



CONAMA10
CONGRESO NACIONAL
DEL MEDIO AMBIENTE

COMUNICACIÓN TÉCNICA

Análisis de diferentes técnicas de inertización de residuos peligrosos

Autor: Asunción María Hidalgo Montesinos

Institución: Universidad de Murcia

e-mail: ahidalgo@um.es

Otros Autores: María Gómez Gómez (Universidad de Murcia); María Dolores Murcia Almagro (Universidad de Murcia); María del Carmen Lax Martínez (Universidad de Murcia)

RESUMEN

La generación y gestión de los residuos peligrosos representa un grave problema ambiental, ya que una incorrecta gestión puede producir unos impactos ambientales irreversibles. Generalmente, estos residuos proceden de industrias muy diversas y poseen una composición muy variada. La jerarquía establecida en la gestión de los residuos ubica como última etapa, la eliminación de los mismos en depósitos controlados o depósitos de seguridad, obligando la Ley 10/98, de residuos, a realizar un tratamiento previo antes del vertido con el fin de disminuir las características de peligrosidad de los residuos. Para reducir la movilidad y toxicidad de los contaminantes presentes en los residuos se utilizan los procesos de estabilización/solidificación que consisten en el uso de aglomerantes y aditivos para obtener un producto final sólido que pueda ser reutilizado o cuya eliminación en vertedero no suponga un problema para la salud de las personas o el medio ambiente. Los residuos susceptibles de ser tratados mediante las tecnologías de estabilización/solidificación son principalmente los contaminados con metales pesados. Sin embargo, en los últimos tiempos los estudios llevados a cabo con residuos orgánicos muestran resultados satisfactorios, aunque no tanto como para los residuos inorgánicos, ya que debido a su propia naturaleza el residuo origina una serie de interferencias en los procesos de hidratación del aglomerante hidráulico utilizado. Hasta ahora, en las fuentes consultadas no se recoge un estudio exhaustivo de las diferentes técnicas de estabilización/solidificación, generalmente éstas se encuentran de manera muy dispersa, estudiando casos de residuos concretos y aglomerantes muy específicos. Por todo ello, el objetivo del presente trabajo ha consistido en realizar un estudio de las diferentes técnicas de estabilización/ solidificación que pueden ser aplicadas en el tratamiento de residuos peligrosos.

Palabras Clave: Residuos peligrosos; inertización; técnicas

1. Definición del proceso de Estabilización/Solidificación

La solidificación y estabilización son los nombres genéricos aplicables a una amplia gama de tecnologías que están estrechamente relacionadas ya que en ambos casos se utilizan productos químicos y/o procesos físicos para reducir el impacto potencial adverso sobre el medio ambiente tanto de residuos radiactivos, como peligrosos, y mixtos [1].

De una forma más precisa se define la estabilización como el proceso que utiliza aditivos para reducir el estado de oxidación de los constituyentes o sustancias que le confieren toxicidad al residuo. El término incluye solidificación, transformando el residuo y sus constituyentes en un bloque, pero también que se dé una reacción química para transformar el compuesto tóxico en una sustancia no tóxica [2]. Con ello se consigue minimizar la velocidad de migración de los contaminantes al medio ambiente y disminuir su solubilidad así como reducir el nivel de toxicidad.

Seguidamente, la solidificación se describe como el conjunto de técnicas que encapsulan el residuo, formando un material sólido, y que no implican necesariamente una interacción química entre los contaminantes y aditivos para la solidificación.

En la Figura 1, se muestra un esquema del proceso de estabilización-solidificación aplicado a los residuos peligrosos. Como se aprecia en el diagrama de bloques, mediante un proceso de mezclado entre el residuo, aglomerante y aditivo se obtiene un producto final sólido de alta integridad estructural. El objetivo de esta tecnología es compactar el residuo, para formar un sólido monolítico e impedir que se produzca cualquier tipo de interacción entre el residuo y el medio que lo rodea.

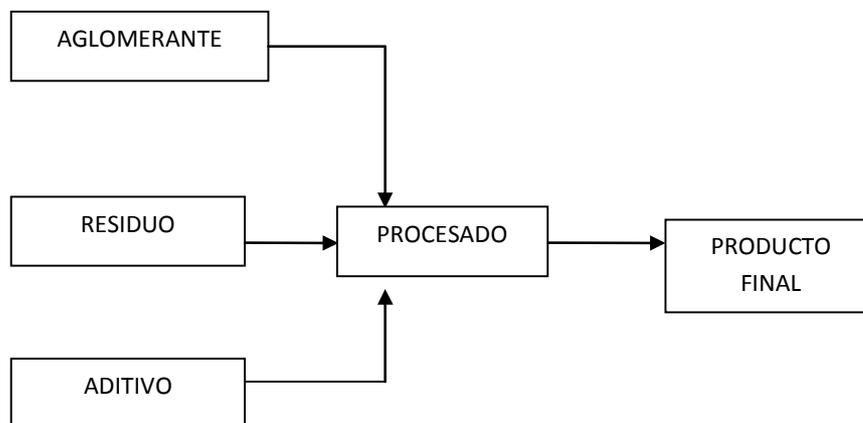


Figura 1. Diagrama de bloques del procedimiento estabilización/solidificación [3].

Sin embargo, a diferencia de otros métodos de tratamiento, como la incineración, las técnicas de estabilización/solidificación (a partir de ahora E/S) incrementan significativamente el peso y volumen del material tratado debido a la adición de aglomerantes y reactivos, lo cual afecta al transporte y a los costes de vertido. Además hay que señalar que, aunque los procesos E/S son uno de los más utilizados (debido a que hay situaciones donde estas tecnologías son necesarias, como sería el caso de los metales pesados, ya que éstos compuestos son difíciles de eliminar mediante otros métodos o tratamientos) estos procesos no son efectivos en el tratamiento de residuos

que contienen sales solubles [2]. Los residuos contaminados con metales pesados son susceptibles de ser tratados por este tipo de técnicas, siendo los principales factores a tener en cuenta en la inmovilización el pH, el estado de oxidación y el potencial redox.

Los campos principales de aplicación de las tecnologías de estabilización es la recuperación de terrenos y para la solidificación de residuos procedentes de actividades industriales.

2. Mecanismos de inmovilización usados en las tecnologías de E/S

Un elevado número de factores o características afectan a la inmovilización de los constituyentes contaminantes presentes en el residuo. En el proceso puede interferir más de un tipo de mecanismo que son muy diferentes para residuos con constituyentes tóxicos orgánicos e inorgánicos.

En el caso de metales, los mecanismos consisten principalmente en convertir al metal pesado en precipitados insolubles [4], mediante precipitación y formación de complejos [5]. Como ya se ha comentado anteriormente, los factores que mayor influencia tienen en estos procesos son el pH, el estado de oxidación y el potencial redox; modificando estos factores, como es, elevando el pH podemos convertir al metal pesado en especies menos solubles, como hidróxidos o carbonatos [5].

Por otro lado, los compuestos tóxicos orgánicos no reaccionan con los aglomerantes inorgánicos, por lo que la inmovilización de estos compuestos puede darse por reacciones que destruyan o alteren los compuestos o por procesos físicos como adsorción y encapsulación [5].

A continuación se describen con más detalle la influencia de todos estos factores:

2.1. Control del pH

La lixiviación de muchos metales depende del valor de pH, generalmente se prefieren valores de pH elevados, ya que los hidróxidos metálicos tienen solubilidades mínimas entre los valores de pH comprendidos entre 7.5 y 11, además, la mayoría de los reactivos utilizados para la solidificación tienen carácter alcalino, actuando como agentes de control de pH y aglomerante a la vez.

Por ejemplo, los carbonatos metálicos son menos solubles que sus hidróxidos metálicos. A pH alto, la reacción de formación del carbonato metálico a partir del residuo con el hidróxido metálico está favorecida. La permanencia del metal fijado como carbonato metálico depende de entre otros factores de la estabilidad del pH. Sin embargo, bajo condiciones fuertemente ácidas, el metal puede redisolverse y quedar libre para migrar como soluto al medio ambiente.

2.2. Control del potencial redox

Es necesario conocer el potencial redox de los residuos antes y después de su tratamiento, así como el de los lixiviados y el del suelo después de que se haya producido la deposición del material en ellos. A partir del valor de potencial redox se puede conocer

el estado de oxidación de los metales y este valor a su vez está relacionado directamente con su lixiviación [6]. Por ello el control del potencial redox se utiliza frecuentemente en estas tecnologías de estabilización para variar la valencia inicial de ciertos metales a valores más adecuados originando un producto no tóxico o menos tóxico, para su posterior precipitación, mediante la utilización de agentes de oxidación-reducción.

Un ejemplo de este factor es la reducción del cromo (VI) a (III), que es de menor solubilidad y toxicidad, durante la estabilización con materiales tipo cemento. La lixiviación del cromo reducido supone un menor riesgo para el medio ambiente que la lixiviación del cromo hexavalente inicial.

2.3. Reacción química

El mecanismo más importante para la fijación de metales en sistemas de estabilización/solidificación es la precipitación química como especies de baja solubilidad. De esta forma obtenemos un residuo más estable. Los precipitados tales como, hidróxidos, sulfuros, silicatos, carbonatos y fosfatos quedan así contenidos en la masa estabilizada como parte de la estructural del material. Normalmente, se dan combinaciones de diferentes mecanismos de precipitación.

Pueden darse reacciones de complejación y quelación que producen especies metálicas insolubles, a partir de la adición de agentes complejantes, tanto orgánicos como inorgánicos, en sistemas basados en cemento como aditivo. Uno de los agentes quelantes más usados es el ácido etilendiaminotetraacético (H_4EDTA).

2.4. Adsorción

La adsorción es el fenómeno por el cual los contaminantes quedan ligados de manera electroquímica a los agentes de estabilización de la matriz. Se consideran fenómenos de superficie y los enlaces típicos son por fuerzas de Van der Waals o por puentes de hidrógeno. El tratamiento se considera más permanente ya que se necesita una fuerza físico-química adicional para desorber el material de la superficie adsorbente.

Como se ha comentado anteriormente, la estabilización de residuos orgánicos es más costosa, sin embargo, la utilización de arcillas modificadas orgánicamente, resulta muy útil en estos casos. Son arcillas que han reemplazado los cationes inorgánicos de intercambio adsorbidos a su superficie por cationes orgánicos de cadena larga, confiriéndole ese carácter organofílico de las arcillas. Un ejemplo de este tipo de arcillas es la montmorillonita que es muy usada como adsorbente de pesticidas o metales pesados en aguas residuales [5].

2.5. Quimiadsorción

En este caso, las fuerzas que interactúan son mayores que en la adsorción, aunque no existe un límite claro definido entre adsorción y quimiadsorción, salvo que aquí la desorción es mucho más difícil. Como ejemplo tenemos la quimiadsorción de moléculas polares sobre halloysita [3].

2.6. Pasivación

Se denomina así al proceso por el cual los iones metálicos que proceden de una superficie sólida pueden precipitar en dicha superficie al unirse a un anión en solución, formando especies menos solubles. Este precipitado puede formar una capa impermeable, bloqueando o inhibiendo posteriores reacciones en superficie. Un ejemplo de ello es la reacción que se produce entre el yeso y una disolución de bario [3].

2.7. Intercambio iónico

Prácticamente en todos los procesos de estabilización se da un intercambio iónico. Es un intercambio de iones reversible entre las fases líquida y sólida. Los iones sostenidos por fuerzas electrostáticas en grupos funcionales cargados en la superficie de un sólido insoluble se reemplazan por iones de carga similar en una solución.

Se define Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC) como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes: por sustituciones isomórficas dentro de la estructura, por enlaces insaturados en los bordes y superficies externas o por disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina [7].

La fijación y el cambio de aniones se fijan de manera análoga al cambio de cationes. Sin embargo, muchas de las afirmaciones que para éste se aceptan como válidas se han obtenido a partir de lo establecido para el intercambio catiónico, sin que exista una comprobación experimental suficiente. Los principales factores que de forma general afectan a la Capacidad de Intercambio Aniónico (AEC) son: la concentración de la disolución de aniones, el pH, la naturaleza del complejo adsorbente y la naturaleza del ión [8].

No obstante la adición de materiales de intercambio iónico en formulaciones de procesos de E/S ha tenido un uso muy limitado ya que, los aglomerantes comúnmente usados como arcillas, cementos y puzolanas tienen propiedades de intercambio muy bajas y, por otro lado, las resinas de intercambio sintéticas, aunque presentan un intercambio mayor tienen un coste elevado.

A continuación se citan unos ejemplos en los cuales se aplica el mecanismo de intercambio iónico para la descontaminación de dos tipos de residuos el primero de ellos inorgánico y el segundo orgánico.

Algunos estudios [9,10] muestran que la aplicación de zeolitas naturales como adsorbentes en el proceso de eliminación de metales pesados en disolución acuosa es factible. Las zeolitas naturales han demostrado que su capacidad de intercambio iónico

depende de su tipo y origen, así como del tratamiento previo que reciba. Como ejemplo se cita la reducción del Cr (VI) a Cr (III) procedente del agua residual de la industria galvanoplástica por medio de zeolita natural, transfiriendo el catión contaminante del agua a un lecho de zeolita mediante un tratamiento térmico donde la temperatura alcanzada llega a los 1000 °C. Posteriormente este lecho recibe un tratamiento de estabilización en una matriz de cemento, el cual es un procedimiento que asegura la inmovilización del catión [11].

Como ventajas del proceso destacan el bajo coste del intercambiador y que estos lechos gracias a un proceso de estabilización-solidificación, no producen lixiviado y reducen notablemente su volumen reduciendo así los costes asociados a la manipulación y vertido del residuo sólido. Por otro lado, es posible establecer un procedimiento para convertir un residuo potencialmente tóxico, en un material cerámico, cuyas propiedades físicas y mecánicas, lo transforman en un producto competitivo en el mercado [11].

Los procesos de E/S de residuos orgánicos usando cementos como aglomerante, están limitados como consecuencia de los efectos negativos que los compuestos orgánicos producen en los procesos de hidratación del cemento, como es el fraguado. Para paliar este problema se han desarrollado procedimientos alternativos consistentes en tratar previamente al residuo, junto con otros aditivos, normalmente con cal, para su adecuación al proceso de inertización con cemento o el empleo de cementos junto con arcillas. El empleo de arcillas tanto naturales como modificadas térmica o químicamente, sobre todo esmectitas, caolinitas y sepiolita, en la eliminación de contaminantes orgánicos en solución acuosa, ha sido ampliamente descrito en la literatura.

En el ejemplo que vamos a describir a continuación se desarrolla un procedimiento para la solidificación y estabilización físico-química de residuos orgánicos procedentes de diversos procesos industriales como son detergentes líquidos, fabricación de pinturas, materias primas caducadas de la fabricación de cosméticos, lodos procedentes de la limpieza de tanques que contuvieron hidrocarburos clorados, tintas y finalmente restos de pinturas. También se estudió el comportamiento de la mezcla de todos los residuos juntos.

El proceso se basa en la utilización de un filosilicato, la sepiolita, de elevada superficie específica que permite obtener materiales inertes. Las diferencias fundamentales frente a otros procedimientos de estabilización son, entre otras, las siguientes:

- No utilización de cemento y en consecuencia, ausencia de agua y fraguado.
- Posibilidad de tratamiento de cualquier tipo de residuo orgánico, ya sea líquido o pastoso.
- Obtención de un material final que puede ser revalorizado energéticamente (combustible de residuo).

El procedimiento de E/S consistió en mezclar cada uno de los residuos por separado con la sepiolita en diferentes proporciones y en segundo lugar en mezclar todos los residuos con la sepiolita a la vez. Los residuos procedentes de las pinturas se trataron previamente para recuperar los disolventes orgánicos que contenían.

Una vez realizadas las mezclas, los materiales fueron sometidos a diferentes tipos de pruebas como: test de lixiviación según el protocolo TCLP de la EPA, contenido en metales mediante absorción atómica, análisis de la ecotoxicidad según el método *Photobacterium phosphoreum*, así como diferentes ensayos químicos y por último se estudió la mezcla realizada con los diferentes tipos de residuos mediante microscopía electrónica de barrido. Del estudio se concluye que como resultado de este tratamiento individualizado de cada uno de los residuos se obtuvieron dos materiales finales: un sólido granulado cuyo destino puede ser su deposición en vertedero y otro apto para revalorización energética en la producción de clínker [12]. En cambio, en el caso de residuos tratados de forma conjunta se obtendría un material cuyo destino más adecuado sería la revalorización energética.

Como ya hemos mencionado anteriormente en el mercado podemos encontrar una amplia gama de adsorbentes tanto naturales como sintéticos un ejemplo de ello son las arcillas modificadas, pero además, entre otros, están los que aparecen en la Tabla 1 junto con los residuos que pueden ser eficazmente tratados con ellos.

Como inconveniente hay que decir que los adsorbentes sintéticos son poco usados debido a su alto coste como agentes presolidificantes.

Tabla 1. Adsorbentes sintéticos más utilizados en el tratamiento de residuos peligrosos [13].

ADSORBENTE	DENSIDAD RELATIVA (kg/m ³)	RESIDUOS TRATADOS CON EFECTIVIDAD
Alúmina activada	3800	Adsorbe aniones en disolución, por ejemplo los fluoruros en residuos neutros
Carbón activo	2267	Adsorbe productos orgánicos disueltos, sustancias halogenadas, sólidos pesados (Pb, Hg), cationes metálicos
Gel de Sílice	700-750	Recuperación de hidrocarburos

En diferentes estudios [14, 15] se ha demostrado que los cationes metálicos (Cd(II), Ni(II), Pb(II), Cr(III), Hg(II), Zn(II)) se adsorben bien sobre el carbón activo, mientras que los aniones (Se(VI), As(V), F(I)) no se adsorben o se adsorben muy levemente, esto puede ser debido a que el carbón activo no posea suficientes sitios básicos donde se adsorban los aniones [15]. La eliminación de aniones de disolución acuosa se puede realizar por medio de la alúmina activada por sus diversas aplicaciones industriales. La alúmina activada es un material poroso compuesto principalmente de óxido de aluminio, Al₂O₃ y es un intercambiador anfótero ya que puede intercambiar cationes y aniones. La eliminación de aniones fluoruro de agua potable se efectúa comúnmente por medio de adsorción sobre alúmina activada [14].

2.8. Diodochy

Consiste en la sustitución de un elemento dentro de la red cristalina por otro, de carga y tamaño similar. Así, metales como el plomo y cromo tratados con cemento Pórtland quedan confinados en una matriz de sílice como “silicatos” mediante sustitución de los

respectivos óxidos metálicos en la red de sílice, más que por un reemplazamiento ión metálico a ión sílice [3].

2.9. Encapsulación

El encapsulamiento es un proceso por medio del cual el residuo es incorporado dentro de un material que lo aísla del ambiente, sin que los componentes del residuo se fijen químicamente al material utilizado. Entre los materiales de encapsulamiento están el vidrio, el metal, el cemento y el plástico.

El vidrio es inerte a la agresión de muchas sustancias químicas, pero es bastante frágil y el proceso de encapsulamiento requiere altas temperaturas. El metal, principalmente en forma de cilindros, es más práctico pero se corroe fácilmente. El cemento, sin embargo, ha sido utilizado para el encapsulamiento de residuos peligrosos obteniendo resultados muy positivos. El plástico, también utilizado como material de encapsulamiento, ha demostrado en diferentes estudios resultados óptimos y mínimo incremento de volumen de los residuos al encapsularlos. Otros autores [16] han desarrollado un proceso en el cual se solidifican los lodos mezclándolos con cal, posteriormente se aglomeran con polibutadieno y finalmente se les encapsula con polietileno.

Dentro de la encapsulación distinguimos dos tipos, macroencapsulación y microencapsulación.

La macroencapsulación también llamada "encamisado", es una técnica de aislamiento de residuos que consiste en envolverlos en una capa impermeable y duradera. Mediante este mecanismo los constituyentes del residuo peligroso quedan atrapados físicamente en una matriz estructural de gran tamaño. Si se produjera una degradación física del material estabilizado, incluso si es en partículas de gran tamaño, los compuestos atrapados quedan libres para migrar. Esta masa estabilizada puede descomponerse con el tiempo (en términos de escala geológica) debido a las tensiones ambientales. Por ello, los contaminantes estabilizados únicamente utilizando este mecanismo pueden aparecer en el medio ambiente si no se conserva la estabilidad de la masa. El grado de macroencapsulación aumenta según el tipo y la energía por unidad de masa de la mezcla.

La técnica de macroencapsulación puede emplearse para la E/S de residuos que contienen sustancias muy tóxicas y solubles, tales como ácidos minerales no oxidables. Un estudio extraído de la bibliografía desarrollado por el Laboratorio Nacional de Argonne para estabilizar y solidificar mezclas de residuos con bajos niveles de contaminación, demostró el uso de la cerámica de fosfato como un excelente aglomerante, dado que era extremadamente resistente, denso e impermeable al agua. La macroencapsulación llevada a cabo con este material inertizó los siguientes residuos: residuos criofacturados, residuos que contenían plomo y objetos de vidrio contaminado con mercurio, obteniendo en todos los casos buenos resultados. En este estudio se demostró que el uso de este aglomerante es beneficioso por dos motivos: el coste es muy bajo en comparación con otros tratamientos y los resultados del proceso de encapsulación son óptimos [17].

Mediante la microencapsulación termoplástica los constituyentes del residuo quedan atrapados en la matriz solidificada a nivel microscópico, e igual que ocurría en la

macroencapsulación, el residuo no está ligado químicamente a la matriz por lo que el proceso tiene lugar gracias a un proceso físico, por lo que si disminuye el diámetro de la partícula aumenta la velocidad de degradación.

3. Caracterización de las tecnologías de E/S

Una buena caracterización de las tecnologías de E/S debe comenzar por un estudio pormenorizado del residuo a tratar, es decir, de su origen. Así, según el material contaminante se definirá el tipo de proceso de tratamiento.

Otro tipo de clasificación de las tecnologías de E/S se puede realizar atendiendo al tipo de aglomerante y aditivo utilizado o atendiendo al lugar donde se desarrolla el proceso de descontaminación, *in situ* o *ex situ*. Así según esto, los aglomerantes aptos para este tipo de tratamiento pueden ser clasificados según sean de tipo inorgánico o de tipo orgánico [6] aunque hay algunos procesos que combinan ambos tipos de aglomerantes.

3.1. Aglomerantes inorgánicos

Entre los aglomerantes inorgánicos se encuentra una gran variedad de combinaciones de productos comerciales que incluyen el cemento y aglomerantes puzolánicos como más importantes en la estabilización de residuos inorgánicos [6]. Este tipo de aglomerantes son efectivos para reducir la movilidad de los compuestos en residuos con una carga orgánica baja o con una contaminación mixta. Sin embargo, no es efectiva para aquellos residuos de base orgánica y acuosa con altos porcentajes de compuestos orgánicos en su composición que normalmente son incinerados. Es en estos casos cuando se usan los aglomerantes orgánicos, como por ejemplo materiales poliméricos del tipo poliésteres, polietileno y polibutadieno, entre otros [3].

Entre los aglomerantes inorgánicos más comunes se encuentran los siguientes: cemento, polvo de hornos de cal y cemento, cenizas volantes, cal, silicato de sodio, hidróxido cálcico, yeso y escorias de combustión de carbón. Estos aglomerantes se utilizan habitualmente para solidificar residuos de sólidos, lodos y tortas de filtración. A continuación se van a definir los aglomerantes inorgánicos más importantes así como sus características y propiedades [6].

3.1.1. Cemento

De los aglomerantes inorgánicos, el cemento Pórtland ha tenido probablemente la mayor diversidad de aplicación a una amplia gama de residuos peligrosos, especialmente combinado con cenizas volantes [6]. Se obtiene por la cocción en horno a alta temperatura de una mezcla de caliza y arcilla. El horno produce una escoria (clínker) que se muele a un polvo, formado por una mezcla de óxidos de calcio, silicato, aluminio y hierro. Los constituyentes principales del cemento son silicatos tricálcicos y dicálcicos.

En la estabilización con cemento el proceso entre el residuo y aglomerante comienza cuando el agua es añadida ya sea directamente o como parte del residuo. Una vez que el cemento contacta con el agua, el aluminato tricálcico se hidrata, iniciándose el fraguado y originando una estructura rígida monolítica de aspecto rocoso. Además la hidratación de los silicatos tricálcicos y dicálcicos da como resultado la formación de tobermorita e hidróxido cálcico cristalino. Estos

compuestos representan el desarrollo de la resistencia y la compresión después del fraguado inicial. El proceso de cementación aumenta el pH y altera las propiedades químicas de la mezcla, reduce la superficie libre de contacto y aumenta la resistencia. El fraguado es controlado por las cantidades de yeso añadidas al cemento. Si es suficiente, los sulfatos se combinan con el aluminato tricálcico para formar sulfato de aluminato de calcio, que cubre las partículas de cemento y retrasa reacciones de hidratación.

En muchas aplicaciones, el aglomerante se complementa con aditivos para aquellos procesos de E/S de residuos que requieren condiciones específicas. Los aditivos pueden ser utilizados para modificar las características de la mezcla fresca y para mejorar el procesamiento. Por ejemplo, los ácidos carboxílicos o lignosulfónicos pueden reducir la viscosidad y retardar el fraguado de la mezcla. En otros casos, los aditivos son necesarios para reducir interferencias en el procesado. Algunos pueden tener incluso una superficie hidrofóbica inicialmente. Muchos residuos tales como partículas finas o aceites, pueden inhibir el fraguado o curado del cemento interfiriendo en los procesos de hidratación mediante el recubrimiento de las superficies a reaccionar. La adición de surfactantes al residuo puede ayudar a estos procesos de hidratación permitiendo la mezcla completa de todos los componentes.

En la Tabla 2 se muestran otros efectos que determinados residuos pueden ocasionar en la matriz del cemento tanto durante su período de fraguado como en la adquisición de sus propiedades físicas finales.

Tabla 2. Efectos de los diversos compuestos en la hidratación del cemento [19-23].

COMPUESTO	EFECTO/S
Sales metálicas	Algunas retardan el fraguado
Sales de Mg, Sn, Zn, Cu y Pb	Reducen la resistencia
Sales de Na y K	Reducen la resistencia
Silicato sódico	Acelerador del fraguado
Carbonatos alcalinos como carbonato sódico, potásico	Consumen el exceso de agua y puede formar gel de sílice
Sulfatos	Retardan el fraguado
Cloruros	Aceleran o retardan el fraguado
Sales solubles de Cr	Destruyen la matriz. Hacen más susceptible el ataque por sulfatos. Retardan el fraguado
Sulfato de cinc	Aceleradores
Cinc	Reducen la resistencia
Plomo	Por efecto del anión y/o catión pueden acelerar o retardar el fraguado en función de la concentración, incluso puede inhibirse la hidratación del cemento
Orgánicos	Retardador
	Retardador
	Alteran el fraguado y las reacciones. Retardan y forman enlaces más débiles. Fenol retarda al igual que las sales del ácido fórmico y trietanolamina

Este tratamiento de residuos puede realizarse tanto in situ como ex situ, aunque con la primera opción hay beneficios extras para el suelo como es la construcción de estructuras

y pavimentos evitando así el traslado de los contaminantes a otro lugar con el consiguiente riesgo que ello supone.

Los cementos pueden clasificarse atendiendo a diferentes criterios, según el RD 1797/2003, de 26 de diciembre, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos se clasifican de la siguiente manera:

- Cementos comunes
- Cementos resistentes a los sulfatos
- Cementos resistentes al agua de mar
- Cementos de bajo calor de hidratación
- Cementos blancos
- Cementos para usos especiales
- Cementos de aluminato de calcio
- Cementos de albañilería.

Dentro de los cementos comunes se encuentra el cemento Pórtland, que como ya se ha comentado previamente es el aglomerante más usado en los procesos de E/S y que a su vez se clasifica en:

- Tipo I: Cemento Pórtland común.
- Tipo II: Cemento bajo en alúmina, de moderada resistencia a los sulfatos.
- Tipo III: Cemento de fraguado rápido, de alta resistencia inicial.
- Tipo IV: Se requiere bajo calor de hidratación para que no se produzcan dilataciones durante el fraguado que es lento.
- Tipo V: Cemento muy bajo en alúmina, usado donde se requiera una elevada resistencia a la acción concentrada de los sulfatos.

Debido al coste y disponibilidad, el tipo I es el más utilizado para la solidificación de residuos [24]. En el proceso de cementación, el aglomerante, como se comentaba anteriormente, se une el agua libre, aumentando el pH y alterando las propiedades químicas de la mezcla, reduce la superficie de contacto, y aumenta la resistencia y durabilidad manteniendo fijados eficazmente a los contaminantes de los residuos. Todos estos mecanismos contribuyen a mejorar las características del rendimiento de los residuos tratados [6].

Las principales ventajas de la utilización del cemento en los procesos de E/S son las siguientes:

- Se conocen las reacciones del cemento en el fraguado así como el manejo, mezcla y endurecimiento.
- Buenos datos de lixiviación.
- El coste del material es relativamente bajo, además el equipo necesario y el material están fácilmente disponibles.
- La eliminación excesiva de agua en lodos y residuos con alto porcentaje de humedad no es necesaria, ya que se requiere agua para la hidratación del cemento.
- El sistema admite variaciones en la composición química del residuo.

- La alcalinidad del cemento puede neutralizar los residuos ácidos. Los metales, por ejemplo, son retenidos como hidróxidos insolubles o carbonatos en la estructura endurecida.
- Por último, la estabilización con cemento se adapta mejor a residuos inorgánicos, especialmente aquellos que contienen metales pesados [5, 25].

Los principales inconvenientes de la utilización de cemento en los procesos de E/S son los siguientes:

- El principal problema de los procesos E/S con cemento Pórtland son los efectos que producen numerosos compuestos en las reacciones de hidratación del cemento, ya que pueden retardar, acelerar o inhibir la hidratación adecuada y, en consecuencia, el fraguado y endurecimiento del material.
- La porosidad de los residuos tratados por E/S.
- El volumen de residuos aumenta debido a la adición del aglomerante, aunque no necesariamente más que con otros aglomerantes inorgánicos.
- Conocimientos necesarios para aplicar con éxito esta tecnología aunque el proceso pueda parecer engañosamente simple [5, 25].

En los procesos de E/S el aglomerante, en este caso, el cemento puede encontrarse solo o acompañado de otros materiales, modificando las propiedades del producto final así como adaptándolo a las necesidades de cada caso, como son:

- Cemento Pórtland (sin aditivos), se utiliza como aglomerante en el proceso de E/S de Zn, Ni, Cu, SO_4^{4-} y CrO_4^{4-} , normalmente procedentes de lodos de aceite de refinería y cenizas de una incineradora [26].
- Cemento Pórtland/silicatos solubles, este tipo de cemento efectivo para la descontaminación de suelos con altas concentraciones de Pb, Cu y Zn [27].
- Cemento Pórtland/cenizas volantes, es utilizado en los procesos de E/S de residuos sólidos conteniendo arsénico, usando cemento pórtland, cenizas volantes y agentes poliméricos como poliestireno y polimetilmetacrilato [28].
- Cemento Pórtland/polvo de horno de cal o cemento, se utiliza para la E/S de suelos contaminados con As (III) y As (V) mediante cemento Pórtland acompañado de polvo de horno [29].
- Cemento Pórtland/otros aditivos, como adsorbentes, surfactantes, plastificantes.

Un procedimiento patentado consiste en estabilizar residuos contaminados con carga orgánica e inorgánica especialmente los procedentes de los lodos de fundición que proceden de un sistema húmedo de limpieza de gases de fusión, de difícil manipulación por su elevada humedad y ecotoxicidad. El sistema consiste en la mezcla del residuo con aglomerantes hidráulicos, como el cemento Pórtland junto con aditivos como son el lignosulfato cálcico magnésico (que actúa como plastificante), carbón activo negro de humo tipo N-220 y humo de sílice en función de la composición del lodo en cuestión, ya que al estar el residuo contaminado con compuestos orgánicos deben utilizarse aditivos y así evitar una degradación del aglomerante por parte de éstos. El objetivo de la técnica de E/S es reducir la movilidad de los contaminantes potencialmente peligrosos con el fin de asegurar un impacto ambiental admisible (de acuerdo a la legislación vigente) en la gestión en vertederos de dichos residuos. Después del proceso de mezclado se procede al análisis de lixiviación del residuo monolito obteniendo valores de ecotoxicidad por debajo

de lo que estipula la legislación. Además el volumen de residuos disminuye entre un 3 y 30% con respecto al valor inicial, muy por encima de los métodos convencionales que también usan aglomerantes hidráulicos [30].

Por otro lado, la técnica de E/S como método para estabilizar suelos contaminados es una de las más importantes, ya que confiere al terreno las características físicas y químicas adecuadas, en el estudio realizado por Jiménez y colaboradores [31] se puso de manifiesto que los costes del proceso habían sido considerablemente bajos, en relación a otras técnicas de tratamiento, factor que había impulsado el desarrollo de esta tecnología en los últimos años. En este trabajo se realizó un ensayo de durabilidad/resistencia de un suelo contaminado en laboratorio con residuo oleoso estabilizado con cemento Pórtland tipo V. El estudio pretendía demostrar la eficacia de la técnica y la resistencia del material estabilizado bajo variaciones ambientales de temperatura y humedad. La durabilidad se pudo determinar en el laboratorio a través de la pérdida de peso y/o resistencia a ciclos de humectación/desección y ciclos de hielo/deshielo. En concreto, en este estudio, se evaluó la resistencia de la matriz estabilizada a ciclos de humectación y desección basados en la norma NBR 13554 (1996). De la investigación concluyeron que cuanto mayor es la cantidad de contaminante, mayor es la pérdida de masa. Sin embargo, cuanto mayor es la cantidad de cemento utilizada para estabilizar el contaminante, menor es la pérdida de masa del residuo estabilizado.

Así, la aplicación de la técnica de E/S utilizando cemento Pórtland presentó resultados satisfactorios ya que ofrecía una buena resistencia al desgaste y baja variación volumétrica. Por lo que resultó ser una técnica eficaz en cuanto al tratamiento de suelos contaminados. Además, como otras ventajas resulta ser un proceso muy sencillo aunque siempre requiere de estudios previos de dosificaciones en laboratorio para cada tipo de suelo.

3.1.2. Cal

La estabilización con cal permite la fijación de residuos, principalmente inorgánicos y de suelos contaminados mediante la inertización de metales pesados. Asimismo, la estabilización con cal es una de las técnicas más favorables para realizar tareas de nivelación de carreteras donde es necesario minimizar y compensar al máximo posible el movimiento de tierras y materiales. Desde el punto de vista medioambiental, la estabilización de residuos (urbanos, industriales, residuos de la construcción y demolición, por ejemplo) con cal permite usar el producto final en la construcción de carreteras [32].

Según la Norma UNE-EN 459-1 “Cales para la construcción. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad” para la estabilización de suelos, se emplean las cales aéreas que presentan las siguientes formas:

- Cales vivas: Cales aéreas constituidas principalmente por óxido de calcio (CaO) y de magnesio (MgO), producidos por la calcinación de caliza. Dentro de este tipo deberán emplearse las CL 90-Q o CL80-Q.
- Cales apagadas o hidratadas: Cales aéreas, cálcicas resultantes del apagado controlado de las cales vivas. Están compuestas principalmente por hidróxido de calcio (Ca(OH)₂). Dentro de este tipo deben ser CL 90-S o CL 80-S.

En España, se matiza la aplicación de cales en ingeniería civil con los requisitos suplementarios marcados por las Normas UNE 80502 y el Art.200 del PG-3, para carreteras.

Por lo tanto, tan importante como analizar las características del suelo, es el de comprobar que la cal a emplear es apta para la estabilización del suelo, conforme a la siguiente normativa de aplicación en España y en Europa:

- Norma UNE 80 502: "Cales vivas o hidratadas utilizadas en la mejora y/o estabilización de suelos".
- Norma UNE-EN 459-1: "Cales para la construcción. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad".
- Norma UNE-EN 459-2: "Cales para la construcción. Parte 2: Métodos de ensayo".
- Norma UNE-EN 459-3: "Cales para la construcción. Parte 3: Evaluación de la conformidad".

El tratamiento de inertización de residuos con cal proporciona al residuo un pH básico, siendo éste tratamiento de estabilización uno de los más utilizados, ya que es también el más económico. Así la utilización de la cal junto con el cemento permite la obtención de un producto final con una cierta estabilidad mecánica [33]. La cal, al reaccionar con el residuo, puede dar lugar a silicato cálcico, aluminato cálcico o alumino-silicato cálcico hidratado actuando como agentes cementantes [27]. Por otro lado, el empleo de cal modificada también puede ser utilizado para la estabilización de residuos orgánicos. Se ha desarrollado un sistema patentado que utiliza cal hidrofobizada, en el proceso se emplea un reactivo de óxido de calcio modificado con ácido esteárico. Durante la reacción se desprende agua y calor, al mismo tiempo el residuo queda transformado en un polvo seco repelente al agua. El material queda bastante resistente y relativamente impermeable al agua. Por ello, se emplea como material apto para la construcción de carreteras y relleno de terraplenes [27].

En otro sistema patentado se adiciona óxido de magnesio para inertizar residuos sólidos y suelos contaminados con pH inferior a 8 y un contenido de metales pesados elevado [33]. La utilización del óxido de magnesio sitúa el pH de la mezcla en valores para los cuales la solubilidad de los metales es mínima. La cantidad de óxido depende del tipo de contaminante del residuo y a diferencia de la cal o cemento, un exceso de óxido mantiene el pH del residuo estabilizado en los valores óptimos de solubilidad de metales pesados. En caso contrario a lo que ocurre con los anteriores aglomerantes mencionados, éstos necesitan, en ocasiones, adicionarse en tan elevadas cantidades que dan lugar a suspensiones acuosas a valores de pH superiores a 12.2, en los cuales muchos hidróxidos metálicos se redisuelven aumentando la concentración de metales en el lixiviado. El resto de componentes que acompañan al óxido de magnesio deben ser inertes y estables en el pH del residuo tratado.

El proceso de estabilización de suelos puede ejecutarse mediante mezcla in situ (vía seca / húmeda) o mezcla en central o planta móvil.

La estabilización in situ consta de las siguientes fases:

Preparación del suelo y almacenamiento de la cal: son un conjunto de operaciones entre las que destacan:

- Escarificación y esponjamiento del suelo para mejorar los rendimientos del mezclado.
- Aireación de los suelos en los casos necesarios.
- Humidificación en el caso de que el suelo esté seco, mediante un sistema de riego tradicional.
- Homogeneización del suelo para eliminar los grandes terrones.

El almacenamiento de la cal debe hacerse teniendo en cuenta criterios de accesibilidad y seguridad evitando el contacto con la humedad y el aire para evitar la recarbonatación con el dióxido de carbono.

Adición de la cal: según las cantidades previamente fijadas en análisis en laboratorio en forma de polvo (vía seca) o lechada (vía húmeda). La adición de la cal se realiza mediante camiones-silo, tanques remolcados con tolvas acopladas en la parte posterior con compuertas y dispositivos de extracción regulables.

Mezclado: a continuación se realiza el mezclado de la cal y el suelo consiguiendo la máxima homogeneización posible. Para ello se pueden utilizar estabilizadores de suelos, pulvimezcladores que aseguren la eficacia necesaria. Esta eficacia dependerá fundamentalmente de dos factores:

- Objetivos buscados con el tratamiento.
- Tipo de capa tratada; como por ejemplo, firme, terraplén, camino.

Con el equipo de estabilizador de suelos puede realizarse una mezcla homogénea en profundidades de hasta 50 cm mediante una sola pasada, alcanzando grandes rendimientos (hasta 10000-12000 m²/día).

Compactación y terminación: por último, tiene lugar una compactación mecánica y humectación, en caso, de ser necesarias, hasta conseguir las densidades exigidas, nivelación y curado de la capa mezclada mediante las técnicas convencionales de movimiento de tierras.

La compactación se realiza tras la nivelación con motoniveladora, como en cualquier explanación. Esta superficie compactada deberá recibir una protección superficial para permitir su endurecimiento antes de colocar la siguiente capa.

La adición de cal hidratada es una técnica muy empleada para la estabilización de lodos, de manera que se mejoran sus condiciones de manipulación. Al reaccionar con los materiales presentes en el residuo puede dar lugar a silicato-cálcico, alúmina cálcica o aluminio-silicato cálcico hidratados. Estos materiales se forman a partir de la reacción del calcio de la cal y los aluminosilicatos del residuo. Hay que tener en cuenta que la cal también puede añadirse, como hemos indicado antes, para subir el pH de lodos ácidos, junto con otros reactivos, que proporcionan las reacciones principales de estabilización como por ejemplo, las cenizas volantes [27].

En la bibliografía consultada se recogen los estudios realizados sobre el tratamiento de residuos procedentes de una explotación de ganado porcino mediante cal viva o apagada de diferente granulometría. En dichos estudios, se concluye que el uso de cal de granulometría más gruesa en la estabilización del purín de la explotación puede ser un tratamiento eficaz y de bajo coste, ya que supone una importante disminución en la carga nitrogenada del efluente y disminuye el impacto de su aplicación al suelo. Además de reducir la cantidad de patógenos del residuo [34].

3.1.3. Puzolanas

Una puzolana es un material, natural o artificial, compuesto por una mezcla de aluminio-silíceo amorfa (el conjunto sílice más alúmina varía a menudo entre el 70 y el 80 %), esto les da un carácter ácido y, por tanto, una gran afinidad por la cal (es decir, la tendencia que presentan las puzolanas a combinarse con la cal en presencia de agua a temperatura ambiente). Además, la puzolana está compuesta de fase vítrea en su mayor parte, siendo la fase cristalina muy pequeña, lo que hace que sean materiales de alta reactividad.

La puzolana por si misma posee un valor cementante nulo o muy pequeño. Sin embargo, finamente molida y en presencia de humedad reacciona con el hidróxido cálcico (activador) a temperatura ambiente, dando lugar a una nueva formación de compuestos estables, poco solubles en el agua y que poseen características cementantes, es decir capaces de desarrollar resistencia por endurecimiento hidráulico [35].

Entre los materiales puzolánicos se encuentran las cenizas volantes, escorias de incineración y polvo de hornos de cemento. Las cenizas volantes es el tipo de puzolana más comúnmente empleada y está compuesta fundamentalmente por: 45% SiO_2 (aunque el porcentaje varía dependiendo del origen), 25% Al_2O_3 , 15% Fe_2O_3 , 10% CaO , 1% MgO , 1% K_2O , 1% Na_2O , 1% SO_3 y carbono calcinado que varía según origen.

La mayoría de las aplicaciones de estabilización con puzolanas son para materiales inorgánicos. Aunque, en el caso de las cenizas volantes, pueden tener efectos beneficiosos también en residuos orgánicos [19]. Se ha constatado, que se pueden usar sistemas cal/cenizas volantes para productos con porcentajes de orgánicos de hasta un 20% [32].

Las puzolanas aparecen combinadas con cemento y cal, entre otros aglomerantes. Normalmente, las reacciones puzolánicas se producen más lentamente que las reacciones a base de cemento. El tratamiento con cal y cenizas volantes es relativamente barato y, teniendo cuidado con la selección de materiales, de manera fiable se pueden convertir los residuos en un material sólido. Pero en general, el binomio cal/cenizas volantes forma unos residuos solidificados que no se consideran tan duraderos como los tratados con cemento Pórtland [6].

Las puzolanas en combinación con la cal han sido utilizadas como procedimiento para estabilizar lodos no tratados procedentes de un tanque de digestión de Imhoff que contenía cadmio, cromo, cobre hierro, plomo, magnesio, manganeso, selenio, plata y

zinc. El material estabilizado tenía una consistencia parecida al suelo, y los ensayos de lixiviación realizados indicaron que el proceso de estabilización reducía significativamente la velocidad de lixiviación de diferentes compuestos metálicos. Por otro lado, el carbono no calcinado de las cenizas volantes puede adsorber compuestos orgánicos del residuo. Como resultado, una puzolana como las cenizas volantes puede tener efectos beneficiosos en la estabilización de ambos compuestos orgánicos e inorgánicos [27].

3.1.4. Fosfatos

Tradicionalmente, los fosfatos han sido utilizados en el tratamiento de aguas como aditivos de estabilización para formar productos de baja solubilidad. Recientemente se usan en numerosos procesos de E/S [21]. El proceso de E/S mediante fosfatos es un proceso muy sencillo que consiste en la mezcla del residuo junto con el fosfato soluble durante cierto tiempo. A esta mezcla se le pueden añadir otros compuestos tales como cal, cemento, yeso y arcillas. La cinética de la reacción es rápida y el material resultante es considerado como tratado por completo sin necesidad de un tratamiento posterior de curado. El proceso en comparación con el resto de tecnologías de E/S utiliza poca agua limitando así, la cantidad de residuos generados.

Entre los inconvenientes destaca, que la liberación de metales pesados una vez dispuestos en vertedero mediante esta técnica, es mucho más probable que con el resto de técnicas, debido a un aumento de la solubilidad del producto final (por ejemplo en el caso del cadmio) [36].

En la bibliografía consultada se describe la utilización del ácido fosfórico y las sales de fosfato como agentes estabilizadores que pueden ser añadidos a los materiales cementantes y sirven para mejorar las propiedades físicas de éstos [21]. Un sistema patentado que puede servir de ejemplo y que se utiliza de forma comercial para su aplicación a un gran número de residuos es el “WES-PHix® Process” [5].

El método patentado reduce la solubilidad de ciertos metales pesados en residuos sólidos alterando la composición química de éstos. Consiste en mezclar el residuo contaminado con fosfatos solubles como aditivo de estabilización. Como ventajas del proceso, se tiene que la cinética de la reacción es rápida, además no es necesaria la etapa de curado, como se había comentado previamente, además el uso de pequeñas cantidades de reactivo líquido fosfatado origina sólo un mínimo incremento del residuo estabilizado. El proceso no produce una masa solidificada, a diferencia de la mayoría de procesos de E/S. Como resultado, las concentraciones del metal en el residuo tratado son menores y finalmente, el residuo puede ser transportado a vertedero mediante contenedores.

Se aplica a residuos procedentes de la combustión de desechos municipales, tales como cenizas que contienen metales pesados, aunque también lodos, suelos, arenas de fundición o escorias. Esta técnica es efectiva para plomo, cadmio, cobre, cinc. El test de lixiviación empleado para comprobar la efectividad de la técnica es el desarrollado por la EPA, conocido como TCLP [37].

3.1.5. Silicatos solubles

Se han usado de forma habitual para la estabilización de residuos contaminados con metales. Para ello los reactivos de sílice se acidifican para dar lugar a una solución monosilíceica ácida a la que se le añaden los residuos con metales. En otros casos, la combinación de silicatos solubles y cemento forman la base del proceso, el cual ha demostrado ser efectivo en la estabilización de suelos contaminados con altas concentraciones de plomo, cobre y zinc [27].

Entre los aglomerantes orgánicos más comunes destacan los polímeros orgánicos, los materiales termoplásticos y las arcillas modificadas orgánicamente.

3.2. Aglomerantes orgánicos

La aplicación de aglomerantes orgánicos se limita a unos tipos de residuos más especiales. Mientras que los inorgánicos se utilizan con mucha más frecuencia debido a que son más económicos y por su facilidad de aplicación, éstos se utilizan sobre todo para solidificar residuos radiactivos o sustancias orgánicas peligrosas que no pueden ser destruidos mediante otro método. En numerosos estudios se ha comprobado que en los procesos de E/S, los compuestos orgánicos impiden o retrasan el tiempo de fraguado del material cementante [25]. Para evitar esto, se suele añadir junto con el cemento otros aditivos que describimos a continuación [6]. Estas técnicas se encuentran en fase de desarrollo.

En la Tabla 3 se muestran los diferentes efectos de interferencia de los compuestos orgánicos en el proceso de estabilización o solidificación.

Tabla 3. Efecto de los compuestos orgánicos en la estabilización/solidificación [38].

COMPUESTO	EFEECTO
Aceites y grasas	Disminuyen la fuerza de compresión y forman enlaces débiles residuo-cemento.
Fenoles	Disminuyen la fuerza de compresión.
Carbón y lignito	Problemas en el fraguado y en la fuerza de compresión.
Orgánicos no polares (PAH, COVs, aceites, grasas)	Pueden impedir el fraguado y bajar la durabilidad del cemento.
Orgánicos polares (alcoholes, fenoles, ácidos orgánicos, glicoles)	Retardan el tiempo de fraguado y disminuyen la durabilidad del cemento.
Orgánicos clorados	Retardan el tiempo de fraguado y bajan la durabilidad del cemento.
Hidrocarburos alifáticos	Aumentan el tiempo de fraguado.
Semivolátiles o PAHs	Pueden interferir en los enlaces residuo-cemento.

Los aglomerantes orgánicos más usados en los procesos de E/S son los siguientes [6]:

- Polímeros orgánicos termoestables: urea-formaldehído, epóxido

- Materiales termoplásticos: asfalto, parafina, betún, polietileno, polipropileno, azufre, polibutadieno, gel de acrilamida
- Arcillas modificadas orgánicamente

3.2.1. Polímeros orgánicos termoestables

El proceso de E/S utilizando este tipo de aglomerantes implica la mezcla de un monómero, como alguno de los especificados anteriormente actuando de catalizador, para formar un material polimérico junto con el residuo. Se forma una masa tipo esponja, que retiene en la matriz partículas sólidas del residuo peligroso (macroencapsulación). Este proceso deja, sin embargo, algunos residuos líquidos sin retener. En este caso, el producto final a menudo se seca y se conserva en contenedores antes de su eliminación definitiva [6].

Las ventajas de la utilización de los polímeros termoestables en los procesos de E/S son las siguientes:

- El material obtenido, a diferencia de otros procesos de fijación es de baja densidad.
- Se requieren pequeñas cantidades de aditivos para solidificar los residuos.
- Esta técnica es apta para solidificar residuos peligrosos orgánicos, no volátiles, líquidos. También para residuos de baja radioactividad antes de su eliminación definitiva.

Y el principal inconveniente de la utilización de los polímeros termoestables en los procesos de E/S es que esta técnica no es aplicable para la recuperación de terrenos debido a su coste, producción de agua a partir de la matriz del residuo y volatilización de compuestos orgánicos.

Polímeros termoestables como polietileno, poliestireno y polímeros vinílicos pueden usarse para estabilizar cenizas volantes obteniendo buenos resultados [39].

3.2.2. Materiales termoplásticos

Los residuos peligrosos también pueden ser estabilizados con materiales termoplásticos fundidos a altas temperaturas. Así cuando se enfrían, el material solidificado se caracteriza como un residuo revestido termoplásticamente y conservado en contenedores característicos (bidones) para su eliminación definitiva [3].

La estabilización termoplástica presenta interés para residuos mixtos, es decir, radioactivos y peligrosos. Sin embargo, la presencia de materiales o de productos orgánicos puede degradar el material termoplástico. De manera, que si el residuo contiene estos compuestos perjudiciales existe la posibilidad de degradación a largo plazo. De todas formas, los residuos estabilizados termoplásticamente son bastante resistentes a lixiviación y biodegradación.

Como ejemplo característico de este proceso es la fijación de los residuos contaminados con algún tipo de sólido orgánico como plásticos o resinas [3], utilizando como

aglomerante el asfalto, esta sustancia ha sido inicialmente usada en el tratamiento de residuos radiactivos, aunque en la actualidad también se ha ampliado su campo a otros nuevos residuos. El tratamiento consiste en mezclar el residuo con el asfalto caliente de manera que se evapore el agua contenida, obteniendo así un producto homogéneo, el cual se deposita en bidones forrados con polietileno, lo que garantiza un almacenamiento seguro al menos, durante la vida del material plástico envolvente [6].

3.2.3. Arcillas modificadas orgánicamente

Las tecnologías de E/S aplicadas a la inmovilización de residuos orgánicos han presentado siempre mayor controversia ya que los aglomerantes utilizados habitualmente en estas técnicas se ven degradados por los compuestos orgánicos. Una de las técnicas pioneras en tratar residuos orgánicos consiste en emplear arcillas modificadas orgánicamente junto con otros reactivos de estabilización.

Los minerales arcillosos, por su capacidad de intercambio catiónico y gran superficie específica reaccionan con los compuestos orgánicos, por lo que son usados para aumentar el rango de residuos aceptados por fijación a residuos inorgánicos. Estas arcillas modificadas resultan organofílicas tras su modificación, característica que se opone a su naturaleza hidrofóbica original. Actúan como absorbentes y adsorbentes, y son generalmente agregados al material afectado para mejorar sus características. Interactúan químicamente con el material a tratar o simplemente retienen la fracción líquida por capilaridad. Existen diversas clases de arcillas modificadas que son utilizadas en procesos de estabilización, entre las que destacan: bentonita, vermiculita, montmorillonita, caolinita, sepiolita y las zeolitas

Las zeolitas naturales no tienen capacidad para intercambiar aniones, ya que como se ha comentado anteriormente, las zeolitas solo cuentan con sitios catiónicos [40, 41]. Por ello se ha investigado mucho sobre la modificación de estas zeolitas naturales con surfactantes catiónicos. Los surfactantes son moléculas orgánicas que poseen propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas debido a que tienen una región polar (grupo funcional cargado) y otra no polar (cadena de hidrocarburo). Los surfactantes catiónicos tienen un grupo funcional cargado positivamente unido a una molécula de un hidrocarburo. Por tanto, la superficie de la zeolita natural se puede modificar adsorbiendo un surfactante catiónico y dependiendo de la cantidad de surfactante adsorbido, la superficie puede ser hidrofóbica, aniónica o ambas [10].

En diferentes trabajos [42, 43] se ha modificado una zeolita natural adsorbiendo un surfactante catiónico en su superficie externa, a estos novedosos adsorbentes se les denomina zeolitas modificadas con surfactante. Los surfactantes más usados son aminas cuaternarias, especialmente el bromuro de hexadeciltrimetil amonio (HDTMA). El tamaño de las moléculas de estos surfactantes impide que penetren en los canales o cavidades de la estructura interna de la zeolita y por esto, las moléculas del surfactante se intercambian cuantitativamente e irreversiblemente sobre los sitios catiónicos ubicados en la superficie externa [44]. Esto le confiere a la zeolita modificada estabilidad y la posibilidad de conservar su capacidad de intercambio aniónico en la regeneración de la misma. Las zeolitas modificadas se han aplicado en la eliminación de algunos aniones metálicos y compuestos orgánicos no disociados; por ejemplo, cromato y benceno [43].

Otro ejemplo del uso de las arcillas modificadas como agente de E/S es su utilización junto con cemento, para la inmovilización de contaminantes orgánicos [45]. En este estudio se ha modificado la arcilla montmorillonítica con resina fenólica como pre-adsorbente para tratar un residuo acuoso contaminado con 2-cloroanilina. Para este fin, distintas mezclas de organoarcilla y el residuo a tratar fueron centrifugadas durante 24 horas para realizar el proceso de adsorción. A continuación, se mezcló el contaminante acuoso obtenido con cemento Pórtland tipo II, obteniendo una pasta de arcilla y cemento. Después de un proceso de curado se realizaron en total nueve series de muestras (2 de ellas de referencia) con concentraciones del contaminante 2-cloroanilina, desde 5000 ppm a 25000 ppm. Tras la preparación de las muestras, se realizaron test de lixiviación a los sólidos monolíticos para evaluar el éxito de la inmovilización del residuo 2-cloroanilina. Además se realizaron análisis por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido entre otros ensayos. Los datos experimentales revelaron que el sistema de arcilla modificada orgánicamente con resinas fenólicas y el compuesto contaminante 2-cloroanilina, en el rango concentraciones estudiadas (entre 2000 y 10000 ppm en peso de contaminantes), no modificó los fenómenos de hidratación del cemento Pórtland usado.

Cuando estos autores compararon la cantidad total e 2-cloroanilina libre por kg de pasta de cemento antes de realizar el experimento con los valores de lixiviación tras 110 días de tratamiento observaron una disminución muy acusada del contaminante, no ocurriendo así cuando se usaba únicamente cemento como aglomerante, es decir, sin ningún preadsorbente. En comparación con resultados de estudios anteriores, la emisión de contaminantes fue drásticamente más baja que en el caso de usar cemento sin una organoarcilla.

3.3. Sin aglomerante

La E/S de los residuos también se puede realizar sin la adición de ningún aglomerante, esta técnica recibe el nombre de autocementación y está especialmente indicada para aquellos residuos que contienen sulfatos y sulfitos. El proceso consiste en tratar a alta temperatura (calcina) una porción del residuo que contiene sulfato cálcico dando como resultado un agente cementante, el yeso. Éste, posteriormente reacciona con el resto del residuo a tratar y produce un sólido yesoso.

La autocementación se utiliza para fangos residuales que contienen grandes cantidades de CaSO_4 o CaSO_3 . El procedimiento consiste en calcinar una porción de estos fangos a los que previamente se les ha eliminado el agua. Posteriormente se añade y mezcla con el fango residual y los aditivos necesarios. Mediante este tratamiento se forma una masa dura, con aspecto de yeso y relativamente impermeable. El proceso es especialmente útil para fangos que procedan del lavado de los gases de chimeneas de centrales termoeléctricas [46].

Una vez estudiados los tipos de aglomerantes usados en los procesos de estabilización/solidificación así como los residuos para los cuales son aptos cada uno de ellos y tras un estudio bibliográfico, se pueden formar cuatro grupos [2]:

1. Grupo A: Estabilización química con adición de compuestos químicos destinados a la fijación de las especies tóxicas. Como por ejemplo cenizas de filtro de aire tratadas con

fosfatos solubles y cales para la inmovilización de metales pesados o estabilización de cenizas volantes y material sólido tratado con ácido fosfórico y posterior calcinación a 900°C.

2. **Grupo B:** Fijación química y solidificación con aglomerante para combinar las propiedades del grupo A con aquéllas derivadas del uso de aglomerantes. Como por ejemplo fijación química y solidificación con cemento y una mezcla agentes de estabilización inorgánicos de residuos que contienen cenizas volantes y material sólido para la inmovilización de lo metales pesados que contienen. Fijación química de las cenizas de precipitadores electrostáticos mediante cemento, sulfato de aluminio y cal apagada o hidratada.

3. **Grupo C:** Solidificación con aglomerantes (principalmente usando cemento Pórtland en cualquiera de sus diferentes tipos) y aditivos. Como por ejemplo estabilización y solidificación de cenizas volantes mediante cemento Pórtland tipo I para la inmovilización de los metales pesados cinc, plomo y cadmio, además de sulfatos. Sin embargo, con esta técnica los cloruros son parcialmente retenidos. Estabilización y solidificación de cenizas de precipitadores electrostáticos mediante cemento puzolánico tipo IV.

4. **Grupo D:** Misceláneo. Como por ejemplo estabilización y solidificación mediante carbonatación de cenizas volantes para la inmovilización de cromo y selenio. Mediante este mismo procedimiento, carbonatación, también pueden ser tratadas las cenizas de fondo de hornos para la inmovilización de plomo y cinc [2].

4. Interferencias en los procesos de E/S

Los procesos de E/S pueden verse afectados por los constituyentes químicos presentes en el residuo tratado así como por otros muchos factores (por ejemplo ratio aglomerante-residuo o temperatura ambiente). Estas interferencias pueden afectar a los procesos de solidificación y/o estabilización química del producto tratado. De manera que, los estudios sobre las condiciones de operación y forma de llevar a cabo el tratamiento de los residuos son necesarios para identificar esos problemas y superar esas interferencias. Entre los tipos de interferencias generales causadas por los constituyentes químicos se encuentran [6]:

- Inhibición de la unión del residuo al material de estabilización.
- Retraso del fraguado.
- Reducción de la estabilidad de la matriz aumentando el potencial de lixiviación del residuo.
- Reducción de las propiedades físicas del producto final.

4.1 Interferencias en la solidificación

Los materiales contaminados son mezclas complejas y por tanto, ampliamente fluctuantes. Incluso, aquéllos provenientes de una misma fuente, sus concentraciones pueden variar en un factor de diez o más. Algunos contaminantes presentes en los residuos pueden afectar a la cementación alterando, como ya decíamos antes, el tiempo de fraguado aumentándolo o disminuyéndolo. Los ensayos o pruebas, son por tanto, necesarios para determinar la viabilidad del residuo tratado.

El hecho de que se alteren las reacciones de cementación hace que factores tales como la porosidad, flexión, fuerza de compresión puedan ser reducidas por los contaminantes.

En la Tabla 4 se muestran los compuestos o factores que interfieren en los diferentes procesos de E/S y los aglomerantes más utilizados que previamente hemos estudiado.

Tabla 4. Interferencias con los tratamientos de E/S [6].

Residuo	Aglomerantes			
	Basados en cemento	Baso en cal	Solidificación termoplástica	Polímeros orgánicos
Aceites/disolventes orgánicos	Impiden fraguado Volatilización	Impiden fraguado Volatilización	Volatilización con el calor aplicado	Retardo del fraguado
Sólidos orgánicos (plásticos, resinas)	Aumentan durabilidad de la mezcla	Aumentan durabilidad de la mezcla	Pueden usarse como agente de unión	Retardo del fraguado
Residuos ácidos	El cemento neutraliza acidez	Compatible	Puede aplicarse antes de la incorporación	Compatible
Oxidantes	Compatible	Compatible	Rotura de la matriz	Rotura de la matriz
Sulfatos	Retardo del fraguado si no se usan cementos especiales	Compatible	Deshidratación/ rehidratación causando roturas	Compatible
Haluros	Lixivia fácilmente Retraso del fraguado	Lixivia fácilmente Retraso del fraguado	Puede deshidratar	Compatible
Metales pesados	Compatible	Compatible	Compatible	Solubiliza metales por pH ácido
Sales solubles	Inhibe fraguado Disminuye la durabilidad	Inhibe fraguado Disminuye la durabilidad	Compatible	De compatible a no tener efecto
Material radiactivo	Compatible	Compatible	Compatible	Compatible

4.2. Interferencias en la estabilización

En la estabilización de residuos pueden existir algunas incompatibilidades entre el aglomerante y el residuo. Incluyen incompatibilidades químicas así como reacciones indeseables o adversas. Generalmente, los efectos recogidos en la Tabla 5 son la liberación de gases nocivos o aumento en la lixiviación de los contaminantes.

5. Factores que afectan a la selección y realización de los procesos de E/S

Entre los factores a tener en cuenta en la selección del proceso de E/S más adecuado se encuentra la procedencia del mismo, características intrínsecas tales como su peligrosidad, propiedades físicas y químicas y manejo del propio residuo, ya que todos estos factores pueden influir en el tiempo de fraguado del cemento, así como generar un producto sólido que lixivie y por tanto no se encuentre aislado del medio ambiente.

Tabla 5. Incompatibilidades químicas entre residuo y aglomerante [6].

Características que afectan a la viabilidad del proceso	Incompatibilidades potenciales
Compuestos orgánicos volátiles	Los compuestos volátiles no quedan inmovilizados ya que son liberados por la acción del calor
Uso de adsorbentes ácidos en residuos compuestos de hidróxidos de metal	Solubilización del metal
Uso de adsorbentes ácidos en residuos cianurados	Liberación de cianuro de hidrógeno
Uso de adsorbentes ácidos en residuos con sulfuro	Liberación de sulfuro de hidrógeno
Uso de adsorbentes alcalinos en residuos que contienen amonio	Liberación de amonio gas
Uso de adsorbentes alcalinos (tales como calcita o dolomía) en residuos ácidos	Liberación de dióxido de carbono
Uso de adsorbentes silíceos en residuos que contienen ácido fluorhídrico	Puede producir fluorosilicatos solubles
Compuestos orgánicos volátiles	Los compuestos volátiles no quedan inmovilizados ya que son liberados por la acción del calor

Según la EPA todos aquellos residuos contaminados con sustancias orgánicas deberán estudiarse siguiendo como ejemplo el árbol de decisión de la Figura 2. Inicialmente, una vez que se ha determinado que el contaminante del residuo supone un riesgo para la salud y/o el medio ambiente según su concentración o bien porque se encuentre catalogado en la lista de residuos peligrosos de la RCRA (Ley para la Conservación y Recuperación de Recursos, Resource Conservation and Recovery Act), habrá que realizarle un pretratamiento. Posteriormente, se analizará la viabilidad de los procesos de E/S aplicados a residuos contaminados orgánicamente. De manera que, siguiendo el esquema, se plantean cuatro cuestiones básicas:

1. ¿Existe alguna tecnología aplicable para destruir o eliminar contaminantes orgánicos?

Las tecnologías de E/S se aplican a aquellos residuos que tras un pretratamiento siguen siendo contaminantes. Están especialmente indicadas para suelos y lodos con baja concentración de contaminantes orgánicos. Un buen diseño y estudio sobre la posibilidad de realizar este tipo de tratamiento debe ser llevado a cabo para asegurar la efectividad de la E/S y diseñar el mejor proceso. El tratamiento de residuos altamente contaminados con compuestos orgánicos se realiza mediante otras técnicas más efectivas como la incineración, separación por vapor o extracción a vacío ya que la inmovilización por E/S puede, al cabo de un tiempo, perder su efectividad.

2. Presencia de compuestos orgánicos volátiles

Si la fracción orgánica volátil está en la fracción dominante del residuo, las técnicas de eliminación o destrucción, como extracción por vapor, son más apropiadas que las de

E/S. Sin embargo, hay muchos casos donde se presentan en cantidades muy bajas aunque lo suficientemente altas como para suponer un riesgo para la salud o el medio ambiente, por ejemplo compuestos orgánicos volátiles y metales, sales, compuestos orgánicos semivolátiles. Por eso, hay que realizar un buen estudio de las posibilidades de tratamiento usando estas tecnologías que pueden ser efectivas ya que a bajas concentraciones de componentes orgánicos, estos procesos sí lo son.

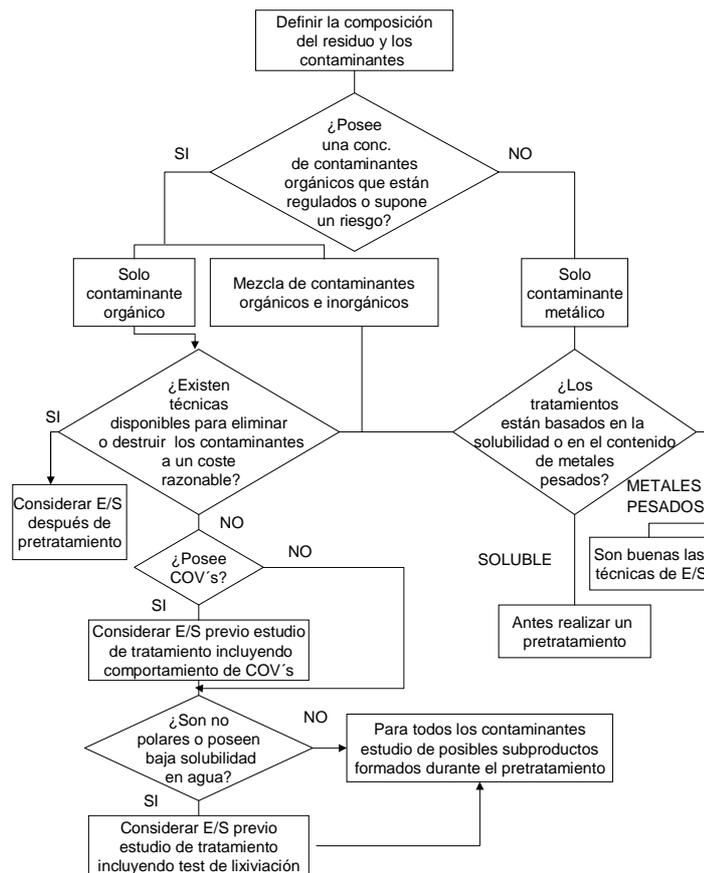


Figura 2. Árbol de decisiones sobre el estudio de viabilidad de tratamiento del residuo mediante E/S.

3. Contaminantes orgánicos no polares

Contaminantes como el benceno, poliaromáticos, hidrocarburos, generalmente son insolubles en agua, por lo tanto, el test de lixivabilidad en agua, TCLP, no tiene sentido como indicador del grado de inmovilización de los contaminantes orgánicos por los procesos de E/S. Por tanto, el uso de un disolvente no polar ha sido recomendado por la EPA para estudiar este grado de inmovilización de los contaminantes aunque todavía no se ha estudiado mucho al respecto.

4. Degradación de los contaminantes y formación de subproductos.

Este apartado se refiere a la inmovilización de los contaminantes orgánicos de todo tipo, tanto volátiles como no volátiles, polares como no polares, en todos los rangos de concentración. Los contaminantes orgánicos se someten a un pretratamiento y después se les añade el aglomerante para estabilizarlos produciendo una reacción química en el mezclado.

Después del tratamiento se puede dar una reducción de la concentración de los contaminantes orgánicos, pero esta reducción puede ser erróneamente interpretada como una evidencia de la inmovilización, ya que las transformaciones químicas o la degradación pueden dar lugar a la formación de subproductos los cuales pueden ser más o menos tóxicos que los originarios. Por tanto, no es suficiente con demostrar la medida de la transformación, sino que también hay que analizar esos subproductos. Esto último, puede encarecer el coste de las técnicas de E/S y por ello, no sería una opción buena para este tipo de contaminantes orgánicos.

Otros factores de importancia son:

- Tipo de proceso y necesidades de tratamiento: El tipo de E/S necesaria (en contenedor, en planta centralizada) y las necesidades de tratamiento (pretratamiento, formas de mezcla, transporte, deposición y almacenamiento) son puntos clave a tener en cuenta. Por otro lado, el uso de agentes interferentes o aglomerantes termoplásticos también afectan a la selección de este tipo de procesos. Otros aspectos a considerar, no por ello menos importantes, son los sistemas de alimentación, manejo, mezclado y bombeo de corrientes residuales y materias primas, tiempos de tratamiento, compactación, curado, variaciones del volumen inicial y final entre otros.

- Objetivo del destino final del producto de E/S: El destino final del producto de E/S puede ser o bien vertedero según Decisión del Consejo de 19 de diciembre de 2002 por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CE o bien, según la legislación existente, obtener de él algún beneficio económico, esto es, integrar los residuos en una matriz sólida como puede ser la cerámica, vidrio o cemento dando así productos utilizados en la construcción: ladrillo, lozas, tejas, cerámica refractaria. Estos productos tienen un valor comercial, por lo que permiten aprovechar los productos generados por las industrias.

Con todo esto, según el destino final del producto, la tecnología a utilizar será diferente en cada caso. Aspectos como el tamaño y forma de la partícula en el residuo o como el aglutinante elegido son factores que influyen en el rendimiento del proceso. Así la viscosidad de la mezcla puede cambiar con el tamaño y forma de la partícula lo que afecta al agua disponible para la reacción.

- Requerimientos legales: ya que no existe un marco legal unificado, el carácter tóxico o inerte del producto final obtenido depende de la legislación aplicable. Por tanto, para comprobar la efectividad de estos procesos se utilizan un conjunto de ensayos de lixiviación y pruebas físicas diferentes según la norma aplicable.

- Aspectos económicos: el coste es generalmente el factor determinante en la elección de un proceso de tratamiento y deberá tenerse en cuenta en las decisiones.

Generalmente los costes se consideran bajos respecto a otras técnicas de tratamiento debido a la posibilidad de utilizar materias primas baratas, o incluso subproductos residuales, son tratamientos relativamente sencillos y equipos análogos a los utilizados en el sector de la construcción.

6. Conclusiones

Tras este el estudio realizado sobre las posibilidades de aplicación de las tecnologías de estabilización/solidificación en el tratamiento de residuos peligrosos se ha detectado la necesidad de adaptar los procesos de tratamiento de residuos peligrosos a los avances científicos y técnicos que se están realizando en este campo, con la finalidad de garantizar una correcta gestión de los residuos. Para ello, es importante realizar siempre un estudio previo sobre el comportamiento de los residuos peligrosos en el vertedero, analizando la composición de los lixiviados, para que éstos no alteren las condiciones biológicas y edafológicas de las zonas limítrofes al vertedero. En el caso de que las concentraciones de los contaminantes en los lixiviados no cumplan con los criterios de admisibilidad en el vertedero, se deben someter los residuos peligrosos a un tratamiento adicional, conocido como estabilización-solidificación especialmente efectivas para el tratamiento de residuos contaminados principalmente con metales pesados.

Además se ha comprobado que aunque las técnicas de E/S funcionan bien para los residuos inorgánicos, no ocurre lo mismo con los residuos peligrosos contaminados con más de un 10% de compuestos orgánicos (como por ejemplo con fenol). La naturaleza de los distintos contaminantes orgánicos presentes en los residuos afecta a las condiciones de fraguado durante el proceso de estabilización/solidificación, teniendo las sustancias orgánicas no polares peor comportamiento durante la etapa de fraguado. Se ha detectado que el uso de aglomerantes orgánicos confieren estabilidad a los residuos contaminados con sustancias orgánicas.

Como ventaja adicional los procesos de E/S son apropiados para residuos sólidos y lodos. En el caso de residuos líquidos, deben someterse previamente a un tratamiento físico-químico, obteniendo por un lado el efluente (líquido clarificado) y por otro una torta ó lodo. En general, los procesos de E/S de residuos peligrosos que utilizan aglomerantes inorgánicos como el cemento, cal o los materiales puzolánicos son más económicos que otro tipo de técnicas como por ejemplo la vitrificación o la polimerización termoplástica, dado que los reactivos utilizados para la estabilización son muy baratos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto 08683/PI/08 subvencionado por la Fundación Séneca de la Región de Murcia. Además, M. Gómez y M.D. Murcia fueron beneficiarias respectivamente de una beca Saavedra-Fajardo y una beca Post-doctoral de la misma fundación durante la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] U.S. Environmental Protection Agency: Solidification/Stabilization Resource Guide, EPA/ 542-B-99-002 (1999).
- [2] Quina, M.J.; Bordado, J.C.; Quinta-Ferreira, R.M. (2008). Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview. *Waste Management*, **28**, 2097-2121.
- [3] Rodríguez, J.J.; Irabien, A. (1990). *Los Residuos Peligrosos. Caracterización, Tratamiento y Gestión*. Ed: Síntesis, Madrid, España.
- [4] Hebatpuria, V.M.; Arafat, H.A.; Bishop, P.L.; Pinto, N.G. (1999). Leaching behavior of selected aromatics in cement-based solidification/stabilization under different leaching tests. *Environmental Engineering Science*, **16**, 451-463.
- [5] Coz Fernández, A. (2001). *Comportamiento ambiental de lodos de fundición estabilizados/solidificados*. Tesis Doctoral. Escuela técnica superior de ingenieros técnicos industriales y de telecomunicación. Departamento de ingeniería química y química inorgánica. Universidad de Cantabria.
- [6] U.S. Environmental Protection Agency: *Solidification/Stabilization and its Application to Waste Materials*, EPA/ 30/R-93/012 (1993).
- [7] García Romero, E. Universidad Complutense de Madrid y Suárez Barrios, M. Universidad de Salamanca. Las arcillas: propiedades y usos. Consultado en Internet: <http://www.uclm.es/users/higuera/yymm/Arcillas.htm>. Visitado en octubre 2009.
- [8] Navarra Blaya, S. Navarro García, G. (2003) *Química agrícola: el suelo y elementos esenciales para la vida*. Ed. Mundi Prensa, Madrid, España. 2ª ed.
- [9] Kesraoui-Ouki, S.; Cheeseman, C.R.; Perry, R. (1993). Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal. *Environmental Science Technology*, **27**, 1108-1116.
- [10] Leyva Ramos, R.; Sánchez Castillo, M.A.; Hernández Sánchez, M.V.; Guerrero Coronado, R.M. (2001). Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, **17**(3), 129-136.
- [11] Liguori, B.; Cassese, A.; Colella C. (2006). Safe immobilization of Cr(III) in heat-treated zeolite tuff compacts. *Journal of Hazardous Materials*, **B137**, 1206-1210.
- [12] López, F.A.; López Delgado, A. (2002). Solidificación/Estabilización de residuos orgánicos mediante granulación con sepiolita. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **41**(3), 305-309.
- [13] García Lozano, E.; Clyde, J. D. (1989). *Residuos Tóxicos y Peligrosos. Tratamiento y eliminación*. Ed. Centro de publicaciones del Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo.
- [14] Leyva Ramos, R.; Martínez Juárez, A. (1991). Adsorción de fluoruros en varios tipos comerciales de alúmina activada. *Avances Ingeniería Química*, **3**, 107-111.
- [15] Leyva Ramos, R.; Bernal Jacomé, L.A.; Mendoza Barrón, J.; Fuentes Rubio, L.; Guerrero Coronado, R.M. (2002). Adsorption of Zinc (II) from aqueous solution onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **90**(1), 27-38.
- [16] Consultado en Internet: <http://www.cepis.ops-ms.org/eswww/fulltext/gtz/grespel/qui trat.html>. Visitado en diciembre 2009.

- [17] Singh, D.; Wagh, A.S.; Tlustochowicz, M.; Jeong, S.Y. (1998) Phosphate ceramic process for macroencapsulation and stabilization of low-level debris wastes. *Waste Management*, **18**, 135-143.
- [18] Conway, R.A.; Warner, D.J.; Wiles, C.C.; Duckett, E.J.; Frick, J.H. (1989). *Hazardous and Industrial Solid Waste Minimization Practices, ASTM STP 1043*. Ed. American Society for testing and Materials, Philadelphia, United States.
- [19] Conner, J.R.; Hoeffner, S.L. (1998). A critical review of stabilization/solidification technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **28**(4), 397-462.
- [20] Taylor, M.A.; Fuessle, R.W. (1994). Effects of accelerators on stabilization of K061 hazardous waste. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, **11**(4), 529-539.
- [21] Pollard, S.J.T.; Montgomery, D.M.; Sollars, C.J.; Perry, R. (1991). Organic compounds in the cement-based stabilisation/solidification of hazardous mixed wastes-Mechanistic and process considerations. *Journal of Hazardous Materials*, **28**, 313-327.
- [22] Stegemann, J.A.; Buenfeld, N.R. (1999). Neural network analysis for prediction of interactions in cement waste systems NNAPICS. Proceedings for the Waste Stabilization & Environment 99. Ed. Société Alpine de Publications. Lyon. France.
- [23] Trussell, S.; Spence, R.D. (1994). A review of solidification/ stabilization interferences. *Waste Management*, **14**(6), 507-519.
- [24] Bueno, J.L.; Sastre, H.; Lavín, A.G. (1997). Contaminación e ingeniería ambiental. Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnológica. Oviedo, 351-368.
- [25] Hebatpuria, V.M.; Arafat, H.A.; Rho, H.S.; Bishop, P.L.; Pinto, N.G.; Buchanan, R.C. (1999). Immobilization of phenol in cement-based solidified/stabilized hazardous wastes using regenerated activated carbon. Leaching studies. *Journal of Hazardous Materials*, **70**, 117-138.
- [26] Karamalidis, A.K.; Voudrias, E.A. (2007). Release of Zn, Ni, Cu, SO_4^{4-} and CrO_4^{2-} as a function of pH from cement-based stabilized/solidified refinery oily sludge and ash from incineration of oily sludge. *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 591-606.
- [27] LaGrega, M.D.; Buckingham, P.L.; Evans, J.C. (1996). *Gestión de Residuos Tóxicos. Tratamiento, Eliminación y Recuperación de suelos*. Ed. McGraw-Hill, Madrid, España.
- [28] Sarvinder Singh, T.; Pant, K.K. (2006). Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using Portland cement, fly ash and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials*, **B131**, 29-36.
- [29] Moon, D.H.; Mahmoud, W.; Yoon, I.; Grubb, D.G. (2008). Assesment of cement klin dust for stabilization/ solidification of arsenic contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, **159**, 512-518.
- [30] Irabien Gulias, J.A.; Andrés Payán, A.; Coz Fernández, A.; Ruíz Puente, C.; Viguri Fuente, J. (2003). Procedimiento para la inertización de lodos que contienen carga contaminante orgánica e inorgánica. Patente española nº ES 2 187 349 A1. N 200101115. 5pp.
- [31] Jiménez Rojas, J.W; Consoli, N.C.; Heineck, K.S. (2008). Durability of a contaminated soil treated with Portland cement. *Revista Ingeniería de construcción*, **23**(3), 163-170.
- [32] Sampedro Rodríguez, A.; López-Bachiller Fernández, M.; Parejo Vadillo, D. (2008) Tratamientos y estabilizaciones de suelos. En: *VIII Congreso Nacional de Firmes*.

- [33] Espiell, A. (2003). Método para la estabilización de metales pesados contenidos en residuos sólidos y suelos, mediante la aplicación de óxido de magnesio de baja ley. Patente española nº ES 2 191 530 A1. N 200100581. 9pp.
- [34] Bustillo Núñez, J.M. (2004). Empleo de cales vivas e hidratadas en la estabilización de residuos ganaderos. En: *VII Congreso Nacional de Medio Ambiente*.
- [35] Blanco Álvarez, F. Tecnología de Fabricación del cemento. Escuela de Ingeniería Técnica Industrial, departamento de Ciencia de los materiales e Ingeniería metalúrgica. Universidad de Oviedo. Consultado en Internet: <http://www.unioviado.es/DCIF/>. Visitado en noviembre de 2009.
- [36] Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries, European Commission, 2006.
- [37] U.S. Environmental Protection Agency: *Technology Profiles* EPA/ 540/R-03/501 (2003).
- [38] Freeman, H.M.; Harris, E.F. (1995). *Hazardous waste remediation. Innovative treatment technologies*. Ed. Technomic. Lancaster, Pennsylvania, United States.
- [39] Massardier, V.; Moszkowicz, P.; Taha, M. (1997). Fly ash stabilization-solidification using polymer concrete double matrices. *Waste Management*, **33**(7), 1081-1086.
- [40] Dyer, A. (1988). *An introduction to zeolite molecular sieves*. Ed: Jonh Wiley & Sons, New York, United States.
- [41] Kesraoui-Ouki, S.; Cheeseman, C.R.; Perry, R. (1994). Natural zeolite utilization in pollution control: A review of applications to Metals Effluents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **59**, 121-126.
- [42] Li, Z.; Bowman, R. (1997). Counterion Effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on Natural Clinoptilolite. *Environmental Science Technology*, **31**, 2407-2412.
- [43] Bowman, R.S.; Sullivan, E.J.; Li, Z. (2000). Uptake of Cations, and Nonpolar Organic Molecules by Surfactant-Modified Clinoptilolite-Rich Tuff. Ed: Colella C. and Mumpton, F.A.
- [44] Haggerty, G.M.; Bowman, R.S. (1994). Sorption of Chromate and Other Inorganic Anions by Organo-zeolite. *Environmental Science Technology*, **28**(3), 452-458.
- [45] Dotelli, G.; Stampino, P.G.; Zampori, L.; Sora, I.N.; Pelosato, R. (2008). Immobilization of organic pollutants in cement pastes asmixed with organophilic materials. *Waste Management*, **26**, 512-522.
- [46] Nemerow, N.L.; Dasgupta, A. (1998). *Tratamiento de Vertidos Industriales y Peligrosos*. Ed: Díaz de Santos, Madrid, España.