

# TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

Evaluación del hidróxido de doble capa (CaAl-LDH-NO<sub>3</sub>) para la adsorción de sulfatos presentes en residuos de construcción y demolición (RCD).



---

**Universidad de Valladolid**

Nombre del alumno:  
Salomón Espinosa Díaz

Tutores:  
Mercedes Sánchez Báscones  
Jesús Martín Gil



---

# Universidad de Valladolid

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍAS AGRARIAS  
MASTER EN TECNOLOGÍAS AVANZADAS PARA EL DESARROLLO AGROFORESTAL

Trabajo de Fin de Máster

Evaluación del hidróxido de doble capa ( $\text{CaAl-LDH-NO}_3$ ) para la adsorción de sulfatos presentes en residuos de construcción y demolición (RCD).

Por:

Salomón Espinosa Diaz

Tutores:

Mercedes Sánchez Báscones

Jesús Martín Gil

Palencia · Junio de 2016

## CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1 Pautas para el reciclado de RCD .....	9
1.2 Los hidróxidos de doble capa (LDH) .....	10
1.3 Procesos de Adsorción .....	14
1.3.1 Tipos de adsorción .....	15
1.3.2 Isotermas de adsorción .....	16
2. OBJETIVOS DEL ESTUDIO.....	17
2.1 Objetivo general .....	17
2.2 Objetivos específicos .....	17
3. METODOLOGÍA .....	18
3.1 Materiales.....	18
3.2 Equipos y caracterización .....	18
3.3 Estudio del efecto de los ultrasonidos en el lavado de RCD .....	18
3.4 Síntesis del CaAl-LDH-NO <sub>3</sub> .....	20
3.5 Estudios de Adsorción .....	21
3.6 Determinación de sulfatos por turbidimetría.....	24
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	26
4.1 Efecto de los ultrasonidos en el lavado de los RCD.....	26
4.1.1 pH y conductividad eléctrica .....	26
4.1.2 Espectroscopía ATR-FTIR.....	27
4.2 Efecto de la temperatura en la formación de nitratos del LDH ....	29
4.3 Efecto del tiempo en la adsorción de sulfatos con el LDH .....	30
4.4 Efecto de la dosis de LDH .....	31
4.5 Isotermas de adsorción .....	37
4.6 Efecto de los aniones competitivos .....	37
5. CONCLUSIONES .....	39
6. AGRADECIMIENTOS.....	40
7. BIBLIOGRAFÍA.....	41
ANEXOS.....	44

## Resumen

En el presente estudio se evaluó el hidróxido de doble capa CaAl-LDH-NO<sub>3</sub> en su capacidad para adsorber SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en solución acuosa. Los resultados obtenidos en los estudios de adsorción analizados mediante UV-VIS mostraron que a medida que el tiempo de contacto y la dosis de adsorbente aumentan, la concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en la solución va disminuyendo; este resultado fue confirmado también mediante el análisis ATR FT-IR de las muestras en fase sólida. El estudio del efecto de iones competitivos mostró que a mayor concentración de iones se mejora la adsorción debido a una mayor fuerza iónica de la solución; la adsorción de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> decrece en el orden NO<sub>3</sub> > HCO<sub>3</sub> > Cl > H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. También se analizó la influencia de los ultrasonidos en la liberación de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> durante el proceso de lavado y se concluye que es una técnica que permite mejorar el desprendimiento de los sulfatos de los residuos de construcción y demolición (RCD) durante el lavado, esto se comprobó mediante las medidas de conductividad eléctrica y el análisis en ATR FT-IR de las muestras expuestas a diferentes tiempos de sonicación.

**Palabras clave:** RCD, hidróxidos doble capa, ultrasonidos, adsorción, sulfatos.

## Abstract

In the present study the adsorptive properties of sulfate on CaAl-LDH-NO<sub>3</sub> layered double hydroxide (LDH) from aqueous solution were evaluated. The UV-Vis results from the adsorption studies confirmed that the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration decreases as the contact time and the LDH dose increase. The solid-phase samples were analyzed by ATR- FT-IR and also confirmed that the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> adsorption of the LDH increases as the contact time and the LDH dose increase. The study of the effect of competitive anions showed that sulfate adsorption onto CaAl-LDH-NO<sub>3</sub> LDH increased in the presence of other anions due to an increased ionic strength of the medium. The results showed that in presence of other ions sulfate ion uptake decreases in the order NO<sub>3</sub> > HCO<sub>3</sub> > Cl > H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. The influence of ultrasound during the washing progress of construction and demolition debris (CDD) was also analyzed and it was determined that this technique allows to improve the release of the sulfates as it is washed, this was verified by the measurement of the electric conductivity of the leachate and its subsequent analysis by ATR FT-IR as it was exposed to different times of sonication.

**Keywords:** CDD, Layered double hydroxides, ultrasounds, adsorption, sulfates.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los residuos sólidos que contienen sulfato en grandes cantidades son una importante fuente de contaminación que puede desencadenar distintos problemas medioambientales, especialmente durante su manejo en los vertederos. Una de las principales fuentes de este tipo de residuos proviene de la industria de la construcción y la demolición (RCD), los cuales de no ser dispuestos adecuadamente pueden causar problemas de malos olores, posibles impactos en la salud de los empleados del vertedero o de los residentes circundantes al mismo e incluso llegar a contaminar las aguas subterráneas mediante el flujo de lixiviados. Estos residuos no solo contienen altas concentraciones de sulfato sino que además pueden contener metales tóxicos y compuestos radiactivos. Aunque estos desechos pueden ser usados como enmienda para el suelo o reciclarse para fabricar materiales de construcción, grandes preocupaciones han surgido entre los entes reguladores con respecto a las características químicas de estos materiales y sus riesgos potenciales hacia la salud humana y el medioambiente, por lo tanto su uso ha sido prohibido en muchos países (Kijjanapanich *et. al.*, 2013).

El yeso o sulfato cálcico es extraído y transformado en diferentes productos especialmente útiles en la industria de la construcción. Es el componente principal del *drywall* (paneles de yeso). El yeso también se produce en grandes cantidades como subproducto de la elaboración de fertilizantes o como producto de desulfuración en el proceso de combustión del carbón. Al terminar su vida útil se generan excesos de residuos de yeso debido al crecimiento industrial y la acumulación de estos desechos en los vertederos puede llevar a la generación de importantes cantidades de sulfuro biogénico planteando serios problemas para el control de malos olores y para la purificación de los gases de vertedero (Karnachuk *et al.*, 2002).

Los procesos de construcción, renovación y demolición producen grandes cantidades de desechos o escombros (RCD). Casi el 40% del total de la masa de estos desechos consiste en un fracción fina que contiene grandes cantidades de yeso (Montero *et al.*, 2010; Townsend *et al.*, 2004). Existe

preocupación con respecto a aquellas aplicaciones en las que los RCD son puestos en contacto directo con el medio ambiente y por tanto se regulan los niveles de sulfato y metales pesados que estos pueden contener ya que podrían suponer un riesgo para la salud humana y el medio ambiente.

Por otra parte, la disposición de los RCD en vertederos puede llevar a unos niveles demasiado altos de sulfuro biogénico ( $H_2S$ ), planteando serios problemas como olores desagradables (Jang, 2000; Lens y Kuenen, 2001), corrosión de tuberías (Vincke *et al.*, 2001) y contaminación de aguas subterráneas (Karnachuk *et al.*, 2002). Como consecuencia, los residuos con alto contenido en yeso deben ser separados de otros desechos, especialmente de los desechos orgánicos y ubicados en un área específica del vertedero. Esto da como resultado un incremento en el costo de la disposición de dichos residuos (Gypsum Association, 1992). En su Real Decreto 1481/2001, El gobierno español ha fijado los límites máximos de concentración de sulfatos en RCD tomando como referencia la Directiva 1999/31/CEE del 26 de abril de 1999, relativa al vertido de residuos en la cual se establece que el límite máximo permitido es de 1000 mg/kg.



Centro de acopio de residuos de construcción y demolición de la empresa Reciclaje y Medioambiente.

Los RCD se originan en la construcción, renovación y demolición de viviendas, edificios y carreteras. Con una insuficiente separación desde el origen los RCD se convierten en una mezcla de materiales muy difícil de reciclar (Montero *et al.*, 2010). Los RCD usualmente contienen pequeños trozos de madera, hormigón, piedra, papel, plástico, metal y paneles de

yeso (Tabla1). De acuerdo con varios estudios de caracterización de los RCD en los Estados Unidos, los paneles de yeso representan un 21- 27% del total de la masa de escombros generados durante la construcción, renovación o demolición de estructuras residenciales (U.S.EPA., 1998). En promedio, 0.9 toneladas métricas de desechos de yeso son generadas en la construcción de una casa familiar convencional ó  $4.9 \text{ kg/m}^2$  de estructura (Turley, 1998). Cerca

del 40% del total de esta masa consiste en una fracción fina denominada arena de RCD, la cual contiene grandes cantidades de yeso (Montero *et al.*, 2010).

Opciones de reutilización se han propuesto para las arenas de RCD tales como enmienda para el suelo, cobertura para vertederos y hasta como material de relleno en carreteras, terraplenes y otros proyectos de construcción. La presencia de yeso en la estas arenas puede ofrecer algún beneficio como acondicionador de suelos o fuente de nutrientes para la agricultura. Sin embargo, en aquellas aplicaciones donde este material es puesto en contacto directo con el ambiente y la lluvia se generan preocupaciones relacionadas con sus características químicas ya que puede plantear un impacto negativo para la salud humana y el medioambiente (Jang y Townsend, 2001).

Los paneles de yeso han sido asociados con problemas de malos olores en muchos vertederos de RCD (Jang, 2000). Bajo condiciones extremas de humedad (capa freática alta), los desechos de yeso pueden contribuir al crecimiento de bacterias anaerobias y por tanto cuando se presentan condiciones demasiado húmedas en el vertedero se sugiere separar este tipo de desechos en un lugar aislado, especialmente se recomienda separarlos de los residuos orgánicos. Todo esto da como resultado un incremento rápido en los costos para el manejo de los desechos con altos contenidos en yeso (Gypsum Association, 1992).

Montero *et al.* (2010) estableció que la materia orgánica estaba distribuida principalmente entre las fracciones de mayor tamaño del residuo, mientras que el yeso estaba concentrado en la fracción fina (52.4%). Por lo tanto la cantidad de yeso que va al vertedero puede reducirse separando la fracción fina de los RCD. Los desechos de yeso pueden ser tratados de diferentes maneras dependiendo de la aplicación. En los tratamientos aplicados directamente en vertederos (*in situ*), la utilización de un material de cobertura específico para controlar las emisiones de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) puede ser una técnica alternativa útil y más económica que los sistemas de recolección de gases de vertedero. Un suelo enmendado con cal y hormigón fino mostró el mejor desempeño en la reducción de emisiones de  $H_2S$  en comparación con suelos arcillosos y arenosos (Plaza *et al.*, 2007).

Los tratamientos químicos o físicos más simples y efectivos suelen ser los que se realizan fuera del vertedero (*ex situ*) tales como el lavado, el tamizado en húmedo, o la neutralización con cal (Tayibi *et al.*, 2009). Algunos de estos desechos pueden ser procesados mediante tratamiento térmico para producir anhidrita, muy usada en la industria del cemento y la construcción (Manjit y Mridul, 2000; Taher, 2007).

**Tabla 1.** Componentes principales típicos de los residuos de construcción y demolición (RCD) generados en una nueva construcción residencial (Thomson, 2004; U.S.EPA, 2003; U.S.EPA., 1998)

Componentes	Ejemplo del contenido	Porcentaje (%)
Madera	Vigas, Marcos, Puertas, Madera procesada, madera contrachapada, astillas.	42.4
Drywall (Paneles de yeso)	Placas de yeso, escayola.	23.7
Pavimento de concreto y asfalto	Cimientos, calzadas, aceras, pisos, superficie de carreteras, infraestructura vial hecha con aglomerante asfáltico.	12.0
Ladrillo	Ladrillos estructurales y decorativos.	7.3
Metales	Tubos, varillas de refuerzo, acero, cobre, latón, acero inoxidable, cableado, marcos de ventanas.	1.8
Plásticos	Revestimiento con vinilos, puertas, ventanas, recubrimiento de pisos, tuberías, empaques.	1.4
Techumbre	Tejas de madera y asfalto, baldosas, azulejos, tela asfáltica.	1.4
Vidrio	Ventanas, espejos, luces.	n.d.
Varios	Alfombrado, material de aislamiento, azulejos cerámicos.	0.6
Cartón	Producido en el empaque de elementos recién instalados.	n.d.

n.d.: no disponible

En la actualidad, las tecnologías para la eliminación de sulfatos en solución acuosa incluyen la precipitación química, la cristalización, el intercambio iónico, la adsorción y los procesos biológicos. Sin embargo, los intercambiadores de aniones requieren un alto costo de regeneración y los procesos de precipitación o coagulación pueden generar problemas por la disposición de lodos (Parsons y Smith; 2008). Afortunadamente, la adsorción es una técnica promisoría que es tanto rentable como amigable con el medio ambiente. Los hidróxidos de doble capa LDH por su sigla en inglés (*layered double*

*hydroxides*) han empezado a llamar la atención debido a su singular selectividad por varios iones de importancia ambiental y su elevada capacidad de intercambio de aniones y hacen factible la posibilidad de usarles como material adsorbente muy prometedor en la inmovilización de sulfatos en medio acuoso (Villalba *et al.*, 2008).

### **1.1 Pautas para el reciclado de RCD**

Según la guía española de áridos reciclados procedentes de residuos de construcción y demolición del proyecto GEAR (2012) la condición de residuo de la materia prima del proceso de reciclaje de áridos requiere de la incorporación o intensificación de determinadas etapas en el proceso productivo, cuando se persigue garantizar una determinada calidad y composición del producto reciclado. Este proceso de producción completo requiere de los siguientes procesos básicos:

- Control de admisión: conjunto de procedimientos de control de documentación, registro e identificación/ evaluación que permiten realizar una clasificación inicial de la materia prima y garantizar la trazabilidad del material aceptado en planta.
- Clasificación: proceso de separación mecánica o manual de los elementos considerados contaminantes de los RCD.
- Reducción de tamaño: proceso mecánico de reducción del tamaño de las partículas y de separación de componentes de diferentes fracciones del material procesado.
- Limpieza: proceso de separación más refinado de las partículas de residuos producidas que utiliza métodos de separación por gravedad, a través del uso de agua o aire, permitiendo también la eliminación de sustancias peligrosas.

- Cribado: proceso de separación de las partículas por usos granulométricos específicos, que otorgan las características finales al producto (uso granulométrico).

En el mismo estudio llevado a cabo durante el proyecto GEAR se afirma que el método más apropiado y recomendable para garantizar los valores más bajos de yeso, sulfatos y sales consiste en incorporar sistemas de limpieza mediante lavado con agua. El contenido de sales solubles resulta ser función del contenido en yeso existente en el material reciclado. Al analizar los datos en función de los sistemas de producción en la planta, se identificó que los áridos reciclados sometidos a procesos de limpieza por agua son los que suelen presentar los valores medios de contenido de sales más bajos, pues dichos sistemas permiten eliminar las sales solubles.

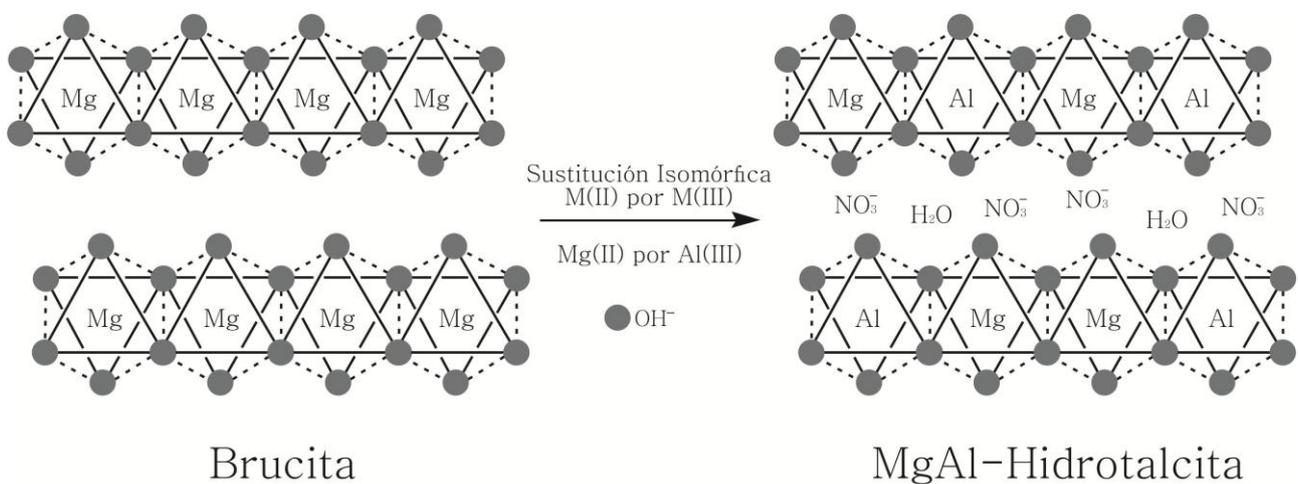
Por otro lado, plantas sin sistema de limpieza también pueden presentar valores bajos de contenido de sales debido al propio carácter del residuo de entrada, que en general es de buena calidad. Plantas que presenten problemas de altos contenidos de sales deben realizar estudios específicos sobre la línea de producción de las plantas para incluir o mejorar su sistema de limpieza e incorporar procesos de lavado adecuados con el objetivo de reducir este problema.

## **1.2 Los hidróxidos de doble capa (LDH)**

Los hidróxidos de doble capa (*layered double hydroxides* - LDH) representan una clase fascinante de materiales inorgánicos con estructura y composición química variables. También son conocidos como hidrotalcitas o arcillas aniónicas. Generalmente, los LDH son materiales nano-estructurados de dos dimensiones que consisten en capas de carga positiva de hidróxidos metálicos con aniones de carga compensada y algunas moléculas de agua situadas entre las capas. La estructura de los LDH se caracteriza por láminas de carga positiva similares a la brucita y donde dichas cargas positivas son balanceadas mediante el intercambio de aniones en las regiones interlaminares hidratadas.

Los LDH se representan mediante la siguiente fórmula general:  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$ , donde  $M^{2+}$  es un catión divalente ( $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  o  $Mn^{2+}$ ),  $M^{3+}$  es un catión trivalente ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  o  $Cr^{3+}$ ) y  $A^{n-}$  representa los aniones incorporados en el espacio interlaminar.

Los LDH tienen una estructura similar a la brucita  $Mg(OH)_2$ , donde el  $Mg^{2+}$  está rodeado por seis iones  $-OH$  y las estructuras octaédricas resultantes están conectadas entre sí formando una capa bidimensional infinita. El reemplazo de algunos iones divalentes con iones trivalentes da como resultado la formación de una carga positiva en capas similares a la brucita. Esta carga positiva puede balancearse mediante la localización de aniones en los espacios interlaminares, las moléculas de agua también están presentes allí estabilizando la estructura y todo esto da como resultado un compuesto conocido como hidróxido de doble capa; la interacción electrostática y los enlaces de hidrógeno tanto en las capas como en los espacios interlaminares mantienen la estructura en su lugar. Distintos iones divalentes y trivalentes pueden ser usados en la formación del LDH siempre que su radio no sea significativamente diferente a los del  $Mg^{2+}$  y  $Al^{3+}$  (Figura 1).



**Figura 1:** Representación de la estructura de la Brucita y formación de una hidrotalcita (LDH).

Las propiedades que hacen de los LDH un material útil son su bajo costo, su estructura bidimensional, su gran área superficial, su carga positiva en la superficie, su capacidad de intercambio de aniones, su estructura interior ajustable y su resistencia a cambios durante el calentamiento. De entre las diferentes aplicaciones de los LDH una de las más notables es en procesos de

adsorción. Éstos materiales poseen una gran capacidad de adsorción por las siguientes tres razones:

- Grandes espacios interlaminares (alta porosidad).
- Enorme número de aniones intercambiables entre las capas cargadas positivamente.
- Estructura resistente al agua.

Los LDH han mostrado efectividad en aplicaciones importantes como intercambiadores de aniones. La alta captación de aniones puede atribuirse a su amplia área superficial, su capacidad de intercambio aniónico y a que sus espacios interlaminares son muy ajustables y flexibles. En varios estudios se ha demostrado que los LDH pueden remover eficientemente oxianiones nocivos (arseniato, cromato, fosfato, sulfato, selenito, borato y nitrato) así como aniones monoatómicos (fluoruro, cloruro, bromuro, y yoduro) de soluciones acuosas (Das *et al.*, 2004).

Los LDH pueden adsorber vía adsorción directa (intercambio de aniones) o por hidratación de LDH calcinado en una solución acuosa que contenga aniones (Yang *et.al.*, 2005). Esta hidratación de LDH calcinado tiene gran importancia ya que revela su fascinante propiedad de “efecto memoria” (Cardoso y Valim; 2004). Durante la calcinación a altas temperaturas, los aniones y moléculas de agua presentes en los espacios interlaminares de los LDH son eliminados y son transformados en una mezcla de óxidos. Cuando éstas mezclas son rehidratadas en soluciones aniónicas se da lugar a la reconstrucción de la estructura del LDH con aniones intercalados. Debido a que los LDH tienen la habilidad de recuperar su estructura, pueden ser fácilmente reciclados y reutilizados lo cual es una propiedad deseable en cualquier material adsorbente (Yang *et.al.*, 2005). Sin embargo, la capacidad de intercambio de aniones de los LDH es afectada por la naturaleza de los aniones intercalados presentes inicialmente y la densidad de carga de la capa (radio de  $M^{2+}/M^{3+}$ ). Aunque los LDH poseen aniones intercambiables que pueden ser fácilmente reemplazados por otros aniones inorgánicos, su estructura altamente ajustable también permite el reemplazo de aniones interlaminares con aniones orgánicos. Estos LDH con aniones orgánicos intercalados muestran un carácter hidrofóbico y

una alta afinidad por las moléculas orgánicas. Los LDH pueden clasificarse en cuatro grupos:

- LDH original con aniones inorgánicos intercalados:  
Son de naturaleza hidrofílica, son excelentes intercambiadores de aniones y los espacios interlaminares de estos LDH son accesibles no solo a los aniones sino también a moléculas polares (Sajid y Basheer; 2016).
- LDH calcinado:  
Los aniones inorgánicos interlaminares y las moléculas de agua son removidos mediante tratamiento térmico. El material obtenido puede volver a captar aniones y agua dentro de los espacios interlaminares tras el tratamiento con una solución aniónica. Por tanto, LDH calcinados pueden ser añadidos a la solución que contenga los aniones de interés y este los toma y los atrapa entre sus espacios interlaminares para recuperar su estructura como resultado del “efecto memoria”. Estos LDH pueden adsorber moléculas orgánicas como fenoles. (Ulibarri *et. al.*, 1995).
- Estructuras de LDH modificado orgánicamente:  
Los aniones inorgánicos interlaminares son reemplazados por aniones orgánicos o son introducidos durante la síntesis. Estos LDH son de naturaleza hidrofóbica y muestran una afinidad especial por las moléculas orgánicas (Abolghasemi *et. al.*, 2014).
- Compuestos de LDH con otros materiales (p. ej. nanotubos de Carbono):  
Sus características estructurales son ajustadas para la extracción de analitos particulares. Estos compuestos incluyen biomoléculas, polímeros y compuestos de carbono de cadena larga que son intercalados entre los espacios interlaminares del LDH (Sajid y Basheer; 2016).

Entonces, los LDH con propiedades fisicoquímicas altamente variables pueden ser sintetizados mediante la manipulación de iones metálicos y aniones intercalados y acoplado otros materiales. Por lo tanto, los LDH poseen aplicaciones diversas en la extracción de analitos tanto inorgánicos como orgánicos. Varios cientos de publicaciones reportan el uso de los LDH como adsorbentes para la eliminación de una variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos tales como el arsénico (Goh *et. al.*, 2009), selenio (Yang *et. al.*, 2005), herbicidas (Legrouri *et. al.*, 2005), aminoácidos alifáticos (Silverio *et. al.*, 2007), fosfatos (Hosni y Srasra; 2010), clorofenoles (Chuang; 2008), cromatos y otros (Goh *et. al.*, 2008). Las diversas propiedades y las numerosas aplicaciones de los LDH en la eliminación de contaminantes inorgánicos y orgánicos plantea una alternativa atractiva y novedosa para la eliminación de sulfatos presentes en las aguas usadas en el lavado de los residuos de construcción y demolición (RCD) o para el tratamiento de los lixiviados que estos generan una vez depositados en el vertedero.

En el presente estudio se analizan dos métodos que permitirían reducir la carga de sulfatos en los RCD, uno directamente sobre el material sólido que consiste en la aplicación de ultrasonidos en conjunto con el lavado lo cual ayudaría a mejorar la precipitación de sales solubles y otro mediante la utilización de un hidróxido de doble capa  $Cl/Al$  que podría usarse para neutralizar la carga de sulfatos presentes en los lixiviados de estos residuos o en el agua que se ha usado en el lavado de los mismos.

### **1.3 Procesos de Adsorción**

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase adsorbente se llama "adsorbente". En contraste, La absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una "solución" con esta segunda (Alan; 2004).

El proceso de cambio iónico supone un intercambio de una sustancia o ión por otra sobre la superficie del sólido. El término adsorción incluye la adsorción y la absorción conjuntamente, siendo una expresión general para un proceso en el cual un componente se mueve desde una fase para acumularse en otra, principalmente en los casos en que la segunda fase es sólida. La principal distinción entre sorción (adsorción y absorción) y cambio iónico es que las ecuaciones que describen la sorción consideran solamente una especie química, de manera que la distribución del soluto entre la disolución y el sólido responde a una relación simple, lineal o no. Las ecuaciones para el cambio iónico tienen en cuenta todos los iones que compiten por los lugares de intercambio. En general, la adsorción desde una disolución a un sólido ocurre como consecuencia del carácter liofóbico (no afinidad) del soluto respecto al disolvente particular, o debido a una afinidad elevada del soluto por el sólido o por una acción combinada de estas dos fuerzas. El grado de solubilidad de una sustancia disuelta es el factor más importante para determinar la intensidad de la primera de las fuerzas impulsoras. Cuanta mayor atracción tiene una sustancia por el disolvente menos posibilidad tiene de trasladarse a la interfase para ser adsorbida. La sorción y el cambio iónico son procesos de gran interés en hidrogeoquímica ya que regulan de manera notable el transporte de contaminantes químicos en acuíferos y suelos.

### 1.3.1 Tipos de adsorción

Cabe distinguir tres tipos de adsorción según que la atracción entre el soluto y el adsorbente sea de tipo eléctrico, de Van der Waals o de naturaleza química. La adsorción del primer tipo cae de lleno dentro del intercambio iónico y a menudo se le llama adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, la carga del ion es el factor determinante en la adsorción de intercambio. Para iones de igual carga, el tamaño molecular (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción (Alan; 2004).

La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals se llama generalmente adsorción física. En este caso, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien es libre de trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción, en general, predomina a temperaturas bajas. La adsorción de la mayoría de las sustancias orgánicas en el agua con carbón activado se considera de naturaleza física.

Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada. La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción y, de hecho, no es fácil distinguir entre adsorción física y química.

### 1.3.2 Isotermas de adsorción

La adsorción de una especie química presente en la solución (adsorbato) por los constituyentes de la fase sólida (adsorbente) ocurre debido a las interacciones entre la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato. La cantidad adsorbida de una determinada especie depende no sólo de la composición del adsorbente sino también de la especie química de la que se trata y de su concentración en la solución. Para estudiar la adsorción de un compuesto químico sobre un adsorbente pueden ser usadas dos técnicas de laboratorio: experiencias en *batch* y experiencias con columnas. Las experiencias en *batch* consisten en mezclar y agitar una cantidad determinada del adsorbente con disoluciones de diferentes concentraciones del soluto estudiado, por ejemplo, un metal pesado. La gráfica que representa el metal adsorbido,  $C_s$ , en función de la concentración de la disolución,  $C_m$ , es la isoterma de adsorción, cuya expresión general es:

$$C_s = K_d C_m$$

Donde  $K_d$  se llama constante de adsorción, coeficiente de distribución o coeficiente de partición. Cuando la isoterma no es lineal, hay otras

aproximaciones para describir la distribución entre el suelo y la disolución. Las más utilizadas son las de *Freundlich* y *Langmuir*.

La ecuación general de la isoterma de *Freundlich* es:

$$C_s = K \cdot C_m^n$$

Donde K es la constante de adsorción y n una constante cuyo valor varía entre 0 y 1.

La ecuación general de la isoterma de *Langmuir* es:

$$C_s = \frac{a \cdot C_m}{1 + b \cdot C_m}$$

Donde a y b son constantes que dependen del tipo de suelo y del tipo de especie química.

## **2. OBJETIVOS DEL ESTUDIO**

### **2.1 Objetivo General**

Evaluar el hidróxido de doble capa CaAl-LDH-NO<sub>3</sub> en su capacidad para adsorber los sulfatos presentes en el lixiviado de residuos de construcción y demolición (RCD).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Determinar la eficiencia de los ultrasonidos en el mejoramiento de la liberación de sulfatos presentes en los RCD durante el proceso de lavado.
- Sintetizar el hidróxido de doble capa CaAl-LDH-NO<sub>3</sub> por el método de coprecipitación, incorporando sonicación y un agente surfactante, para usarle como material adsorbente de sulfatos.
- Analizar la capacidad de adsorción de sulfatos en el hidróxido de doble capa CaAl-LDH-NO<sub>3</sub> teniendo como variables el tiempo de contacto, la cantidad de adsorbente empleada y la influencia de aniones competidores.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 Materiales

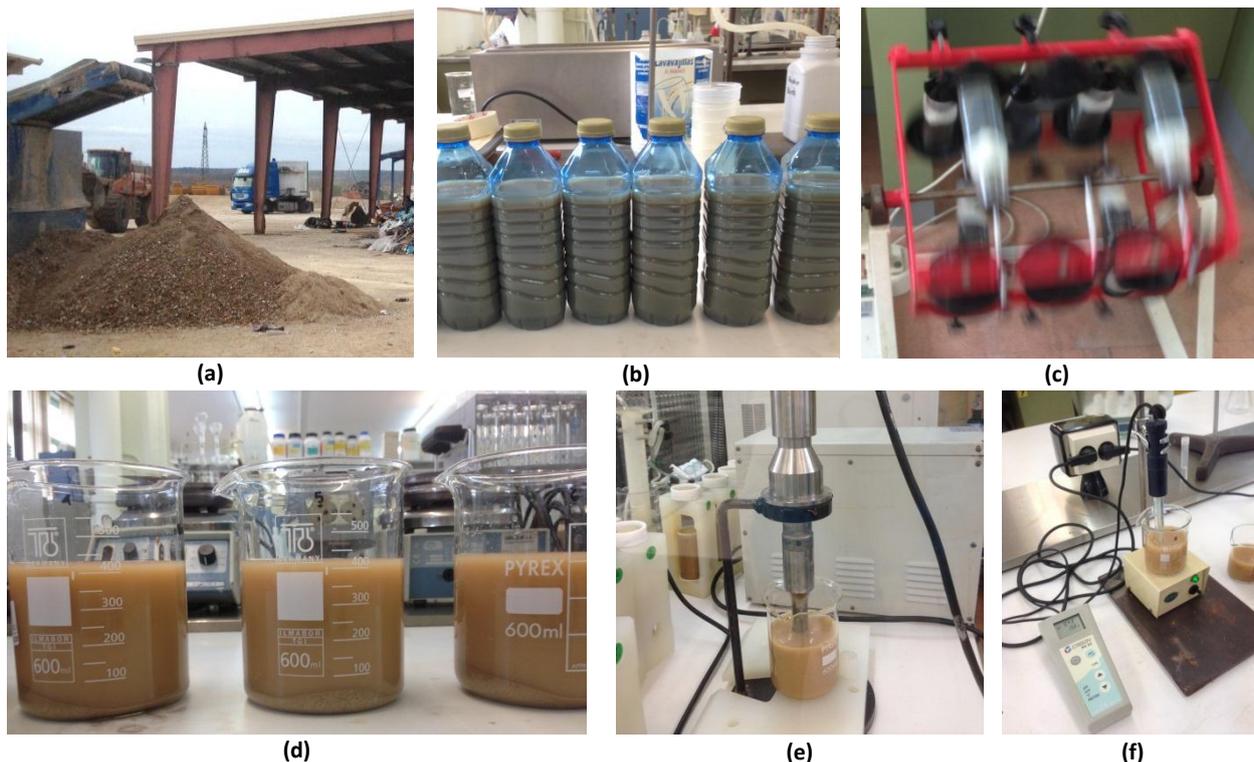
Los residuos finos (arena) de construcción y demolición (RCD) fueron facilitados por la empresa Reciclaje y Medioambiente S.L. (Husillos, Palencia, España). Todos los reactivos químicos usados en los experimentos fueron de grado analítico incluidos  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3\text{Na}$ ,  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$  y  $\text{NaHCO}_3$ . Todas las soluciones preparadas se hicieron con agua desionizada.

#### 3.2 Equipos y Caracterización

Para la aplicación de ultrasonidos a las muestras se usó un sonicador modelo CSA 20-S500, con 20 KHz de potencia. Para determinar la concentración de sulfatos presentes en las soluciones se usó el método turbidimétrico por espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis) en un equipo Hitachi® U 2001 a 420 nm. Los análisis de los espectros de absorción de infrarrojos se llevaron a cabo usando un espectrofotómetro de infrarrojo (FT-IR) Thermo Scientific® (Waltham, MA, USA) Nicolet iS50. Las medidas de absorbancia fueron realizadas mediante el software OMNIC provisto por los fabricantes del equipo.

#### 3.3 Estudio del efecto de los ultrasonidos en el lavado de RCD

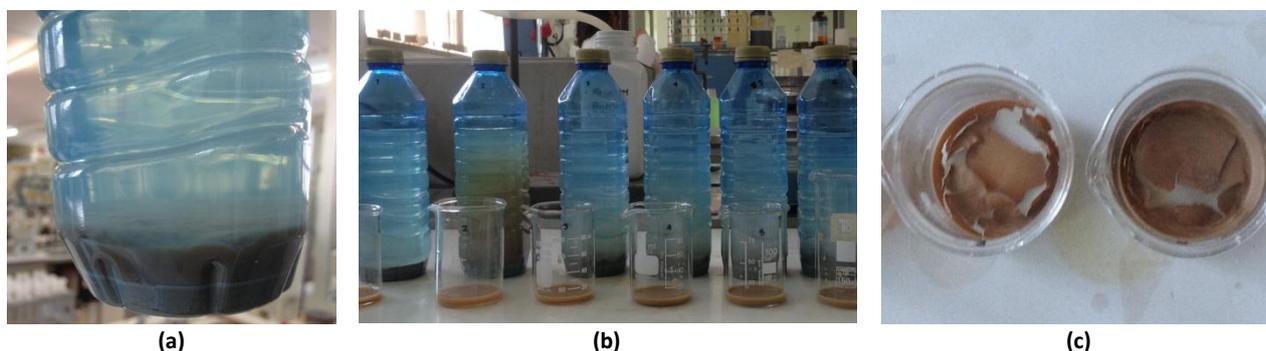
Esta experiencia está basada en el ensayo UNE EN-12457 usado para materiales residuales destinados a vertedero. En el ensayo a realizar el material tiene un tamaño inferior a 10 mm y se pone en contacto con el agua desmineralizada. La norma se basa en la suposición de que se alcanza el equilibrio o casi entre las fases líquidas y sólidas durante las 24 horas de duración del ensayo. La masa sólida (S) se coloca en una botella a la que se añade una cantidad de agua (L) hasta conseguir una relación  $L/S = 10 \text{ l/kg} \pm 2\%$ . La botella se pone en agitación en un dispositivo que mantiene una velocidad de rotación entre 5 y 10 rev/min. Al cabo de  $24\text{h} \pm 0,5 \text{ h}$  se separa el residuo sólido por filtración y se determinan las concentraciones de las distintas sustancias que forman el eluato.



**Figura 2: Procedimiento para el análisis de la influencia del ultrasonidos en el lavado de RCD.** (a) Obtención de las muestras de finos de RCD. (b) Dilución de las 6 muestras en recipientes plásticos. (c) Agitación de las muestras durante 24h. (d) Análisis del eluato antes de ser expuesto a sonicación. (e) Exposición de las muestras al ultrasonidos en diferentes intervalos de tiempo. (f) análisis del eluato después de ser sometido al ultrasonidos.

Para analizar el efecto que el ultrasonidos puede llegar a tener en el lavado de RCD se llevó a cabo el siguiente procedimiento (Figura 2): Se tomaron 6 muestras de 40 g del sedimento fino o arena de RCD y se depositaron en botellas plásticas de 500 ml a las cuales se añadió 400 ml de agua desionizada con el fin de tener una relación líquido/sólido de 10 l/kg. Las botellas fueron puestas en agitación usando un agitador mecánico durante 24 h y se dejaron en reposo durante 24 h más. La conductividad y el pH del lixiviado obtenido en cada botella fue registrado con el fin de comparar estos datos con los obtenidos una vez se aplicara el ultrasonidos. Los tiempos de sonicación (20 kHz) asignados a las 6 muestras fueron: 5, 10, 15, 20, 25, y 30 minutos respectivamente. Luego de estar sometidas a sonicación las muestras se dejaron en reposo para que volvieran a la temperatura ambiente y así poder registrar sin error las variables de pH y conductividad. Para medir la conductividad y el pH de los lixiviados se usó un conductímetro y un pHmetro. Para poder hacer un análisis por espectroscopia infrarroja se separó

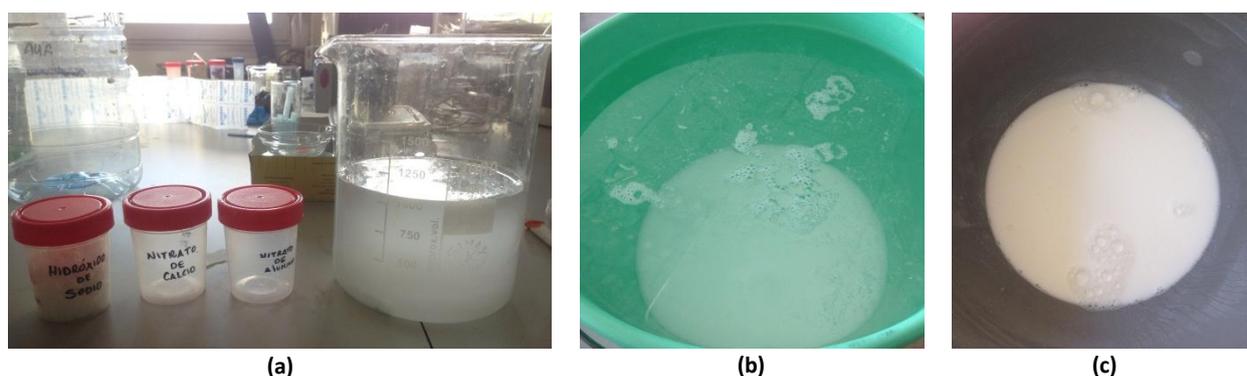
una de las fases más densas de la solución del eluato en cada muestra y se secó a 80°C durante 24h (Figura 3).



**Figura 3: Obtención de la muestra para el FT-IR.** (a) Fase más densa del eluato de donde se extrajo la muestra. (b) Muestras del eluato de cada tratamiento. (c) Muestras secas listas para el análisis por FT-IR.

### 3.4 Síntesis del $\text{CaAl-LDH-NO}_3$

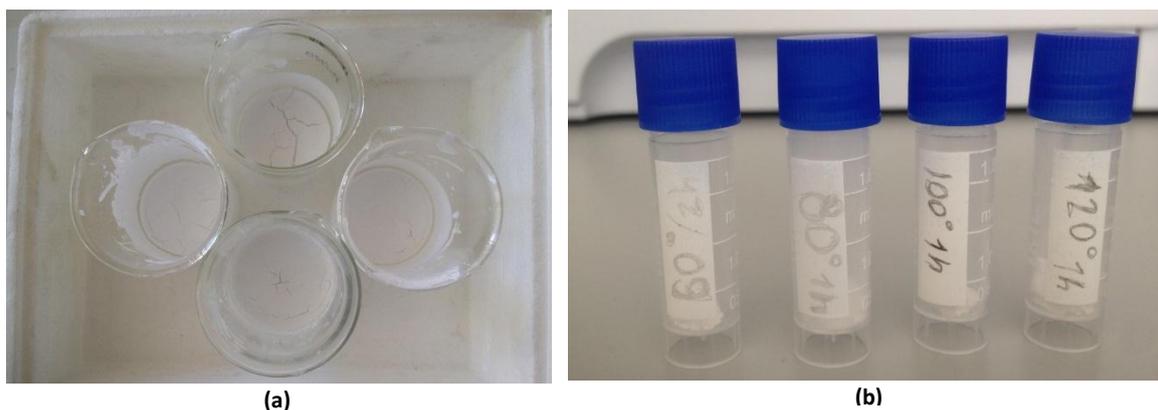
El compuesto  $\text{CaAl-LDH-NO}_3$  fue sintetizado mediante el método de coprecipitación convencional en condiciones de temperatura ambiente de la siguiente manera: Se añadieron 75,5 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y 60 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a un vaso de precipitados con 1 litro de agua destilada. Es decir que se usó una relación de 2 moléculas de Calcio por 1 molécula de aluminio. A esta solución se agregaron 60 g de NaOH para obtener una concentración 1,5 M.



**Figura 4: Preparación del LDH.** (a) Adición de los reactivos (b) Lavado del compuesto con agua desionizada. (c) Separación del precipitado.

Una pequeña variación en el proceso fue añadir alcohol etoxilado (TWEEN) para facilitar la precipitación del gel. El vaso de precipitados se purgó con  $\text{N}_2$ , se selló y se mantuvo en agitación durante 24 h con un agitador magnético luego se dejó decantar y el precipitado se lavó tres veces con abundante agua destilada. Se tomaron muestras del líquido de cada lavado con el fin de hacer

un seguimiento de su conductividad y pH. Además del lavado, la solución también se sometió a sonicación en pequeños intervalos de tiempo para facilitar la purificación del LDH. El compuesto se dejó decantar nuevamente para luego filtrarle y llevarle a la centrifugadora para separar la fase sólida de la fase líquida y poder así retirar la mayor cantidad de agua posible antes de secarle.



**Figura 5: Muestras para analizar la influencia de la temperatura en la formación del LDH.** (a) Cuatro muestras del LDH expuestas a diferentes temperaturas (60°C, 80°C, 100°C y 120°C respectivamente). (b) muestras listas para ser analizadas por espectroscopia infrarroja (FT-IR).

Finalmente se tomaron cuatro muestras del compuesto y se pusieron en el horno a diferentes temperaturas (Figura 5) para evaluar la formación del compuesto iónico, la desaparición de los iones  $-OH$  del TWEEN y en general la estructura y el comportamiento del LDH a medida que va aumentando la temperatura.

### 3.5 Estudios de Adsorción

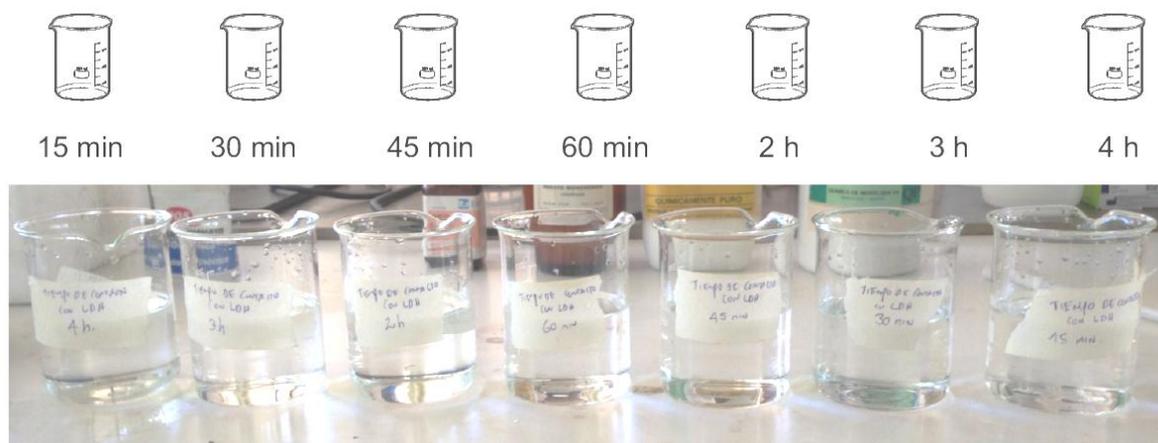
Para llevar a cabo los experimentos de adsorción se preparó una solución madre (100 mg/L  $Na_2SO_4$ ). Las pruebas se hicieron en vasos de precipitados de 600 ml a temperatura ambiente ( $\approx 20^\circ C$ ). El pH de la solución se dejó a 5.0 y se mantuvo constante a lo largo del proceso experimental. Una alícuota de la solución fue separada en diferentes intervalos de tiempo. La fase sólida fue separada de la fase líquida mediante centrifugación para obtener las muestras que se analizarían en el espectrofotómetro y para determinar la concentración de sulfatos por turbidimetría. La adsorción de sulfatos en el LDH se determinó por la disminución en la concentración de sulfatos con respecto a la

concentración de la solución inicial. La cantidad de sulfatos adsorbidos por unidad de masa de LDH se calculó usando la siguiente fórmula:

$$q_e = \left( \frac{(C_i - C_e)V}{m} \right) \times 1000$$

Donde  $q_e$  es la adsorción de sulfato ( $\text{mg-SO}_4^{2-}/\text{g}$ ),  $C_i$  es la concentración inicial ( $\text{mg/L}$ ),  $C_e$  es la concentración de equilibrio final ( $\text{mg/L}$ ),  $V$  es el volumen de la solución (L) y  $m$  es la masa del adsorbente (g).

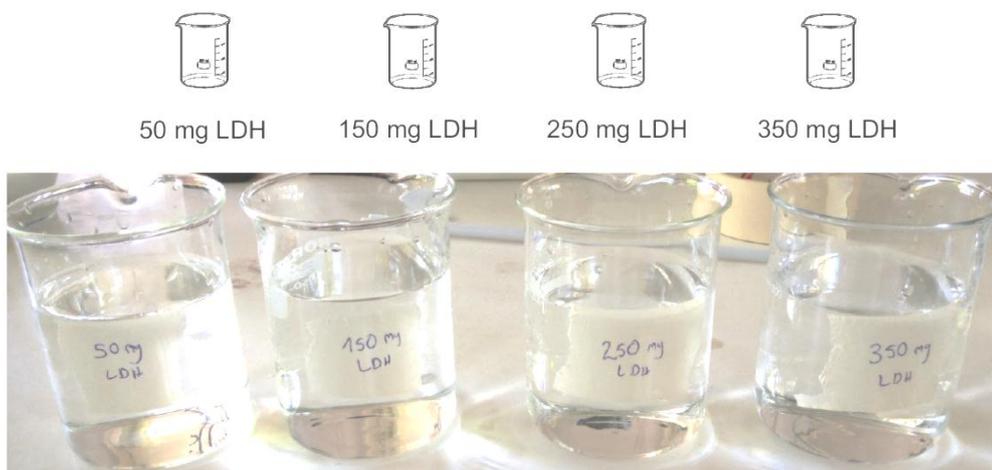
Para evaluar el efecto que tiene el tiempo en la adsorción de sulfatos con el LDH se llevó a cabo el siguiente procedimiento: En 7 vasos de precipitados se pusieron 90 mg del adsorbente y 150 ml de la solución madre. Cada vaso se dejó agitando durante un periodo de tiempo definido usando agitadores magnéticos (Figura 6). Al finalizar el tiempo de cada vaso se vertía la solución en un recipiente plástico con tapa para centrifugarle y separar una muestra de la fase líquida (con la cual se determinaría la concentración de sulfatos por el método turbidimétrico) y otra de la fase sólida (para analizarla por espectroscopia infrarroja) como se muestra en la figura 9.



**Figura 6:** Diseño experimental para evaluar el efecto del tiempo en el proceso de adsorción.

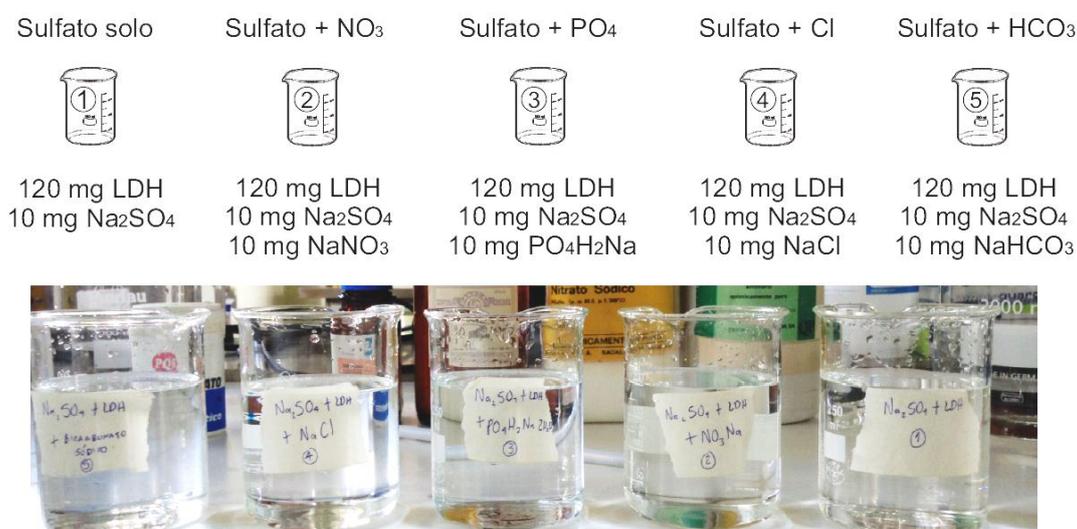
El efecto que tiene la cantidad de adsorbente usado en el tratamiento también fue evaluado mediante el siguiente procedimiento: En 4 vasos de precipitados se pusieron 200 ml de la solución madre y 4 cantidades diferentes de adsorbente (Figura 7). Las mezclas se mantuvieron en agitación durante 4

horas. Cuando este tiempo había transcurrido se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el experimento anterior para separar las muestras líquidas y las sólidas para su análisis.



**Figura 7:** Diseño experimental para evaluar el efecto que tiene la cantidad de LDH usado en el proceso de adsorción.

Finalmente se evaluó el efecto que tienen distintos aniones competitivos en el proceso de adsorción del sulfato dado que en los lixiviados de RCD puede existir una gran variedad de aniones en disolución. El procedimiento llevado a cabo para este experimento fue el siguiente: En 5 vasos de precipitados se puso 0,6 g/L del adsorbente, en 100 ml de solución de sulfato (50 mg/L) y 100 ml de solución con uno de los aniones competitivos (Figura 8). El pH se mantuvo en 5.0 y se agitaron durante 4 horas a temperatura ambiente. Las muestras líquidas y sólidas se obtuvieron de la misma forma que en los experimentos anteriores para su posterior análisis.



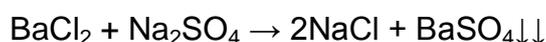
**Figura 8:** Diseño experimental para evaluar el efecto que tienen otros aniones en el proceso de adsorción de sulfatos.



**Figura 9:** Detalle de las muestras sólidas y líquidas obtenidas en los experimentos.

### 3.6 Determinación de sulfatos por turbidimetría

Para la medición de sulfatos mediante esta técnica el ion sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$  precipita, en un medio ácido, con ion  $\text{Ba}^{2+}$ , según la reacción:



Los métodos turbidimétricos de análisis tienen como fundamento la formación de partículas de pequeño tamaño que causan la dispersión de la luz cuando una fuente de radiación incide sobre dichas partículas. El grado de dispersión de la luz (o turbidez de la solución) es proporcional al número de partículas que se encuentran a su paso, lo cual depende de la cantidad de analito presente en la muestra. Para esto se toma un cierto volumen de muestra y se le agrega alguna sal que cause la formación de partículas de precipitado, en este caso se le agrega cloruro de bario. El bario en presencia de sulfatos precipita como sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ), formando flóculos que causan un cierto grado de turbidez en la solución y este grado de turbidez es proporcional a la concentración de sulfatos presentes. Para retrasar la precipitación del sulfato de bario se le agrega un agente transparente que aumenta la viscosidad de las partículas como puede ser goma arábica o en nuestro caso glicerina al 25%.

La muestra debe ser incolora y perfectamente transparente, ya que la existencia de coloración o turbidez puede provocar errores. La presencia de una mezcla glicerina/etanol estabiliza y mantiene el precipitado de sulfato de bario en suspensión, lo que ayuda a obtener una turbidez homogénea. A fin de obtener resultados reproducibles, es imprescindible mantener siempre el mismo orden de adición de reactivos y controlar rigurosamente el tiempo transcurrido entre la adición del cloruro de bario y la lectura de absorbancia.

Normalmente bastan cuatro patrones para construir una recta de calibrado, pero en este caso se realizaron seis (5, 10, 15, 20, 25 y 50 ppm respectivamente). La razón radica en que las dificultades para mantener el sulfato de bario en suspensión homogénea hacen que con frecuencia la lectura de absorbancia de alguna de las diluciones se aparte claramente del valor esperado; con sólo cuatro patrones sería necesario prepararla de nuevo, mientras que con seis es posible rechazar este resultado y construir la recta con los restantes.

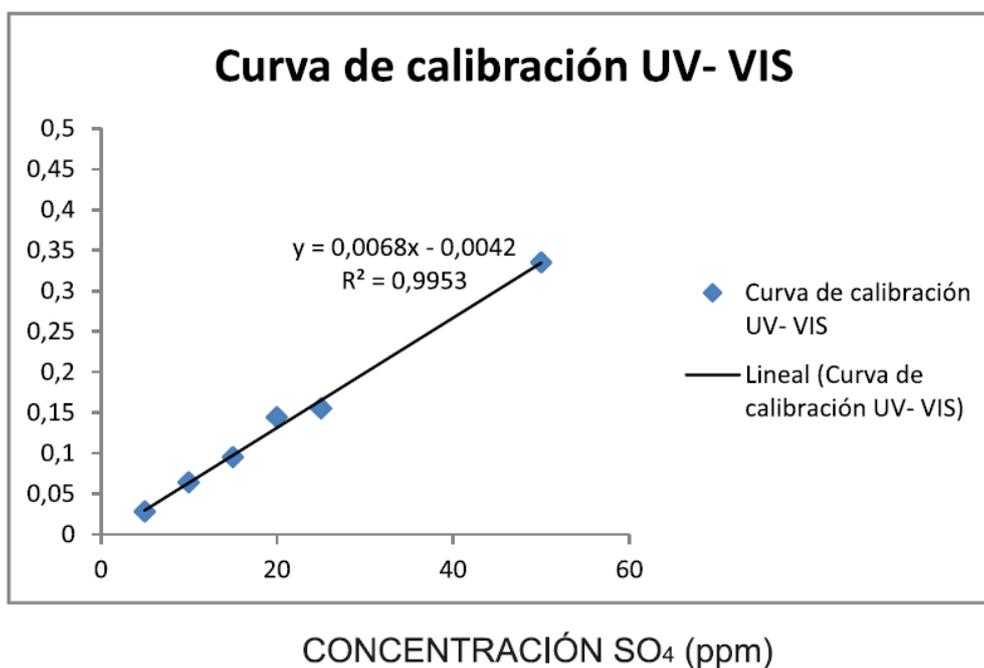


Figura 10: Curva de calibración obtenida para calcular la concentración de sulfatos por el método turbidimétrico.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Efecto de los ultrasonidos en el lavado de los residuos de construcción y demolición (RCD)

#### 4.1.1 pH y conductividad eléctrica

Tanto antes como después de aplicar los ultrasonidos a las muestras de finos de RCD en disolución se tomaron medidas de pH y conductividad eléctrica con el fin de determinar los cambios de dichas variables en el agua del lavado. Para esto fue necesario dejar las muestras en reposo y permitir la decantación de las partículas para luego tomar la medida en la fase líquida estable. Además, después de aplicar el ultrasonidos todas las medidas se hicieron cuando el eluato se estabilizaba y alcanzaba la temperatura ambiente ( $\approx 20^{\circ}\text{C}$ ) ya que la sonicación incrementa la temperatura y esto puede influir en el valor de la conductividad eléctrica.

**Tabla 2.** Medidas de conductividad y pH obtenidas en las muestras antes y después de la sonicación.

VARIABLES	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3	MUESTRA 4	MUESTRA 5	MUESTRA 6
CONDUCTIVIDAD ANTES DE SONICAR	47,8 $\mu\text{S}$	46,7 $\mu\text{S}$	47,0 $\mu\text{S}$	46,8 $\mu\text{S}$	46,9 $\mu\text{S}$	45,8 $\mu\text{S}$
pH ANTES DE SONICAR	9,7	9,6	9,7	9,7	9,6	9,6
TIEMPO DE SONICACIÓN	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min
CONDUCTIVIDAD DESPUÉS DE SONICAR	50,5 $\mu\text{S}$	52,7 $\mu\text{S}$	54,7 $\mu\text{S}$	55,6 $\mu\text{S}$	57,3 $\mu\text{S}$	58,1 $\mu\text{S}$
pH DESPUÉS DE SONICAR	9,4	9,3	9,4	9,2	9,1	9,2
PORCENTAJE DE EFECTIVIDAD	5.6%	12.8%	16.3%	18.8%	22%	26.8%

Los valores de pH y conductividad eléctrica de las muestras antes y después de la sonicación son presentados en la Tabla 2. En ella se puede ver claramente como la conductividad del eluato va aumentando a medida que el tiempo de exposición a los ultrasonidos incrementa. Este aumento de la

conductividad eléctrica puede darse debido a una mayor dilución del sulfato y otras sales presentes en los RCD que con el solo lavado no logran desprenderse de los residuos pero al ser expuestos a los ultrasonidos son liberados en la solución acuosa. El pH no sufre cambio significativo aunque se presenta una muy leve reducción de este después de la sonicación.

#### 4.1.2 Espectroscopía ATR-FTIR

Las muestras de la fracción más densa del eluato que se secaron para ser analizadas por espectroscopía infrarroja también permiten comprobar la eficiencia de los ultrasonidos en la mejora del proceso de lavado de RCD para reducir la carga de sulfatos. El espectro FT-IR de las muestras analizadas (Figura 11) muestra como aumenta la concentración de sulfatos a medida que se aplica un mayor tiempo de sonicación, esto se confirma por la presencia de la banda  $\nu_3$  (vibración de triple tensión antisimétrica) a los  $1190\text{ cm}^{-1}$ ,  $1085\text{ cm}^{-1}$  y  $989\text{ cm}^{-1}$ , la banda  $\nu_4$  (vibración de deformación) a los  $870\text{ cm}^{-1}$  y la banda  $\nu_2$  (vibración de deformación doblemente degenerada) a los  $513\text{ cm}^{-1}$  y  $470\text{ cm}^{-1}$  que se atribuyen a los sulfatos (Mahjoubi *et. al.*, 2016; Mall *et. al.*, 2006). Se puede observar claramente como a medida que aumenta el tiempo de sonicación estas bandas se van haciendo más estrechas lo cual puede interpretarse como una mayor concentración de sulfatos en el eluato que se van liberando por el efecto de los ultrasonidos a lo largo del tiempo.

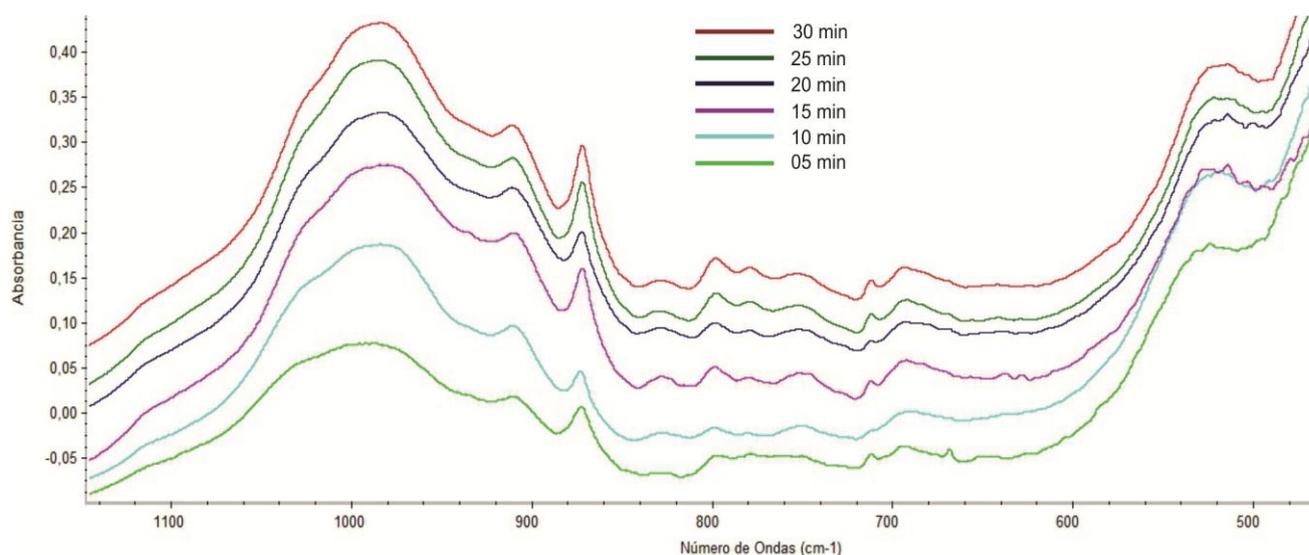
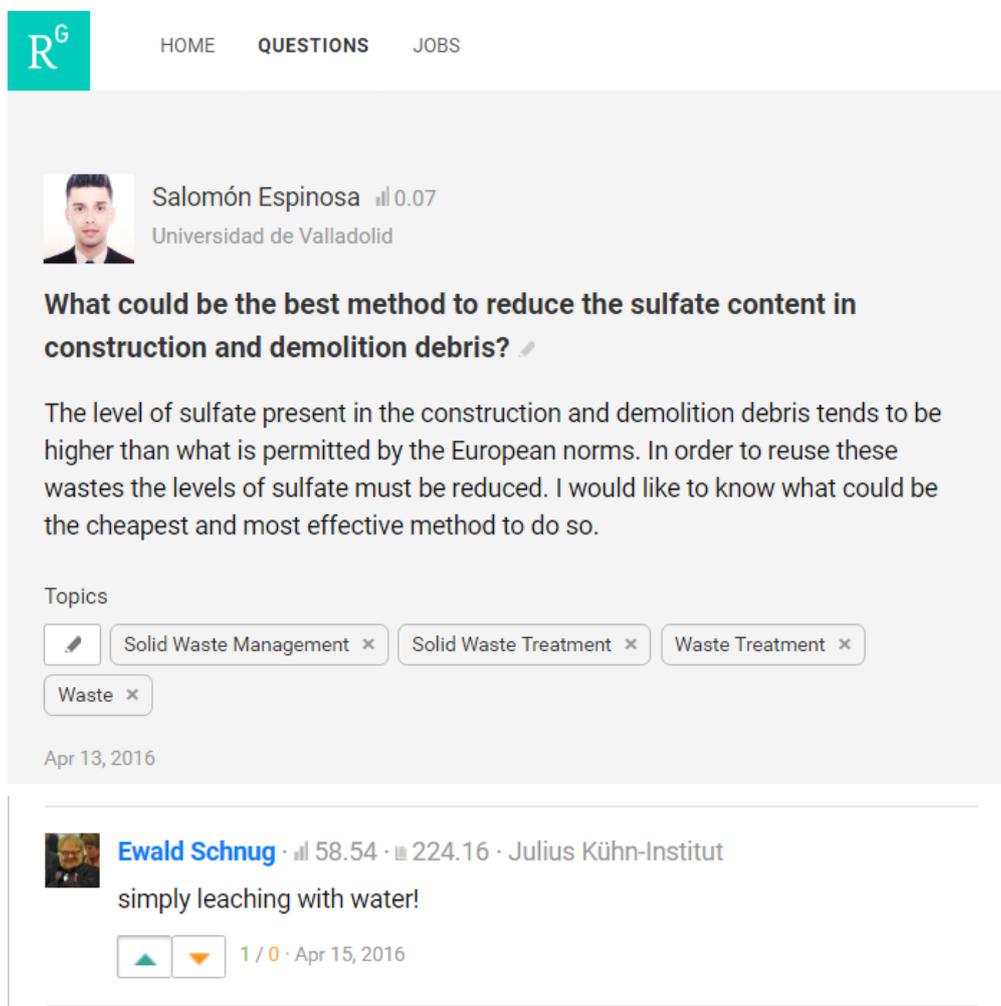


Figura 11: Espectro FT-IR de las muestras bajo estudio.

Como se ha señalado anteriormente el proceso de lavado de los RCD es fundamental en la reducción de los niveles de sulfatos, según el proyecto GEAR; 2012, las empresas que se dedican a la disposición de este tipo de residuos y que dentro de sus procesos incluyen el tratamiento del lavado presentan los niveles más bajos de sulfatos en el material final. Incluso investigadores con amplio dominio del tema consideran el lavado con agua el tratamiento más barato y simple pero a su vez eficaz para reducir la concentración de sulfatos en residuos sólidos como los RCD. En la figura 12, por ejemplo, se presenta una consulta hecha a un experto en el portal de investigadores ©Researchgate, el cual aconseja dicho procedimiento.



The image shows a screenshot of a question posted on the ResearchGate platform. At the top left is the ResearchGate logo (R<sup>G</sup>). Navigation links for 'HOME', 'QUESTIONS', and 'JOBS' are visible. The question is posted by Salomón Espinosa, a user with a profile picture and affiliation with the Universidad de Valladolid. The question title is 'What could be the best method to reduce the sulfate content in construction and demolition debris?'. The text of the question asks for the cheapest and most effective method to reduce sulfate levels in construction and demolition debris, noting that current levels exceed European norms. Below the question, there are tags for 'Solid Waste Management', 'Solid Waste Treatment', 'Waste Treatment', and 'Waste'. The question was posted on April 13, 2016. A response is shown from Ewald Schnug, affiliated with Julius Kühn-Institut, who suggests 'simply leaching with water!'. The response has one upvote and was posted on April 15, 2016.

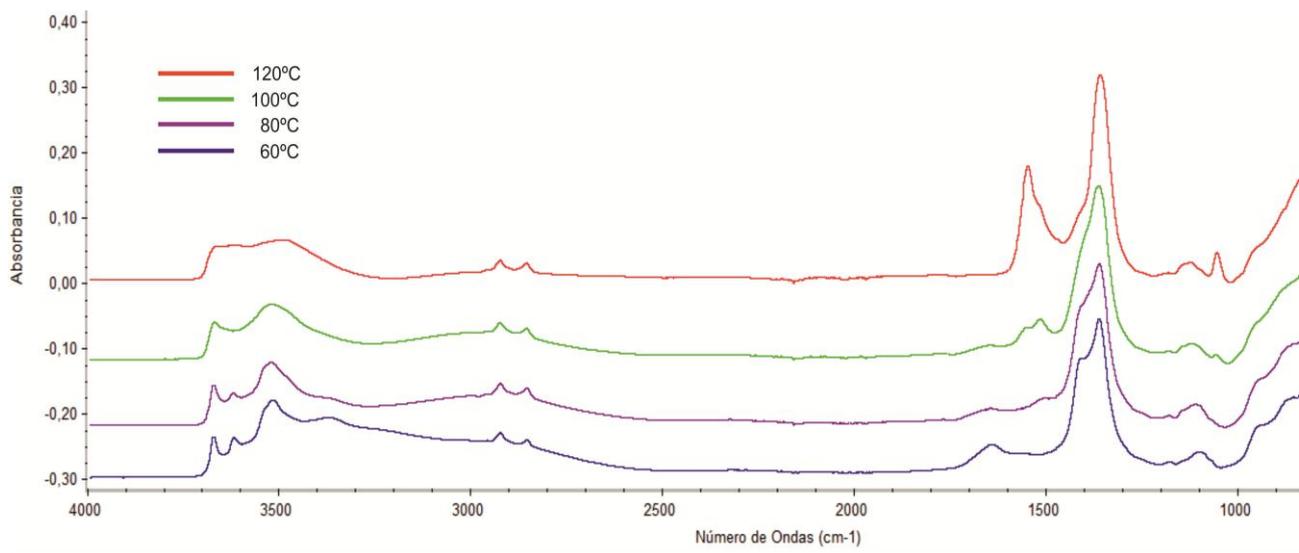
**Figura 12:** Pregunta realizada en ©Researchgate.

Sin embargo, según Kijjanapanich y colaboradores (2013) la dilución del yeso en agua es baja ( $526.4 - 609 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ) y por tanto recomiendan el desarrollo

de técnicas apropiadas que permitan incrementar la tasa de dilución del yeso durante el lavado. El uso de ultrasonidos puede ser una de estas técnicas ya que mejora la liberación del sulfato presente en los RCD y por tanto permitiría obtener un material más limpio y posiblemente dentro de los niveles aceptables para su reutilización o disposición como material inerte bajo la normativa española.

#### **4.2 Efecto de la temperatura de secado en la formación de nitratos del LDH**

Para evaluar la influencia de la temperatura de secado en la formación del compuesto iónico, se secaron 4 muestras del LDH a diferentes temperaturas: 60°C, 80°C, 100°C y 120°C respectivamente. Luego de que las muestras estuvieron secas se llevaron al infrarrojo para su análisis. El espectro del FT-IR (Figura 13), es típico de un material como la hidrotalcita que se caracteriza por una banda ancha a los 3500  $\text{cm}^{-1}$  (por la vibración de alargamiento de los OH y los grupos con enlaces de hidrógeno presentes en los espacios interlaminares de las capas similares a la brucita), una banda débil a los 1649  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de flexión del  $\text{H}_2\text{O}$  en los espacios interlaminares) y una banda muy pronunciada a los 1400  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al  $\nu_3$  (tensión de estiramiento antisimétrico) del nitrato presente en el LDH intercalado en los espacios interlaminares (Goh *et. al.*, 2009). Se puede ver claramente como a medida que aumenta la temperatura la banda de los OH (3500  $\text{cm}^{-1}$ ) va desapareciendo debido al calentamiento. Al someter el compuesto a 120°C se forma otra banda bastante fuerte a los 1546  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a un nitrato monodentado (Creaser *et. al.*, 2009) y se comprueba que cuanto más se calienta el compuesto más consistencia van tomando los nitratos pues al aumentar la temperatura van apareciendo nitratos unidos al anión y se forma un compuesto iónico, en otras palabras, a más temperatura mejor formación del compuesto y por esta razón se acordó secar todo el LDH que se iba a usar en los experimentos a 120°C.



**Figura 13:** Espectro FT-IR de las muestras del compuesto sometidas a diferentes temperaturas de secado.

### 4.3 Efecto del tiempo en la adsorción de sulfatos con el LDH

La adsorción de sulfatos en función del tiempo de contacto con el LDH se muestra en la Figura 14. La cantidad de sulfato en la solución disminuyó notablemente a medida que el tiempo de contacto incrementaba. Estos datos se obtuvieron al analizar las muestras líquidas mediante el método turbidimétrico usando el espectrofotómetro UV-VIS a una longitud de onda 420 nm para leer la absorbancia del sulfato presente en la solución. El porcentaje máximo de adsorción de sulfato fue del 20% al haber transcurrido 4 horas de contacto. Debido a las cargas positivas en las capas del LDH este interacciona fuertemente con las especies aniónicas del medio (Figura 16) y por lo tanto la captura del anión se lleva a cabo mediante dos mecanismos diferentes: a) adsorción en la superficie externa y b) intercambio de aniones. El proceso de adsorción es más rápido que el intercambio de aniones debido a las fuertes interacciones entre los iones negativos y la superficie externa cargada positivamente, en cambio el segundo es un proceso de difusión. (Hosni y Srasra; 2010). Respecto al análisis en ATR FT-IR de las muestras en fase sólida (Figura 17), se confirma que a medida que aumenta el tiempo de contacto con el LDH se producen cambios en el aspecto de la banda  $\nu_3$  de nitratos que se encuentran a los  $1400\text{ cm}^{-1}$  y esta ejerce un efecto de arrastre (*pulling*) sobre las bandas  $\nu_3$  y  $\nu_4$  de los sulfatos.

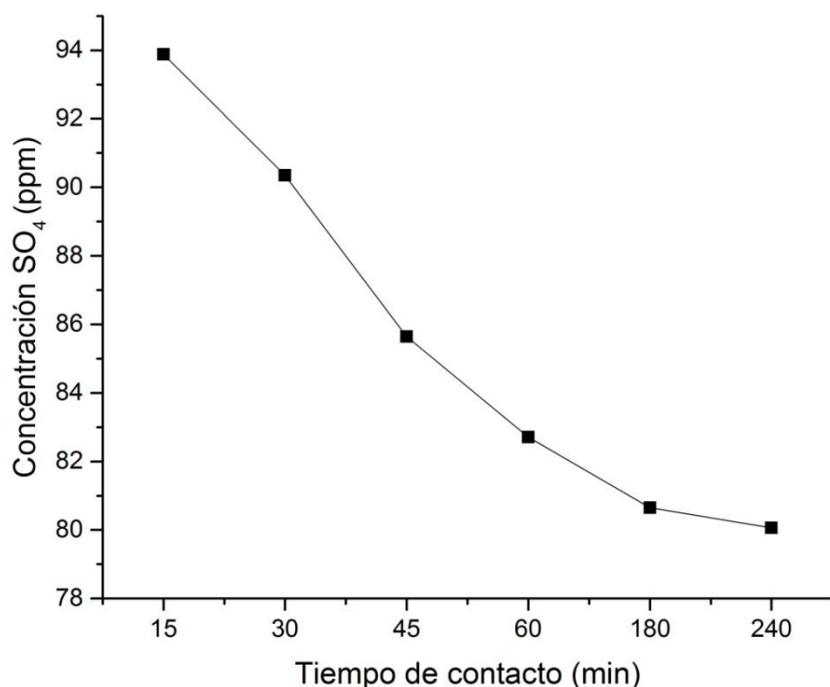


Figura 14: Efecto del tiempo de contacto con el LDH en la adsorción de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

#### 4.4 Efecto de la dosis de LDH

El efecto de la dosis de adsorbente usado en la neutralización de sulfato fue determinado usando diferentes cantidades: 50, 150, 250 y 350 mg de LDH por 0.20 L (Figura 15). El porcentaje de adsorción incrementa a medida que aumenta la dosis de LDH desde un 2% hasta un 73% debido a la cantidad de sitios disponibles en la superficie al incrementar la cantidad de adsorbente. Con una cantidad baja de adsorbente, todos los sitios de la superficie quedan totalmente expuestos a las interacciones con el adsorbato y la saturación de la superficie se alcanza rápidamente (Hosni y Srasra; 2010), en cambio a mayor cantidad de adsorbente existe una mayor cantidad de espacio superficial e interlaminar disponible para las interacciones con los aniones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y por tanto se logra una disminución significativa de la concentración de sulfato en disolución. La mayor capacidad de carga obtenida fue de 41.6 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/g LDH con una dosis de 1,7 g/L. Respecto al análisis en ATR FT-IR de las muestras en fase sólida (Figura 18), se confirma que a medida que aumenta la dosis de LDH se producen cambios en el aspecto de la banda  $\nu_3$  de nitratos que se encuentran a los 1400 cm<sup>-1</sup> y esta ejerce un efecto de arrastre (*pulling*) sobre las bandas  $\nu_3$  y  $\nu_4$  de los sulfatos.

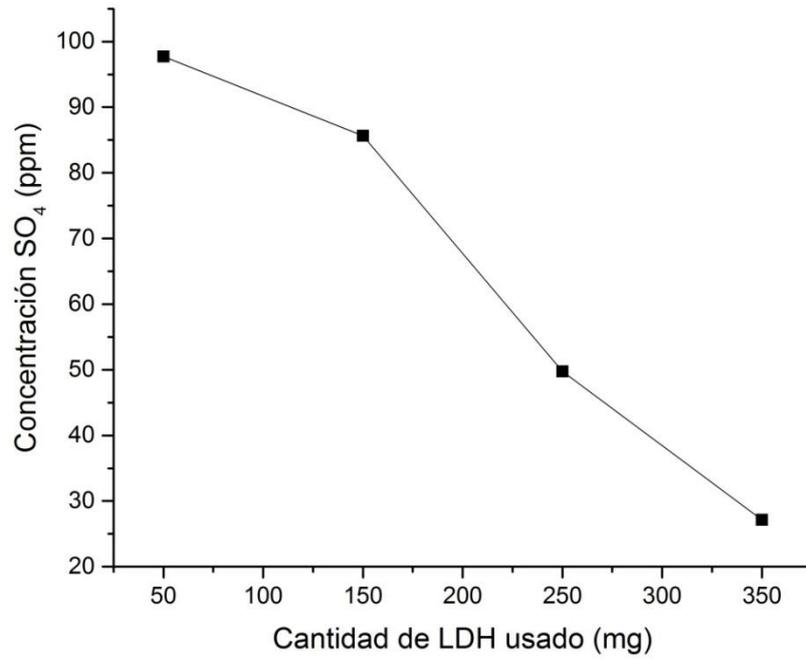


Figura 15: Efecto de la dosis de LDH en la adsorción de  $SO_4^{2-}$

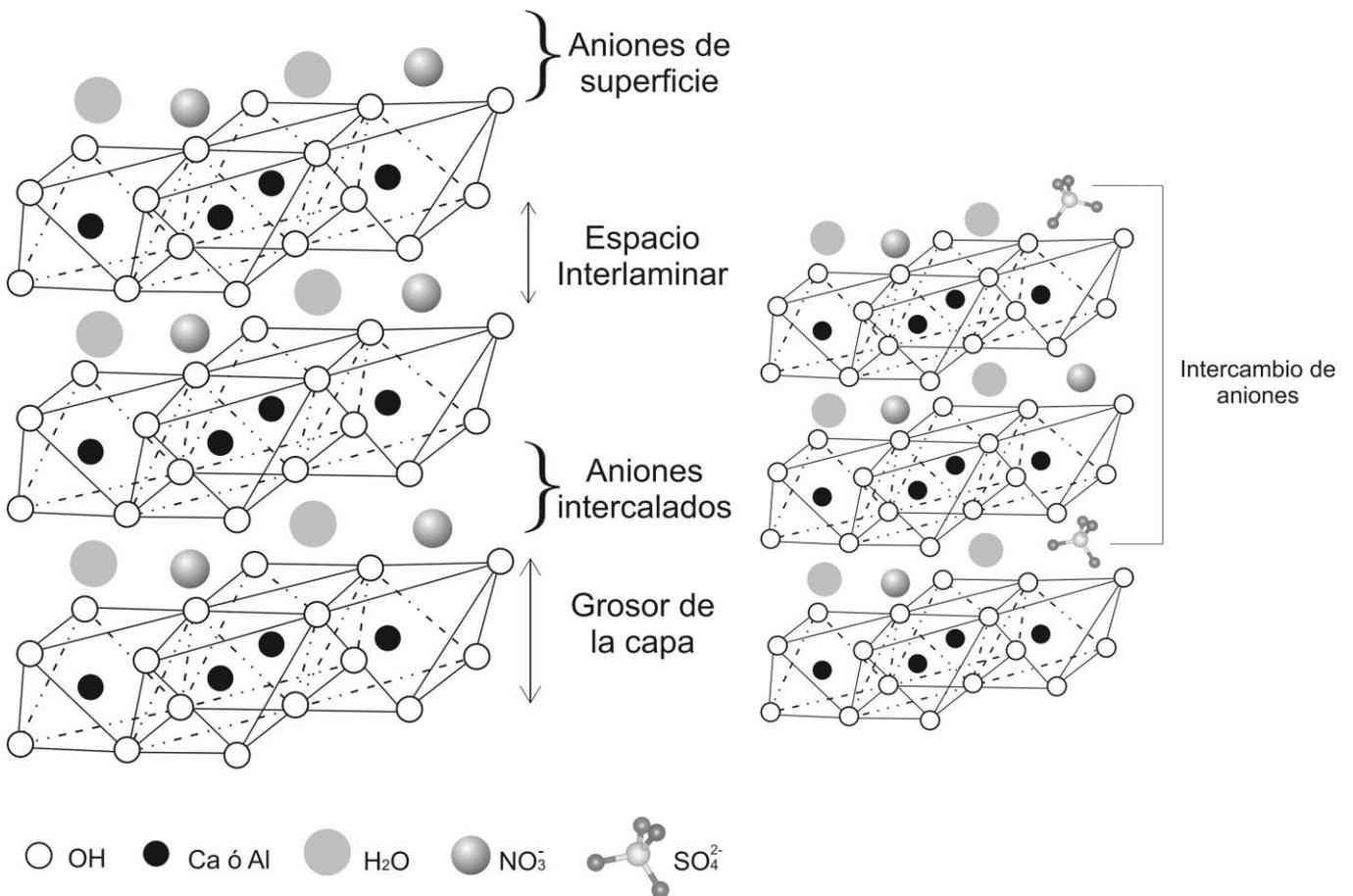
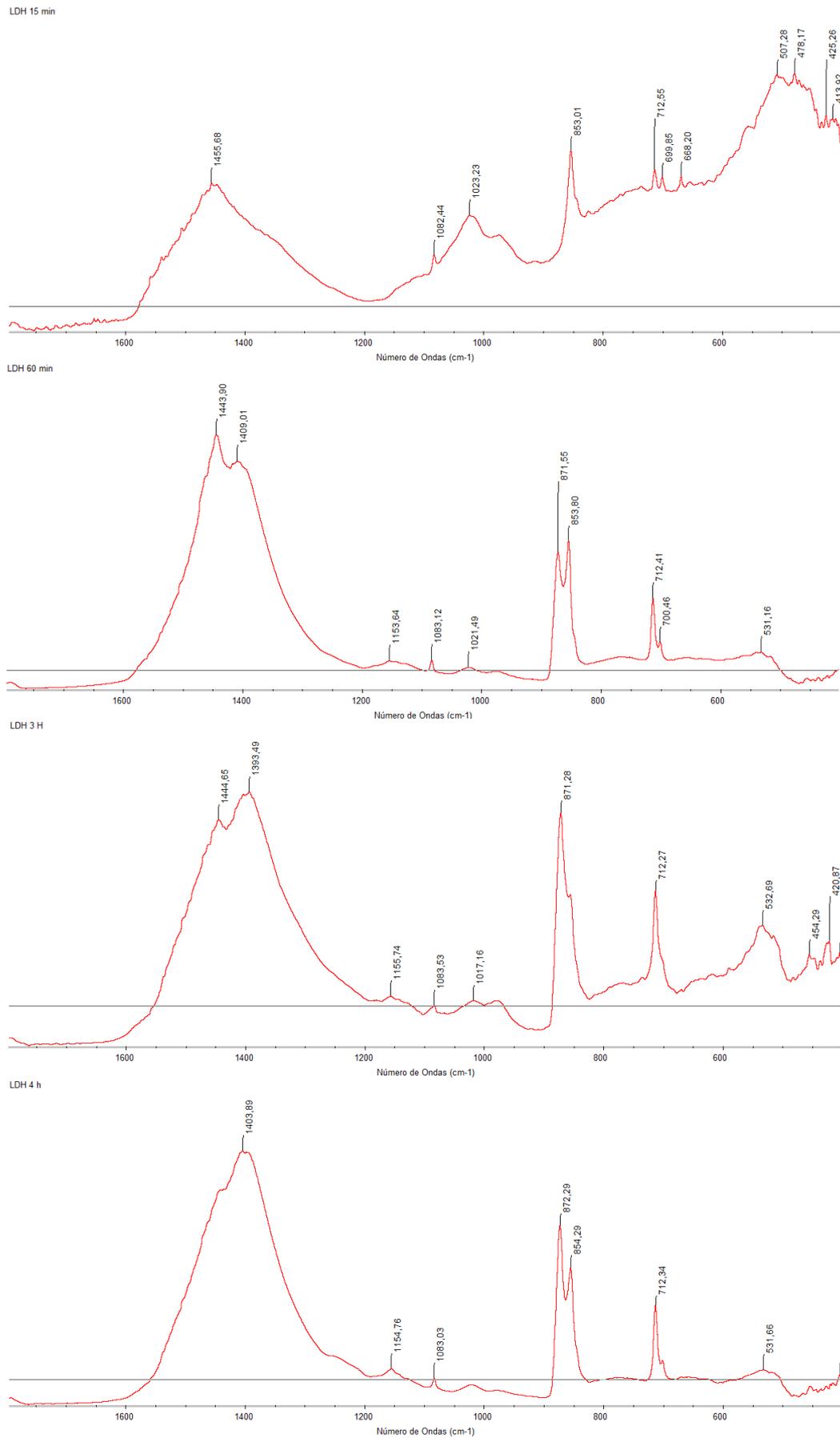


Figura 16: Representación esquemática del mecanismo de neutralización de  $SO_4^{2-}$  con el CaAl-LDH- $NO_3$



**Figura 17:** Evolución del espectro infrarrojo a medida que aumenta el tiempo de contacto con el LDH.

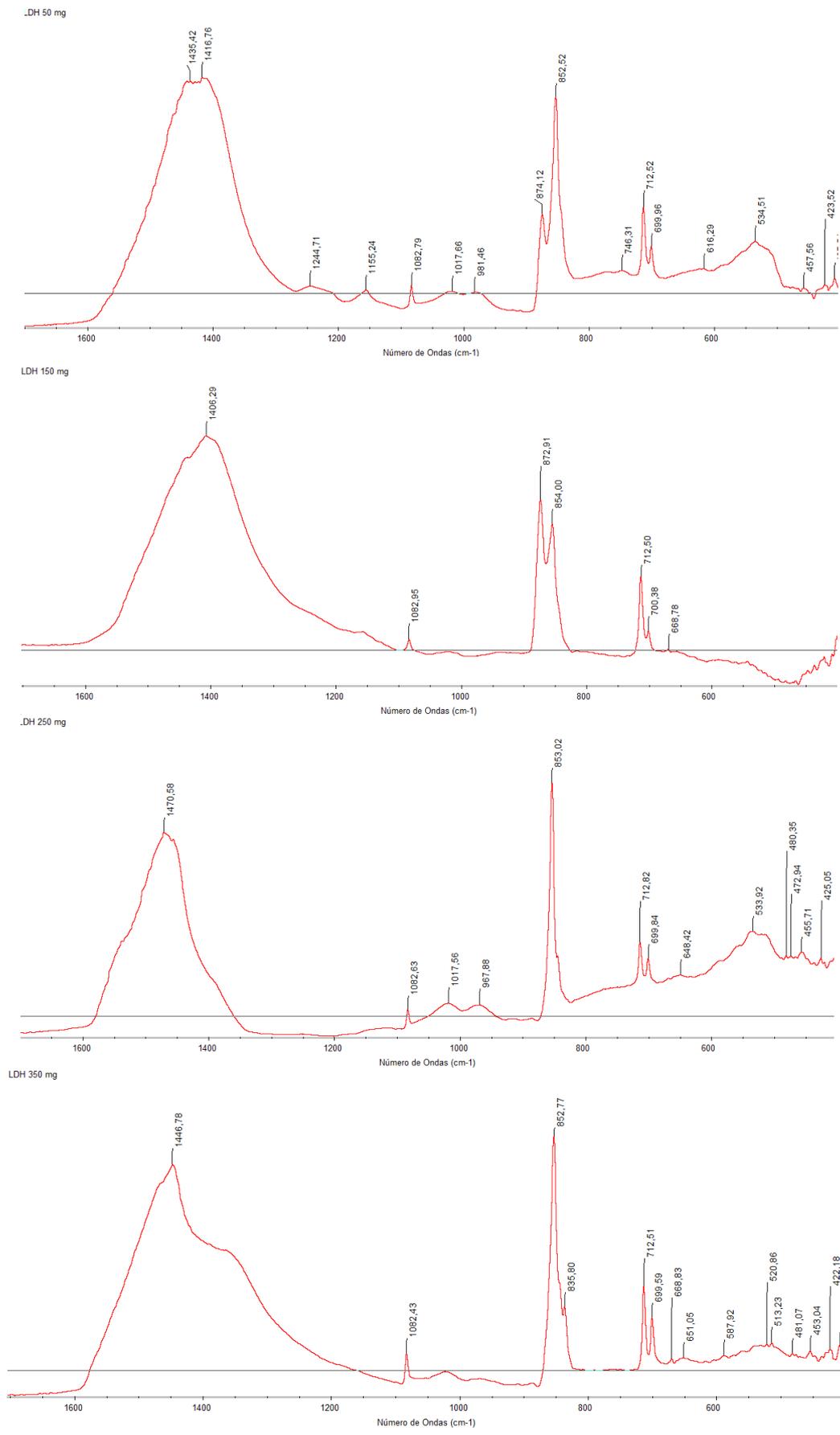
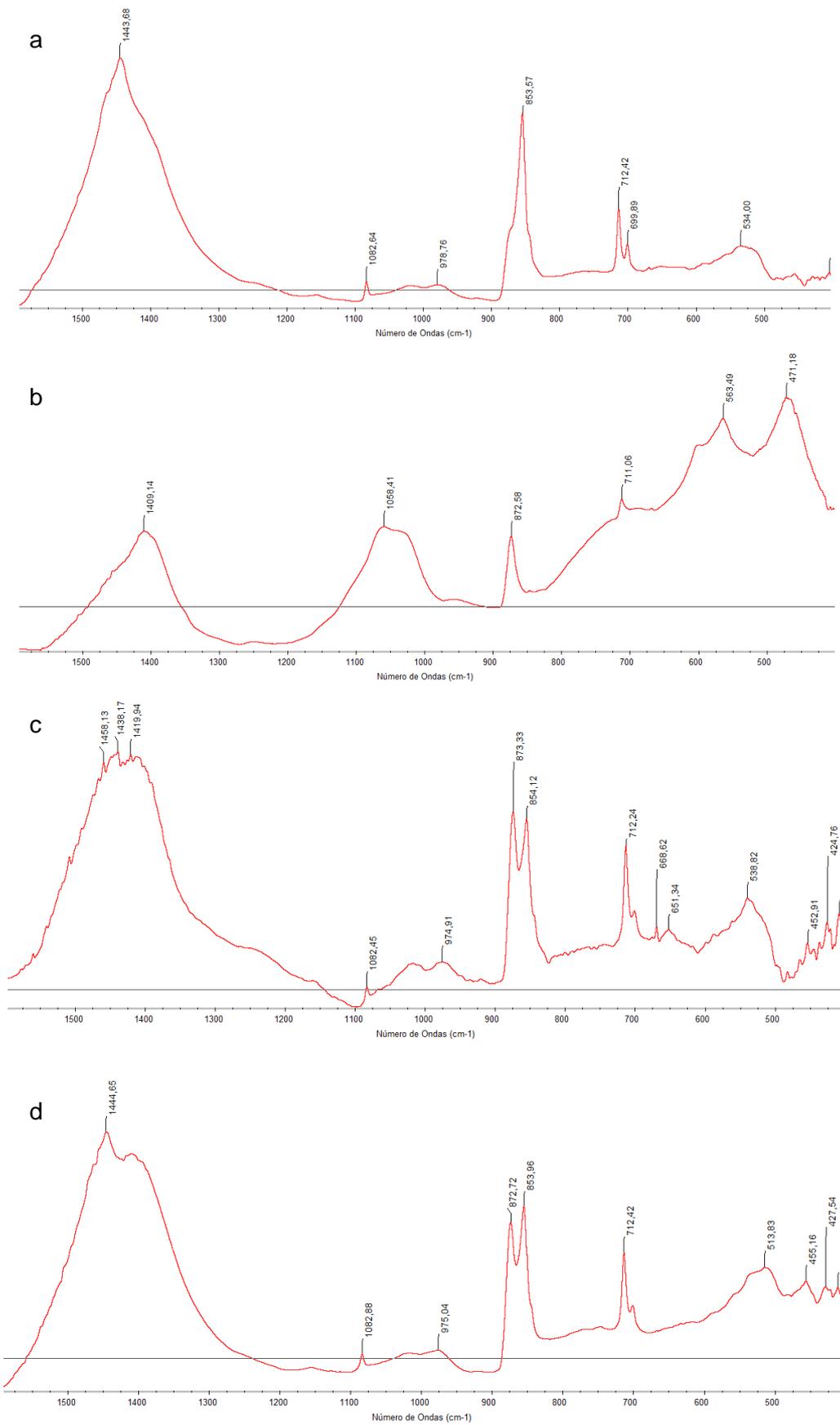
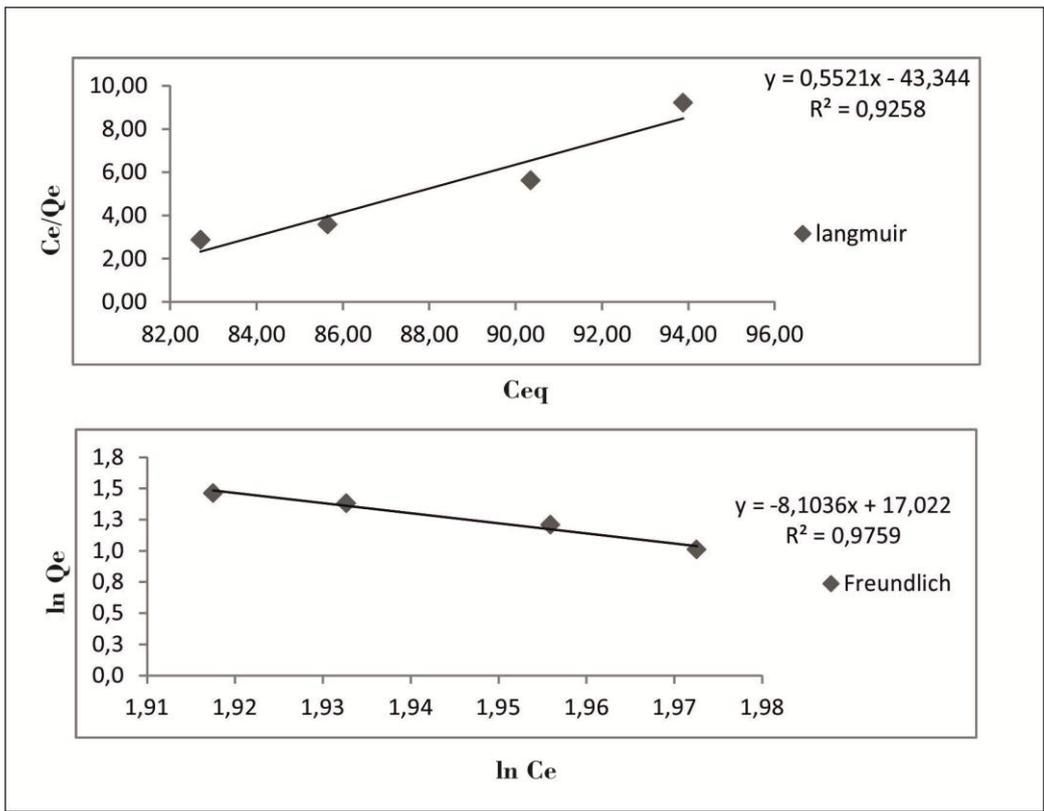


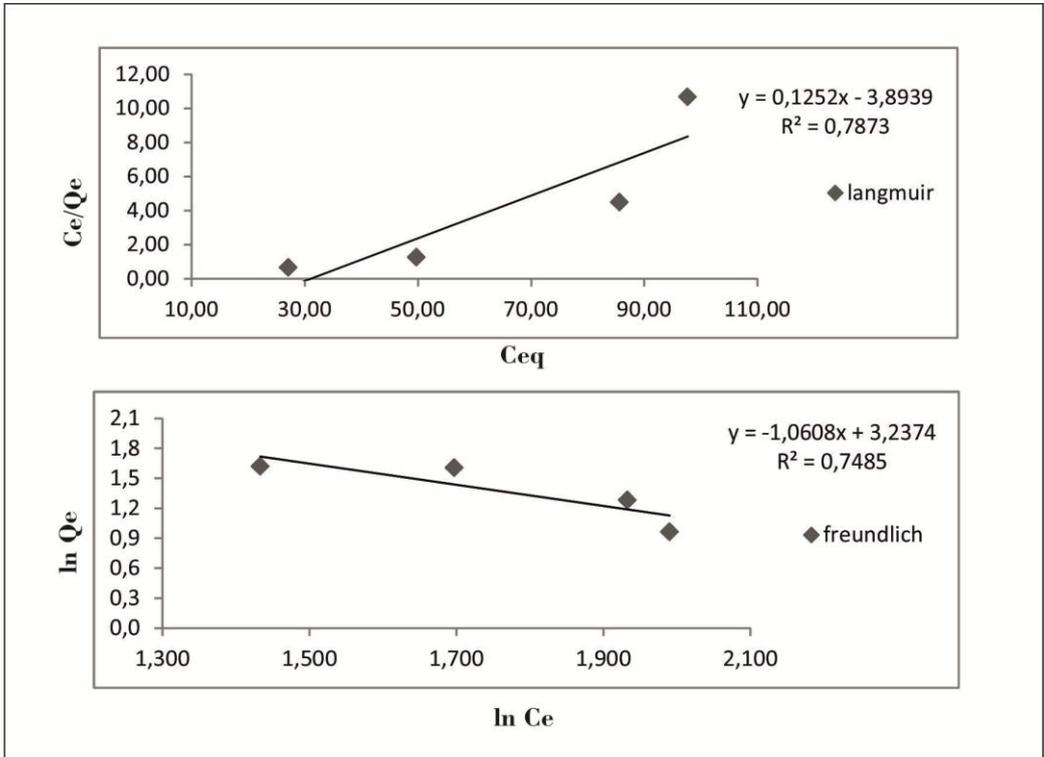
Figura 18: Evolución del espectro infrarrojo a medida que aumenta la dosis de LDH en la solución.



**Figura 19:** Espectro FT-IR de las soluciones LDH +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con iones competidores:  
a)  $\text{NO}_3\text{Na}$ ; b)  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; c)  $\text{NaCl}$ ; d)  $\text{NaHCO}_3$



**Figura 20:** Isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de sulfatos en el compuesto CaAl-LDH-NO<sub>3</sub> teniendo como variable diferentes tiempos de contacto entre el adsorbato y el adsorbente.



**Figura 21:** Isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de sulfatos en el compuesto CaAl-LDH-NO<sub>3</sub> teniendo como variable diferentes dosis del adsorbente.

#### **4.5 Isotermas de adsorción**

Las isotermas de adsorción son modelos matemáticos que describen la distribución de las especies de adsorbatos entre el líquido y el adsorbente basados en una serie de suposiciones que están principalmente relacionadas con la heterogeneidad/homogeneidad de los adsorbentes, el tipo de cobertura y las posibles interacciones entre las especies de adsorbatos. Las ecuaciones de Langmuir y Freundlich son comúnmente usadas para describir el equilibrio de adsorción. El modelo de Langmuir asume una adsorción monocapa en una superficie homogénea sin interacciones entre las moléculas adsorbidas, en cambio, el modelo de Freundlich es una ecuación empírica la cual se usa a menudo para describir la quimisorción en superficies heterogéneas (Rodríguez y Pinto; 2010). Las isotermas de adsorción se obtuvieron a un pH 5.0 y a temperatura ambiente con una concentración inicial de sulfatos de 100 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ ; los resultados se presentan en la figura 20 y la figura 21. Al comparar los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) se puede concluir que para el estudio de la dosis de LDH usada el proceso de adsorción de sulfato no encaja ni en el modelo de Langmuir ni en el de Freundlich cuyos  $R^2$  son valores muy bajos (0,78 y 0,74 respectivamente) y por tanto debe buscarse un modelo que se adapte mejor a los datos obtenidos para posteriores análisis. En cambio para el estudio del tiempo de contacto del LDH con los sulfatos encaja muy bien en los dos modelos puesto que sus valores de  $R^2$  están muy próximos a 1.0 (0,92 y 0,97 respectivamente).

#### **4.6 Efecto de los aniones competitivos**

Tanto el lixiviado de los RCD como las aguas que se usan en el lavado de estos pueden contener muchos otros iones como el nitrato, el fosfato, el cloruro y el bicarbonato. Teniendo en cuenta la gran área superficial y la alta capacidad de intercambio de aniones que los LDH presentan gracias a su espacio interlaminar flexible, varias especies de aniones pueden llegar a competir con los iones de sulfato para ser intercalados en los espacios interlaminares del LDH. El efecto que éstos aniones tienen sobre la adsorción de sulfato se estudió usando soluciones que contenían concentraciones iguales de aniones competidores y sulfato (50 mg/L). Los resultados mostraron que en

presencia de otros aniones la adsorción de sulfatos decrece en el orden  $\text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-}$  (Tabla 3). Los resultados muestran el porcentaje de adsorción del sulfato en el compuesto CaAl-LDH- $\text{NO}_3^-$  incrementa en presencia de iones de nitrato y bicarbonato principalmente. Estudios previos han mostrado que los LDH tienen una mayor afinidad por iones divalentes en comparación con iones monovalentes (Das *et. al.*, 2006). Koilraj y Kannan (2010) obtuvieron resultados similares que muestran que la adsorción, en su caso, de fosfatos en un LDH Zn/Al/Zr incrementó en presencia de otros aniones debido a un incremento en la fuerza iónica del medio. Por lo tanto, en presencia de aniones competidores una mayor atracción entre los cationes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y los aniones presentes en la solución se desarrollará como resultado de una mayor fuerza iónica. Respecto al análisis ATR FT-IR de las muestras en fase sólida se confirma que el proceso de adsorción se altera particularmente en presencia del ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$  debido a que este actúa como agente quelante y se incrementa la absorbancia en la banda  $\nu_1$  y  $\nu_3$  de  $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$  y disminuye en la banda  $\nu_3$  de los nitratos.

**Tabla 3.** Efecto de la adición equitativa de aniones competitivos en la adsorción de sulfato.

ANIÓN AÑADIDO	CONCENTRACIÓN $\text{SO}_4^{2-}$ (ppm)	Porcentaje de Eliminación de $\text{SO}_4^{2-}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ + LDH	35,94	72%
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ + LDH + $\text{NO}_3\text{Na}$	45,06	90%
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ + LDH + $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35,35	71%
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ + LDH + NaCl	38,88	78%
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ + LDH + NaHCO <sub>3</sub>	42,41	85%

**Tabla 4.** Solubilidad en agua de los compuestos usados en los experimentos (Gharib; 2013)

Compuesto	Solubilidad en agua a 20°C (g/100g H <sub>2</sub> O)
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	19,5
$\text{NO}_3\text{Na}$	87,6
$\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	86,9
NaCl	35,89
NaHCO <sub>3</sub>	9,6

## 5. CONCLUSIONES

- En relación al análisis de la influencia de los ultrasonidos en la liberación de  $\text{SO}_4^{2-}$  durante el lavado de residuos de construcción y demolición (RCD), se observa que al aumentar el tiempo de sonicación, la conductividad eléctrica del eluato se incrementa. El análisis ATR FT-IR de las muestras sonicadas en fase sólida confirma el incremento en la concentración de sulfato en el eluato. Por consiguiente se recomienda la utilización de ultrasonidos en el proceso de lavado de RCD.
- En cuanto a la evaluación de la síntesis del LDH secado a diferentes temperaturas los espectros ATR FT-IR muestran que al someter el compuesto a  $120^\circ\text{C}$  se forma otra banda bastante fuerte a los  $1546\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a un nitrato monodentado (Creaser et. al., 2009) perteneciente a la banda  $\nu_3$  de los nitratos y se concluye que a más temperatura mejor formación del compuesto y por esta razón se acordó secar todo el LDH que se iba a usar en los experimentos a  $120^\circ\text{C}$ .
- Respecto al tercer objetivo relativo a los estudios de adsorción en solución acuosa de los sulfatos sobre el LDH por espectrometría UV-VIS se concluye, que a medida que aumenta el tiempo de contacto y la dosis de LDH, disminuye la concentración de sulfato en la solución. Con respecto a la influencia de los aniones competitivos se concluye que a mayor concentración de iones (efecto salino), se mejora la adsorción debido a una mayor fuerza iónica de la solución y la adsorción de sulfato decrece en el orden  $\text{NO}_3 > \text{HCO}_3 > \text{Cl} > \text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ .
- Los estudios de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre el LDH en fase sólida, analizados en ATR FT-IR, confirman que a medida que aumenta el tiempo de contacto y la dosis de LDH se producen cambios en el aspecto de la banda  $\nu_3$  de nitratos y esta ejerce un efecto de arrastre (*pulling*) sobre las bandas  $\nu_3$  y  $\nu_4$  de los sulfatos. El estudio de la influencia de aniones competitivos demuestra que el proceso de adsorción se altera particularmente en presencia del ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$  debido

a que este actúa como agente quelante y se incrementa la absorbancia en la banda  $\nu_1$  y  $\nu_3$  de  $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$  y disminuye en la banda  $\nu_3$  de los nitratos.

- Los modelos obtenidos mediante las isotermas de adsorción permiten determinar la concentración de sulfatos que serán adsorbidos por una cantidad dada de LDH o saber cuánto LDH se necesitaría para adsorber una concentración determinada de sulfatos.

## **6. AGRADECIMIENTOS**

A Dios que nos da el don de la vida. A Fundación Carolina por hacer posible esta experiencia tan maravillosa; A los profesores de la ETSIA-UVa, Palencia, España, quienes nos brindaron su apoyo incondicional y su conocimiento en las diferentes asignaturas. A la profesora Mercedes Sánchez Báscones por facilitar mi acceso al laboratorio de edafología para llevar a cabo los análisis requeridos. A los profesores Salvador Hernández, Enrique Relea y Luis Manuel Navas quienes nos hicieron sentir como en casa desde el primer momento y nos brindaron su apoyo siempre. A losody Silva por su asesoría en el uso de equipos de laboratorio y su ayuda incondicional durante el máster. Al profesor Jesús Martín Gil por su interés en nuestro crecimiento académico y su apoyo en todo momento para la realización del presente trabajo.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Abolghasemi M.M., Yousefi V., Piryaei M., Fabrication of a hierarchical dodecyl sulfate-layered double hydroxide nanocomposite on porous aluminum wire as an efficient coating for solid-phase microextraction of phenols, *Microchim. Acta* 182 (2014) 1177–1186.

Alan L. Myers,. (2004) *Thermodynamics of Adsorption*. Chemical Thermodynamics for Industry – Ed. T.M. Letcher. Tercera edición. 4500-4550.

Cardoso L. Patricio, Valim J.B., Competition between three organic anions during regeneration process of calcined LDH, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 481–485.

Chuang Y.H., Tzou Y.M., Wang M.K., Liu C.H., Chiang P.N., Removal of 2-Chlorophenol from aqueous solution by Mg/Al Layered Double Hydroxide (LDH) and modified LDH, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3813–3819.

Creaser D., Kannisto H., Sjöblom J., Ingelsten H.H., (2009). Kinetic modeling of selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with octane over Ag–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Appl. Catal., B: Environ.* 90 18–28.

Das J, Patra BS, Baliarsingh N, Parida KM. (2006). Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Appl Clay Sci.* Volume 32, Issues 3–4, Pages 252–260

Das, N.N., Konar, J., Mohanta, M.K., Srivastava, S.C., (2004). Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr<sup>4+</sup>-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr<sup>4+</sup> substitution in the layer. *J. Colloid Interface Sci.* 270 (1), 1–8.

GEAR, proyecto. Guía española de áridos reciclados procedentes de residuos de construcción y demolición (RCD), (2012). Los áridos en España. Fueyo Editores, pp.19-57

Gharib, K. (2013) Solubility handbook collected from Wikipedia by Khaled Gharib. Disponible en <http://www.slideshare.net/khgh/solubility-handbook-by-khaled-gharib>. Consultado el 06 de 2016.

Goh K.-H., Lim T.-T., Dong Z., (2009) Enhanced arsenic removal by hydrothermally treated nanocrystalline Mg/Al Layered double hydroxide with nitrate intercalation, *Environ. Sci. Technol.* 43. 2537–2543.

Goh K.-H., Lim T.-T., Dong Z., (2008) Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review, *Water Res.* 42 1343–1368.

Gypsum Association. (1992). Treatment and disposal of gypsum board waste: Technical paper part II, *AWIC's Construction Dimensions* (Vol. March): AWIC.

Hosni K, Srasra E. 2010; Evaluation of phosphate removal from water by calcined-LDH synthesized from the dolomite *Colloid Journal*, Volume 72, Issue 3, pp 423-431

Jang, Y. (2000). *A study of construction and demolition waste leachate from laboratory landfill simulators*. University of Florida, Florida.

Karnachuk, O. V., Kurochkina, S. Y., & Tuovinen, O. H. (2002). Growth of sulfatereducing bacteria with solid-phase electron acceptors. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 58, 482-486.

Kijjanapanich, P., Annachhatre, A. P., & Lens, P. N. L. (2013). Biological sulfate reduction for treatment of gypsum contaminated soils, sediments and solid wastes. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 56, 329-338.

Kijjanapanich, P., Annachhatre, A. P., Esposito, G., van Hullebusch, E. D., & Lens, P. N. L. (2013). Biological sulfate removal from gypsum contaminated construction and demolition debris. *J. Environ. Manage.*, 131, 82-91.

Koilraj P, Kannan S. J (2010) *Colloid Interface Sci* Volume 341, Issue 2, Page 2897

Legrouri A., Lakraimi M., Barroug A., De Roy A., Besse J.P., Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc-aluminium-chloride layered double hydroxides, *Water Res.* 39 (2005) 3441–3448.

Lens, P. N. L., & Kuenen, J. G. (2001). The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology. *Water Sci. Technol.*, 44(8), 57-66.

Mahjoubi F.Z., et al. (2016). Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties, *J. Taibah Univ. Sci.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.10.007>

Mall I.D., Srivastava V.C., Agarwal N.K., (2006) Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes Pigments* 69. 210–223.

Manjit, S., & Mridul, G. (2000). Making of anhydrite cement from waste gypsum. *Cement and Concrete Research*, 32(7), 1033-1038.

Montero, A., Tojo, Y., Matsuto, T., Yamada, M., Asakura, H., & Ono, Y. (2010). Gypsum and organic matter distribution in a mixed construction and demolition waste sorting process and their possible removal from outputs. *J. Hazard. Mater.*, 175, 747-753.

Parsons SA, Smith JA. (2008); *Elements* 4 (2):109. Phosphorus Removal and Recovery from Municipal Wastewaters.

Plaza, C., Xu, Q., Townsend, T., Bitton, G., & Booth, M. (2007). Evaluation of alternative landfill cover soils for attenuating hydrogen sulfide from construction and demolition (C&D) debris landfills. *J. Environ. Manage.*, 84, 314-322.

Sajid, M., Basheer, C. (2016). Layered double hydroxides: Emerging sorbent materials for analytical extractions. *Trends in Analytical Chemistry* 75. 174–182

Silverio F., dos Reis M.J., Tronto J., Valim J.B., (2007) Removal of aliphatic amino acids by hybrid organic–inorganic layered compounds, *Appl. Surf. Sci.* 253. 5756–5761.

Taher, M. A. (2007). Influence of thermally treated phosphogypsum on the properties of Portland slag cement. *Resour. Conservation Recycling*, 52(1), 28-38.

Tayibi, H., Choura, M., Lopez, F. A., Alguacil, F. J., & Lopez-Delgado, A. (2009). Environmental impact and management of phosphogypsum. *J. Environ. Manage.*, 90, 2377-2386.

Thomson, L. (2004). construction and demolition debris recovery program. Consultado el 05, 2016, en <http://www.cccounty.us/4746/CalGreen-Construction-Demolition-Debris->

Townsend, T., Tolaymat, T., Leo, K., & Jambeck, J. (2004). Heavy metals in recovered fines from construction and demolition debris recycling facilities in Florida. *Sci. Total Environ.*, 332, 1-11.

Turley, W. (1998). What's happening in gypsum recycling. *C&D Debris Recycling*, 5 (1), 8-12.

Ulibarri M.A., Pavlovic I., Hermosín M.C., Cornejo J., (1995) Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenols from water, *Appl. Clay Sci.* 10. 131– 145.

U.S.EPA. (1998). *Characterization of building-related construction and demolition debris in the United States*. Washington D.C.

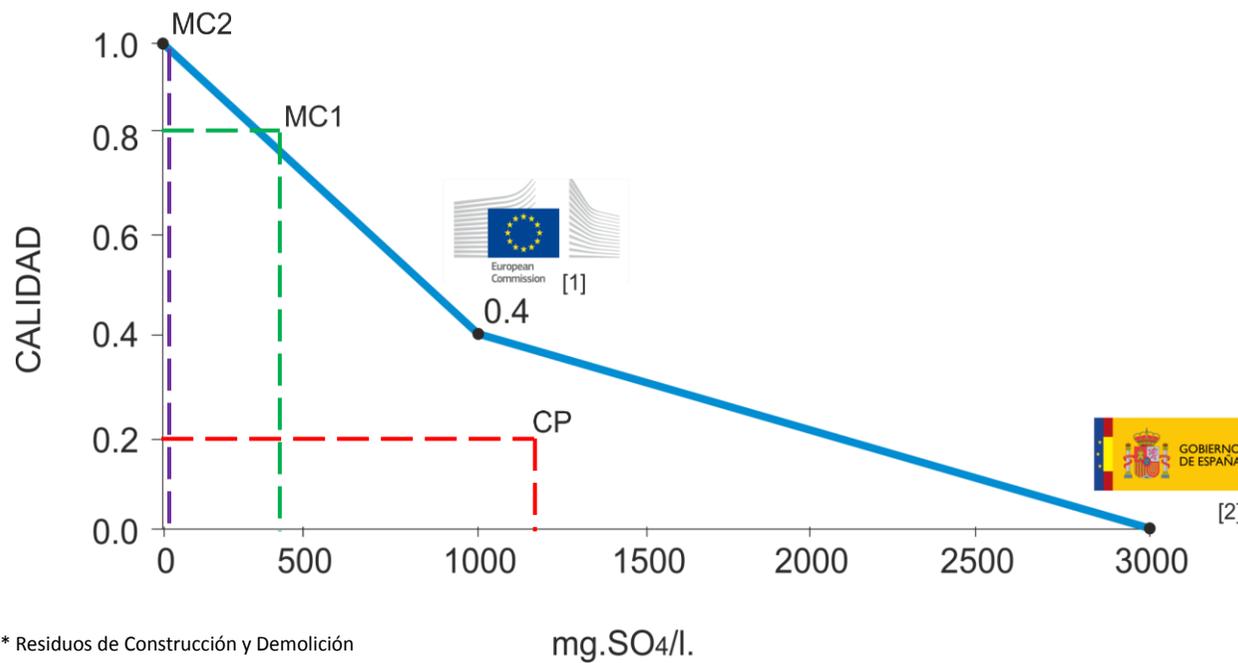
U.S.EPA. (2003). *Estimating 2003 building-related construction and demolition materials amounts*.

Villalba G, Liu Y, Schroder H, Ayres RU. J (2008). Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition. *Ind Ecol* ;12(4):557.

Vincke, E., Boon, N., & Verstraete, W. (2001). Analysis of the microbial communities on corroded concrete sewer pipes - a case study. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 57, 776-785.

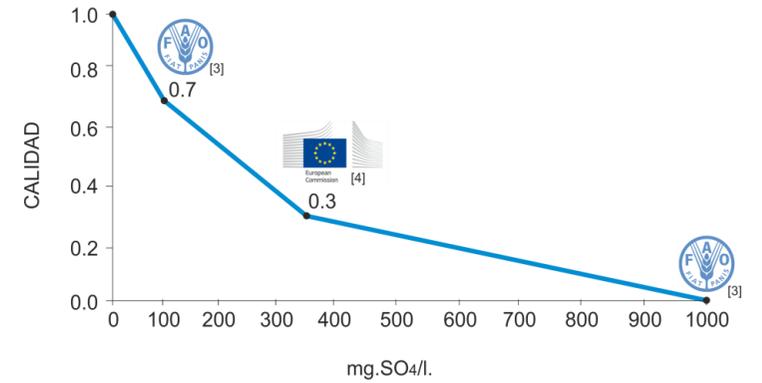
Yang L., Shahrivari Z., Liu P.K.T., Sahimi M., Tsotsis T.T., (2005) Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined Layered Double Hydroxides (LDH), *Ind. Eng. Chem. Res.* 44. 6804–6815.

### Indicador Ambiental = Cción Sulfatos RCD\*



\* Residuos de Construcción y Demolición

### Indicador Ambiental = Cción Sulfatos Agua de Riego



### Indicador Ambiental = Cción Sulfatos Agua Potable

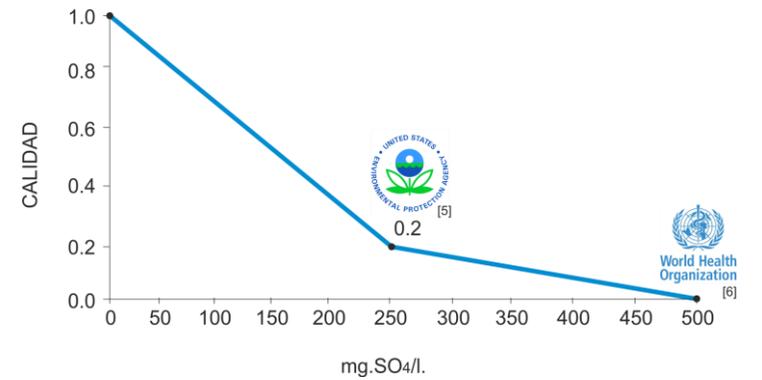


Tabla 1. Descripción de Alternativas

ALTERNATIVAS	Cción DE SULFATOS RCD mg.SO <sub>4</sub> /l.	DIFERENCIA DE CALIDAD	ENJUICIAMIENTO DEL IMPACTO	REFERENCIA
SIN PROYECTO	>3000	0.0	SEVERO	Análisis laboratorio
CON PROYECTO (CP) * <span style="color:red">- - -</span>	1200	0.2	MODERADO	[7]
CON MEDIDA CORRECTORA 1 (MC1)** <span style="color:green">- - -</span>	450	0.8	COMPATIBLE	[8]
CON MEDIDA CORRECTORA 2 (MC2)*** <span style="color:purple">- - -</span>	<10	1.0	COMPATIBLE	[9]

- \* Separación de la fracción fina y neutralización con Hidróxido de Calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>)
- \*\* Lavado y posterior tratamiento biológico.
- \*\*\* Precipitación de sulfatos con cloruro de bario (BaCl<sub>2</sub>) y nitrato de plomo (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

NIVELES DE REFERENCIA	Cción DE SULFATOS RCD (mg.SO <sub>4</sub> /l)
Valor guía	0 - 1000
Situación admisible*	1000 - 3000
Situación inadmisibile	> 3000

\*Admisible bajo condicionantes

## **Alternativas para la reducción de la carga de sulfatos en los RCD del centro de tratamiento de residuos RECICLAJE Y MEDIOAMBIENTE S.L. (Husillos, España) para su aprovechamiento en usos agrícolas y forestales.**

**Resumen:** Se analizan distintas alternativas para reducir la concentración de sulfatos ( $\text{SO}_4$ ) en Residuos de Construcción y Demolición (RCD) con el objetivo de determinar, a través de una función de transformación, el nivel de impacto ambiental que éstas pueden generar al ser aplicadas teniendo en cuenta los límites máximos permisibles de la legislación vigente. De acuerdo a este estudio el método de lavado y posterior tratamiento biológico puede llegar a considerarse la mejor tecnología disponible (MTD).

**Palabras clave:** RCD, concentración sulfatos, impacto ambiental.

**Introducción:** Los residuos de construcción y demolición (RCD) constituyen uno de los flujos de residuos más importantes de Europa, por su elevada tasa de producción per cápita y por la viabilidad técnica y económica de su reciclaje. Por esta razón, la Comisión Europea los declaró “flujo de residuos prioritario” en su política medioambiental de 1996 [10]. La presencia de sulfatos en los RCD tiende a ser elevada y se debe a impurezas como el mortero, el yeso y el sulfato procedente de las arcillas originales de la obra de fábrica que provocan eflorescencias, lo cual se convierte en el principal obstáculo para el aprovechamiento de estos residuos como sustrato de reforestación ya que según la normativa vigente, no solo a nivel de España sino a nivel europeo, para que el residuo sea considerado inerte los ensayos de lixiviación no pueden exceder los 1000 mg/l. En el presente estudio se analizan algunas de las alternativas disponibles para reducir la concentración de sulfatos que pueden aplicarse a los RCD.

**Materiales y Métodos:** Los niveles de referencia usados en la función de transformación aquí descrita están basados en la normativa vigente para Europa [1] y para España [2] así como en estudios de evaluación de impacto ambiental [11] e información procedente de organizaciones internacionales como la FAO [3], la EPA [5] y la OMS [6]. Los niveles de reducción en la concentración de  $\text{SO}_4$  después de la aplicación del proyecto y de las medidas correctoras son calculados de acuerdo con los resultados obtenidos en diferentes investigaciones que se han hecho en este campo y que están debidamente referenciadas en la tabla 1.

**Resultados y Discusión:** Al comparar la concentración de  $\text{SO}_4$  sin proyecto y con proyecto, se puede ver que hay una disminución significativa de la carga de sulfatos en los RCD (1200 mg. $\text{SO}_4$ /l) después de su aplicación generando un nivel de impacto “moderado”. A pesar de esto, según la legislación europea y española, se establece que este nivel solo sería aceptable si la autoridad competente otorgase una autorización específica y se demostrase que no existen riesgos adicionales para el medio ambiente. Por tal motivo se hace necesario implementar medidas correctoras que permitan llevar las concentraciones de  $\text{SO}_4$  a un nivel menor. La medida correctora 1 (MC1) puede tener un impacto “compatible” ya que permitiría alcanzar niveles de concentración de  $\text{SO}_4$  muy por debajo del valor guía (450 mg. $\text{SO}_4$ /l), además al ser un tratamiento físico y biológico reduce el riesgo de contaminación ambiental por reactivos químicos y los costos son relativamente bajos. La medida correctora 2 (MC2) permite llevar los niveles de sulfato casi a cero (<10 mg. $\text{SO}_4$ /l) con lo cual también se alcanzaría un impacto “compatible”, sin embargo, el coste de los reactivos y su extrema toxicidad hace que esta solución sea aún más limitante que el problema en sí, a menos que se realice un tratamiento posterior de los lixiviados para eliminar los metales, lo cual generaría un aumento significativo en el costo total del proceso.

**Indicadores de presión:** El Instituto Nacional de Estadística (INE) indicó que en el 2012 España generó 27 millones de toneladas de RCD, lo cual coincide con los datos de EUROSTAT. Un 99% del total de residuos se clasificó como material inerte y un 1% como material peligroso. Del total de toneladas de RCD generadas se reciclaron 19 millones (68%), 4 millones se emplearon en relleno de zonas de extracción de áridos y 4 millones más fueron a vertedero [12].

**Indicadores de estado:** Los análisis de laboratorio de los RCD reciclados por el centro de tratamiento de residuos RECICLAJE Y MEDIOAMBIENTE S.L., han indicado un nivel excesivo en la concentración de sulfatos de hasta 10000 mg. $\text{SO}_4$ /l. Con el fin de aprovechar estos residuos como sustrato para la restauración y reforestación de terrenos degradados por la extracción de áridos, se deben tomar medidas de tratamiento y alternativas para reducir la carga de sulfatos hasta un nivel aceptable según las normas vigentes.

**Indicadores de respuesta:** el método de lavado y posterior tratamiento biológico puede llegar a considerarse la mejor tecnología disponible (MTD) gracias a su capacidad para reducir hasta en un 85% el nivel de sulfatos presentes en el lixiviado de los RCD [8].

## REFERENCIAS

- [1] Decisión 2003/33/CE del Consejo, de 19 de diciembre de 2002, por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CEE de 26 de abril de 1999, relativa al vertido de residuos.
- [2] Orden AAA/661/2013, de 18 de abril, por la que se modifican los anexos I, II y III del Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.
- [3] R.S. Ayers and D.W. Westcot. (1994). Water quality for agriculture. Irrigation and Drainage Paper 29, rev. 1, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome.
- [4] G. Wriedt, M. Van der Velde, A. Aloe, F. Bouraoui. (2008). Water Requirements for Irrigation in the European Union. European Commission (EC), Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability.
- [5] US Environmental Protection Agency (EPA). Secondary Drinking Water Standards: Guidance for Nuisance Chemicals. Available online: <https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/secondary-drinking-water-standards-guidance-nuisance-chemicals>.
- [6] T. Thompson ... [et al.]. (2007). Chemical safety of drinking-water: Assessing priorities for risk management. World Health Organization (WHO).
- [7] P. Harris, T. Scullion and S. Sebesta. (2004). Hydrated lime stabilization of sulfate-bearing soils in Texas. Develop Guidelines and Procedures for Stabilization of Sulfate Soils. Research performed in cooperation with the Texas Department of Transportation and the Federal Highway Administration.
- [8] P. Kijjanapanich, A. P. Annachhatre, G. Esposito, E. D. van Hullebusch, & P. N. L. Lens, (2013). Biological sulfate removal from gypsum contaminated construction and demolition debris. J. Environ. Manage., 131, 82-91.
- [9] P. Kijjanapanich, A. P. Annachhatre, G. Esposito, E. D. van Hullebusch, & P. N. L. Lens, (2013). Chemical sulfate removal for treatment of construction and demolition debris leachate. Environ. Technol., Submitted.
- [10] Proyecto GEAR. Guía española de áridos reciclados procedentes de residuos de construcción y demolición (RCD), (2012). Los áridos en España. Fuego Editores, pp.19-57
- [11] D. Gómez Orea. (1999). Evaluación del impacto ambiental. Madrid : Ediciones Mundi-Prensa : Editorial Agrícola Española, S.A.
- [12] European Commission (EC) (2015) Construction and Demolition Waste management in Spain V2 – 31/08/2015. Resource Efficient Use of Mixed Wastes. Deloitte SA. Member of Deloitte Touche Tohmatsu Limited.

