contenido en nutrientes | - | + | + | - |
| pH/Sales solubles | ++ | ++ | + | - |
| Color/Olor | ++ | ++ | + | + |
| Presencia de inertes | ++ | ++ | - | + |
| Maduración/Estabilidad | ++ | ++ | + | - |
| Tamaño de partícula | ++ | + | + | + |

* (-) importancia baja; (+) importancia media; (++) importancia alta

Fuente: Sullivan y Miller, 2005.

También deberán cumplirse siempre unos niveles mínimos de calidad, cuyo objetivo principal es impedir la transferencia de contaminantes (abióticos y bióticos) al medio. En la Tabla 6 se recogen los requisitos mínimos exigibles a los compost de residuos orgánicos comercializados en España, así como las propuestas europeas (UE).

Tabla 6.- Requerimientos mínimos de calidad de los compost en España y en la Unión Europea:

| Parámetro | España ¹ | | | Unión Europea | | | |
|-------------------------------------|---|--------------------------|------------------------|--|-----------------|----------------------|-------------|
| | Enmienda | | | Mejoradores de suelo y sustratos de cultivo ² | | Compost ³ | |
| | Compost | Compost vegetal | Abono | Compost | Compost vegetal | Clase 1 | Clase 2 |
| Humedad | ≤40% | ≤40% | Gránulo/Pellet ≤14% | | | | |
| Granulometría | 90% < 25mm | | 90% < 10mm | | | | |
| Piedras, gravas, etc. | >5mm, <5% | Sin impurezas ni inertes | | | | >5mm, <5% | >5mm, <5% |
| Plásticos, metales, vidrios, etc. | >2mm, <3% | | | | | >2mm, 0.5% | >2mm, <0.5% |
| Materia orgánica total | ≥35% | ≥40% | | >20% (ms) | >45% (ms) | | |
| Relación C/N | <20 | <15 | | | | | |
| Nitrógeno orgánico | | | ≥85% del N total | | | | |
| Metales pesados | mg/kg de materia seca | | | mg/kg de materia seca | | | |
| | Clase A | Clase B | Clase C | | | | |
| Cd | 0,7 | 2 | 3 | | | 0,7 | 1,5 |
| Pb | 45 | 150 | 200 | | | 100 | 150 |
| Cu | 70 | 300 | 400 | | | 100 | 150 |
| Zn | 200 | 500 | 1.000 | | | 200 | 400 |
| Ni | 25 | 90 | 100 | | | 50 | 75 |
| Cr (Total) | 70 | 250 | 300 | | | 100 | 150 |
| Cr (VI) | 0 | 0 | 0 | | | | |
| Hg | 0,4 | 1,5 | 2,5 | | | 0,5 | 1 |
| Patógenos | | | | | | | |
| (materias primas de origen animal) | <i>Salmonella</i> : Ausente/25g producto <i>Escherichia coli</i> : <1.000 NMP (Número Más Probable)/g producto | | | <i>Salmonella</i> : Ausente/50g producto <i>Clostridium perfringens</i> : Ausente/1g producto | | | |
| Organismos nocivos | | | | | | | |
| (materias primas de origen vegetal) | Aquellos contenidos en el RD 2071/1993, de 26 de noviembre (lista modificada por BOE núm. 113, de 12 de mayo de 2003), en la Ley 43/02 de Sanidad Vegetal y en la Orden 776/02 del MAPA | | | <3 semillas viables de malas hierbas/L producto | | | |
| Otros | Clase C, no aplicar a suelos agrícolas en dosis superiores a 5 t (ms)/ha × año | | | Sin restricciones de uso Aplicación al suelo <30 t (ms)/ha × 3 años | | | |

Fuente: Real Decreto 824/2005, de 8 de julio, sobre productos fertilizantes; Orden APA/863/2008, de 25 de marzo.

1.2.1.4 Aplicaciones del compost

El compost se utiliza de dos formas principales: como abono sólido o para extracción de lixiviados. Al ser aplicado de manera sólida al suelo, aumenta el porcentaje de materia orgánica en éste, además, aumenta la disponibilidad de nutrientes que pueden ser absorbidos por las plantas utilizando el sistema radicular, permitiendo un mejor desarrollo y crecimiento de los cultivos. Además del alto contenido de macro y micronutrientes, el compost contiene compuestos orgánicos importantes como los ácidos húmicos y flúvicos, aminoácidos y alcoholes. El uso de compost de forma líquida, aplicado de manera foliar, permite el biocontrol de los patógenos en las plantas al actuar sobre la superficie de las hojas y microbios asociados. También tiene efecto supresivo debido al amplio espectro de mecanismos, como la resistencia inducida, inhibición de la germinación de esporas, efecto antagónico y efecto bioestimulante (García Ruiz, E.V. y Apezteguía Galeano, H. 2001).

1.2.1.4.1 Tecnología de pirolisis en compost

La pirolisis se basa en la descomposición físico-química de la materia orgánica mediante la acción del calor y ausencia de un medio oxidante, los productos obtenidos de la pirolisis son gases, líquidos y residuos carbonosos, cuyas cantidades dependen de las propiedades de los productos a tratar y de los parámetros de operación del equipo. El rango de temperatura usado en estos equipos oscila entre los 150 y 900 °C. La reacción química en la pirolisis de compost sería la siguiente:



La biomasa está principalmente compuesta de carbón, oxígeno, hidrógeno y pequeñas fracciones de elementos minerales como potasio, fósforo, sulfuro y otras. Los componentes principales son normalmente conocidos como celulosa y hemicelulosa. Cuando la biomasa es quemada, el carbono reacciona con el oxígeno produciendo bióxido de carbono, agua y calor.

El residuo carbonoso con el cual vamos a trabajar es un subproducto de la pirolisis del compost, cuando en la pirolisis se pretende optimizar a producción de carbón, ésta se lleva a

cabo muy lentamente con tiempos de reacción de horas o incluso días. En resumen el proceso de pirólisis de biomasa es la descomposición térmica de compuestos orgánicos (macromoléculas de biomasa) en ausencia de oxígeno, sus productos principales son: carbón (carbón pirolítico y negro de humo), líquido pirolítico (bioaceite y fase acuosa) y fracción gaseosa.

1.2.2 TECNOLOGÍAS DE REUTILIZACIÓN Y VALORIZACIÓN DE NFU

Existen varios tipos de tecnologías empleadas para la recuperación y/o reciclaje de los NFUs; según el uso que se le vaya a dar, se emplearán una o varias tecnologías. Se pueden distinguir las siguientes:

- **Tecnologías fuera de los sistemas de reciclado del material:** se puede citar el denominado *Buffing* (suele ser una parte del proceso de recauchutado que no incluye a los neumáticos al final de su vida útil), recanalado y recauchutado.
- **Tratamientos Mecánicos:** proceso mecánico mediante el cual los neumáticos son comprimidos, cortados o fragmentados en piezas irregulares. Entre ellos se encuentran fabricación de balas, troceado (*ripping*), trituración (*cutting*).
- **Tecnologías de reducción de tamaño:** se distingue entre el realizado a temperatura ambiente, criogénico y húmedo.
- **Tecnologías de Regeneración:** desvulcanización, recuperación del caucho (*reclaiming*), modificación superficial, modificación biológica.
- **Tecnologías térmicas:** Pirólisis-Termólisis.

En la figura 8 se clasifican las diferentes tecnologías de reciclaje según el tratamiento:

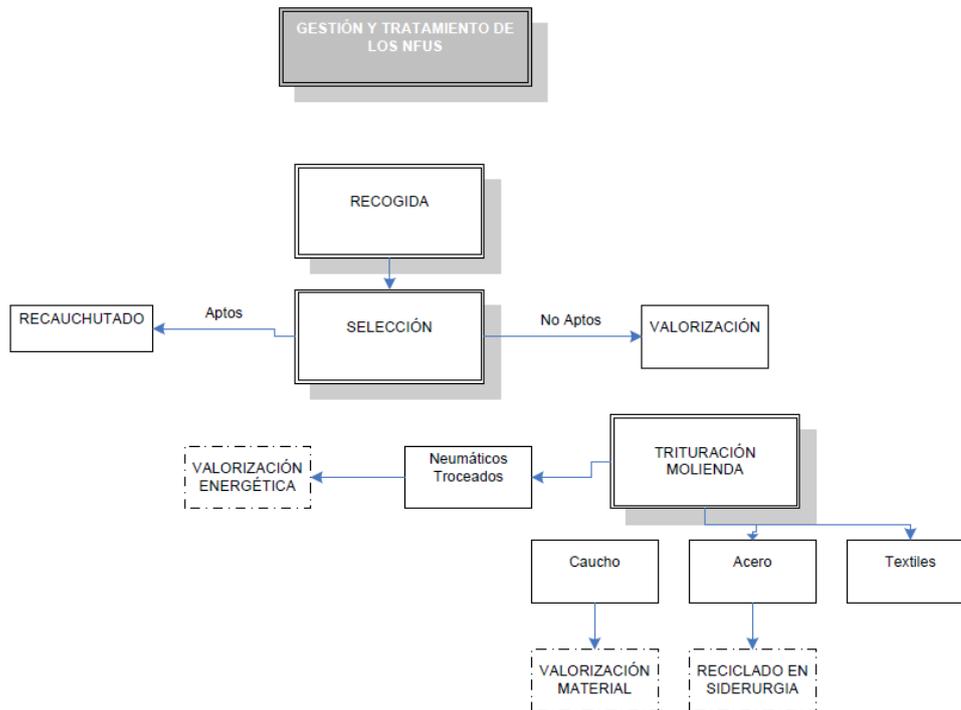


Figura 8.- Esquema de gestión de los neumáticos fuera de uso.

Las diferentes tecnologías de reciclaje de neumáticos requieren de un tratamiento cada vez más complejo. En la Figura 9 se clasifican las diferentes tecnologías de reciclaje según el nivel de tratamiento:

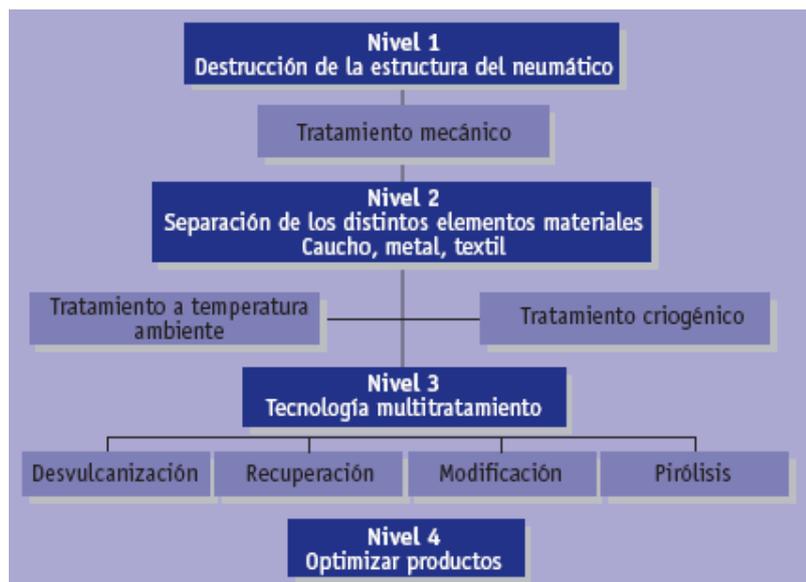


Figura 9.- Niveles de tratamiento.

Una vez hayamos recuperado el caucho las aplicaciones para este son básicamente las descritas a continuación:

- **Reutilización en la fabricación de nuevos neumáticos:** Los neumáticos actuales contienen aproximadamente un 5% en peso de GTR (fragmentación del neumático en granos). Algunos fabricantes de neumáticos consideran que el uso de hasta un 10% de caucho reciclado no altera sus prestaciones y calidad.
- **Desvulcanización:** Es un proceso costoso y poco utilizado si bien se están desarrollando nuevos procesos químicos, mecánicos (mediante ultrasonidos) y bacteriológicos que permitan una mayor utilización del GTR.
- **Fabricación de mezclas bituminosas para pavimentos de carreteras:** Se basa en la utilización de GTR como parte del material ligante o capa selladora del asfalto (caucho asfáltico) o como árido (hormigón de asfalto modificado con caucho). Dependiendo del sistema adoptado se pueden emplear entre 1000 y 7000 neumáticos por kilómetro de carretera de dos carriles, cifras tan elevadas que colocan a la reutilización en pavimento asfáltico como una de las grandes soluciones para emplear los NFUs.
- **En la industria del cemento:** Existen estudios sobre la adición de granulado de caucho procedente de NFUs en cemento u hormigón, encontrándose los mejores resultados sobre cemento autocompactante o Pórtland.
- **La regeneración del caucho:** consiste en la rotura de las cadenas que forman el material, fundamentalmente las cadenas S-S, mediante procesos térmicos y químicos. De estasse obtiene una materia prima que, aunque distinta de la original en cuanto a su calidad, puede volver a vulcanizarse y fabricar de nuevo caucho. Este nuevo caucho no es utilizado en la fabricación de nuevos neumáticos debido a las exigencias de calidad pero que tiene otras aplicaciones en la fabricación de productos de caucho o cubiertas macizas para determinados vehículos. El proceso es relativamente sencillo para el caucho natural, pero mucho más complicado cuando se aplica en cauchos sintéticos.

A continuación en la Tabla 7 se recogen las utilizaciones en España del caucho recuperado de los NFUs en función de su granulometría:

Tabla 7.- Aplicaciones del caucho recuperado de los NFUs en España según su granulometría

| Aplicaciones | Granulometría (mm) | % |
|---|--------------------|------|
| Bases elásticas en pavimentos deportivos | 1.5 – 5.0 | 13.4 |
| Campos de hierba artificial | 0.5 – 2.0 | 60.0 |
| Pavimentos multiusos | 1.5 – 4.0 | 1.3 |
| Suelos de seguridad | 1.5 – 4.0 | 11.3 |
| Aislamientos acústicos y contra el ruido | 0.5 – 1.5 | 3.3 |
| Pistas de atletismo | 1.5 – 4.0 | 5.0 |
| Industria del caucho y asfaltos modificados | 0.0 – 0.4 | 5.7 |

Fuente: IIPNFU, MMA 2008

Otra aplicación para los NFUs es a revalorización energética. Debido a la composición química del neumático, basada en un alto porcentaje de sustancias que proceden del petróleo, lleva asociado un poder calorífico elevado, próximo a las 7.500 kcal/kg (F.A.López et al. 2009), lo que le convierte en un combustible de sustitución, apto para usos industriales de gran demanda energética. Los procesos de revalorización energética son fundamentalmente tres:

1. **Valorización por regeneración de energía:** Es una solución muy limitada en España. Se utiliza en Baleares y Melilla donde la presencia de instalaciones del Consell del Parque de Tecnologías Ambientales en Mallorca y la empresa Remesa en Melilla, permiten el aprovechamiento para la obtención de energía eléctrica. En el año 2007, se estima que alrededor de un 2% del total de los NFUs se utilizó en este tipo de procesos. En estos casos, se han utilizado NFUs enteros.
2. **Valorización en hornos de cemento:** Con algunas pequeñas excepciones en las que el neumático puede ser utilizado entero, la introducción en los hornos requiere un triturado previo para su transformación en un combustible de sustitución con las características exigidas para ser alimentado sin que su empleo modifique los parámetros de combustión del horno. Su uso no está tan extendido en España como en el resto de países de nuestro entorno.
3. **Utilización en la industria siderúrgica:** Se trata de una iniciativa, aún por desarrollar. En el Horno Alto, la utilización de NFUs está basada en la sustitución de la antracita por

triturado de caucho que permitiría recuperar el acero incorporándolo al arrabio. Los problemas que plantea esta utilización son los contenidos de Zn y S. En el caso del Horno Eléctrico de Arco, la inyección de granulado de caucho o incluso de negro de humo pirolítico, permitirían aprovechar los contenidos en Fe y Zn así como el poder reductor del C.

Junto a estos procesos de valorización energética, se han desarrollado otros procesos, en mayor o menor estado de desarrollo, más respetuosos en cuanto a las emisiones gaseosas que la valorización energética. Estos procesos se pueden clasificar en función de las necesidades de oxígeno. Si la conversión de los NFUs se realiza con un déficit de oxígeno, combustión parcial, parte de la energía almacenada en forma de energía química del material orgánico, quedará liberada como gases de combustión; este proceso se conoce con el nombre de gasificación. Si la gasificación se realiza por vía seca, en ausencia total de oxígeno, el proceso se denomina pirolisis.

1.2.2.1 Tecnología de pirolisis en NFU

Entre las posibles vías de valorización de los neumáticos está la pirólisis, en la que los neumáticos se reducen a unas corrientes gaseosas, de aceite condensable, residuo carbonoso y metal. A pesar de las investigaciones realizadas, existen aún pocas instalaciones en España en operación comercial, si bien sigue habiendo en la actualidad proyectos basados en la pirólisis de neumáticos que tratan de llegar a la rentabilidad mediante distintas estrategias de valorización de los productos.

En el proceso de pirólisis se calientan los trozos de neumático (1-3 cm) a temperatura moderada (400-800°C) en ausencia de oxígeno o con una cantidad limitada del mismo. La degradación térmica del material produce una descomposición del neumático donde los elementos orgánicos volatilizables (principalmente cadenas de caucho) se descomponen en gases y líquidos, y los elementos inorgánicos (principalmente acero y negro de carbono no volátil) permanecen como residuo sólido.

Los gases pirolíticos están compuestos principalmente por metano, butenos y butanos junto con otros hidrocarburos ligeros; también contienen en baja proporción CO, CO₂, y H₂S. Los gases pirolíticos tienen un gran poder calorífico (68-84MJm⁻³). Los sólidos pirolíticos (de iguales dimensiones que el original) se desintegran fácilmente en polvo de carbono, cordones de acero y filamentos. Los productos obtenidos en la pirólisis son el residuo carbonoso, aceite y gas. Mediante la variación de la velocidad de calentamiento en el pirolizador se puede modificar la relación entre aceite condensable y gas no condensable (a mayor velocidad mayor producción de gas). Actualmente el aceite condensable es lo más problemático en un proceso de pirólisis, en cuanto a su aplicación. El gas de pirólisis se emplea como combustible para el propio reactor de pirólisis o para algún otro proceso como sustituto de combustible fósil.

La Figura 11 muestra las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura y para diferentes tipos de NFUs tratados. Los ensayos se realizaron en una atmósfera dinámica de N₂ (30 ml/min) y a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se utilizaron cantidades de muestra comprendidas entre 6 y 9 mg de diferentes tipos de neumáticos, utilizando un analizador térmico diferencial (TGA/DTA) Setaram System Evolution (López, F.A. et al. 2009).

Se observan tres zonas diferenciadas de pérdidas de peso asociadas a las siguientes reacciones químicas:

- Entre 25°C y 375°C, se produce la eliminación de los aceites ligeros contenidos en el neumático, con una pérdida de masa de un 14% respecto del peso inicial.
- Entre 375°C y 500°C, se produce la depolimerización del neumático, con una pérdida de masa de un 52%.
- Entre 500°C y 800°C, la pérdida de masa es muy pequeña, excepto en uno de los ensayos realizados en el cual, se registró una pérdida de masa de un 16%.

El resultado final de este proceso de pirólisis, realizado en el analizador térmico diferencial, es un sólido de color negro, negro de humo o negro de carbono, que contiene además ZnO, S, y acero. Por tanto se observa que para obtener negro de humo a partir de NFUs mediante pirólisis se deben de alcanzar temperaturas de unos 500°C, aunque esta temperatura puede variar en función del tipo de neumático. Un calentamiento a temperaturas

superiores, puede, en algún caso, favorecer una mayor eliminación de compuestos volátiles y obtener negros de humo con un mayor contenido en C fijo.

El análisis por difracción de RX de los residuos sólidos obtenidos después de la pirólisis realizada a diferentes temperaturas (Figura 10), indica que a 500°C las fases cristalinas presentes en él corresponden fundamentalmente a ZnO y S. Al aumentar la temperatura, se observa una progresiva disminución de los picos de difracción correspondientes al ZnO y del S y la aparición de picos correspondientes a α -ZnS. A 750°C la intensidad de las señales del sulfuro de azufre son mucho más intensas que las correspondientes al óxido de cinc. Por lo tanto, a temperaturas de pirólisis superiores a 500°C se produce la reacción de transformación:

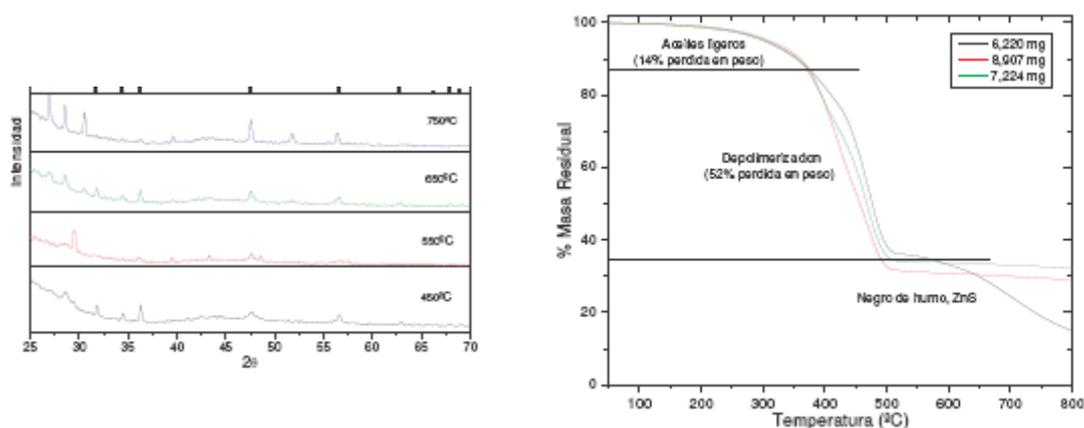
$$2\text{ZnO} + 2\text{S} \rightarrow 2\text{ZnS} + \text{O}_2$$


Figura 10. – A la izquierda podemos ver la representación de las curvas TGA obtenidas en la pirólisis de una muestra de NFU en un analizador térmico diferencial. En el lado derecho tenemos los diagramas de Difracción de RX de los residuos sólidos obtenidos a diferentes temperaturas de pirólisis.

Fuente: López, F.A. et al. 2009

Estos resultados indican que el negro de humo pirolítico contiene determinados compuestos presentes en el neumático original, fundamentalmente ZnO, S y volátiles. En función de la temperatura de pirólisis, estos compuestos pueden reaccionar entre sí y transformarse en otras fases diferentes que afectarán a las características físico-químicas del negro de humo resultante. En consecuencia, el negro de humo pirolítico es física y químicamente diferente del original empleado en la fabricación del neumático y por lo tanto, deberá de ser sometido a operaciones físicoquímicas de purificación para adaptar la

composición química y las características granulométricas a las exigencias del sector de fabricación del neumático. Actualmente en el proceso de pirólisis de neumáticos, para que la operación resulte rentable es necesario valorar tanto la corriente gaseosa como la corriente de aceites condensables, aunque el mayor margen de valorización esté en el negro de carbono pirolítico.

Los productos obtenidos mediante pirólisis y sus características dependen de la fuente de alimentación, las condiciones experimentales y de las características específicas del sistema empleado (tamaño y tipo de reactor, eficiencia de la transferencia de calor, tiempo de permanencia...). Se ha observado una relación inversamente proporcional entre el tamaño de las partículas de neumático y la conversión pirolítica, así como que la temperatura de degradación máxima del mismo tipo de caucho bajo idénticas condiciones depende de la composición del neumático empleado, o que las constantes cinéticas dependen de la velocidad de calentamiento o de la conversión.

1.2.2.2 Composición del negro de humo

En relación a composición del negro de humo, es de destacar que los contenidos en cenizas son en todos los casos superiores al 7%, con contenidos de C comprendidos entre 82 y 86%, variando la proporción de volátiles en función del tipo de neumático tratado. Estos resultados se corresponden con los valores analíticos de algunos tipos de negro de humo pirolítico obtenido en varias instalaciones españolas de tratamiento de NFUs.

En la Tabla 8 se recogen las composiciones químicas y poderes caloríficos de negro de humo pirolítico procedente de las plantas españolas de RMD y UNILEÓN (En la actualidad, ambas instalaciones están en fuera de uso industrial). Se observa que los contenidos en cenizas están alrededor del 14%, con 3% de S y un 3.6% de materiales volátiles. Los contenidos en C se encuentran entre 81 y 82%.

Tabla 8.- Composición química de negro de humo pirolítico procedente de diversas instalaciones españolas de tratamiento de NFU.

| ANÁLISIS ELEMENTAL | NEGRO DE HUMO PIROLÍTICO INDUSTRIAL | | | |
|--|-------------------------------------|----------|----------|-------|
| | RMD | Unileon1 | Unileon2 | Media |
| Procedencia → | | | | |
| Materias volátiles | 4.13 | 2.93 | 3.59 | 3.55 |
| Cenizas (815°C) | 13.42 | 14.42 | 13.78 | 13.87 |
| Carbono fijo (calculado) | 82.45 | - | - | - |
| Carbono | 82.22 | 81.22 | 82.08 | 81.84 |
| Hidrogeno | 0.63 | 0.6 | 0.52 | 0.58 |
| Nitrógeno | 0.29 | 0.26 | 0.26 | 0.27 |
| Azufre | 3.38 | 3.25 | 3.02 | 3.22 |
| Cloro | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.15 |
| Fluor (ppm) | 75 | - | - | 75.00 |
| Fósforo | - | - | - | - |
| Oxígeno (% calculado) | 0 | 0.05 | 0.04 | 0.03 |
| Poder calorífico superior, PCSv (kJ/kg.) | 28800 | 28670 | 28860 | 28777 |
| Poder calorífico inferior, PCIv (kJ/kg.) | 28666 | 28580 | 28720 | 28655 |
| Poder calorífico inferior, PCIp (kJ/kg.) | 28662 | 28580 | 28720 | 28654 |

El análisis químico de las cenizas, cuyo contenido aparece en la tabla anterior, se recoge en la Tabla 9, en la que se observa que los componentes fundamentales son el Zn, el Si y en menor proporción, el Fe. En nuestro estudio tendremos un seguimiento del Zn.

Tabla 9.- Composición química de las cenizas existentes en el negro de humo pirolítico (RMD):

| Componente | % peso |
|--------------------------------|--------|
| SiO ₂ | 18.9 |
| Al ₂ O ₃ | 1.5 |
| CaO | 7.9 |
| MgO | 1.9 |
| Na ₂ O | 0.4 |
| K ₂ O | 0.9 |
| MnO | 0.07 |
| TiO ₂ | 1.5 |
| SO ₃ | 12.3 |
| P ₂ O ₅ | 1 |
| Cu | 0.2 |
| Zn | 39 |
| Fe | 8.5 |
| Cl | 0.3 |
| Total | 94.37 |

Se puede obtener una composición porcentual media de los negros de humo pirolíticos (Tabla 10). Estos datos señalan que el negro de carbono procedente de los procesos pirolíticos solo podría ser destinado a la fabricación de elementos que no requieran elevadas características técnicas.

Tabla 10.- Componentes del negro de humo pirolítico (Composición media, % en peso):

| Componente | % Peso Medio |
|--|---------------------|
| Negro de Humo | 75 |
| Óxidos de Zinc, Hierro y Aluminio | 15 |
| Polímeros, caucho residual y S | 9 |
| SiO ₂ y otras fases minerales | 1 |

Se observa que en los negros de humo pirolíticos, la cuarta parte son impurezas lo cual limita sus aplicaciones y el valor añadido del producto. Por otra parte, estos datos ponen de manifiesto que sería posible mejorar las características físico-químicas de los negros de humo pirolíticos para obtener materiales de mejor calidad y dar valor añadido y mejorar la rentabilidad de los tratamientos pirolíticos.

En España, los procesos de pirolisis de NFUs no están demasiado implantados debido por una parte a factores de contaminación ambiental y por otra, a los costes elevados de las instalaciones. A diferencia de lo que sucede en otros países, la producción actual de negro de humo pirolítico es muy pequeña. Hasta hace algunos años, había varias instalaciones de este tipo pero en la actualidad tan solo la empresa PIROREC realiza este tratamiento.

1.2.2.3 Aplicaciones del negro de humo

El Negro de Humo es utilizado por empresas dedicadas a la industria de la construcción y la de asfaltos. También puede reciclarse en la industria neumático (como materia prima de buena calidad, ya que aumenta la tenacidad y la resistencia a la tracción, a la torsión y al desgaste) y en las fábricas de inyección de termoplásticos, bien por si solo o en forma de Masterbatch, industrias de tintes y pinturas, sector pirotécnico,...

1.3 PROBLEMÁTICA DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

Existen algunos aspectos negativos en el compost, particularmente cuando no está estabilizado (compost inmaduro), que pueden afectar el crecimiento y provocar daño en los cultivos por fitotoxicidad. Esto se ha atribuido a la presencia de sustancias tóxicas por la biodegradación insuficiente de la materia. Muchas materias primas del compost son ricas en metales pesados o ricos en sales solubles. Asimismo, los residuos orgánicos, suelen ser ricos en proteínas y formas nitrogenadas de bajo peso molecular, como urea y ácido úrico. Por ello, estos productos liberan importantes cantidades de amoníaco por hidrólisis enzimática cuando se compostan. Estas pérdidas por volatilización de amoníaco, poseen efecto fitotóxico conocido. Además, el amplio uso de compuestos fenólicos en diversas operaciones industriales, ha conducido a una amplia contaminación ambiental con dichos productos. Estos contaminantes son tóxicos y recalcitrantes y pueden encontrarse en distintos tipos de residuos. (Zubillaga, M.S et al., 2008)

Respecto al negro de humo hay que recordar que el caucho del que están formados los neumáticos contiene altos niveles de impurezas inorgánicas, particularmente Zn y S, que son usados como aditivos en los procesos de producción. Hay que ser previsibles con los lixiviados de estas especies ya que pueden restringir el uso de carbones derivados del caucho en aplicaciones en fase líquida, especialmente en aquellas que requieran un alto nivel de pureza como podrían ser los tratamientos de aguas potables.

1.3.1 CONCEPTO DE METAL PESADO

Se denomina metales pesados a aquellos elementos químicos que poseen un peso atómico comprendido entre 63.55 (Cu) y 200.59 (Hg), y que presentan un peso específico superior a 4 (g cm⁻³). Cabe destacar que en esta categoría entran prácticamente todos los elementos metálicos de interés económico, por tanto, de interés minero. Lo que hace tóxicos a los metales pesados no son en general sus características esenciales, sino las concentraciones en las que pueden presentarse, y casi más importante aún, el tipo de especie que forman en un determinado medio. Cabe recordar que de hecho los seres vivos “necesitan” (en pequeñas concentraciones) a muchos de éstos elementos para funcionar adecuadamente. Ejemplos de

metales requeridos por el organismo incluyen el cobalto, cobre, hierro, hierro, manganeso, molibdeno, vanadio, estroncio, y zinc. El caso del hierro es notable entre éstos, siendo vital para la formación de hemoglobina. Todos los metales pesados se encuentran presentes en los medios acuáticos (el agua químicamente pura no existe en la naturaleza), aunque sus concentraciones (en ausencia de contaminación) son muy bajas. Los metales pesados se encuentran en estas aguas como coloides, partículas minerales (sólidos en suspensión), o fases disueltas (cationes o iones complejos). La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables. Una vez emitidos, principalmente debido a la actividad industrial y minera, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años, contaminando el suelo y acumulándose en las plantas y los tejidos orgánicos. Además, su concentración en los seres vivos aumenta a lo largo de la cadena alimentaria.

1.4 NUEVAS VÍAS DE UTILIZACIÓN

1.4.1 EL CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado es un material carbonoso en el que se ha generado, por medio de diferentes tratamientos, un sistema poroso altamente desarrollado. Generalmente el residuo carbonoso producto de un proceso de pirolisis, es sometido a reacción con gases oxidantes (como CO_2 o aire), con vapor de agua, o con agentes químicos (como el H_3PO_4 , ZnCl_2 , KOH ,...), con el objeto de crear/aumentar su porosidad. De esta manera los carbones activados desarrollan una capacidad de adsorción extraordinariamente elevada.

Mediante el control adecuado de los procesos de carbonización y activación se puede obtener una gran variedad de carbones activados que posean diferentes distribuciones de tamaño de poros y diferentes capacidades de adsorción.

El carbón activado constituye uno de los adsorbentes más versátiles por su alta superficie específica (entendida esta como superficie de la interfase sólido-gas que ofrece el material a un determinado adsorbato), distribución polimodal de tamaño de poro, estructura porosa en forma de rendija y por su capacidad de presentar diferentes tipos de naturaleza química en su superficie. Por tanto sus principales aplicaciones están relacionadas con su capacidad para

ofrecer una elevada superficie de contacto sólido-fluido como recuperación de disolventes, control de las emisiones de vapores de gasolina, control de gases industriales, separación de gases, eliminación de olores en depuradoras de aguas residuales o soporte de catalizadores. También está ampliamente extendido su uso con el tratamiento de aguas (potables y residuales), decoloración de edulcorantes, proceso en la industria alimenticia y purificación de productos químicos y farmacéuticos.

Prácticamente cualquier material orgánico con elevado contenido en carbono es susceptible de ser utilizado como precursor de un carbón activado. Los carbonos activados obtenidos industrialmente generalmente provienen de madera, residuos forestales, huesos y cáscaras de frutos, turba,... También se están usando otros materiales como polímeros y fibras naturales o sintéticas como productos de partida.

Un precursor adecuado es aquel que cuenta con: elevado contenido en carbono, buena disponibilidad y bajo coste, bajo contenido en materia mineral y en que el carbón resultante sea susceptible de ser activado de manera efectiva para desarrollar una capacidad de adsorción adecuada.

1.4.1.1 PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS

a) Carbonización y activación

En la carbonización, el precursor es sometido a elevadas temperaturas (generalmente superiores a los 800 °C) en atmósfera inerte para eliminar las sustancias volátiles y dejar un residuo carbonoso sólido. Durante la eliminación de volátiles, la salida de los gases y vapores del precursor produce una porosidad “incipiente” en el carbonizado, la cual se desarrolla posteriormente cuando el residuo carbonoso se somete a la etapa de activación. Esta consiste en hacer reaccionar al agente activante con el material carbonizado de forma que se produzca una eliminación selectiva de átomos de carbono (“quemado selectivo”) que va horadando progresivamente al carbonizado, desarrollando una extensa red de poros, hasta transformarlo en un carbón activado.

En cuanto a la naturaleza del agente activante, existen dos grandes tipos de activación: la denominada activación física y la activación química:

- En la **activación física**, los agentes activantes que se suelen usar son gases moderadamente oxidantes. Principalmente aire, vapor de agua y CO_2 . Estos agentes dan lugar a reacciones químicas que eliminan selectivamente átomos de carbono (aquellos más reactivos) produciendo así la porosidad.
- En la **activación química**, el precursor se hace reaccionar con un agente químico. En este tipo de activación, se hace necesaria una etapa posterior de lavado del carbón activado para eliminar los restos del agente activante. Existen numerosos compuestos que podrían ser usados como agentes activantes, sin embargo los más usados son el cloruro de zinc (ZnCl_2), el ácido fosfórico (H_3PO_4) y el hidróxido de potasio o sodio (KOH ó NaOH).

b) Post-tratamientos

Además de los métodos específicos de preparación de carbones activados, hay que tener en cuenta que, en muchas ocasiones, es necesario producir variedades de carbón especiales, por lo que una vez fabricados es necesario procederá realizar tratamientos posteriores que los modifiquen. Así, es bastante común (para aplicaciones como la industria farmacéutica) que se deba eliminar la mayor parte de las impurezas inorgánicas (cenizas). Para esto, se suele lavar el carbón con ácidos como el clorhídrico, lo que debe ir seguido de un lavado exhaustivo con agua. En el caso de carbones preparados a partir de materiales lignocelulósicos, este simple tratamiento puede reducir el contenido en cenizas a valores por debajo del 1%, suficiente para la mayoría de las aplicaciones. La reducción de las cenizas es más difícil en carbones preparados a partir de carbones minerales como la hulla, por el elevado contenido en compuestos inorgánicos del precursor.

Puesto que las propiedades adsorbentes del carbón activado vienen también condicionadas por la naturaleza química de su superficie, es bastante común someter al carbón a tratamientos adicionales para modificar parcialmente su superficie a nivel

químico. Si la modificación implica el aumento del contenido en grupos superficiales de oxígeno, los tratamientos más importantes son la oxidación con aire, ozono, ácido nítrico, persulfato amónico o peróxido de hidrógeno. La elección de uno u otro tratamiento estará basada en el número y tipo de grupos que se deseen introducir. En cambio, si se busca el contenido de dichos grupos, se recurre a tratamientos de desorción en helio o hidrógeno a alta temperatura para eliminar parcial o totalmente los grupos superficiales de oxígeno. Otras posibles modificaciones del carbón activado pueden estar relacionadas con la introducción de grupos halogenados con cloro o bromo, de grupos derivados del azufre con sulfuro de hidrogeno y de grupos nitrogenados con amoníaco. Se tiene así un amplio abanico de posibilidades para poder funcionalizar el carbón activo y hacerlo más selectivo, aumentando las posibilidades de retención de compuestos específicos.

Una aproximación diferente es la impregnación del carbón activado con determinados productos químicos. Así, carbones que se han utilizado para la protección frente a gases tóxicos en guerra química, como por ejemplo el cianuro de hidrógeno o el cloruro de cianógeno, se han impregnado con sales de cromo y cobre. El carbón activado impregnado con ioduro potásico o con aminas es utilizado en los reactores nucleares para la retención de compuestos de yodo radioactivos. Para la purificación de agua potable es bastante normal utilizar carbones activados impregnados con pequeñas proporciones de plata, por su efecto bactericida. En el caso de la eliminación de olores de las plantas depuradoras de aguas residuales, el carbón activado suele ser impregnado con hidróxido sódico o potásico. EL método de impregnación también se utiliza de cara a depositar metales en el carbón activado con vistas a su aplicación en procesos catalíticos.

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es estudiar las características y propiedades de lixiviación de cuatro materiales carbonosos (procedentes de un residuo sólido de compost resultante de un proceso de pirolisis, un negro de humo y estos mismos después de ser sometidos a un proceso físico de activación) producidos en una empresa de la zona, Black&Green ubicada en Guadasequies (Valencia) y dedicada fundamentalmente al aprovechamiento térmico de neumáticos fuera de uso. El compost original procede de la planta clasificación y compostaje de Guadassuar (Valencia). Se pretende estudiar la viabilidad de su aprovechamiento como adsorbentes para el tratamiento de aguas residuales que podría suponer una nueva aplicación para estos productos carbonosos obtenidos.

Concretamente el objetivo principal de este trabajo es el estudio de lixiviación de posibles metales presentes en los residuos originales, así como el efecto que sobre ellos tiene la etapa de activación.

También se estudiarán los siguientes aspectos:

- Determinar los principales metales lixiviados de distintos adsorbentes preparados a partir de residuos sólidos.
- Cuantificar la cantidad lixiviada de estos metales y clasificarlos en función de su peligrosidad.
- Estudiar el efecto del pH del medio lixivante sobre la extracción de metales del adsorbente.
- Estimar el efecto que sobre la lixiviación tiene el proceso de activación de los diferentes adsorbentes.

Con todo ello podremos verificar si los residuos añaden cantidades de tóxicos que puedan ser perjudiciales o no para consumo humano, agua de riego,...

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1 MATERIAL Y EQUIPOS

- **Residuo sólido resultante de la pirolisis de compost:** En la provincia de Valencia existen 2 plantas de compostaje, en Quart de Poblet, y Guadassuar; la planta de Guadassuar (de la cual proviene el compost utilizado en este proyecto) tiene una capacidad de tratamiento de 216.000 t/a; la producción de compost y de recuperación de materiales es acorde con la capacidad de tratamiento.
- **Negro de humo:** El proceso de obtención del Negro de Humo corresponde a un proceso de pirolisis, como productos de esta reacción obtenemos hidrocarburos semi-ligeros líquidos: del tipo parafinas e isoparafinas, naftenos, olefinas (naftas y gasóleos). Y como producto sólido se obtiene Negro de Humo con los siguientes rendimientos: Gas de proceso (7%), hidrocarburos líquidos (40%) y Negro de Humo (51%).

A continuación en la tabla 8 se muestra el análisis de humo negro y en la tabla 9 la de sus cenizas. El humo negro se ha analizado por sus contenidos en carbonos, hidrógenos, nitrógenos y sulfuros. Los metales pesados fueron determinados por muestra total. La muestra se extrajo con tolueno y los PAHs fueron determinados. Los contenidos en cenizas de la muestra fueron obtenidos, los restos de cenizas resultantes fueron digeridas y se obtuvieron los metales contenidos.

Tabla 8.- Composición del negro de humo:

| ANALYSIS | RESULTS | UNITS |
|--|---------|---------|
| Elemental Analysis – Total Sample | | |
| Carbon Content | 81.7 | % wt/wt |
| Hydrogen Content | 0.4 | % wt/wt |
| Nitrogen Content | 0.4 | % wt/wt |
| Sulphur Content | 3.0 | % wt/wt |
| EPA 16 – Total Sample | | |
| Naphthalene | 1637 | µg/kg |
| Acenaphthylene | 3.8 | µg/kg |
| Acenaphthene | 168 | µg/kg |
| Fluorene | 88 | µg/kg |
| Phenanthrene | 85 | µg/kg |
| Anthracene | 30 | µg/kg |
| Fluoranthene | 14 | µg/kg |
| Pyrene | 19 | µg/kg |
| Benz(a)anthracene | 2.9 | µg/kg |
| Chrysene | 4.8 | µg/kg |
| Benzo(b)fluoranthene | 1.0 | µg/kg |
| Benzo(k)fluoranthene | 1.0 | µg/kg |
| Benzo(a)pyrene | 1.0 | µg/kg |
| Indeno(1,2,3,cd)pyrene | 1.0 | µg/kg |
| Dibenz(a,h)anthracene | 1.0 | µg/kg |
| Benzo(g,h,l)perylene | 1.0 | µg/kg |
| ICP-MS – Total Sample | | |
| Antimony | 4350 | µg/l |
| Arsenic | 1060 | µg/l |
| Barium | 11700 | µg/l |
| Cadmium | 2800 | µg/l |
| Chromium | 9890 | µg/l |
| Cobalt | 314000 | µg/l |
| Copper | 150000 | µg/l |
| Lead | 53500 | µg/l |
| Mercury | <100 | µg/l |
| Nickel | 10600 | µg/l |
| Selenium | <5000 | µg/l |

Fuente: Sunbury Technology Centre

Tabla 9.- Composición de las cenizas:

| | | |
|--------------------------------|-------|--------|
| Ash content (at 550 °C) | 13 | %wt/wt |
| ICP-OES of Ash | | |
| Concentration of Aluminium | 867 | mg/kg |
| Concentration of Calcium | 4280 | mg/kg |
| Concentration of Chromium | 50 | mg/kg |
| Concentration of Copper | 40 | mg/kg |
| Concentration of Iron | 2270 | mg/kg |
| Concentration of Potassium | 1040 | mg/kg |
| Concentration of Magnesium | 1110 | mg/kg |
| Concentration of Manganese | 10 | mg/kg |
| Concentration of Sodium | 655 | mg/kg |
| Concentration of Nickel | <50 | mg/kg |
| Concentration of Phosphorus | <3500 | mg/kg |
| Concentration of Lead | <500 | mg/kg |
| Concentration of Sulphur | 2660 | mg/kg |
| Concentration of Silicon | 27200 | mg/kg |
| Concentration of Titanium | 99 | mg/kg |
| Concentration of Vanadium | <26 | mg/kg |
| Concentration of Zinc | 47600 | mg/kg |

Fuente: Sunbury Technology Centre

- Proceso de activación:** el proceso de activación fue realizado por la empresa Pirotec S. L. Se trata de un proceso de activación física, en el cual se somete al negro de humo a elevadas temperaturas y una baja cantidad de oxígeno dentro de un horno rotatorio que funciona de forma continua, entrando negro de humo por un extremo y saliendo negro de humo activado por el otro. Los parámetros de temperatura, oxígeno i tiempo de residencia del negro de humo en el horno son parámetros propios de la empresa Pirotec S. L. y por tanto no están disponibles para su publicación.
- pH-metro Crison Basic 20:** la medida de pH se realizo con un pH-metro Crison Basic 20 equipado con electrodo específico, calibrado con tres disoluciones patrón de pH 4, 7 y 9 respectivamente y sonda de temperatura.

Es un modelo sencillo diseñado en base a la funcionalidad pero a la vez completo y equipado con todo lo preciso para medir correctamente el pH. Es ideal para medidas rutinarias en la industria alimentaria, química, farmacéutica; entre otras y también en la enseñanza.

Los accesorios del equipo como los frascos de calibración con el correspondiente imán agitador, facilitan el ahorro de tampones. Con sólo 40ml de tampón se pueden realizar más de 10 calibraciones.



Figura 13.- pH-metro Crison Basic 20

Características clave:

- Medida por estabilidad o en continuo.
 - Resolución de 0.01 pH.
 - Calibración de pH con 1, 2 ó 3 tampones seleccionables.
 - Calibración de mV con patrón redox.
 - Frecuencia de calibración programable entre 0 horas y 7 días.
- **Conductímetro Crison CM 35:** la medida de la conductividad se realizo con un conductímetro Crison CM 35 equipado con electrodo específico, calibrado con una disolución patrón de 12,88 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Dos instrumentos en uno. Las células de conductividad que habitualmente se utilizan con el CM 35 llevan el sensor de temperatura incorporado. Por lo tanto, además de medir la conductividad puede utilizarse el instrumento como termómetro hasta 60 u 80 $^{\circ}\text{C}$ según la célula utilizada.



Figura 14.- Conductímetro Crison CM 35.

Características clave:

- Display LCD doble, para lectura simultánea de la conductividad específica a la temperatura de referencia seleccionada, 20 o 25 °C, y de la temperatura real de la muestra.
 - Doble función: conductímetro y termómetro de precisión.
 - Calibración en uno, dos o tres patrones.
 - Medida de salinidad.
 - Cambio de escalas automático.
- **Espectroquant Nova 60:** el fotómetro Spectroquant® NOVA 60 permiten analizar todos los parámetros importantes para agua y aguas residuales en cubetas. Se pueden guardar de forma permanente los métodos 170 aplicaciones. Son adecuados para los tests en cubetas Merck Spectroquant®. Los espectrofotómetros Spectroquant® PHARO 100 / 300 miden a su vez todos los parámetros del agua comprendidos en el rango visible desde 320 a 1100 nm (PHARO 100) y UV y visible desde 190 - 1100 nm (PHARO 300).



Figura 16.- Spectroquant Nova 60

Es un instrumento que permite comparar la radiación de absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto, y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia. Un espectrofotómetro es un instrumento que tiene la capacidad de manejar un haz de Radiación Electromagnética (REM), comúnmente denominado Luz, separándolo en facilitar la identificación, calificación y cuantificación de su energía. Su eficiencia, resolución, sensibilidad y rango espectral, dependerán de las variables de diseño y de la selección de los componentes ópticos que lo conforman.

- **Reactivos:** la Tabla 11 recoge las principales características y sustancias químicas utilizadas en la realización de los experimentos. Todas las disoluciones necesarias se prepararon con agua desionizada ultrapura obtenida en un equipo Milli-Q.

Tabla 11.- Sustancias químicas y sus principales características:

| Compuesto | Fórmula | Pureza | Estado | Empleo |
|---------------------|---|--------|---------|-----------------|
| Ácido nítrico | HNO ₃ | 90 % | Líquido | Acidificación |
| Ácido sulfúrico | H ₂ SO ₄ | 96 % | Líquido | Preparación DQO |
| Dicromato potásico | K ₂ Cr ₂ O ₇ | 99,9 % | Sólido | Preparación DQO |
| Hidróxido sódico | NaOH | 90 % | Líquido | Alcalinización |
| Sulfato de mercurio | HgSO ₄ | 99 % | Sólido | Preparación DQO |
| Sulfato de plata | Ag ₂ SO ₄ | 99,5 % | Sólido | Preparación DQO |

3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Lo primero es realizar los ensayos de lixiviación y para ello necesitamos conocer la cantidad de lixiviante y soluto que debemos utilizar. Estos fueron calculados siguiendo los pasos de la Norma UNE-EN 12457-2 Julio 2003 descritos a continuación:

- 1) Determinación del contenido en materia seca y de la humedad: para ello se necesita poner a estufa una muestra de cada residuo para eliminar la parte humedad y poder calcular el contenido en materia seca y la humedad.

El contenido en materia seca (DR en %) se calcula como se indica a continuación:

$$DR = 100 \times M_D / M_W \quad (1)$$

El contenido e humedad (MC en %) se calcula como se indica a continuación:

$$MC = 100 \times (M_W - M_D) / M_D \quad (2)$$

Cantidad de lixiviante (en l) a añadir:

$$L = (10 - MC/100) \times M_D \quad (3)$$

Una vez conocida la cantidad de lixiviante (200 ml) por cantidad de soluto (20g) ha añadir se mesuró el pH, Tª y conductividad del lixiviante previamente a la adición del soluto. Los

materiales utilizados para dichas medidas fueron: pH-metro crison basic 20 para las medidas del pH y el conductímetro crison CM 35 para medir la conductividad del agua.

Posteriormente se adicionó el soluto a cada lixiviante y se agitó a 110 U/min durante 24 h. (en un agitador electrónico) a una temperatura constante de 20 °C de acuerdo a la Norma UNE-EN 12457-2 Julio 2003.

2) Paso de separación líquido-sólido:

Se permite que los sólidos suspendidos se depositen durante 15 min \pm 5 min.

Se filtra el eluato sobre filtros de membrana empleando dispositivos de filtración de presión o vacío.

Se mide el pH, temperatura y conductividad.

3.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS

A continuación se describen los métodos analíticos que son necesarios realizar al eluato obtenido de cada muestra para poder hacer el estudio de metales pesados y DQO (Clesceri, L.S. et al., 2005).

3.3.1 DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS

Se realizaron análisis químicos por medio de espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), para determinar la concentración de macro y micronutrientes como: Cd, Cr, Cu, Mn, Zn, Pb y Ni. La ICP-AES es una técnica multielemento que permite el análisis simultáneo de un gran número de elementos. Se basa en la medición de la radiación de la línea espectral emitida por átomos excitados en un plasma de Ar generado por calentamiento inductivo con un campo electromagnético de alta frecuencia. Los principales componentes de un instrumento ICP-AES son la antorcha plasmática, el nebulizador y el policromador. La antorcha consiste en 3 tubos concéntricos de cuarzo rodeados por una bobina de inducción enfriada por agua conectada a un generador de alta

frecuencia. El plasma es creado al hacer que el Ar sea conductivo al exponerlo a una descarga eléctrica que crea electrones e iones. Bajo la influencia del campo electromagnético de alta frecuencia, las partículas cargadas calientan el argón hasta que el plasma alcanza una temperatura de 5500-8000 °K. Esto lleva a una vaporización casi completa del analito y a una alta eficiencia de atomización. La solución de la muestra es introducida vía nebulizador dentro de la antorcha utilizando un flujo transportador de Ar de 1 L/min. Para el gas que enfría se requiere de un flujo de gas mucho mayor, por lo general, 10 L/min. La técnica más común de introducción de la muestra es vía nebulizador. Se utilizan varios tipos de nebulizadores para generar aerosoles a partir de muestras líquidas: nebulizador concéntrico, nebulizador Babington, nebulizador de flujo cruzado y nebulizador ultrasónico. Cada tipo de nebulizador presenta características diferentes respecto a eficiencia, tolerancia a altas cargas de sales y estabilidad. Existe una amplia variedad de técnicas de introducción de la muestra en la ICP-AES además de los nebulizadores convencionales: nebulización termo-spray, evaporación electrotérmica, generación de hidruros y muestra sólida directa utilizando ablación laser.

El policromador sirve para separar las líneas espectrales para los diferentes elementos. Pueden distinguirse dos tipos de instrumentos de ICP-AES:

- Los espectrómetros de lectura directa que poseen varias ranuras de detección prealineadas que permiten la detección simultánea de todos los elementos de interés. En este diseño, las líneas analíticas, por ejemplo el tipo de elementos medidos, no pueden cambiarse con facilidad.
- Los espectrómetros secuenciales más flexibles que utilizan sólo un canal. Los diferentes elementos son detectados secuencialmente al rotar el monocromador, lo que obviamente ocupa mucho más tiempo que el enfoque simultáneo.

Para la determinación simultánea de varios elementos, debe establecerse un compromiso en las condiciones de la fuente a fin de obtener una respuesta máxima y una buena linealidad. ICP tiene un rango dinámico lineal de tres a seis órdenes de magnitud, permitiendo la determinación de un amplio rango de concentraciones sin dilución o preconcentración (por ejemplo rango de concentración para el análisis de Zn, de 0,04 a 10 µg/mL). Las interferencias químicas y los efectos de la matriz se deben a una mayor temperatura del plasma menos

severa que en AAS (Espectrometría de absorción atómica). Los límites de detección para la ICP-EAS están aproximadamente en el mismo rango que para la FAAS (Espectrometría de absorción atómica de llama). El método también tiene sus desventajas. El espectro de emisión de ICP puede ser complejo y por lo tanto, ocurren frecuentemente interferencias espectrales de los elementos de la matriz, de especies moleculares o del gas argón. Estas pueden ser minimizadas utilizando espectrómetros de alta resolución. Adicionalmente, se han desarrollado métodos complejos de corrección para compensar estos efectos. Otra desventaja se encuentra en el alto costo del sistema y del funcionamiento de éste debido al alto consumo de Ar. Sin embargo, ICP-EAS ha encontrado una amplia aplicación en el análisis de alimentos debido a su muy alto rendimiento de muestras.

- **Métodos de análisis de metales pesados en los eluatos de humo negro y humo negro activado:**

Las muestras de humo negro y humo negro activado fueron enviadas a los laboratorios de Valencia para su análisis por el método de ICP-EAS. Previamente las muestras fueron filtradas con filtros de membrana de 0,45 μm y se introdujeron en cubetas de plástico de 50 ml provistas de tapón de rosca.

- **Métodos de análisis de los metales pesados en los eluatos de compost y compost activado:**

Las muestras de compost y compost activado fueron enviadas a los laboratorios de Valencia para su análisis por el método ICP-EAS.

Previamente las muestras fueron digeridas con ácido, esta técnica se emplea para reducir la interferencia causada por la presencia de materia orgánica y convertir los metales a una forma en que si se puedan analizar: generalmente el metal puro. La digestión con Ácido Nítrico es adecuada para la extracción de diversos metales, además de que los nitratos proporcionan una buena matriz para las determinaciones mediante espectrofotometría de Absorción Atómica. En algunos casos los ácidos pueden interferir en el análisis de algunos metales.

Materiales necesarios:

- Parrilla de calentamiento (Figura 15).
- Probetas y tubos de digestión (lavadas con ácido y enjuagadas con agua destilada).
- Perlas de ebullición.
- Matraz aforado de 50 ml.
- Ácido Nítrico concentrado.

La digestión con HNO_3 se llevó a cabo de la siguiente manera:

- Se pipetearon 40 ml de muestra bien agitada y se introdujo en un tubo de digestión.
- Adición de 5 ml de HNO_3 a cada muestra.
- Se llevo a evaporación sobre la plancha de calentamiento hasta reducir el volumen a 15 ó 20 ml.
- Enfriar la muestra, lavar las paredes del tubo de digestión con agua destilada.
- Transferir a una probeta de 50 ml y enrasar con agua miliQ.
- Filtrar con filtros de membrana de 0,45 μm .
- Se introduce el filtrado en probetas de plástico de 50 ml provistos de tapón de rosca.



Figura 15.- Plancha o parrilla de calentamiento

3.3.2 DETERMINACIÓN DE LA DQO

- **Concepto de DQO:**

La DQO se traduce literalmente “demanda química de oxígeno”. Desde el punto de vista ambiental es una medida aproximada del contenido total de materia orgánica presente en una muestra de agua. En las pruebas de DQO se acelera artificialmente el proceso de oxidación que realizan los microorganismos (oxidación forzada) utilizando oxidantes químicos y métodos debidamente estandarizados, que tienen por objeto garantizar la reproducibilidad y comparabilidad de las mediciones.

- **Material:**

- Espectrofotómetro Espectroquant Nova 60.
- Termo digestor capaz de alcanzar y mantener la Tª de 148 ± 5 °C.
- Material vario de laboratorio (vasos de precipitado, pipetas,...)

- **Procedimiento:**

Los valores de DQO se midieron mediante el método estándar de oxidación con dicromato potásico en reflujo cerrado y posterior determinación colorimétrica del Cr^{3+} formado, empleando un espectrofotómetro Spectroquant NOVA 60 de la marca Merck. El procedimiento seguido se describe en el Standard Methods (2005).

Se emplearon cubetas cilíndricas de vidrio (16 mm x 100 mm longitud) provistas de tapón roscado. A cada cubeta se añadió dicromato potásico en medio ácido junto con sulfato de plata, que funciona como catalizador.

El procedimiento de medida es el siguiente:

- 1- Se añaden 1,5 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (reactivo A) y 3,5 mL de Ag_2SO_4 (reactivo B).
- 2- A continuación se añaden 2,5 mL de muestra (previamente filtrada con filtros de membrana de $0,45 \mu\text{m}$).
- 3- Se cierra la cubeta y se agita vigorosamente.

- 4- Se realiza la digestión de la muestra dos horas en un termo-reactor a 148 °C. Durante este tiempo se produce la oxidación de la materia orgánica y la reducción del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a Cr^{3+} .
- 5- Tras la digestión se dejan enfriar las cubetas 2 horas (hasta temperatura ambiente).
- 6- Finalmente se mide la absorbancia en el espectrofotómetro a la longitud de 410 nm y 445 nm, proporcionando el valor de DQO a partir del Cr^{3+} producido.

Para la determinación de la DQO del lixiviado se filtró la muestra con filtros de membrana de 0,45 μm para la posterior medida de la absorbancia. Este método consiste en preparar 2 viales por muestra para tener mayor reproducibilidad de los resultados, los viales contienen: 1,5 ml de dicromato potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 3,5 ml de sulfato de plata (Ag_2SO_4) y 2,5 ml del eluato obtenido filtrado con membrana de 0,45 μm . Estas muestras se dejan durante 2 horas a una temperatura de 148 °C, luego se dejan enfriar durante 2 horas más y posteriormente se mide la absorbancia con el espectrofotómetro a una longitud de onda de 410 y 445.

La conversión de absorbancia a concentración de DQO se realizó mediante un calibrado previo llevado a cabo empleando muestras patrón de hidrogenoftalato potásico en agua con valores de DQO de 100, 250, 500 y 800 mg/L (Figura 17). El gráfico de la derecha es el calibrado para el compost activado y el gráfico de la izquierda es el calibrado para el negro de humo, negro de humo activado y compost.

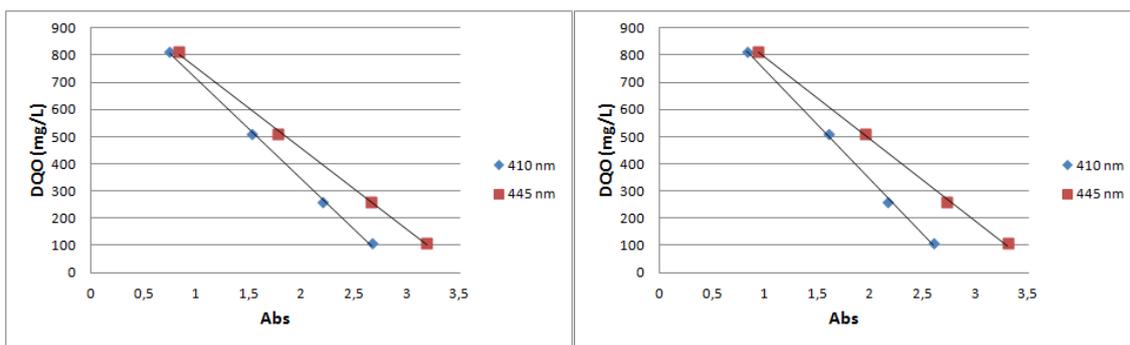


Figura 17.- Calibrado para la determinación colorimétrica de la DQO.

Las ecuaciones obtenidas de los gráficos que nos permitirán conocer la concentración de materia orgánica disuelta son las siguientes: (Siendo “y” la concentración de la materia orgánica disuelta)

Gráfico izquierdo:

$$DQO(410) = 1081,1 - 0,3688Abs$$

$$DQO(445) = 1051,8 - 0,2976Abs$$

Gráfico derecho:

$$DQO(410) = 1146,6 - 0,4027Abs$$

$$DQO(445) = 1092,7 - 0,3008Abs$$

4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 CARACTERÍSTICAS ÁCIDO/BASE DE LOS MATERIALES

A continuación en la figura 18 podemos observar el efecto tampón que tiene nuestro compuesto (negro de humo), donde podemos apreciar la estabilización del pH en valores entre 9 y 10 en pH's iniciales de 1,6 y/o superiores. Solo el pH más ácido (0,4) mantiene al final del proceso su acidez ya que los pH's 0,8; 1 y 1,2 mantienen valores finales entre 6 y 7.

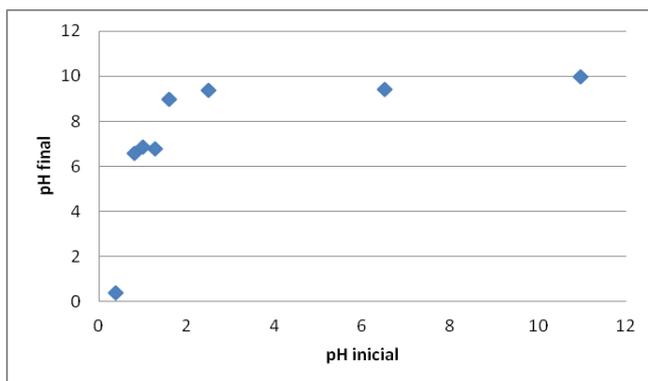


Figura 18.- pH inicial frente pH final en negro de humo

En nuestro compost carbonizado tenemos un efecto muy similar (Figura 19), donde el efecto final del pH más ácido (0,4) es el mismo y rápidamente el resto de valores aumentan. En este caso parece estabilizarse a partir de pH 2 entre valores comprendidos de pH entre 8 y 9.

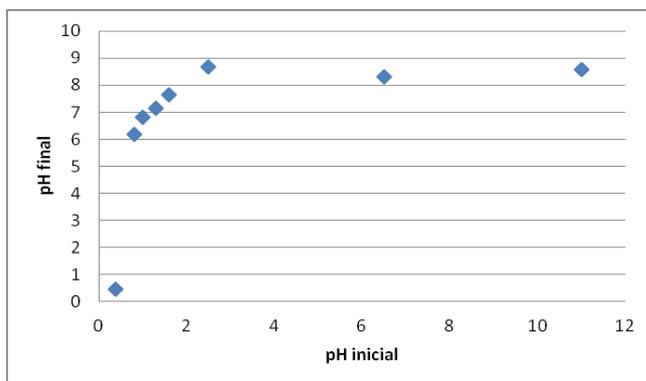


Figura 19.- pH inicial frente pH final en el compost carbonizado

4.2 LIXIVIACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA

4.2.1 MATERIA ORGÁNICA EN NEGRO DE HUMO

La figura 20 corresponde a la representación de las concentraciones frente a los pH's iniciales:

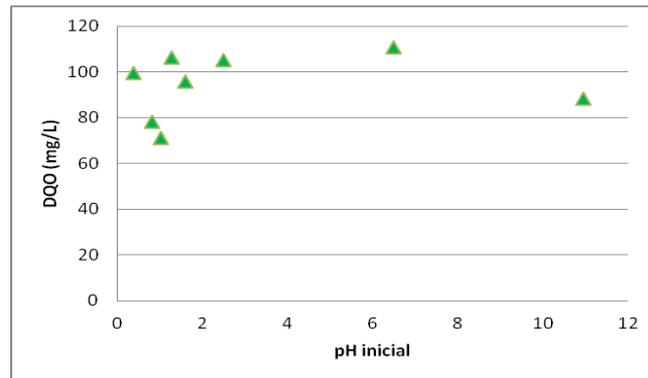


Figura 20.- Concentración frente a pH.

En la figura anterior (Figura 20) no podemos observar diferencias significativas ya que tenemos una gran dispersión de los datos obtenidos, por lo que podemos decir que la lixiviación de la materia orgánica no depende fuertemente del pH.

4.2.2 MATERIA ORGÁNICA EN COMPOST CARBONIZADO

La figura 21 corresponde a la representación de las concentraciones frente a pH's obtenidos para el carbonizado de compost:

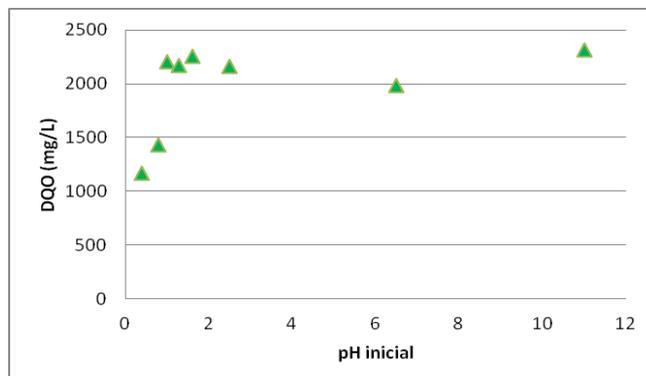


Figura 21.- Concentración frente a pH.

En la figura 21 podemos observar como la demanda química de oxígeno para el carbonizado de compost es menor a pH's muy ácidos y rápidamente aumenta para estabilizarse alrededor de valores de unos 2000 – 2400 mg/L a partir de pH's de 1 y superiores. Por tanto a diferencia con el caso del humo negro en el carbonizado de compost sí que observamos una dependencia de la lixiviación de la materia orgánica relacionada con el pH. Además en el carbonizado de compost la DQO tiene valores más elevados debido a su naturaleza que tiene un gran contenido en materia orgánica.

4.3 LIXIVIACIÓN DE METALES

La lixiviación de metales es un punto muy importante en este estudio debido a que nuestra finalidad es conocer si nuestros materiales pueden ser utilizados en la depuración de aguas o no, por tanto como paso previo debemos conocer si estos materiales añaden algún metal al agua y por tanto en vez de ayudarnos a su depuración aun nos contamina más o si por el contrario no nos añaden ningún metal que pueda ser perjudicial. Este proceso de lixiviación, como podemos esperar, variará con el pH, por lo que conoceremos a que pH's lixivian más fácilmente los metales y por tanto a que pH's deberemos trabajar en la depuración de aguas para no encontrarnos con dichos metales.

4.3.1 METALES MAYORITARIOS PRESENTES EN EL NEGRO DE HUMO

En la siguiente figura (Figura 22) podemos observar la concentración de Zn a distintos pH's para negro de humo.

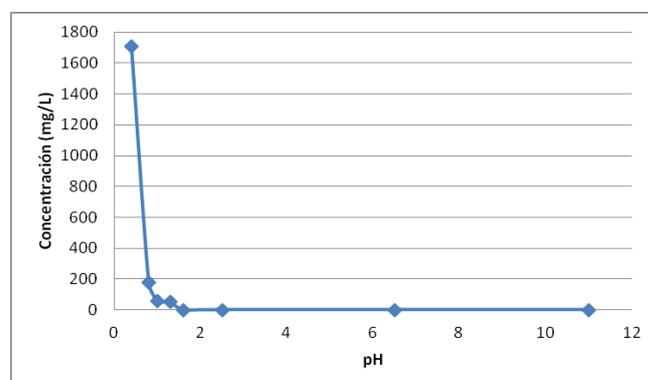


Figura 22.- Variación de la concentración de Zn frente a pH's.

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El Zn es el metal mayoritario en el negro de humo con una concentración de 1708 mg/L, dato a esperar porque es el metal mayoritario en el neumático (López, F.A. et al. 2009). Dicha concentración la encontramos en el pH más ácido (pH 0,4). A medida que aumentamos ligeramente el pH a 0,8 la concentración de Zn disminuye hasta 179 mg/L y seguimos viendo disminuir su concentración al aumentar el pH. A pH 1,6 ya encontramos una concentración de Zn de tan solo 0,213 mg/L. Como hemos podido ver anteriormente en la figura 18, a un pH inicial de 1,6 el pH final se desplaza hasta un valor básico aproximado a 9, con lo que prácticamente se consigue eliminarlo.

El segundo metal que lixivia en más cantidad en los eluatos de negro de humo es el Pb con una concentración de 2,719 mg/L. Su comportamiento es similar al del Zn pero a pH de 1,6 su concentración es prácticamente nula (0,007 mg/L). La figura 23 representa la concentración de Pb frente al pH para negro de humo:

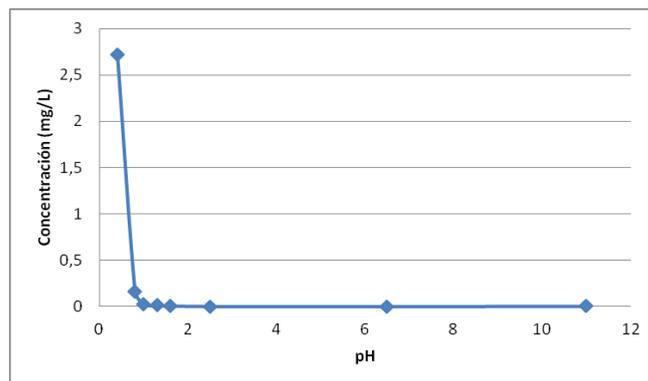


Figura 23.- Variación de la concentración de Pb frente a pH's.

El último metal mayoritario que encontramos en los eluatos de negro de humo es el Mn con una concentración máxima de 1,947 mg/L en pH 0,4 (el más ácido). Al igual que los anteriores disminuye rápidamente al aumentar su pH como muestra la figura 24. También podemos observar un pequeño aumento de la concentración en el pH 1,3 (0,611 mg/L) respecto al pH 1 (0,491 mg/L)

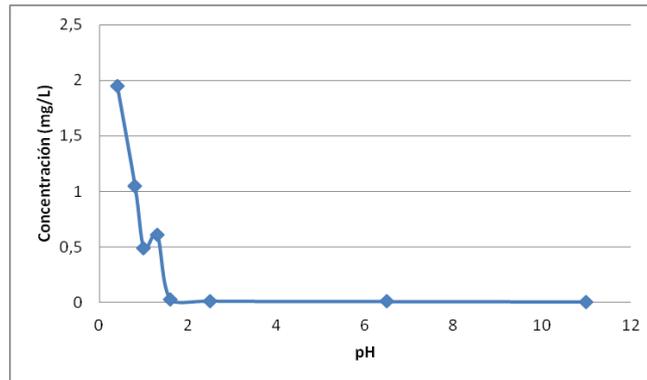


Figura 24.- Variación de la concentración de Mn frente a pH's.

4.3.2 METALES MAYORITARIOS PRESENTES EN EL COMPOST CARBONIZADO

En el compost los metales mayoritarios son los mismos que para el negro de humo (el Zn, el Pb y el Mn). En la figura 25 podemos observar la concentración de Zn, con un máximo de 179 mg/L a pH 0,4. A medida que la disolución es más alcalina la concentración precipitada es menor. La gran diferencia que podemos encontrar respecto al negro de humo es que este a pH 0,4 tiene una concentración de Zn de 1708 mg/L, diez veces mayor aproximadamente, esto es debido a la composición de los neumáticos, donde el Zn es el metal predominante (López, F.A. et al. 2009).

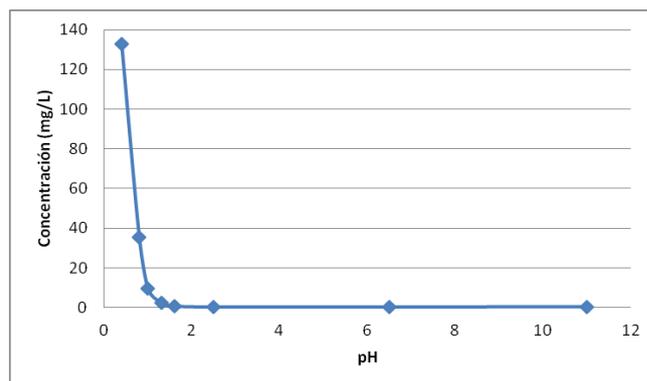


Figura 25.- Variación de la concentración de Zn frente a pH's.

A continuación mostramos la representación del Pb en el compost, como observamos en la figura 26 el Pb tiene su concentración máxima (6,497 mg/L) en pH 0,4 y en los siguientes pH

la concentración es muy cercana a 0 mg/L. En este caso la concentración máxima de plomo es bastante superior a la concentración máxima de Pb en negro de humo (2,719 mg/L).

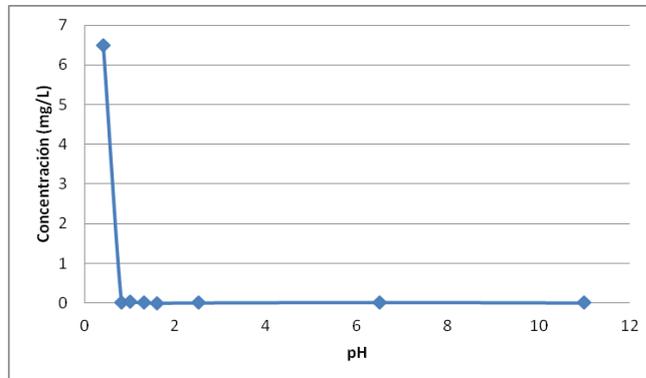


Figura 26.- Variación de la concentración de Pb frente a pH's.

En tercer lugar de los metales mayoritarios para compost tenemos el Mn (Figura 27) con una concentración máxima de 4,076 mg/L a pH 0,4 (en el negro de humo la concentración máxima es de 1,947 mg/L, también al mismo pH). A diferencia con el negro de humo, en este caso existe una fluctuación del metal lixiviado dependiendo del pH donde los valores de concentración varían entre concentraciones ligeramente superiores a 1 mg/L y 0,383 mg/L a pH 11 (siendo esta la más baja).

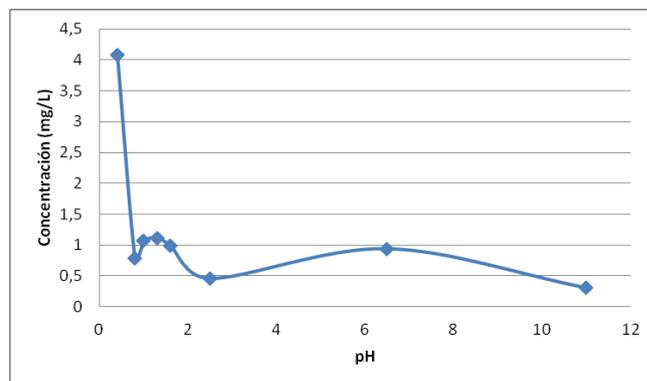


Figura 27.- Variación de la concentración de Mn frente a pH's.

4.3.3 METALES MINORITARIOS PRESENTES EN EL NEGRO DE HUMO

El Cr y el Ni son dos de los cuatro metales minoritarios que encontramos en el negro de humo, como podemos observar en la figura 28 ambos metales tienen un comportamiento similar entre ellos y también a los demás metales. Podemos encontrar sus máximas concentraciones a pH de 0,4 (1,026 mg/L para el Cr y 0,919 mg/L para el Ni).

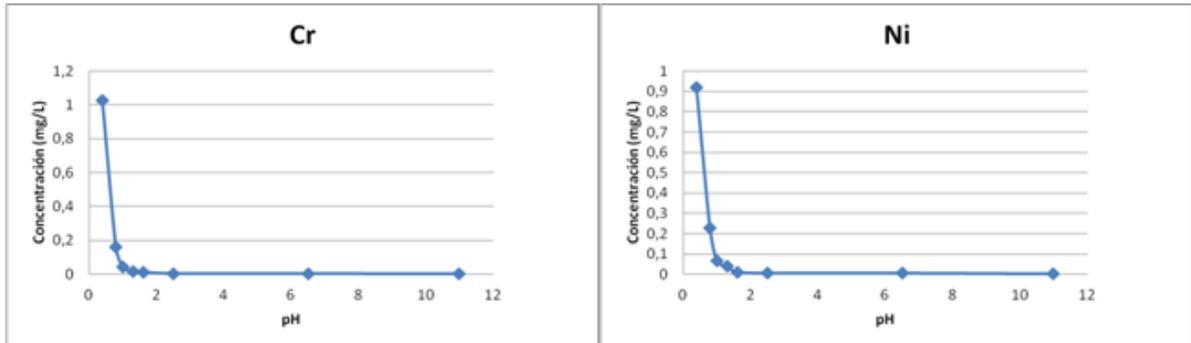


Figura 28.- Variación de la concentración de Cr y Ni frente a pH's.

Los metales pesados encontrados en el negro de humo con menor concentración fueron el Cu y el Cd, ambos con sus máximas concentraciones a diferencia del resto de metales analizados en el negro de humo a un pH de 0,8. Dichas concentraciones son de 0,182 mg/L para el Cu y de 0,179 mg/L para el Cd. En la figura 29 podemos observar todas sus concentraciones a los distintos pH's:

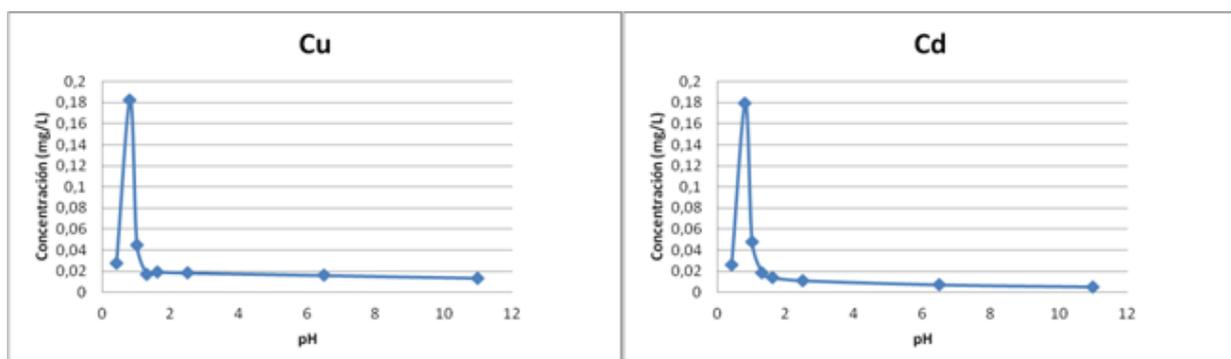


Figura 29.- Variación de la concentración de Cu y Cd frente a pH's.

4.3.4 METALES MINORITARIOS PRESENTES EN EL COMPOST CARBONIZADO

Al igual que en el negro de humo el Ni, Cr, Cu y Cd son los metales minoritarios para el compost. Tanto el Ni, Cu y el Cd tienen un comportamiento similar entre ellos y a la mayoría de metales, con su máximo de concentración en el pH 0,4 y rápidamente concentraciones prácticamente nulas a pH's ligeramente menos ácidos. A continuación en la figura 30 podemos observar lo anteriormente dicho:

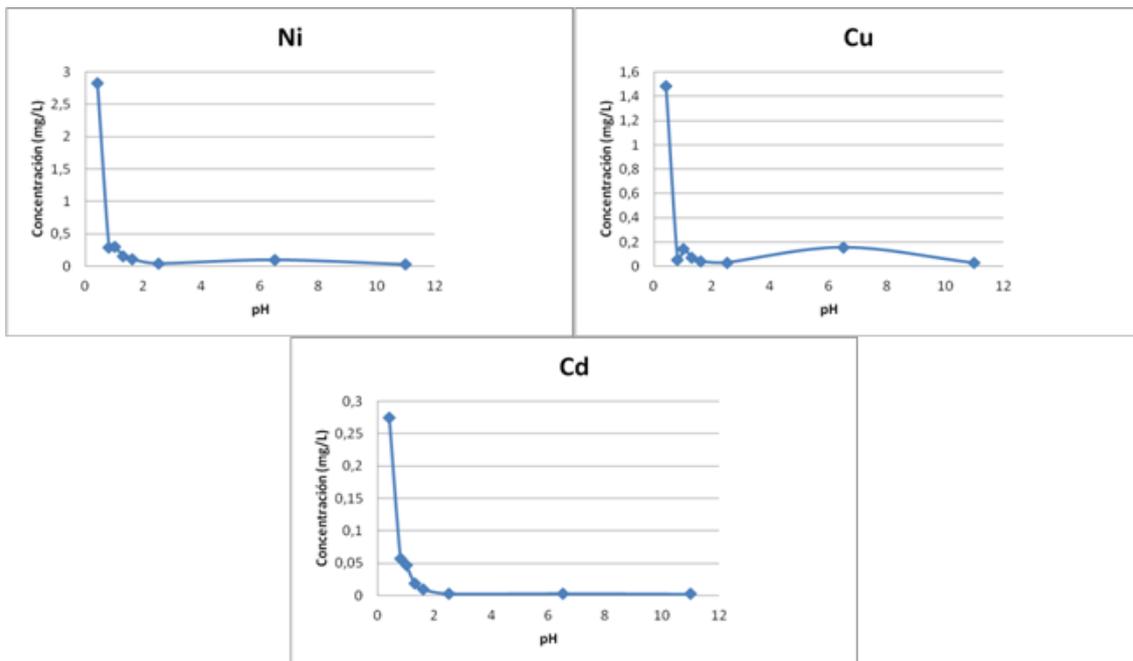


Figura 30.- Variación de la concentración de Ni, Cu y Cd frente a pH's.

Si comparamos los resultados obtenidos de estos tres metales en el carbonizado de compost con los obtenidos en el negro de humo, lo más destacable es que la concentración a pH 0,4 de Ni es bastante inferior (0,919 mg/L). Al mismo pH las concentraciones de Cu y Cd para negro de humo son prácticamente nulas, ya que estos presentan sus máximos a pH 0,18 siendo de 0,182 mg/L y 0,179 mg/L respectivamente, aunque estos siguen siendo inferiores a los máximos encontrados en el carbonizado de compost (148,1 mg/L para el Cu y 0,344 mg/L para el Cd).

Por otra parte tenemos el comportamiento del Cr, el cual es muy diferente a los demás (también es diferente al del Cr en negro de humo, ya que este es prácticamente 0 a partir de pH 1), su máxima concentración no supera los 2 mg/L a pH de 0,4 (con un valor ligeramente superior a 1 mg/L en el negro de humo). A pH de 0,8 la concentración es prácticamente nula pero luego el pH varía sin seguir ninguna tendencia como podemos observar en la figura 31.

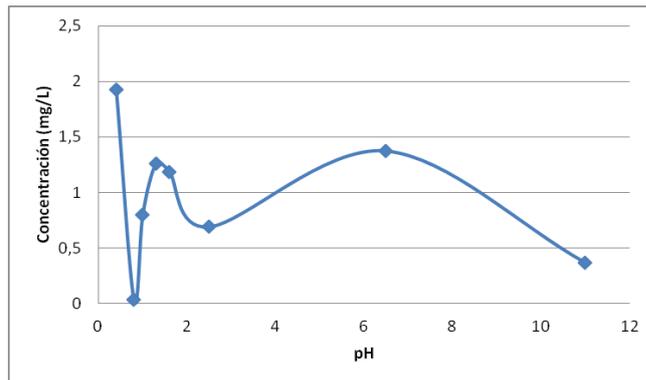


Figura 31.- Variación de la concentración de Cr frente a pH's.

4.4 EFECTOS DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN

4.4.1 CARACTERÍSTICAS ÁCIDO/BASE DE LOS MATERIALES ACTIVADOS

En este apartado observaremos el efecto del proceso de activación en relación al efecto de amortiguación o tampón. En la siguiente figura (Figura 32) vemos representados los pH's iniciales frente a pH's finales de los compuestos de negro de humo (NH) y negro de humo activado (NHA). Observamos que el proceso de activación no supone grandes cambios, el pH termina estabilizándose a pH iniciales parecidos (entre 2 y 11) solo que a un pH final alrededor de 10,5 (en el negro de humo se estabiliza a un valor de pH de 9,5 aproximadamente).

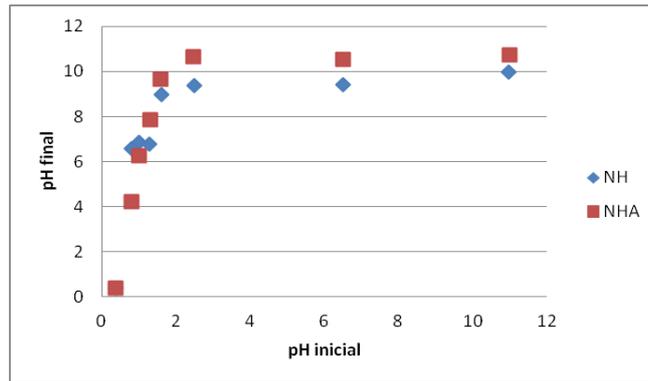


Figura 32.- pH inicial frente a pH final para NH y NHA

En la figura 32 en que vemos representado el efecto tampón para el carbonizado de compost (C.C) y el carbonizado de compost activado (C.C.Act.). En este caso podemos ver como el proceso de activación también produce que aumente el pH al que se estabiliza, siendo este de valores de pH entre 10 y 10,5 mientras que para el carbonizado sin activar es de valores de pH entre 8 y 9. Los pH iniciales a los que se estabiliza son pH's entre 2 y 11.

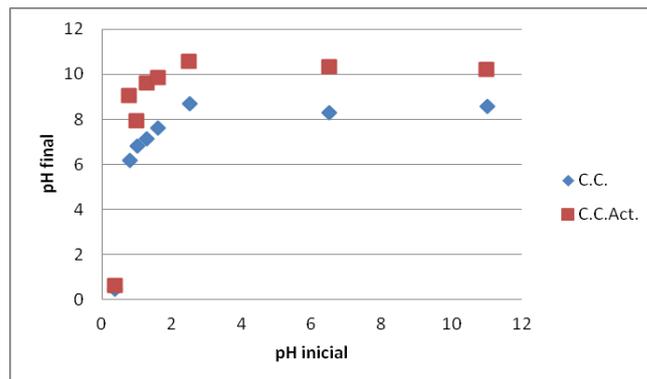


Figura 33.- pH inicial frente a pH final para C.C. y C.C.Act.

4.4.2 MATERIA ORGÁNICA

Según lo que podemos observar en la figura 34 donde vemos representados las concentraciones de DQO para NH y para NHA no existe ninguna clara evidencia de que el proceso de activación haya producido algún efecto sus concentraciones.

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

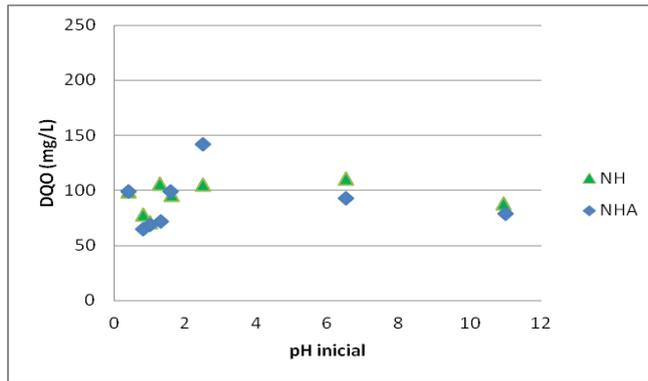


Figura 34.- Concentración frente a pH para NH y NHA.

Por otra parte en la siguiente figura (Figura 35) vemos representadas las concentraciones de DQO en C.C. y C.C.Act. donde podemos observar la clara influencia del proceso de activación en la cantidad de oxígeno disuelto encontrada, siendo esta mucho mayor en el compost no activado. Esto es debido a que en el proceso de activación parte del carbono reacciona con el oxígeno formando CO y CO₂.

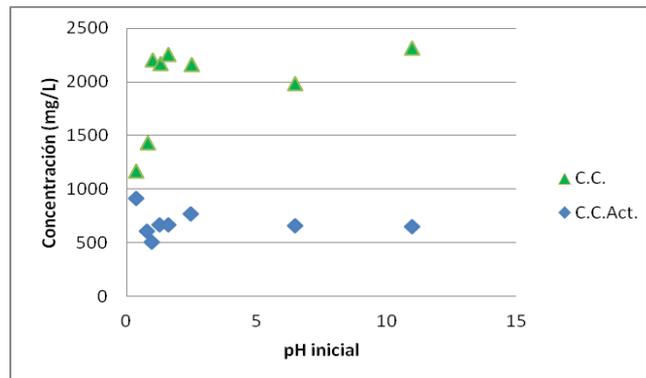


Figura 35.- DQO frente a pH para C.C. y C.C.Act.

4.4.3 METALES PESADOS

El efecto del proceso de activación en la lixiviación de metales pesados para negro de humo lo podemos observar a continuación en la figura 36:

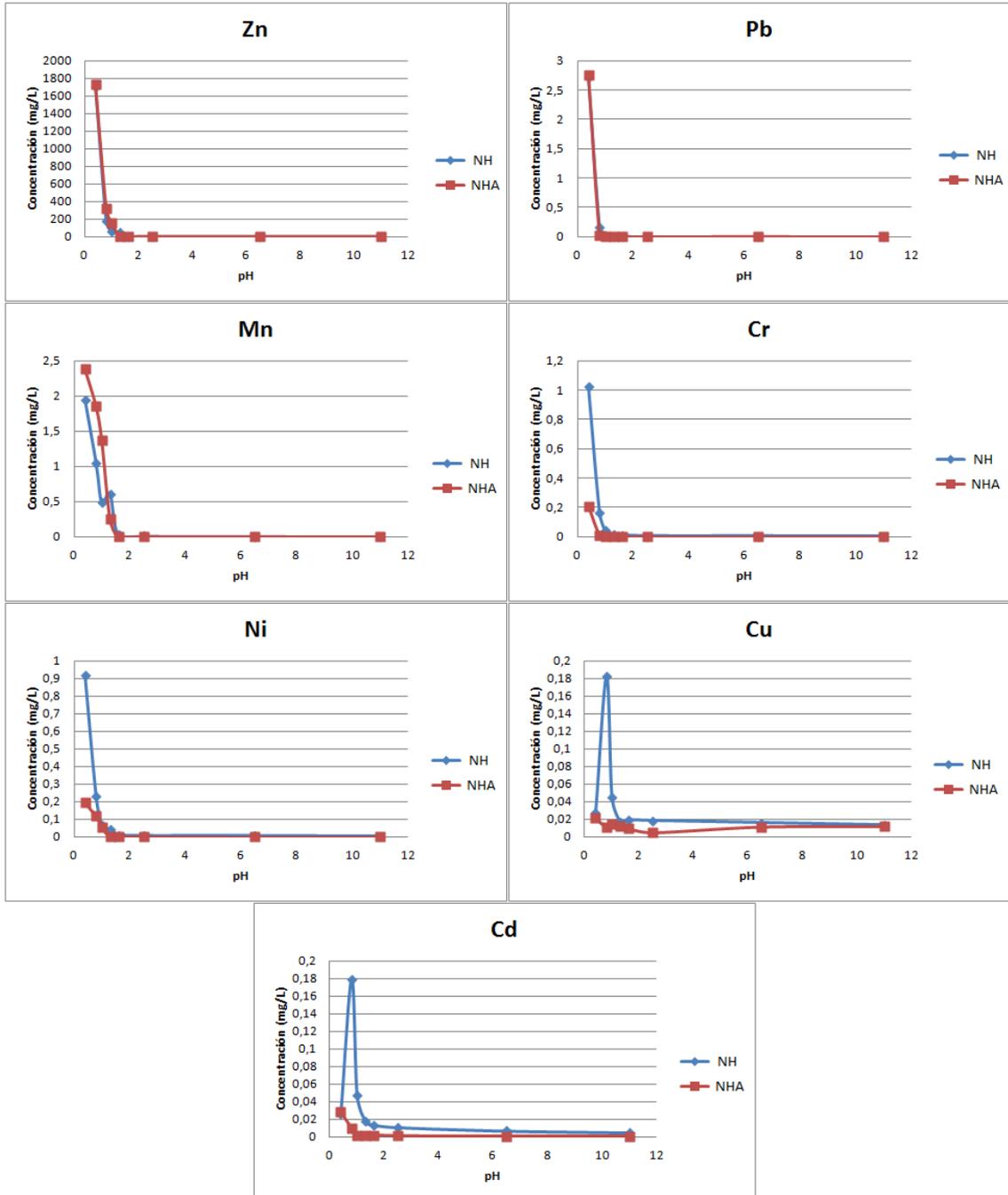


Figura 36.- Variación de la concentración de los metales pesados frente a pH's.

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Respecto al Zn y Pb no observamos diferencias significativas, no obstante para el Mn podemos ver un ligero aumento del metal en las concentraciones más ácidas siendo la máxima para el negro de humo activado superior a la del negro de humo al que no se la realizado el proceso de activación. 2,379 mg/L para el negro de humo activado a pH 0,4 y 1,947 mg/L para el negro de humo no activado a pH 0,4.

En el resto de metales podemos observar una clara reducción de sus máximos de concentración lixiviado al realizar el proceso de activación. En los casos del Ni y Cr sus máximos alrededor de 1 mg/L a pH de 0,4 disminuyen a concentraciones cercanas a 0,2 mg/L. Por último en Cu y Cd con sus máximos en unos 0,18 mg/L a pH de 0,8 son reducidos con el proceso de activación a valores de 0,011 mg/L para el Cu y 0,009 mg/L para el Cd.

Por otra parte en la figura 37 vemos comparados las concentraciones de los distintos metales tanto para carbonizado de compost (C.C.) como para carbonizado de compost activado (C.C.Act.). Al igual que en el carbonizado de compost en el carbonizado de compost activado encontramos en todos los casos sus máximas concentraciones a pH 0,4.

Respecto al efecto de la activación en el compost podemos observar en la figura 37 como hay un claro aumento del metal lixiviado para pH 0,4 en todos los metales excepto en el caso de Cr donde es ligeramente menor y además desaparece esa tendencia irregular del metal lixiviado para eliminar su presencia a partir de pH 0,8. Los aumentos de metal lixiviado anteriormente nombrados más significativos son el Zn con un aumento de concentración de 179 mg/L del C.C. a 276 mg/L del C.C.Act., el Pb con un aumento de concentración de 6,497 mg/L del C.C. a 9,485 mg/L del C.C.Act., el Mn con un aumento de concentración de 4,076 mg/L del C.C. a 6,961 mg/L del C.C.Act. y el Cu con un aumento de concentración de 1,481 mg/L del C.C. a 3,866 mg/L del C.C.Act.

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

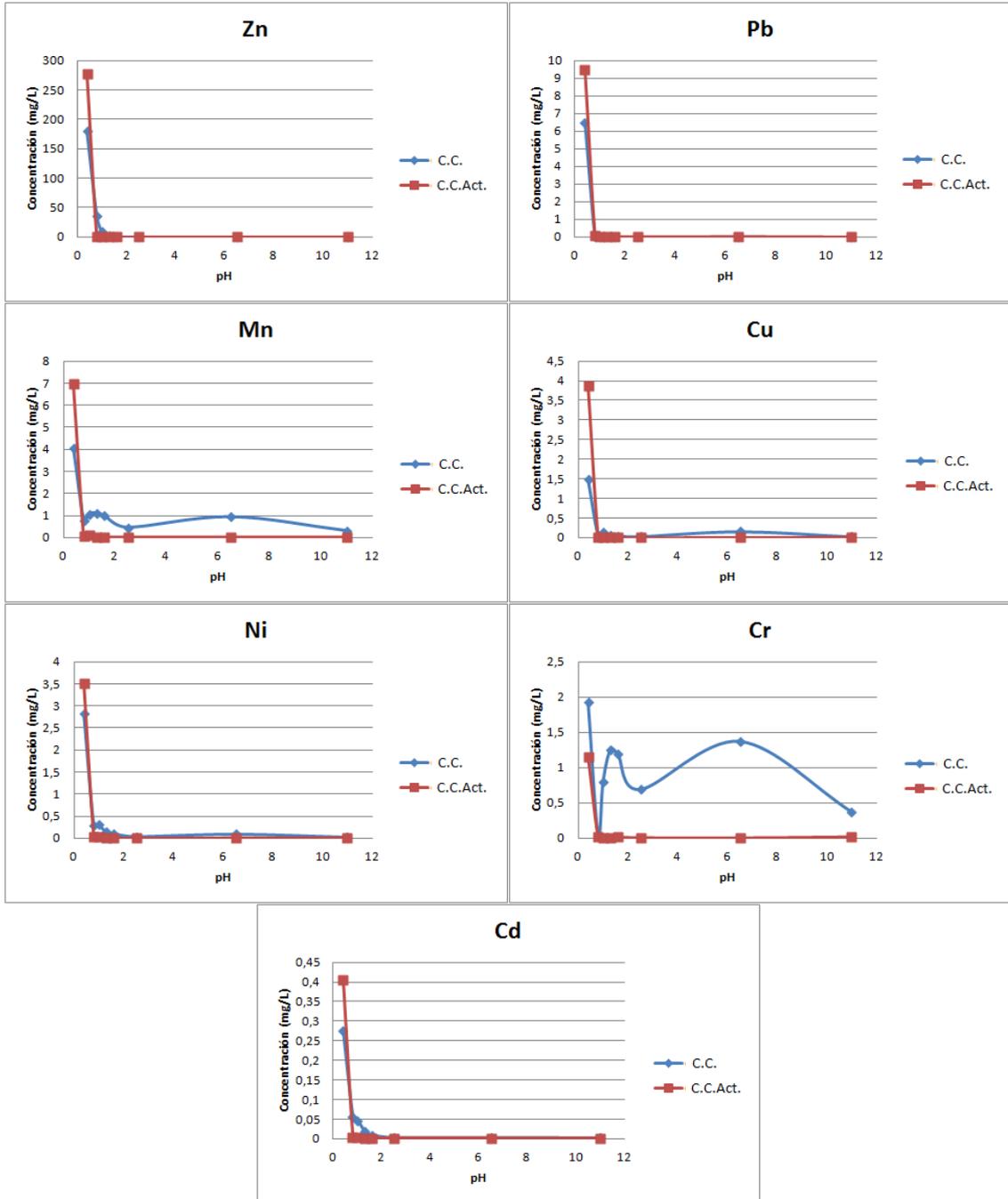


Figura 37.- Variación de la concentración de los metales pesados frente a pH's.

5. CONCLUSIÓN

5. CONCLUSIÓN

Las conclusiones que podemos extraer respecto a los resultados obtenidos en los análisis de materia orgánica disuelta, no discrepa de lo que podíamos esperar, ya que obtenemos unas bajas cantidades en los compuestos de negro de humo que son debidas a su naturaleza y a su proceso de obtención a grandes temperaturas que produce la volatilización de la materia orgánica. Respecto al compost, obtuvimos unas grandes cantidades de materia orgánica disuelta que fueron claramente reducida (en muchos casos a la cuarta parte) en el compost activado (debido al proceso de activación en que expone el material a elevadas temperaturas). Como esperábamos, el lixiviado de especies inorgánicas procedentes de los distintos residuos analizados, están claramente influenciados por el pH. Todas las especies excepto Cr en los eluatos de compost (no activado) lixivian más fácilmente en condiciones ácidas que en alcalinas.

Si comparamos los resultados obtenidos en los análisis de los metales pesados con las normas propuestas por la Organización Mundial de la Salud para la calidad del agua potable (WHO) podemos extraer las siguientes conclusiones:

- Para los análisis realizados para negro de humo y negro de humo activado, a partir de pH 1,6 solo en el caso del negro de humo no activado se excede la cantidad recomendada de Cd.
- Por otra parte, en los resultados obtenidos para compost no activado se sobrepasan los límites en Cd, Cr, Zn y Ni. Pero para el caso del compost activado a partir de un pH de 1,6 no se excede la concentración recomendada, solo en el caso de Zn en algún pH concreto son superados los límites.
- A partir de las diferencias obtenidas para ambos residuos entre las muestras no activadas y activadas podemos concluir que la activación facilita la volatilización de las sustancias inorgánicas gracias a las elevadas temperaturas del proceso de activación.

6. BIBLIOGRAFÍA:

6. BIBLIOGRAFÍA:

CLESCERI, L.S. ; GREENBERG, A.E.; EATON, A.D. y RICE, E. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington: American Public Health Association.

CLIMENT, M.D.; ABAD, M. y ARAGÓN, P. (1996). *El compost de residuos sólidos urbanos (R.S.U): Sus características y aprovechamiento en agricultura*. Valencia: Ediciones y Promociones L.A.V.

CRUZ HERNÁNDEZ, JAVIER (2009) Valoración agronómica de compost y vermicompost de alperujos mezclados con otros residuos agrícolas, efecto como enmiendas sólidas y líquidas.

ESPAÑA. Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. Boletín Oficial del Estado 29 de julio de 2011, núm 181, p. 85650.

GARCIA RUIZ, E.V. y APEZTEGUIA GALEANO, H. (2001). Estudio del lixiviado de compost y su efecto sobre el control de Sigatoka negra (*Mycosphaerella fijiensis morelety*) y el crecimiento del cultivo del banano (MUSA AAA)

LÓPEZ, F.A; LÓPEZ-DELGADO, A.; ALGUACIL F.J. y MANSO J. (2009) "Situación actual del tratamiento de neumáticos fuera de uso y posibilidades de obtención de negro de humo de alta pureza".

MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, Y MEDIO RURAL Y MARINO. *Perfil ambiental de España 2006*

MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, Y MEDIO RURAL Y MARINO. *Perfil ambiental de España 2010*

MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, *Plan Nacional Integrado de Residuos 2008-2015*

PRIMO MARTINEZ, OSCAR (2008). Mejoras en el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada.

Real Decreto 1619/2005, de 30 de diciembre (BOE núm.2 de 3 de marzo de 2006).

SAN MIGUEL, G.; FOWLER, G.D. y SOLLARS, C.J. (2002). The leaching of inorganic species from activated carbons produced from waste tyre rubber. *Water research* 36, 1939-1946.

SOLIVA, M., (2001) *Compostatge y gestió de residus orgànics. Estudis i Monografies* 21. Diputació de Barcelona, Àrea de Medi Ambient, Barcelona.

SULLIVAN, D.M. y MILLER, R.O., (2005). Propiedades cualitativas, medición y variabilidad de los compost. En: Stoffella, P.J. and Kahn, B.A. (Eds.). *Utilización de Compost en los Sistemas de Cultivo Hortícola*. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid.

UNE-EN 12457-2 *Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 2: Ensayo por lotes de una etapa para una relación líquido-sólido de 10 l/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 4 mm (con o sin reducción de tamaño)*. (Julio 2003)

UNE-EN_ISO_5667-3 *Calidad del agua. Muestreo. Parte 3: Guía para la conservación y manipulación de las muestras de agua*. (Septiembre 2004)

WASTE IDEAL, PERRNFU, (2007).

WHO. *Guidelines for drinking-water quality*, 4th ed. World Health Organization, 2011

Zubillaga, M.S; Branzini, A.; Lavado, R.S. (2008) *Problemas de fitotoxicidad en compost*.

Páginas de internet:

BLACK&GREEN. *Reciclaje ecológico de neumáticos*. [Consulta: 12/06/2012] Disponible en:

http://blackandgreen.es/es/?page_id=29

HEURA GESTIÓ AMBIENTAL. *Expertos en medio ambiente*. [Consulta: 03/07/2012]. Disponible en:

<http://heuramedioambiente.wordpress.com/tag/plantas-de-compostaje/>

7. ANEXOS

7. ANEXOS

7.1. ANÁLISIS COMPLETO DEL NEGRO DE HUMO

El siguiente análisis del negro de humo ha sido llevado a cabo en los laboratorios de la empresa Intertek Sunbury Technology Centre.



ITS Testing Services (UK) Ltd
 Sunbury Technology Centre
 Unit 'A' Shears Way
 Brooklands Close
 Sunbury-on-Thames
 Middlesex TW16 7EE
 Tel : 01932 73 2100
 Fax : 01932 73 2113

| | | |
|--|--|--|
| To: Marta Cueto Intertek Bilbao Laboratorio Poligono El Campillo 46 48500 Gallarta-Vizcaya Bilbao Spain | Report No. Date: | RT/CMS/7684 24/05/2011 |
| | Order No. Quote No. Date Sample(s) Received | 11-00545 QT/SUN/11E10 04/05/2011 |

Analysis of Carbon Black (ITS-201110)

The carbon black has been analysed for its carbon, hydrogen, nitrogen and sulphur content. The heavy metals were determined on the total sample. The sample was extracted with toluene and PAHs were determined. The ash content of the sample was obtained and the resulting ash has been digested and the metals content obtained.

Experimental

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - EPA (16) * - The sample (10g) was extracted with toluene using a soxhlet apparatus (for 5 hours). The extract was reduced in volume by rotary evaporator (1 ml) and the residue dried under a current of nitrogen. The extract was dissolved with isooctane (1ml) and examined by GCMS using a 30m DB-5MS GC column interfaced with an Agilent 5975c quadrupole mass spectrometer operating in selected ion mode.

Metals analysis (Total Sample) – Digestion* followed by ICP-MS*: Sample digested in acid under pressure and temperature via an Anton Parr Multiwave 3000 microwave. The digest was analysed using ICP-MS (MT/ELE/14)

Metals analysis (Ash) – The ash was fused with lithium tetraborate, dissolved in tartaric / nitric acid then analysed by Perkin Elmer Optima 3000 ICP-OES* using an external calibration.

Sulphur content – performed by in-house method MT/MCR/10 Determination of Sulphur using a Eltra CS2000 analyser. High temperature combustion with IR detection.(5-15mg of sample, combustion temperature 1500 °C).

Carbon, Hydrogen and Nitrogen content - determined using in-house method (MT/ELE/13) using a Thermoflash EA1112/2000 analyser.



Report No. RT/CMS/7684

Results

| ANALYSIS | RESULTS | UNITS |
|--|---------|--------|
| Elemental Analysis – Total Sample | | |
| Carbon Content | 81.7 | % w/wt |
| Hydrogen Content | 0.4 | % w/wt |
| Nitrogen Content | 0.4 | % w/wt |
| Sulphur Content | 3.0 | % w/wt |
| EPA 16 – Total Sample | | |
| Naphthalene | 1637 | µg/kg |
| Acenaphthylene | 3.8 | µg/kg |
| Acenaphthene | 168 | µg/kg |
| Fluorene | 88 | µg/kg |
| Phenanthrene | 85 | µg/kg |
| Anthracene | 30 | µg/kg |
| Fluoranthene | 14 | µg/kg |
| Pyrene | 19 | µg/kg |
| Benz(a)anthracene | 2.9 | µg/kg |
| Chrysene | 4.8 | µg/kg |
| Benzo(b)fluoranthene | 1.0 | µg/kg |
| Benzo(k)fluoranthene | 1.0 | µg/kg |
| Benzo(a)pyrene | 1.0 | µg/kg |
| Indeno(1,2,3,cd)pyrene | 1.0 | µg/kg |
| Dibenz(a,h)anthracene | 1.0 | µg/kg |
| Benzo(g,h,i)perylene | 1.0 | µg/kg |
| ICP-MS – Total Sample | | |
| Antimony | 4350 | µg/l |
| Arsenic | 1060 | µg/l |
| Barium | 11700 | µg/l |
| Cadmium | 2800 | µg/l |
| Chromium | 9890 | µg/l |
| Cobalt | 314000 | µg/l |
| Copper | 150000 | µg/l |
| Lead | 53500 | µg/l |
| Mercury | <100 | µg/l |
| Nickel | 10600 | µg/l |
| Selenium | <5000 | µg/l |



1049

Report No. RT/CMS/7684

| Ash content (at 550 °C) | 13 | %wt/wt |
|--------------------------------|-------|--------|
| ICP-OES of Ash | | |
| Concentration of Aluminium | 867 | mg/kg |
| Concentration of Calcium | 4280 | mg/kg |
| Concentration of Chromium | 50 | mg/kg |
| Concentration of Copper | 40 | mg/kg |
| Concentration of Iron | 2270 | mg/kg |
| Concentration of Potassium | 1040 | mg/kg |
| Concentration of Magnesium | 1110 | mg/kg |
| Concentration of Manganese | 10 | mg/kg |
| Concentration of Sodium | 655 | mg/kg |
| Concentration of Nickel | <50 | mg/kg |
| Concentration of Phosphorus | <3500 | mg/kg |
| Concentration of Lead | <500 | mg/kg |
| Concentration of Sulphur | 2660 | mg/kg |
| Concentration of Silicon | 27200 | mg/kg |
| Concentration of Titanium | 99 | mg/kg |
| Concentration of Vanadium | <26 | mg/kg |
| Concentration of Zinc | 47600 | mg/kg |

* Test not UKAS accredited

Analysis has been carried out on samples as received, independent of sampling procedure, using the latest versions of all test methods.

Samples will be disposed of after 1 month unless alternative arrangements have been made in agreement with the customer.

Reported By: _____
 (Jane Boyle)
 (Senior Technical Consultant)

Checked By: _____
 (John Price)
 (Team Leader, Senior Technical
 Consultants)

Contact No.: +44(0)1932 732 101



1049

Page 3 of 3

All services or work performed by ITS Testing Services (UK) Ltd are pursuant to the terms and conditions set at <http://www.intertek-cb.com/terms/826-06>

Registered in England
 No. 1408264
 Registered Office
 3rd Floor
 25 Savile Row
 London W1S 2ES