

*Capítulo X*  
*Conclusiones*

*“No hay nada repartido más equitativamente en el mundo que la razón:  
todo el mundo está convencido de tener la suficiente”.*

René Descartes (1596-1650, filósofo y matemático francés)

De la caracterización química y mineralógica de los residuos procedentes de la hidrometalurgia del cinc, así como de suelos industriales contaminados por los productos de alteración de dichos residuos se han extraído las siguientes conclusiones:

- Los residuos estudiados poseen reacción ácida o neutra, textura fina y presentan una gran concentración de sales solubles y metales pesados susceptibles de ser movilizados tanto en forma soluble como particulada.

- La composición química media de los residuos es la siguiente: ZnO: 7.7%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 15.0%, PbO: 3.3%, Na<sub>2</sub>O: 2.3%, MgO: 0.7%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1.7%, SiO<sub>2</sub>: 7.9%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0.1%, SO<sub>3</sub>: 19.4%, K<sub>2</sub>O: 0.3%, CaO: 3.5%, TiO<sub>2</sub>: 0.1%, MnO<sub>2</sub>: 0.8%, Cd: 618 mg/kg, As: 1299 mg/kg.
- La composición mineralógica de los residuos, básicamente jarositas (natro y amoniojarosita), franklinita, yeso, sulfatos hidratados e hidrosolubles y anglesita, se ajusta a lo esperado de acuerdo con el proceso de obtención de cinc por vía electrolítica, completando la mineralogía filosilicatos, feldespatos y cuarzo.
- La presencia o ausencia de amoniojarosita permite distinguir dos grupos de residuos: uno, con amoniojarosita, presencia identificada de sulfato de amonio y cinc y escasa representación de minerales silicatados, y otro grupo, con ausencia de amoniojarosita, contenidos elevados de franklinita y una mayor presencia de minerales silicatados.
- Con los estudios llevados a cabo se puede apreciar que los residuos estudiados en este trabajo son oriundos de un proceso en el que la precipitación de Fe<sup>3+</sup> se llevó a cabo mediante precipitación jarosítica, unas ocasiones con NaOH y otras con NH<sub>4</sub>OH.
- Los suelos industriales contaminados presentan en general una gran variabilidad, con un pH alcalino (7.45<pH<9.27), textura franco-limosa y salinidad variable (ligera-extremadamente salinos). Presentan sales solubles y metales pesados susceptibles de ser movilizados.
- La composición química media de los suelos industriales contaminados es la siguiente: ZnO: 2.4%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2.9%, PbO: 0.8%, Na<sub>2</sub>O: 1.4%, MgO: 2.2%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 8.0%, SiO<sub>2</sub>: 26.6%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0.1%, SO<sub>3</sub>: 8.0%, K<sub>2</sub>O: 1.6%, CaO: 17.6%, TiO<sub>2</sub>: 0.4%, MnO<sub>2</sub>: 0.2%, Cd: 292 mg/kg, As: 104

mg/kg. Los porcentajes de MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, TiO<sub>2</sub> y MnO<sub>2</sub> son mayores que en los residuos ya que se trata de suelos que, aunque muy antropizados, poseen una matriz equivalente a un suelo natural. Al contrario, los menores porcentajes de Na<sub>2</sub>O y SO<sub>3</sub> se deben a la ausencia o menor contenido de natrojarosita en los suelos.

- A través del estudio de la mineralogía de los suelos industriales contaminados se prueba que además de calcita, dolomita, filosilicatos, feldespatos, cuarzo y yeso, le acompañan otros sulfatos e hidroxisulfatos hidratados, natrojarosita y franklinita procedentes de los residuos.

Del estudio de movilización natural de cinc, plomo, cadmio y arsénico se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Tanto en los residuos como en los suelos industriales contaminados estudiados, los episodios de lluvia, tras un periodo de sequía, arrastran elevadas concentraciones de sulfatos hidrosolubles del tipo (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>X(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, donde X= Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>... que se encuentran precipitados en superficie y que presentan una alta concentración en metales pesados.
- En residuos las concentraciones medias de metal soluble en agua son las siguientes: Zn: 2.1%, Pb: 9.2 mg/kg, Cd: 120.4 mg/kg, As: 1.8 mg/kg. El orden de movilización de metales es: Cd≈Zn>>As>Pb.

- En los suelos industriales contaminados estudiados las concentraciones medias de metal soluble son las siguientes: Zn: 69.1 mg/kg, Pb: 4.5 mg/kg, Cd: 5.0 mg/kg, As: 0.3 mg/kg. El orden de movilización de metales es:  $Cd \approx Zn \gg Pb > As$ .
- En residuos y suelos industriales contaminados los metales solubles en agua se encuentran asociados a sulfatos hidratados tipo  $XSO_4 \cdot nH_2O$ , donde  $X = Zn^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+} \dots$ , sulfatos hidrosolubles tipo  $(NH_4)_2X(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , donde  $X = Zn^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} \dots$  o fases mal cristalizadas que no son detectables por DRX.
- Las partículas transportadas por el viento susceptibles de inhalación en el caso de los residuos y suelos estudiados, pueden ser de dos tipos: partículas minerales heredadas del residuo o suelo y partículas de origen secundario formadas al precipitar las sales disueltas por las aguas de lluvia.
- Este material particulado heredado representa un 20.7% y 18.5% de media en residuos y suelos industriales contaminados respectivamente. Su mineralogía es relativamente parecida a la de los residuos y suelos resaltando la incorporación de nuevas fases minerales correspondientes a otros sulfatos hidratados. Las concentraciones medias de metal son muy elevadas tanto en residuos: Zn: 39724 mg/kg, Pb: 335 mg/kg, Cd: 576 mg/kg, As: 190 mg/kg, como en suelos: Zn: 12686 mg/kg, Pb: 392 mg/kg, Cd: 110 mg/kg, As: 130 mg/kg.
- En residuos y en suelos, la presencia de especies mineralógicas en el material particulado heredado que contienen hierro en cualquiera de sus estados de oxidación, junto con los metales plomo, cadmio y arsénico pueden entrañar un riesgo para la salud al ser inhaladas.

- Los cristales formados por precipitación secundaria de sales, que pueden ser transportados por el viento, en los residuos y suelos estudiados se forman en cantidades variables en función de su contenido en dichas sales (fundamentalmente sulfatos). Presentan en general morfología acicular, con tamaño superior a cinco micras, cuya fragilidad podría suponer un riesgo añadido por ruptura del cristal por el fenómeno de abrasión dando lugar a fibras menores de cinco micras que podrían ser inhaladas.

Del estudio de movilización forzada de plomo, cadmio y arsénico, simulando diferentes condiciones medioambientales, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Las concentraciones medias de metal movilizadas en medio ácido en residuos son: Pb: 345.1 mg/kg, Cd: 183.2 mg/kg, As: 91.3 mg/kg. El orden de movilización relativa es el siguiente: Cd>As>Pb. Las especies mineralógicas movilizadas en este medio son los sulfatos solubles y el yeso; el resto de fases no se ven afectadas.
- Las concentraciones medias de metal movilizadas en medio ácido en los suelos estudiados son: Pb: 299.7 mg/kg, Cd: 100.8 mg/kg, As: 19.7 mg/kg. El orden de movilización relativa el siguiente: Cd>As>Pb. Tras el ataque ácido desaparecen totalmente los sulfatos e hidroxisulfatos hidratados, total o parcialmente la calcita y smithsonita, pero no la dolomita ni la vaterita, más difícilmente atacables. En general los feldespatos, el cuarzo, la natrojarosita y la franklinita experimentan un enriquecimiento relativo importante en algunos casos.

- En residuos las concentraciones medias de metal movilizadas en medio complejante-reductor son: Pb: 130.4 mg/kg, Cd: 30.2 mg/kg, As: 983.5 mg/kg. El orden de movilización relativa es el siguiente:  $As \gg Cd > Pb$ . Las especies mineralógicas que se solubilizan son los sulfatos solubles, el yeso, los compuestos amorfos y, en parte, las jarositas, siendo algo más estable la natrojarosita que la amoniojarosita.
- En suelos las concentraciones medias de metal movilizadas en medio complejante-reductor son: Pb: 52.8 mg/kg, Cd: 6.2 mg/kg, As: 75.6 mg/kg. El orden de movilización relativa es el siguiente:  $As \gg Pb \approx Cd$ . Desaparecen total o parcialmente el yeso, la natrojarosita y los compuestos amorfos, mientras que las fases carbonatadas como la calcita y la smithsonita sufren una concentración relativa o quedan inalteradas; la franklinita también experimenta enriquecimiento relativo.
- En residuos las concentraciones medias de metal movilizadas en medio oxidante son: Pb: 4617.8 mg/kg, Cd: 226.4 mg/kg, As: 177.6 mg/kg. El orden de movilización relativa es el siguiente:  $Cd > As > Pb$ . Las especies mineralógicas que se solubilizan son los sulfatos solubles y el yeso.
- En suelos las concentraciones medias de metal movilizadas en medio oxidante son: Pb: 891.2 mg/kg, Cd: 138.0 mg/kg, As: 18.4 mg/kg. El orden de movilización relativa es el siguiente:  $Cd > As > Pb$ . Tras la extracción en este medio desaparecen totalmente los sulfatos e hidrosulfatos hidratados y los carbonatos caliza, vaterita y smithsonita; la dolomita solubilizada se asocia a la mineralogía más fina. El yeso también se solubiliza total o parcialmente. En general se produce el enriquecimiento de franklinita, natrojarosita y cuarzo.

- La franklinita es muy estable e inatacable en cualquiera de los medios de extracción ensayados en este estudio.

- El plomo es el metal pesado estudiado menos movilizable tanto en residuos como en suelos, siendo la disponibilidad mayor en estos últimos. El orden de movilización en ambos casos es el siguiente:



En residuos formaría parte de sulfatos anhidros (anglesita), sulfuros (galena), ambos en proporciones menores del 5%, jarositas bien cristalizadas y franklinita. En suelos, a carbonatos, natrojarosita y franklinita.

- El arsénico presenta el mismo orden de movilización en residuos y suelos, siendo ésta mayor en suelos que en residuos:



de forma que las condiciones complejantes y reductoras (por ejemplo, anoxia y abundante materia orgánica) pueden representar un problema medioambiental.

Tanto en residuos como en suelos, el metal estaría ligado a compuestos de hierro tanto amorfos como bien cristalizados (jarositas).

- El cadmio presenta diferente orden de movilización en residuos que en suelos, siendo respectivamente los siguientes:



En residuos estaría asociado a fases solubles y sulfatos hidratados de cinc y amonio, a sulfuros y a redes más estables como la franklinita y natrojarosita. En el caso de los suelos, además, parte del cadmio ha sufrido reacciones de carbonatación.

Del estudio de toxicidad mediante bioensayo Microtox® se extraen las siguientes conclusiones:

- Todas las muestras ensayadas, a excepción de SIC15 presentan toxicidad.
- La toxicidad de los residuos, suelos y aguas de escorrentía estudiados aumenta con la concentración de metales y/o variaciones de acidez de los mismos.
- Al coincidir los resultados de ecotoxicidad obtenidos mediante bioensayo Microtox® con los obtenidos de los estudios de movilización natural de metales y caracterización química de los materiales, el bioensayo de toxicidad por Microtox® puede ser utilizado como herramienta indicativa en los estudios de contaminación.