Caracterización medioambiental de residuos de pigmentos cerámicos

J. CALBO, M LLUSAR, M.A. TENA, M. VICENTE, G. MONRÓS

Unidad de Química Inorgánica Medioambiental y Materiales Cerámicos.

Departamento de Química Inorgánica y Orgánica. Universidad Jaume I, Castellón.

En el presente trabajo se han caracterizado los residuos generados por la industria de pigmentos cerámicos, desde un punto de vista tanto químico como atendiendo a su ecotoxicidad, clasificándolos después como "Peligrosos o No peligrosos" de acuerdo a la legislación española. Así, los análisis realizados a residuos procedentes del proceso de depuración industrial de precipitación-decantación, indican que tales residuos no superan las concentraciones límite establecidas para ninguno de los contaminantes estudiados, si la componente de estos residuos es únicamente debida a residuos de colorantes. Sin embargo, la práctica habitual tiende a mezclar estos residuos con los de procedencia de esmaltes, que a menudo presentan concentraciones de Pb y B que superan los límites legales.

Palabras clave: Pigmentos cerámicos, residuos, medioambiente.

Environmental characterization of ceramic pigment industrial wastes

Industrial wastes produced by the ceramic pigment industry have been characterized according to chemical and ecotoxicity overview and classified as "Dangerous or Not Dangerous" waste with regard to environmental Spanish Law. Analysis carried out on wastes coming from an industrial precipitation-sedimentation process indicate that such wastes do not exceed any of the environmental limits checked, if only colorant ions are present; however the industrial practice often give rise to enamel wastes with present Pb and B levels exceeding legal limits.

Keywords: Ceramic pigment, wastes, environment.

1. INTRODUCCION

Un pigmento cerámico se puede definir como una sustancia inorgánica que mezclada en proporciones en torno al 5% en peso con matrices vítreas, genera la coloración uniforme de las mismas. Desde el punto de vista estructural un pigmento cerámico está integrado por una red cristalina huésped donde se integra el componente pigmentante o cromóforo (normalmente un catión de transición) y los posibles componentes modificadores que confieren o reafirman las propiedades pigmentantes tales como el rendimiento del color o la tonalidad. La gran variedad de pigmentos existente (51 según la clasificación de la DCMA (1)), hace que la producción de los mismos varíe de unas empresas a otras, viéndose esta variación acentuada por las tendencias de mercado. Actualmente, y atendiendo a su estructura, predominan los pigmentos basados en la red de hematita, olivino, periclasa, fenacita, rutilo-casiterita, espinela y circón, si bien otros tipos de pigmento también se fabrican en menor cantidad, estando siempre la producción mayoritaria de unos u otros pigmentos supeditada a las tendencias estéticas del mercado en un determinado momento.

Aunque la producción de pigmentos es pequeña comparada con la totalidad del sector cerámico, se calcula en 6000

las toneladas de pigmentos consumidas durante el año 1996, cifra que tiende a aumentar (2) junto a la producción de pavimento y revestimiento. Por otra parte, alrededor de un 10% de la materia prima empleada se pierde en forma de fango residual, y teniendo en cuenta la utilización de metales de transición para la síntesis de pigmentos cerámicos, numerosos iones de estos metales estarán presentes en los residuos. Por este motivo, la contaminación es un problema importante, que hay que afrontar y resolver, especialmente en lo referente a aguas residuales, que suponen alrededor del 80% de los residuos que se generan, y sin olvidar los residuos sólidos y las emisiones gaseosas.

Actualmente, numerosas empresas emplean métodos de depuración basados en la precipitación-floculación-sedimentación, mediante la adición de un coagulante en primer lugar, y posterior ajuste de pH que permita la precipitación de los cationes presentes. Por último se añade un floculante que facilite la sedimentación del precipitado para obtener así un agua purificada de una calidad razonable. También es una práctica habitual la adición de cloro al agua purificada, para la eliminación de bacterias (3). Un esquema de este trata-

miento se presenta en la Figura 1, a partir del cual se va a obtener agua purificada, si bien todavía restará un problema: un fango residual.

2. OBJETIVOS

En el presente trabajo, se ha estudiado la peligrosidad de los fangos residuales provenientes de la depuración de aguas de la fabricación de pigmentos cerámicos. Para ello, se preparó un fango medio representativo en el laboratorio, cuya composición fuese conocida, y se comparó con otros fangos de procedencia industrial. Los pigmentos cuyas aguas residuales dieron lugar al fango preparado en el laboratorio se presentan en la Tabla I, y se puede observar como existe diversidad tanto de pigmentos como de mineralizadores, por lo que el fango obtenido fue representativo.

Por tanto, los objetivos específicos del trabajo son los siguientes:

1.- Caracterización de los fangos residuales de la producción de pigmentos cerámicos en cuatro niveles de análisis y discusión:

1.1.- Composición del fango seco

1.2.- Caracterización microestructural del fango seco

1.3.- Caracterización química de los fangos industriales depurados

1.4.- Aplicación del Test de lixiviación a los fangos (según la legislación española): Análisis químico de los lixiviados y estudio de ecotoxicidad por ensayo de inhibición en *Photobacter Phosphoreum*

2.- Analizar el nivel de peligrosidad de los residuos en función de las cantidades exógenas a la de producción de colorantes presentes en los mismos (efecto del mezclado con residuos de esmaltes).

Para llevar estos objetivos a cabo se estudiaron 4 fangos, 3 de procedencia industrial, ya sometidos al proceso de depuración, y que se denominaron fango A, fango B y fango C; y un cuarto obtenido en laboratorio, al que anteriormente se ha hecho referencia, denominado fango D.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Con referencia al fango D, las aguas residuales se depuraron mediante la adición de dos reactivos: primero un coagulante ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 20%), y posteriormente se ajustó el pH con NaOH al 2,5%, optimizándose las cantidades de reactivo a emplear mediante un ensayo Jar-Test. Por otra parte, diferentes parámetros se analizaron (métodos explicados a continuación) en estas aguas residuales, antes y después del tratamiento de depuración, a fin de determinar la eficiencia del mismo.

La caracterización de la fase sólida de los fangos se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio LEYCA-400 con microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (AXDE) de Oxford, sobre cada uno de los residuos previamente secados a 110°C en estufa. Para analizar la peligrosidad de los fangos se aplicó el Test de lixiviación según la legislación española vigente (O.M. 13 de octubre de 1989) (4), y que a grandes rasgos consiste en una serie de extracciones ácidas en medio acético de 24 horas de duración, de los componentes lixiviables del fango, sobre las que posteriormente se realizan los

Figura 1. Sistema de depuración de aguas residuales usual en la industria cerámica.

TABLA I. PIGMENTOS CERÁMICOS EMPLEADOS PARA LA PREPARACIÓN DEL FANGO RESIDUAL REPRESENTATIVO EN EL LABORATORIO.

Color	Mineralizadores	Código DCMA	Cantidad (g)
Verde Victoria $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (granate uvarovita)	5% H_3BO_3	4 073	30
Esfena de Cromo-Estaño $\text{Cr}(5\%)\text{-CaSn}_2\text{O}_5$	5% H_3BO_3 + 5% Na_2AlF_6	12 25 5	30
Aluminato de Cobalto CoAl_2O_4	-	13 26 2	30
Cromita de Cobalto CoCr_2O_4	-	13 30 3	30
Titanato de Cobalto Co_2TiO_4	-	13 31 3	30
Turquesa de Vanadio-Zircón $\text{V}(5\%)\text{-ZrSiO}_4$	5% NaF	14 42 2	30
Amarillo de Praseodimio-Zircón $\text{Pr}(5\%)\text{-ZrSiO}_4$	5% Na_2AlF_6	14 43 4	30
Coral de Hierro-Zircón $\text{Fe}(5\%)\text{-ZrSiO}_4$	3% NaF + 3% KNO_3	14 44 5	30

TABLA II. ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS FANGOS SECOS

Muestra	Microestructura SEM	Análisis Medio (%)	Mapping (desagregados)
A (gris)	partículas de 10 μm junto a microparticulado adsorbido en superficie	CaO 14 Al ₂ O ₃ 9 SiO ₂ 34 MgO 2 Cr ₂ O ₃ 10 TiO ₂ 1 ZnO 6 Fe ₂ O ₃ 17 V ₂ O ₅ 4	Cuarzo, carbonato de calcio, Cromo óxido, Hierro óxido
B (gris)	particulado submicrométrico adsorbido sobre partículas de 2-3 μm .	CaO 6 Al ₂ O ₃ 26 SiO ₂ 38 MgO 4 Cr ₂ O ₃ 1 TiO ₂ 1 ZnO 8 Fe ₂ O ₃ 2 ZrO ₂ 8 K ₂ O 2 V ₂ O ₅ 1 SO ₃ 5	Calcio carbonato
C (rojo)	particulado de 7 μm (70%) con otras partículas de 1 μm (30%)	CaO 7 Al ₂ O ₃ 14 SiO ₂ 51 K ₂ O 3 MoO ₃ 5 TiO ₂ 1 ZnO 5 Fe ₂ O ₃ 1 ZrO ₂ 13 V ₂ O ₅ 1	Calcio carbonato, Alúmina y Molibdeno óxido
D (verde)	microparticulado de 1 μm	CaO 3 Al ₂ O ₃ 7 SiO ₂ 11 CoO 19 Cr ₂ O ₃ 19 TiO ₂ 1 Fe ₂ O ₃ 21 ZrO ₂ 11 SnO ₂ 6	Calcio carbonato, Circona

análisis correspondientes. Las concentraciones de boro, plomo, vanadio, hierro y nitratos se determinaron mediante técnicas colorimétricas (5,6,7), empleando para ello un espectrofotómetro UV/Vis/NIR Perkin-Elmer, modelo Lambda 19. Así, el análisis de boro se realizó mediante colorimetría a 410 nm. según el método de la azometina; la concentración de plomo se determinó a 515 nm. por el método de la ditizona; el vanadio fue analizado a 470 nm. previa complejación con H₂O₂; para la determinación de hierro se complejó con tiocianato y se midió posteriormente a 480 nm.; y por último los nitratos se determinaron a 220 nm. sin ninguna reacción previa. El análisis de sodio, calcio y potasio se realizó mediante fotometría de llama con un equipo Jenway Ltd Felsted, modelo PFP7, utilizando el filtro adecuado para cada determinación (6). También se midieron el pH y la conductividad en todos los casos.

Por último, el bioensayo de inhibición se realizó tanto a los lixiviados obtenidos como al sobrenadante de los fangos. Este ensayo se considera obligatorio por la legislación española (4), para demostrar la no peligrosidad de los residuos, y admite dos posibles ensayos:

a) Bioensayo de inhibición en *Dafnia Magna*.

b) Bioensayo de inhibición de la luminiscencia en *Photobacter phosphoreum*.

En este trabajo se utilizó el bioensayo de inhibición de luminiscencia en *Photobacter phosphoreum*, cuyo fundamento se relata a continuación. La bacteria produce una emisión bioluminiscente durante el proceso de respiración que tiene un máximo de intensidad a 490 nm., y que solo en el caso de que exista algún tóxico en el medio disminuye la intensidad de la luz debido a la interferencia de ese tóxico sobre el proceso respiratorio. Por otra parte, la presencia de otras bacterias en el medio no influye, a menos que estas posean propiedades tóxicas. Incluso hay ocasiones en que se da un efecto sinérgico, cuando sustancias presentes en el medio sirven de "alimento" a la bacteria *Photobacter phosphoreum*, promo-

viendo el proceso respiratorio y dando un aumento de la señal bioluminiscente. Así pues, se debe obtener el valor de la EC50, que se define como la concentración de muestra necesaria para que la emisión luminiscente se reduzca un 50% respecto de su emisión normal, y si este es superior a 3000 ppm se considera la muestra como no peligrosa. Esta concentración se determinó con un equipo OPTCOMP I de MGM Instruments utilizando bacterias liofilizadas de *Photobacter phosphoreum* y posteriormente revitalizadas en medio salino (3% NaCl).

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Resultados del análisis microestructural y composicional

La caracterización microestructural y composicional aportó información relevante acerca de la composición y procedencia de los fangos, al tiempo que destacó notables diferencias entre ellos como se aprecia en la Tabla II, que presenta un resumen de los resultados obtenidos por el análisis SEM-EDX.

El Fango A presentó una microestructura integrada por partículas relativamente grandes en torno a los 6-10 μm junto a microparticulado adsorbido o tapizando la superficie de tamaño submicrométrico. La composición del material obtenida por análisis reiterado de dispersión de energías de rayos X indica una preponderancia de CaO entre los óxidos básicos aunque también se detecta MgO y ZnO; entre los cromóforos típicos de colorantes aparecen Fe₂O₃ y Cr₂O₃ así como V₂O₅ (4%) a cierta distancia, por último el material presenta una concentración de sílice relativamente alta. El boro, a causa de su bajo número atómico, no se puede observar mediante esta técnica. El estudio mapping de la muestra indica una asociación microestructural entre los componentes Zn-Mg-Al-Si que podría asociarse al particulado más grande y que podría tratarse de restos de una frita, probablemente utilizada en labo-

ratorio de I+D o que la factoría recoja vertido de esmaltes. Por otra parte el mapping indica una potente desagregación de Si (cuarzo) y Ca (en principio carbonato, ya que no hay asociación directa con un óxido ácido). Por último los agentes cromóforos V, Fe y Cr se presentan homogéneamente distribuidos en toda la muestra asociándose al particulado submicrométrico. Este particulado se podría relacionar, por tanto, con la precipitación de hidróxidos y oxisales en el proceso de depuración de precipitación-decantación utilizado por la factoría en su planta de depuración de aguas. Si se tuviese que dar una previsión sobre los colores que se generaron este residuo A, el pink de Fe-ZrSiO_4 , el turquesa de V-ZrSiO_4 así como el negro de Cr-Hematita serían los tres candidatos fundamentales con poco riesgo de error.

El Fango B presenta una microestructura similar a la del fango A, si bien las partículas grandes son en este caso más pequeñas, y por tanto el particulado submicrométrico se asienta ahora sobre partículas de 2-3 μm de tamaño promedio. La composición obtenida por AXDE presenta una matriz alcalinoterrea como en el fango A, pero además se detecta una importante presencia de alcalinos entre los óxidos básicos, siendo el aporte de metales colorantes relativamente muy bajo (en torno a 1% de Fe_2O_3 y Cr_2O_3 así como V_2O_5) y muy elevada la presencia de alúmina, destacando también la presencia de circonita (8%) entre los óxidos ácidos. De acuerdo con esta composición, se llegaría a la conclusión de que el fango es más bien de una esmaltera que de una planta de colorantes, y teniendo en cuenta que en el sector cerámico es habitual que una factoría produzca a la vez colores y esmaltes, esta composición no nos debe sorprender. El estudio mapping está de acuerdo con la presunción anterior, sólo existe desagregación de calcio que al no estar asociado con ningún óxido básico debe asociarse a restos de carbonato.

Si en el caso del Fango B la presencia de residuos de la fabricación de esmaltes era clara, no lo es menos en el fango C, con una microestructura claramente micrométrica integrada por un 70% de partículas de 7 μm y un 30% de particulado más pequeño pero, a diferencia de los fangos A y B, con formas irregulares de 1 μm de diámetro medio (Figura 2.a). No hay apariencia de fases precipitadas en esta muestra. El análisis AXDE reiterado define una composición que presenta niveles de cromóforos comparables al fango B, sin embargo la cantidad de sílice aumenta al 51% y la de circonita al 13%; como óxidos básicos CaO y ZnO seguidos de óxido potasio son los más abundantes. Aparece una línea de emisión asociable a molibdeno aunque también podría ser S. El mapping de la muestra indica desagregación de Ca, Zr, Si y Mo.

Por último el fango representativo D obtenido en el laboratorio, presenta una microestructura mostrada en la Figura 2.b, totalmente submicrométrica, asociada a una fuerte presencia de óxidos precipitados en el proceso de depuración del fango. Al comparar esta microestructura con la de los fangos industriales anteriores, claramente se encuentra más similitud con el fango A que con los B y C. Desde el punto de vista de la composición química, el análisis AXDE del fango está de acuerdo con la composición previsible para el mismo: una alta presencia de agentes cromóforos como Fe_2O_3 y Cr_2O_3 así como CoO. Entre los óxidos ácidos la sílice y la circonita, comunes a todos los fangos salvo en A donde no se detectó circonita, presentan unos niveles acordes con la composición utilizada de carga. El mapping de la muestra indica desagregaciones de Ca (carbonato de calcio no reaccionado de la uvarovita y la esfena), circonita (de los pigmentos del circón) así como de cuarzo, hematita y cobalto.

Figura 2. Comparación de la microestructura de la muestra C (a), y la muestra D (b)

Como conclusiones del estudioMEB-AXDE se puede decir que el fango representativo D procedente de una mezcla variada de colorantes, se parece bastante al fango A tanto en microestructura como en composición, el fango B presenta un cierto parentesco microestructural con A y D, siendo el C el más diferente del grupo desde el punto de vista microestructural y composicional. Podríamos decir que el grado de mezcla con residuos procedentes de esmaltería decrece en la serie C>B>A>D siendo la aportación de esmaltes nula en el fango D. El efecto de la depuración por precipitación-decantación se hace notar por la presencia de particulado esférico de tamaño submicrométrico que es mayoritario en D y A siendo menos ostensible en B y con apenas presencia en C.

4.2. Resultados del análisis químico

A continuación se realizó el Test de lixiviación anteriormente mencionado sobre los cuatro fangos, analizándose después los distintos lixiviados de cada fango, así como el sobrenadante de los fangos crudos, mediante las técnicas explicadas en el apartado 3. Los resultados obtenidos se presentan en

TABLA III. ANÁLISIS QUÍMICO (CONCENTRACIONES EN PPM, CONDUCTIVIDAD EN $\mu\text{S}/\text{cm}$, LÍMITES DE VERTIDO ESTABLECIDOS EN LA LEY DE AGUAS (8) ENTRE PARÉNTESIS)

	Fango A Crudo /1ª Ext/2ª/3ª	Fango B Crudo /1ª Ext/2ª/3ª	Fango C Crudo /1ª Ext/2ª/3ª	Fango D Crudo/1ª Ext/2ª/3ª
Cond. (-)	5800/1680/428/186	8300/3250/1045/254	2590/2220/975/524	1536/195/64/78
pH (5,5-9,5)	9.1/4.7/4.9/5.5	8.8/4.8/5.1/5.8	9.3/5.5/5.9/6.3	8.3/5.1/6.8/6.8
Na (-)	310.6/95.4/37.9/-	740.9/170/86.1/28.5	494/136.6/35.1/17.8	108.5/54.3/19.6/-
K (-)	144.7/11.2/4.3/-	619.3/75.3/26.8/1.9	179.4/33.6/12.3/4.3	17.4/2.5/0.7/0.7
Ca (-)	121.1/181.6/33.3/-	193.7/251/87.8/3.0	96.9/78.7/57.5/57.5	12.1/0.0/0.0/0.0
Fe (10)	0.1/0.1/0.1/0.4	1.0/0.8/0.7/0.1	0.7/0.0/0.0/0.1	2.0/0.1/0.0/0.1
V (-)	5.8/0.0/0.0/0.0	22.1/4.3/3.1/0.7	25.6/4.7/8.9/12.5	9.8/0.1/0.1/2.6
Pb (0,5)	37.0/4.5/1.6/0.0	0.0/16.8/5.6/1.7	25.0/23.2/19.2/11.3	0.0/0.0/0.0/0.0
B (10)	2.8/0.5/0.3/0.5	124.6/17.5/7.8/3.6	432/45.3/12.2/5.5	1.6/0.4/0.2/0.3
NO ₃ ⁻ (20)	84.5/12.3/3.2/3.6	17.5/47.2/10.5/1.4	80.7/48.8/39.3/2.9	34.8/2.1/1.4/8.9

la Tabla III, y en ellos se observa como el fango A, en el análisis del sobrenadante del fango crudo, tan solo supera los límites de vertido establecidos por la Ley de Aguas (8) en lo que respecta a nitratos y plomo, lo cual indica la imposibilidad de verter esta agua a un cauce.

Para clasificar este fango como residuo peligroso (RP) o no peligroso, existen diversas alternativas. Un criterio podría ser referido a la analítica realizada sobre el fango crudo, de forma que las aguas que componen ese fango deberían cumplir los límites de vertido industrial establecidos legalmente para no considerarlo RP, sin embargo parece más lógico asumir el criterio que establece la Orden Ministerial de 13 de octubre de 1989 a la hora de clasificar un residuo como RP, en el cual se indica que el análisis de los diferentes parámetros se realizará sobre la mezcla de las dos primeras extracciones del Test de lixiviación, considerando un residuo como RP en el caso de que estos análisis superen los límites de vertido establecidos. Por tanto, en el caso del fango A, cabría clasificarlo como RP ya que el plomo está en una concentración superior a la permitida.

Respecto al fango B, se observa como el fango crudo supera los límites de vertido de boro de forma considerable, y atendiendo a su clasificación como RP, sus lixiviados superan los límites de vertido de diversos parámetros como boro, plomo y nitratos, detectándose además una cierta cantidad de vanadio, para el cual no existe límite de vertido, si bien en el RD 952/97 (9) se considera como componente que da carácter de RP al residuo.

El fango C es el que mayores problemas presenta. El fango crudo supera los límites de vertido de boro, plomo y nitratos, mientras que los lixiviados los superan nuevamente en plomo, nitratos y boro, siendo la concentración de boro detectada muy elevada. Además presenta también una concentración considerable de vanadio, y por tanto también este fango cabría clasificarlo como RP.

Por último el fango D presenta una analítica similar a la del fango A, si bien en este caso tan solo la concentración de nitratos supera el límite en el caso del fango crudo, y respecto a su clasificación como RP, este fango no se clasificaría como tal, ya que en los lixiviados ningún parámetro supera

los límites de vertido.

Según la caracterización microestructural y composicional llevada a cabo, anteriormente se concluía que la presencia de residuos procedentes de esmaltes decrece en la serie C>B>A>D, siendo nula en D. Esta afirmación se ve corroborada por los resultados del análisis químico en el fango bruto y los lixiviados en varios sentidos:

(a) los fangos que podríamos denominar de colores D y A presentan bajos contenidos en boro, normal en una planta de colorantes que utiliza muy poco este componente. Sin embargo los fangos con mezclas con esmalte (B y en mayor medida C), presentan contenidos muy altos en boro (124,6 y 432,2 ppm respectivamente con el método de la azometina en el fango en bruto).

(b) el contenido en plomo presenta un comportamiento similar; no hay plomo en el D, el A presenta una cierta cantidad que disminuye en la extracción acética, en el B no se detecta con ditizona plomo en bruto pero lixivia valores importantes de plomo, por último el C presenta alto contenido en plomo en bruto siendo el que más lixivia en las extracciones.

(c) el contenido de vanadio es más bajo y menos lixiviable en D y A que en B y del fango C.

Así pues podríamos concluir que los fangos menos peligrosos, de acuerdo con el criterio escogido, son los de procedencia claramente de colores sin componentes de otros efluentes que parecen influir de forma negativa sobre la química de los fangos.

Existirían algunas discrepancias respecto de los análisis AXDE semicuantitativos y los datos de lixiviación, tales como que siendo el vanadio claramente detectable en el fango A seco su presencia es mínima en los lixiviados, o que el plomo no se detecta en ninguna muestra y aparece con proporciones importantes en los fangos A, B y C (aunque en el B queda enmascarado a la ditizona en el fango bruto). Estas discrepancias son relativas al comparar medidas semicuantitativas con la capacidad de componentes, minoritarios o no, de solubilizarse en las aguas alcalinizadas con NaOH del proceso de depuración de precipitación-decantación y en los extractos llevados a pH 4,5 con ácido acético.

4.3. Comportamiento ante la depuración de un agua residual representativa de pigmentos cerámicos (Muestra D)

Para la obtención del fango D en el laboratorio se recogieron las aguas residuales de la limpieza de molinos y lavado de los pigmentos que se presentan en la Tabla I y se les aplicó un ensayo Jar-Test para optimizar las cantidades de reactivo a utilizar, que resultaron ser 0,1 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 20% y 0,3 mL de NaOH al 2,5% por cada 100 mL de agua residual, desechándose la adición de un floculante ya que el precipitado formado precipitaba en pocos minutos formando un fango compacto.

En la Tabla IV se comparan las analíticas de las aguas residuales antes y después de ser sometidas al tratamiento de depuración, y los resultados indican que la depuración fue muy efectiva: reduce la conductividad y el boro a la mitad, el cromo y el hierro a la tercera parte y el vanadio es prácticamente precipitado en un 98%. Aún así subsisten como principales problemas los ya apuntados de metales pesados y boro en los fangos en bruto depurados que no adquieren carácter peligroso en este caso, de acuerdo con los datos del test de lixiviado.

4.4. Bioensayo de inhibición en photobacter phosphoreum

El bioensayo de inhibición en *Photobacter phosphoreum* se realizó para determinar la peligrosidad de los lixiviados así como de los fangos crudos.

En la Tabla V se muestran los resultados del bioensayo, en el que se realizó un screening en primer lugar para discriminar las muestras que pueden ser tóxicas de las que no, y medir después la EC50 en las muestras que lo requieran. Así, los fangos brutos no presentan inhibición, sólo el B promueve la bioluminiscencia de las bacterias en un 100% que podía indicar la presencia de materia orgánica en esta muestra.

En la primera extracción el fango D no presenta inhibición, el A inhibe un 80% en disolución bacteria-tóxico 1:1 y los fangos B y C presentan una inhibición del 100% en la prueba de screening. De acuerdo con estos resultados se midió la EC50 a estos tres fangos, resultando el Fango C el que presenta una concentración efectiva de inhibición del 50% de bioluminiscencia más alta y por tanto una menor toxicidad relativa en el ensayo, el A presenta una EC50 de 7.720 ppm y el B está rozando el límite legal de las 3000 ppm por debajo de las que se considera positivo el bioensayo respecto de la toxicidad de las muestras.

De nuevo el residuo D obtenido en laboratorio como representativo de colores, es el que mejores resultados presenta en el bioensayo, no inhibiendo la bioluminiscencia de la bacteria. Los A, B y C pese a presentar inhibición no dieron ninguno de ellos positivo en el ensayo si bien el B está muy cerca.

5. CONCLUSIONES

1.- En general los fangos de colorantes cerámicos están asociados en menor o mayor medida a fangos procedentes de esmaltes cerámicos.

2.- La microestructura de los fangos de procedencia de aguas de lavado de colorantes cerámicos tratados por precipitación con NaOH y coagulación con sales férricas o de aluminio asociadas con floculantes de policloruro de aluminio, sistema habitual en las factorías cerámicas, es la de microparti-

TABLA IV. RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO DEL FANGO D ANTES Y DESPUÉS DEL PROCESO DE DEPURACIÓN (PPM, CONDUCTIVIDAD EN $\mu\text{S}/\text{cm}$; LÍMITES DE VERTIDO ESTABLECIDOS EN LA LEY DE AGUAS (8) ENTRE PARÉNTESIS).

	Fango depurado	Fango sin depurar
Cond. (1350)	1536	3210
pH (5,5-9)	8.3	7.1
Na (-)	108.5	189.0
K (-)	17.4	1.6
Ca (-)	12.1	30.3
Fe (5)	2.0	5.4
V (-)	9.8	424.0
Pb (0,5)	0.0	0.0
B (2)	1.6	3.4
NO_3^- (200)	34.8	60.1

TABLA V. RESULTADOS DEL BIOENSAYO DE INHIBICIÓN

MUESTRA	Screening (% inhibición disol. 50%) FANGO CRUDO	Screening (% inhibición disol. 50%) 1ª EXTRACCION	EC50 (ppm) 1ª EXTRACCION
A	0	80	7.720
B	promueve 100	100	3.129
C	0	100	24.615
D	0	0	-

culado inferior a $1 \mu\text{m}$. Cuando el residuo de colorantes está asociado al de esmaltes, el fango presenta una microestructura particulada con partículas grandes ($7-15 \mu\text{m}$) y aristas irregulares.

3.- El test de lixiviación de la orden ministerial de 13-10-1989, aplicado al fango medio preparado por mezclado de aguas de lavado de diferentes colorantes de laboratorio, indica que pese a presentar un análisis medio más variado y complejo, el fango no puede ser clasificado como peligroso: es decir, un fango exclusivamente de colorantes cerámicos habituales en el sector de pigmentos cerámicos debidamente depurado por precipitación-decantación no presenta problemas químicos de peligrosidad.

4.- A medida que el fango de colorantes recibe mayores aportaciones de otras manufacturas, básicamente la de esmaltes, el fango depurado debe ser clasificado como peligroso de acuerdo con los resultados obtenidos en el presente trabajo. Los problemas de peligrosidad aumentan cuando el residuo aporta mayor componente exógena a la de los colorantes. El fango A con poca aportación de esmaltes sólo presenta problemas de conductividad y plomo ligeros, en cambio los B y C con fuerte aportación exógena los presentan en conductividad, plomo, cromo y sobre todo boro.

5.- El bioensayo de inhibición de luminiscencia en *Photobacter Phosfoereum* previsto en la orden ministerial de 13-10-1989 como una de las alternativas de bioensayo obligatorio, confirma los datos obtenidos en los ensayos de lixivio-

ción química: el residuo exclusivamente de colorantes cerámicos depurado no presenta inhibición, sin embargo, el resto de fangos depurados con aportación exógena presentan valores de EC50 inferiores a 25000 ppm, si bien ninguno de ellos alcanza el umbral legal de las 3.000 ppm, por lo que no cabe clasificarlos como tóxicos desde el punto de vista del bioensayo.

6.- La resolución de los problemas de peligrosidad química en fangos procedentes de colorantes cerámicos, supone una selección de los efluentes que evite el mezclado con los procedentes de esmaltes.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Dry Colors Manufacturer's Ass., *DCMA Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Inorganic Coloured Pigments*, 2n. ed., Washington DC, 1982.
2. ASCER, informe anual, Castellón 1996.

3. M.T. Larena y otros., "Reciclado integral de aguas y residuos en una industria de fabricación de fritas y esmaltes". En: XXXVII Congreso Nacional Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vila-Real, Castellón, 14-17 mayo 1997.
4. Orden Ministerial 13/10/89. Métodos de caracterización de RTPs. BOE 20 de noviembre de 1989.
5. F.J. López, E. Giménez, and F. Hernández, "Analytical study of the determination of boron in environmental water samples", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346, 984-987, 1993.
6. J. Rodier, "Aguas residuales", pp 501-599 en *Análisis de las Aguas*, Editorial Omega, Barcelona 1989.
7. I. L. Marr, M. S. Cresser, J.L. Gómez Arisa, "La Hidrosfera", pp 178-183 en *Química Analítica del Medio Ambiente*, Editorial Universidad de Sevilla, Sevilla 1983.
8. RD 849/1986 de 11 de Abril. Reglamento de dominio publico hidraulico. BOE 2 de Julio de 1986
9. RD 952/1997 de 20 de junio, por el que se modifica el Reglamento para la Ejecucion de la Ley 20/1986, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos, aprobado mediante Real Decreto 833/1988. BOE 5 Julio 1997.

Recibido: 03.07.01

Aceptado: 14.03.02

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

Abstracts

Resumen de todos los trabajos publicados en el Boletín de la SECV desde el año de su creación.

¿QUE ES LA SECV? ORGANIGRAMA CONGRESOS PUBLICACIONES

REVISTA RELACIONES INSTITUCIONALES PREMIOS ALFA DE ORO

@

VISITE LA PAGINA WEB

de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio