



Recuperación de aguas ácidas de minería de sulfuros por métodos naturales

Máster en Ingeniería Ambiental

Autora: María Cristina Botrán Morillo

Tutor: Julián Lebrato Martínez

Noviembre 2015

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. El Caso de la Faja Pirítica Ibérica	6
1.2. Drenaje ácido de minas.....	9
1.2.1. Generación de los AMD.....	10
1.2.2. Reactividad de los sulfuros minerales.....	12
1.2.3. Velocidad de formación	12
1.2.4. Problemas ambientales asociados a los AMD.....	13
1.2.5. Prevención y control del proceso de generación de AMDs	14
1.2.6. Técnicas de recuperación (Aduvire, O. 2006)	16
2. OBJETIVO.....	25
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	26
3.1. Materiales	26
3.1.1. Residuos cálcicos.....	26
3.1.2. Cyperus Alternifolius	35
3.1.3. Microalgas	37
3.1.4. Fangos Mixtos.....	38
3.2. Determinación de parámetros físico-químicos.....	40

3.2.1.	Determinación de pH	40
3.2.2.	Determinación del potencial de óxido-reducción (Eh).....	42
3.2.3.	Determinación del oxígeno disuelto	43
3.3.	Proceso experimental	44
3.3.1.	Toma de muestras y preparación del sistema de columnas de ensayo....	44
3.3.2.	Adición de residuos cálcicos.....	46
3.3.3.	Adición de microalgas	46
3.3.4.	Adición de microalgas y Cyperus Alternifolius	47
3.3.5.	Adición de lodos mixtos de depuradora	47
3.3.6.	Tabla resumen de los tratamientos realizados	48
4.	RESULTADOS	49
4.2.	Columna control (CC)	49
4.3.	Columnas tratadas con concha de mejillón molida (CCM)	51
4.4.	Columnas tratadas con Carbocal (CAB).....	52
4.5.	Columnas tratadas con cenizas volantes	54
5.	CONCLUSIONES	56
6.	Bibliografía	57

1. INTRODUCCIÓN

La minería a cielo abierto se ha convertido en el principal tipo de explotación minera para la mayoría de los minerales metálicos. Se trata de un tipo de explotación relativamente moderna (finales del siglo XIX) ya que no pudo desarrollarse hasta que no aparecieron máquinas de vapor capaces de remover los volúmenes de tierra y roca necesarios para acceder a los yacimientos minerales.

Tradicionalmente el método de extracción que se ha empleado en la minería metálica ha sido el de corta, típico de yacimientos masivos o de capas inclinadas. La explotación se lleva a cabo tridimensionalmente por banqueo descendente, con secciones verticales en forma troncocónica. Los huecos generados pueden llegar a alcanzar grandes profundidades (hasta 300 m). Tienen una vida útil de 15 o 20 años. El relleno con los propios estériles del hueco, es prácticamente inviable.

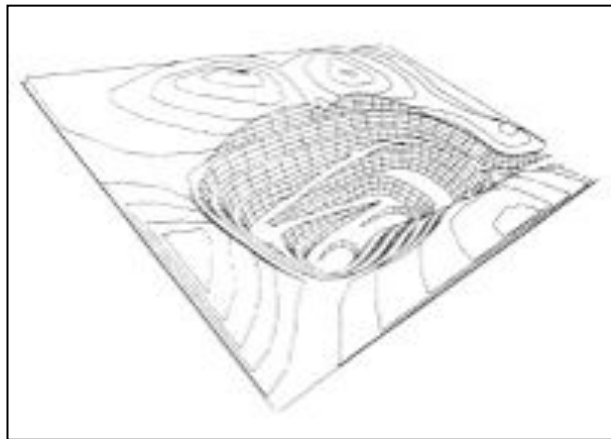


Imagen 1: Esquema de una corta minera (Herrera Herbert, J. 2006)

El método de corta genera importantes cambios en la forma del relieve, modificando de manera irreversible la estructura geológica del espacio afectado. Aparte de causar la destrucción del suelo, pone en marcha muchos procesos de degradación del mismo. Así mismo, produce cambios sobre los recursos hídricos superficiales y subterráneos, tanto en calidad como en cantidad. Se le atribuye

también la destrucción del ambiente biológico, cuando menos una modificación intensa, durante el tiempo en el que dura la actividad minera.

Como podemos ver, son muchos los impactos que generan las extracciones mineras que emplean el método de corta. Es por ello que la restauración de estos espacios una vez ha finalizado la actividad minera es imprescindible y a día de hoy legalmente obligatoria.

En la legislación española no fue hasta 1973 con la promulgación la Ley 22/1973, de 21 de julio, de Minas, que empezó a tenerse en cuenta la protección y conservación del entorno en las actividades mineras a cielo abierto. Por primera vez aparecía un condicionado ambiental asociado a la actividad minera, si bien no recogía explícitamente una referencia a la restauración del espacio alterado.

No fue hasta casi diez años más tarde, con la publicación del Real Decreto 2994/1982, de 15 de octubre, sobre restauración del espacio natural afectado por actividades mineras, que se señaló el deterioro de los espacios mineros como un problema ambiental, y se determinaron las bases para su restauración. Aparecía así la figura del “Plan de Restauración”, un documento técnico que entre otras cosas recogía las medidas previstas para la restauración del espacio natural afectado por el aprovechamiento o explotación.

La obligatoriedad de la realización de este Plan afectaba a proyectos de extracción a cielo abierto y, en el caso de ser explotaciones interiores, a aquellas en las que la actividad modificase con sus instalaciones y actividades el espacio exterior a la mina.

Para explotaciones con concesiones de explotación o autorizaciones de aprovechamiento anteriores a la entrada en vigor del citado Real decreto, la Autoridad Competente exigía a los titulares de las mismas la entrega de un estudio de impacto ambiental en el que se estimasen las posibles alternativas para la restauración de las zonas que hasta ese momento no hubiesen sido explotadas. De esta forma, quedaron

numerosas minas e instalaciones en estado de abandono sin que se sometiesen a un proceso adecuado de restauración o cierre, lo que ha significado que en la actualidad haya numerosos lugares en los que se presentan escenarios de riesgo para la seguridad y salud de las personas y para el medio ambiente.

En Iberoamérica, para referirse a todo lo conlleva la falta de legislación para la restauración se acuñó el concepto “pasivos ambientales mineros”, que son aquellos elementos, tales como instalaciones, edificaciones, superficies afectadas por vertidos, depósitos de residuos mineros, tramos de cauces perturbados, áreas de talleres, parques de maquinaria o parques de mineral que, estando en la actualidad en entornos de minas abandonadas o paralizadas, constituyen un riesgo potencial permanente para la salud y seguridad de la población, para la biodiversidad y para el medio ambiente. Estos son los pasivos ambientales mineros (ASGMI, 2009).

Uno de los principales problemas ambientales que pueden surgir en relación al abandono de minas a cielo abierto de sulfuros es la generación de aguas ácidas de drenaje. Este problema no es exclusivo de las minas en situación de abandono, pues en minas en activo también son considerados, pero está acentuado en las minas que a lo largo de la historia no fueron restauradas.

1.1. El Caso de la Faja Pirítica Ibérica

La Faja Pirítica Ibérica (FPI), es una franja de unos 250 kilómetros de largo por entre 40 y 60 de ancho, que se extiende desde los alrededores de Sevilla hasta el sur de Lisboa, y que se considera la mayor reserva Europea de sulfuros polimetálicos. Con más de 1600 Mt de sulfuros masivos originariamente en lugar y cerca de 2500 Mt de mineralización en el stockwork, quizás sea la mayor concentración de sulfuros masivos de la corteza terrestre.

Los sulfuros masivos volcanogénicos (VMS) agrupan a un conjunto de depósitos minerales caracterizados por la presencia de concentraciones masivas de sulfuros (fundamentalmente pirita) formados en o cerca del fondo marino y en relación espacial con rocas volcánicas.

Tanto la abundancia de mineralizaciones como su situación geográfica en el extremo occidental del Mediterráneo hacen que la Faja Pirítica sea uno de los distritos mineros más antiguos del mundo, con más de 4500 años de historia. Las primeras explotaciones sistemáticas, de la época Tartésica, fueron posteriormente remplazadas por una gran minería industrial de la época romana donde se extrajeron más de 20 Mt y de la que quedan abundantes restos (e.g., Río Tinto, Tharsis). Tras el abandono de las minas debido a la crisis del imperio en el s. IV, las minas fueron explotadas solo a pequeña escala hasta finales del s.XIX, cuando diversas compañías británicas y francesas redescubrieron la importancia económica de la zona. Es la época dorada de la minería, que fue un motor para la industria española y europea y foco de una importante industrialización (Pinedo, I. 1963).

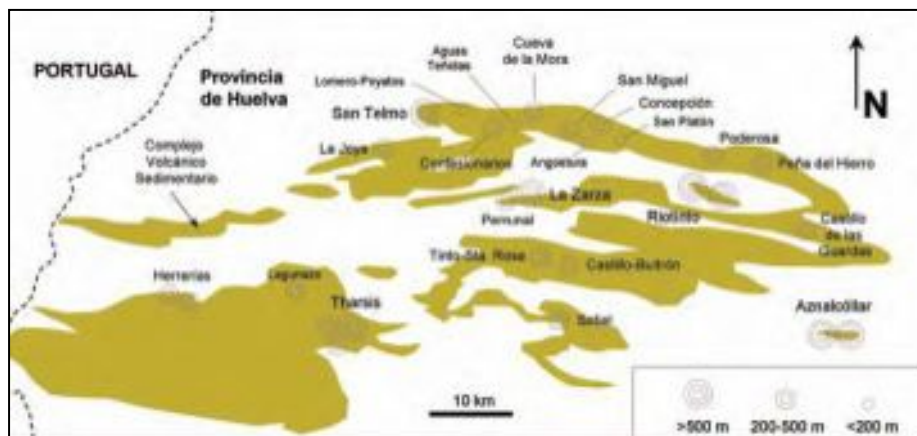


Imagen 2 Localización de las principales explotaciones a cielo abierto de la Faja Pirítica en su parte española, con indicación del diámetro de las cortas (Fernández Caliani, J.C. 2005).

En particular, Riotinto y su entorno fue uno de los focos mineros y metalúrgicos más importantes del mundo antiguo. La frenética actividad minera desarrollada en las minas de Riotinto desde mediados del siglo XIX hasta finales del XX, ha tenido una incidencia devastadora sobre el medio ambiente, debido a la explotación intensiva e

indiscriminada de los recursos minerales, especialmente entre 1873 y 1954, cuando las minas fueron adquiridas en propiedad por la compañía inglesa Río Tinto Company Ltd. Los ingleses pusieron los recursos financieros, los medios técnicos y las relaciones exteriores para elevar las piritas de Huelva a una posición hegemónica en los mercados internacionales, desarrollando una minería típicamente colonial que más tarde daría paso a un modelo de producción sujeto a los efectos de la globalización económica. (Fernández Caliani, J.C. 2005)

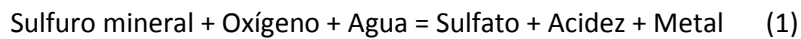
A pesar de que Riotinto es el distrito minero más conocido de la Faja Pirítica, existen más de 60 minas que operaron en algún período del siglo pasado (Pinedo Vara, 1963), y actualmente se encuentran abandonadas. Los motivos del abandono de minas tienen que ver con motivos de índole económica y ambiental. Por un lado debido a la crisis estructural de la pirita como materia prima para fabricar ácido sulfúrico y al declive de las leyes y cotizaciones de los metales básicos; y por otro a la entrada en vigor del RD 2994/1982, que obligaba legalmente a las empresas mineras a desarrollar un plan de restauración ambiental.

Las labores de extracción que se han efectuado en la Faja Pirítica Ibérica (FPI) desde mediados del siglo XIX se han realizado, parcial o totalmente, a cielo abierto por el método de excavación de cortas. Como consecuencia de todo lo anteriormente comentado en la actualidad hay más de 30 cortas mineras en la parte española de la Faja Pirítica (Huelva y Sevilla) cuyo estado general es el de abandono. Tan solo en las Las Cruces se realiza extracción de mineral.

En estas cortas abandonadas no se ha realizado ninguna gestión, ni siquiera para evitar su inundación, por lo que en la mayoría se ha formado un lago en su interior, alimentado por las lluvias y por drenajes ácidos de minas. Aproximadamente un 80% están inundadas de las cuales un 50% ha finalizado su inundación, al haberse alcanzado el equilibrio hidrológico y un 30% están en proceso de inundación, incrementándose el nivel de agua paulatinamente.

1.2. Drenaje ácido de minas

El drenaje ácido de minas (AMD) también conocido como drenaje ácido de roca, es el agua contaminada resultado de un fenómeno natural que resulta de la disolución oxidativa y lixiviación de los minerales del azufre (pirita, pirrotina, calcopirita...) (1). A pesar de tratarse de un fenómeno natural puede tener un origen antropogénico. Las actividades mineras a cielo abierto dejan al descubierto los minerales metálicos que con el oxígeno y el agua (humedad o pluviosidad como tal) generan los AMD.



Por tanto es un fenómeno de meteorización química, de ahí que se hable de fenómeno natural, y cuya producción está condicionada por:

- Presencia de oxígeno (oxidación)
- Disponibilidad de minerales
- Humedad en la atmósfera
- Disponibilidad de agua para transportar los productos de oxidación (lixiviación)
- las características de la mina

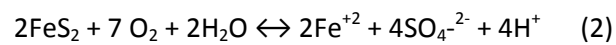
El AMD también puede tener un origen natural, resultado de la erosión de las capas superficiales que recubren las masas minerales de sulfuros, dejándolas al descubierto y exponiéndolas a la meteorización. Es posible que en la antigüedad se descubrieran los depósitos minerales por la presencia de esas monteras de oxidación y de las aguas ácidas asociadas.

Los minerales que más contribución aportan a los AMD son los minerales de sulfuro de hierro, sobre todo la pirita (FeS_2) y la pirrotina (FeS). Su oxidación, no sólo

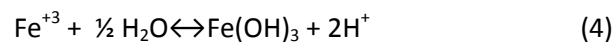
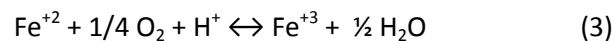
se produce por mecanismos inorgánicos sino que intervienen bacterias catalizadoras (Thiobacillus ferrooxidans) que favorecen cierto mecanismos termodinámicos.

1.2.1. Generación de los AMD

El proceso de generación de los AMD se inicia con la acción del O₂ atmosférico disuelto en H₂O como oxidante de la pirita produciendo ácido sulfúrico y hierro ferroso (Fe²⁺) de acuerdo con la siguiente reacción (2)

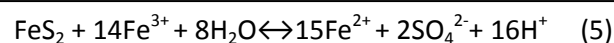


Si el sistema se mantiene rico en oxígeno entonces aumenta la acidez según (3) y (4) al liberarse H⁺ al precipitar el hidróxido de hierro III

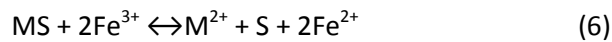


La reacción (3) es catalizada por la bacteria de Thiobacillus ferrooxidans. Esta bacteria acelera la oxidación del hierro ferroso en hierro férrico por un factor de 106:1.

Si el pH disminuye a menos de cuatro entonces la oxidación del Fe²⁺ formará Fe³⁺ como oxidante de acuerdo a (2) de forma que la oxidación de la pirita por Fe³⁺ se convierte en el principal mecanismo para la producción de ácido (4).



El ácido sulfúrico producido en las reacciones anteriores aumenta la solubilidad de otros minerales de sulfuro en las superficies sólidas. El hierro férrico en solución ácida puede oxidar sulfuros metálicos de acuerdo a la ecuación (6) donde MS representa a los sulfuros metálicos (PbS, ZnS...)



Los metales de sulfuros más comúnmente solubilizados en AMD incluyen aluminio, cobre, plomo, manganeso, níquel y zinc. A menudo con la ayuda de catalizadores biológicos, también pueden movilizar metales en forma de carbonatos, óxidos y silicatos.

Las velocidades de las reacciones asociadas con los AMD tienen importantes implicaciones, ya que influyen tanto en la calidad (contenido de pH y metales) como en el volumen de AMD producido. Numerosas variables influyen en su velocidad de reacción (Baquero, J.C., 2008):

- pH
- Temperatura del agua y del ambiente
- Tipo de material sulfuroso y superficie expuesta
- Concentración de oxígeno
- Agentes catalíticos y actividad química del hierro férrico
- Presencia de *Thiobacillus ferrooxidans* u otras bacterias, que actúan como catalizadoras

Como se discutió anteriormente, la bacteria autótrofa oxidante, *T. ferrooxidans*, aumenta en gran medida la oxidación de hierro ferroso a férrico, lo que provoca un rápido avance en la reacción (4), lo que hace bajar aún más el pH.

Este mecanismo de oxidación puede seguir produciéndose, siempre que se mantengan las condiciones de $E_h > 500$ mv y $pH < 4,0$. De esta manera, el sistema adquiere condiciones hiperácidas e hiperoxidantes que aceleran la hidrólisis de

minerales, aumentando la disolución de metales como el Al y metales pesados (Fe, Mn, Cu, Zn,) y también del Si y de los iones Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} , K^{+} , que serían liberados de otros minerales como contra iones de los $\text{SO}_4 =$ producidos. (Macias, F. 2012)

La generación de ácido, una vez que comienza, es difícil de controlar, a menudo se acelera, y puede persistir durante siglos.

1.2.2. Reactividad de los sulfuros minerales

La reactividad de los sulfuros minerales es variable. Esto es debido a las características físicas (estructuras cristalinas) y químicas de los diversos minerales de sulfuro. Por ejemplo, algunos sulfuros metálicos (es decir, cobre, plomo y zinc) tienden a formar estructuras minerales de baja solubilidad que los encapsulan previniéndolos de la oxidación. Por este motivo la estructura cristalina de los minerales de sulfuro es un factor importante por dos razones: (1) ciertas estructuras cristalinas son más estables y resisten la intemperie (oxidación); y (2) debido a la mayor área de superficie, los cristales más pequeños reaccionan más rápido.

1.2.3. Velocidad de formación

La velocidad de formación de los AMD depende del tamaño de partícula y del área superficial de las rocas que contienen minerales de sulfuro. Las partículas más pequeñas presentan una elevada superficie de contacto con los agentes de meteorización. Por lo tanto las partículas más finas formaran AMDs más rápidamente que las grandes rocas.

La velocidad de formación AMD también es dependiente del pH y de la temperatura. La velocidad de reacción es mayor a pH bajo debido a que la solubilidad de los metales aumenta.. Las velocidades de reacción químicas y biológicas también aumentan con el aumento de la temperatura. Esto es debido a la mayor solubilidad de las especies de metal y a una mayor actividad biológica a temperaturas más altas.

Es evidente a partir de la discusión anterior que la producción de AMD es complicado. Debido a los muchos factores que influyen en AMD, el corto plazo y largo plazo la calidad y cantidad producida puede ser difícil de caracterizar o predecir. Sección A.4.2 de este (buscar) documento analiza métodos para caracterizar la producción de AMD de residuos sólidos (fuentes) asociados a los procesos mineros.

1.2.4. Problemas ambientales asociados a los AMD

Los AMDs introducen ácido sulfúrico y metales pesados en el medio ambiente. El entorno natural puede asimilar algunos AMDs a través de la dilución, la actividad biológica, y la neutralización, aunque su capacidad para tratarlos puede ser limitada. Cuando se supera esta capacidad de tratamiento, se genera un agua superficial que drena desde las zonas mineras provocando los siguientes efectos negativos sobre el ambiente:

Impactos son de largo alcance, son motivo de preocupación para los tomadores de decisiones regulatorias, y deben ser tratados durante las acciones de limpieza.

- Alteración de ecosistemas acuáticos y terrestres
- Disminución de la calidad del agua
- Destrucción de hábitats acuáticos, hasta ser incapaz de mantener muchas formas de vida.
- Contaminación de los acuíferos. El drenaje puede conducir a la contaminación del agua subterránea.

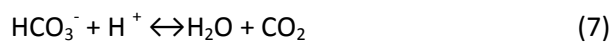
Los impactos asociados a los AMD pueden llegar a ser largo alcance, por lo que deben ser motivo de preocupación para las Autoridades competentes en la materia.

La capacidad del medio receptor para asimilar AMD dependerá de las condiciones específicas del sitio, tales como los patrones de drenaje y dilución, que

dependerán en gran medida del clima y la topografía del sitio, la actividad biológica y la capacidad neutralizante de los suelos circundantes.

La actividad biológica puede atenuar la concentración de metales por adsorción y precipitación de algunas especies tales como sulfatos.

La neutralización es el consumo de acidez. Los iones de hidrógeno se consumen de acuerdo con las siguientes reacciones:



La capacidad de neutralización de un suelo depende en gran medida de la presencia natural, de ciertos minerales capaces de neutralizar los ácidos. El mineral más común es la calcita (CaCO_3), un constituyente principal de piedra caliza, y la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Otros minerales neutralizantes incluyen otros carbonatos de hierro, de magnesio y de aluminio y los hidróxidos de hierro. Cuando se produce la neutralización, los metales precipitan a causa de disminución de la solubilidad a un pH más alto.

El impacto de AMD puede aumentar con el tiempo si la capacidad de neutralización de los suelos se agota. Esto ocurre si los minerales neutralizantes tienen tendencia a formar costras de sales precipitadas o yeso, o si los minerales neutralizantes se agotan a través del contacto continuo con el AMD

1.2.5. Prevención y control del proceso de generación de AMDs

Una forma efectiva de evitar la generación de AMDs es mediante el control y la eliminación de los parámetros y las condiciones que favorecen su formación, a partir de la aplicación de medidas que inhiben los mecanismos de oxidación de los elementos contaminantes contenidos en los efluentes. Esto se consigue mediante la exclusión de

uno o varios de los elementos intervinientes en las reacciones de oxidación y reducción de los sulfuros, o controlando el medio en el que se encuentran estos.

En la Tabla [] se resumen los métodos y las técnicas más utilizadas en el control de la generación aguas ácidas de mina. Estas técnicas están basadas en la adopción de medidas encaminadas a prevenir las reacciones generadoras de aguas ácidas mediante la eliminación de alguno o varios de los elementos que intervienen en ella. Las técnicas preventivas para el control de la formación de aguas ácidas se pueden clasificar en tres grupos de métodos.

MÉTODO	OBJETIVO	MEDIDA DE CONTROL
Barrera	Eliminación o aislamiento de los sulfuros	Acondicionamiento, impermeabilización y depósito selectivo de estériles y residuos
		Microencapsulado
		Retirada física de los sulfuros
		Revegetación de terrenos
	Exclusión del agua	Cunetas de desvío del agua
		Remodelado de la superficie
Recubrimiento y sellado		
Exclusión del oxígeno	Depósitos subacuáticos (inundación)	
	Recubrimiento y sellado	
Químico	Control del pH	Adición de materiales alcalinos y fosfatos
		Empleo de dispositivos rellenos con material carbonatado
		Mezcla de los materiales ácido/base y vertido selectivo
Inhibición bacteriana	Control y supresión de la acción bacteriana	Aplicación de bactericidas
		Adición de fosfatos

Tabla 1 Métodos y técnicas de control de la generación ácida de mina más utilizadas (Aduvire, O. 2006)

Los métodos de barrera, tienen como objetivo el aislar los sulfuros de los elementos meteorizantes o del sistema de transporte hidrológico; los métodos químicos, modifican la composición de las soluciones del agua que entra en contacto con los materiales rocosos y limitan las posibilidades de reacción, y los métodos de inhibición bacteriana, que rompen el proceso de oxidación cíclico catalizado biológicamente. (Aduvire, O. 2006)

Así mismo cuando existe riesgo de generación de AMD, con el fin de eliminar o, al menos, minimizar su aparición, deberían tenerse en cuenta también criterios

relacionados ya no solo con el control y la eliminación de los parámetros y las condiciones que favorecen su formación, si no que tendrían que tenerse en cuenta otros aspectos tales como:

- La correcta planificación de la actividad en su entorno, caracterizando los efluentes (sistemáticos o accidentales), así como sus efectos sobre el medio.
- Detección y caracterización de caudales y concentraciones, tanto posibles focos generadores de contaminación (equipos o actividades), como puntos de vertido (continuo o accidental)
- Concentración de los posibles efluentes y aislarlos del entorno
- Control la red hidráulica del entorno de forma continua
- Realizar el tratamiento de las aguas ácidas en caso de producirse, inmediatamente

Por lo general, la actuación no se limita a un sólo procedimiento, sino que es combinación de varios, y se acomete en función de las características concretas del problema específico a resolver.

1.2.6. Técnicas de recuperación (Aduvire, O. 2006)

De manera general, los métodos de tratamiento de los AMDs se clasifican en dos grandes grupos. De manera general se podría decir que los métodos activos precisan una operación continuada, y los métodos pasivos no precisan apenas la intervención del hombre.

A. Tratamiento químico activos de drenajes ácidos

Estos tratamientos se basan en la adición de álcalis (cal, cal hidratada, caliza triturada, sosa cáustica, carbonato sódico o amoníaco) en plantas de tratamiento, con el fin de conseguir la neutralización del ácido y alcanzar las condiciones adecuadas para la precipitación de los metales pesados.

La precipitación de los distintos tipos de metales tiene que ver con el pH. Por ejemplo, los metales pesados precipitan como hidróxidos insolubles en un intervalo de pH que suele estar comprendido entre 8,5 y 10. El hierro ferroso, a pH superior a 8,5, se convierte en hidróxido ferroso, y el manganeso cuando el pH es superior a 9,5, se transforma en insoluble. El aluminio precipita en el agua a un pH de 5,5 pero a pH superior a 8,5 se vuelve otra vez soluble. En función de los metales presentes en las aguas, se elegirá el método de tratamiento químico más apropiado.

La mayoría de los sistemas de tratamiento químico activo para aguas ácidas de mina están basados en la precipitación de hidróxidos, proceso que se realiza en tres pasos:

- Oxidación (para convertir Fe^{2+} en Fe^{3+}), que generalmente se realiza con aireación en cascada, aunque puede intensificarse por medios mecánicos o químicos (adición H_2O_2)
- Procesos de dosis con álcalis, en el que cada reactivo a emplear tiene sus propias ventajas.
- Sedimentación.

Los métodos de tratamiento activos de aguas ácidas tienen un coste elevado, por lo que no pueden ser mantenidos por un período prolongado una vez finalizada la vida de la mina. Máxime teniendo en cuenta que el problema de las aguas ácidas puede perdurar, según algunas estimaciones varios cientos de años.

Los tratamientos químicos más comunes utilizados en instalaciones para tratar aguas ácidas de mina son los siguientes:

Tratamiento con cal

Se suele utilizar cal hidratada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que es particularmente útil para tratar grandes caudales en condiciones de alta acidez. Como la cal hidratada es hidrófoba, para conseguir una buena mezcla con el agua, se precisa de un dispositivo de

agitación. Cuando se pretende eliminar el hierro, en el propio proceso de agitación se incorpora la aireación necesaria para lograr la oxidación del hierro ferroso hasta transformarse en hierro férrico y conseguir la mayor eliminación de éste.

Los lodos que se obtienen presentan una gran cantidad de sulfato cálcico, que desde los decantadores pueden bombearse a una balsa de almacenamiento o en algunos casos, escurrir el agua en filtros prensa para una manipulación más cómoda de los sólidos.

Esta técnica tiene una limitación cuando se requiere alcanzar un pH muy alto para precipitar metales como el manganeso.

Tratamiento con caliza/cal

La caliza CaCO_3 es un material más barato que la cal y más fácil de manipular que otros productos químicos. Se suele utilizar para elevar el pH hasta 4 ó 4,5 en una primera etapa de tratamiento y a continuación seguir con el proceso empleando cal.

Si se opta por éste tipo de tratamiento combinado, hay tener en cuenta que la caliza tiene una baja solubilidad y, además, existe el inconveniente de recubrirse de precipitados de sales o sulfatos formados a partir de los metales disueltos en el agua. Así por ejemplo, si la concentración de hierro es superior a 5 mg/l, la caliza perderá su efectividad al cabo de muy poco tiempo debido al citado recubrimiento de las partículas.

Respecto al empleo de caliza en las plantas convencionales, en lugar de cal, ésta tiene algunas ventajas entre las que destacan: es un producto barato, abundante y poco peligroso; no se requiere un control muy estricto en su alimentación y los lodos que se producen son mucho más densos y más fáciles de manejar. Por el contrario, los inconvenientes que plantea son: el requerimiento de cantidades muy grandes de este material, y el largo tiempo de retención que se precisa para la neutralización (sobre todo cuando contienen cierta cantidad de dolomía), ya que la velocidad de oxidación

del hierro es muy lenta (10 a 25 ppm/min) en el intervalo de pH (6,8 a 8,0) en el que se opera en este tratamiento.

Tratamiento con sosa cáustica

Este método se ha utilizado en algunas ocasiones para pequeños caudales de drenajes de mina. El hidróxido sódico es muy soluble y eleva el pH de una forma muy rápida. Los principales inconvenientes de este tipo de tratamiento son su alto coste y el peligro de su manipulación.

Tratamiento con carbonato sódico

Se ha utilizado sólo para drenajes de mina con pequeños caudales y muy bajas concentraciones de hierro. Su empleo es en forma de briquetas, que se colocan en unos canales, a través de los cuales se hace pasar los efluentes ácidos.

B. Tratamientos de drenajes ácidos por métodos pasivos

En los últimos años se han investigado diversos métodos de tratamiento pasivo que han obtenido buenos rendimientos en la eliminación de metales pesados y en la neutralización del pH. Además, son métodos que requieren poco mantenimiento y su bajo coste puede ser asumido durante largos períodos de tiempo una vez clausurada la instalación minera.

Los métodos de tratamiento pasivo se basan en los mismos procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en los humedales naturales, en donde se modifican favorablemente ciertas características de las aguas contaminadas, consiguiendo la eliminación de metales y la neutralización del pH. Se pueden clasificar en tres grupos: tratamientos para flujos superficiales, tratamientos de aguas de mina de flujos subterráneos y tratamientos de lagos mineros ácidos.

Tratamientos para Flujos superficiales

Humedales aerobios artificiales

En estos humedales se intenta reproducir los fenómenos y procesos de los humedales naturales, creando un ambiente adecuado para el desarrollo de ciertas plantas, comunidades de organismos (algas, protozoos y bacterias) y musgos, los cuales participan activamente en la depuración del agua. Estos humedales ocupan una gran superficie y tienen una somera lámina de agua que inunda el substrato sobre el que se desarrolla la vegetación.

Mediante el empleo de plantas acuáticas, al liberar éstas oxígeno por sus raíces y rizomas, se favorece el contacto entre el agua contaminada y el aire atmosférico; la vegetación emergente actúa de este modo cuando el espesor de la lámina de agua no sobrepasa los 30 cm.

El substrato oxigenado del humedal propicia la formación de un hábitat para que se desarrollen ciertas colonias de bacterias que actúan como catalizadoras en la reacción de oxidación de los contaminantes presentes en el humedal, transformando en el caso del hierro el Fe^{2+} a Fe^{3+} , el cual finalmente precipita en forma de hidróxido.



Imagen 3 Plantas hidrófilas emergentes del género *Typha* empleadas en humedales (Aduvire, O. 2006)

Humedales anaerobios o balsas orgánicas

En este tipo de humedal el agua de mina fluye por gravedad y el incremento del pH hasta niveles cercanos al neutro se debe a la alcalinidad de los bicarbonatos que se generan en el sistema a partir de la reducción anaerobia del sulfato y la disolución de la caliza (CaCO_3), para evitar que se produzcan procesos aerobios que desencadenen la generación de acidez metálica a través de la hidrólisis de algunos metales se recurre al pre-tratamiento del agua ácida con caliza en condiciones atmosféricas.

Para favorecer las condiciones anóxicas que se requieren para su correcto funcionamiento, la altura de la lámina de agua ha de superar los 30 cm. Esta lámina cubre un sustrato permeable de un espesor de 30-60 cm formado mayoritariamente por material orgánico (70-90% de estiércol, compost, turba, heno, aserrín, etc.), que está entremezclado o bien dispuesto sobre una capa de caliza (Fig. 64). La finalidad del sustrato orgánico es eliminar el oxígeno disuelto, reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} , y generar alcalinidad mediante procesos químicos o con intervención de microorganismos. Sobre el conjunto de este sustrato se desarrolla la vegetación emergente característica de los humedales, la cual ayuda a estabilizar el sustrato además de aportar materia orgánica adicional.

Drenaje anóxico calizo

Este sistema consiste en una zanja rellena con gravas de caliza u otro material calcáreo sellada a techo por una capa de tierra arcillosa y una geomembrana impermeable para mantener unas condiciones anóxicas, con lo que se consigue incrementar la presión parcial del CO_2 para maximizar la disolución de la caliza. El agua ácida de mina se hace circular por el interior de la zanja provocando la disolución de la caliza, lo que genera alcalinidad ($\text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$) que eleva el pH del agua.

Canal o drenaje óxico calizo (OLC ó OLD)

Es un canal cuyo lecho esta relleno de caliza por el que fluye el agua a tratar. Su objetivo es incrementar el pH y la alcalinidad para disminuir la acidez. El elevado contenido de oxígeno, produce la oxidación e hidrólisis del Fe y Al disueltos, que precipitan como hidróxidos.

Sistema de producción sucesiva de alcalinidad (SAPS).

Este sistema de tratamiento de aguas ácidas de mina fue desarrollado por Kepler y McCleary (1994) para solucionar el problema de la gran superficie que requieren los humedales anaerobios y la precipitación de los hidróxidos de Fe y Al en los sistemas ALD. Por tanto, en un SAPS se buscan los objetivos de una balsa orgánica (reducción del sulfato y retención metálica) y un ALD (incrementar la alcalinidad).

Un SAPS consiste en un estanque en cuyo interior se depositan bajo agua dos substratos, uno de material alcalino y otro de compuestos orgánicos, que están en una profundidad de entre 1 y 3 m, y que es drenado por la parte inferior mediante un conjunto de tubos. El substrato inferior es de caliza (0,5 a 1 m de espesor) y sirve para neutralizar el pH del influente. La capa superior es de material orgánico (0,1 a 0,5 m de espesor) y en ella se elimina el oxígeno disuelto del agua, se reduce el sulfato y se transforma el Fe^{3+} en Fe^{2+} , evitándose la precipitación del hidróxido de Fe^{3+} sobre la capa de caliza.

Tratamiento de aguas de mina de flujos subterráneos. Barreras reactivas permeables (PRB).

Cuando las aguas ácidas de mina se manifiestan como un flujo subterráneo, el dispositivo de tratamiento se configura como una pantalla permeable y reactiva dispuesta perpendicularmente a la dirección del flujo. Como cualquier otro tratamiento pasivo su objetivo es reducir la cantidad de sólidos disueltos (sulfatos y metales principalmente) e incrementar el pH. Su construcción consiste en hacer una

zanja transversal al flujo, la cual se rellena con diversos tipos de materiales reactivos (caliza, materia orgánica, limaduras de Fe, etc.), mezclados con arena para facilitar que el agua fluya a su través.

Los procesos depuradores en el interior de la barrera son la reducción bacteriana de los sulfatos, la retención de los metales precipitando como sulfuros, y el incremento del pH principalmente por disolución de la caliza.

Tratamiento de lagos mineros ácidos.

La inundación de cortas una vez finalizado el ciclo productivo de la mina es una práctica habitual para el control de la estabilidad física y química de la instalación minera. Para lograr este objetivo se recurre al tratamiento de las aguas por métodos pasivos o químicos. Aunque los reactivos utilizados en sistemas pasivos son distintos de los que se usan en sistemas activos, los principios de tratamiento en ambos tipos de sistema son bastante parecidos. Se reconocen varios enfoques distintos para convertir metales en formas menos móviles.

Neutralización con álcalis.

En el caso de los sistemas de neutralización de las aguas de las cortas inundadas se realiza por adición de materiales alcalinos, que va desde una aplicación directa de lechadas de cal en la superficie de la lámina de agua hasta el empleo de circuitos cerrados de bombeo a una planta de neutralización

Bioprocesos anaerobios.

En el caso de cortas o tajos inundados con aguas ácidas y alto contenido de metales, se están empleando con éxito bioprocesos anaeróbios mediante el uso de bacterias reductoras de sulfato (BRS) que fijan su hábitat en medios ácidos. Estas bacterias en la búsqueda de fuentes de energía y carbono para su desarrollo promueven la producción biológica de sulfuro de hidrogeno y la precipitación de

sulfuros metálicos, por lo que, el proceso de tratamiento se inicia con la preparación de las condiciones idóneas para el crecimiento de estos microorganismos, para ello se recurre a la introducción de nutrientes (glucosa) y paja al agua para el crecimiento de algas y se genere materia orgánica en el lago. Cuando el pH del agua es muy ácido (pH 2 a 4) requiere un tratamiento previo mediante a adición de material alcalino para neutralizar la excesiva acidez del medio. Para grandes volúmenes de agua como los que hay en los lagos mineros, éstos procesos presentan mayores ventajas comparadas con los procesos químicos y sistemas pasivos de tratamiento, llegando a alcanzar importantes grados de eficiencia en la eliminación de iones Cd(II), Cr(II), Cu(II), Fe(II), Fe (III), Mn(II), Ni(II),Pb(II) y Zn(II) a unos costos inferiores respecto a otros procesos.

2. OBJETIVO

El tema a tratar en este Trabajo Fin de Máster (TFM) se enmarca dentro del proyecto que desarrolla el grupo TAR, del departamento de Ingeniería del agua y ambiental de la Escuela Politécnica Superior de Sevilla, sobre la recuperación de balsas ácidas provenientes de la actividad minera de extracción de sulfuros y cuyo objetivo es la conversión de estas balsas ácidas en lagunas naturalizadas dentro de un paisaje industrial saludable con la población y respetuoso con el medio ambiente.

El objetivo concreto de este TFM es el estudio de la adición de diferentes residuos cálcicos conjuntamente con el empleo de técnicas de fitorremediación para la recuperación de aguas ácidas, en el contexto del desarrollo de tecnologías orientadas a la reutilización de los residuos y el aprovechamiento de las cualidades de los recursos naturales.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

3.1.1. Residuos cálcicos

Cenizas volantes

De acuerdo a la norma UNE-EN 450-1 (2013), la ceniza volante se define como un “polvo fino con partículas principalmente esféricas, cristalinas, originadas por la combustión de carbón pulverizado, con o sin materiales de cocombustión que tienen propiedades puzolánicas y que está compuesto fundamentalmente de SiO_2 y Al_2O_3 ”. Su composición química depende fundamentalmente del tipo de carbón utilizado como combustible, de la composición del mismo y de su granulometría, aunque también depende de las condiciones de operación de las instalaciones de la central donde se originan, y su factor de generación se estima en 25kg/t de carbón.

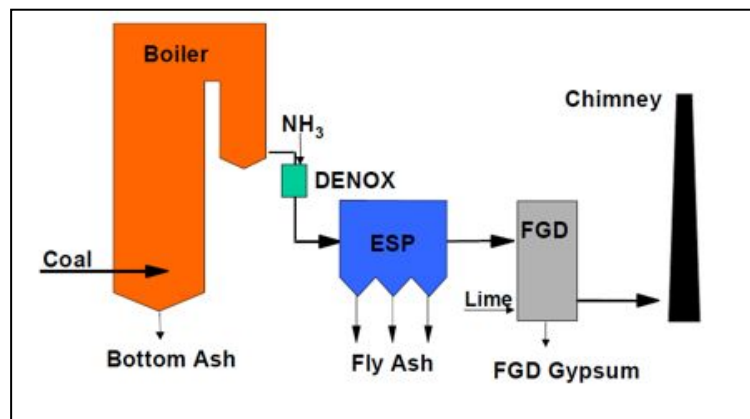


Figura 1 Productos de la combustión del carbón en plantas eléctricas (ECOBA/Eurelectric 2011)

Conforme a la Lista Europea de Residuos elaborada por la Comisión Europea, las cenizas volantes se clasifican como residuos no peligrosos procedentes de procesos térmicos (01) con origen en plantas eléctricas y otras plantas de combustión (02). Su código LER es 10 01 02: cenizas volantes del carbón.

Según datos de la European Coal Combustion Products Association (ECOBA) en el año 2013 se generaron en la Europa de los 15 (EU15) 52 millones de toneladas de productos de la combustión del carbón (PCC's), de las cuales 33.644.000 de toneladas se correspondían con las cenizas volantes. En este mismo año, para la Europa de los 28 (EU28) se estimó una generación de PCC's superior a 105 millones de toneladas. En el año 2003 este organismo calculó para la EU15 una generación de PCC,s del orden de los 65 millones de toneladas, y en el 2010 la estableció en 48 millones de toneladas, de las cuales 31 millones eran de cenizas volantes. Si bien en el año 2013 se observa un ligero aumento de PCC's con respecto al 2010, la tendencia europea apunta a la disminución resultado quizás de las nuevas estrategias y políticas energéticas, de los cambios y mejoras en los combustibles y de las mejoras en las condiciones de operación.

En la figura [2] se observa la distribución en porcentajes de cada componente de los PCC's en el año 2013. Dentro de la definición de PCC's se incluyen tanto los residuos propios de la combustión del carbón tales como las cenizas volantes, las cenizas de fondo y las escorias, como las cenizas de lecho fluidizado y los productos procedentes de la desulfuración, como son los yesos de desulfuración de gases o los productos resultantes de instalaciones de absorción por pulverización seca (Spray Dry Absortion).

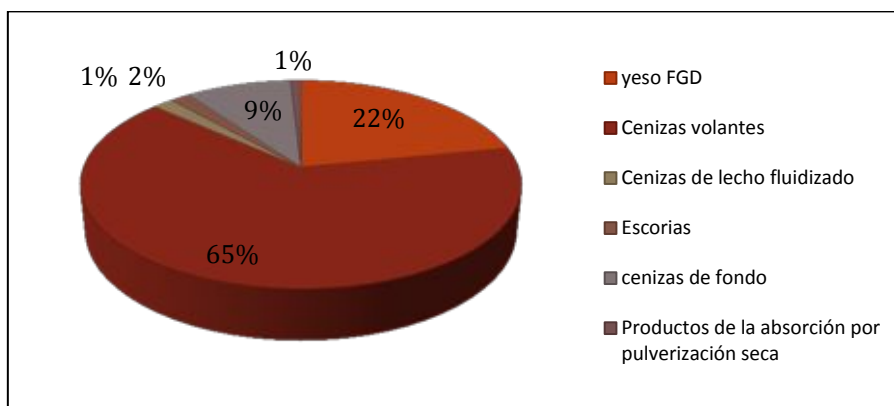


Figura 2 Producción de CCP's en EU15 en el año 2013 (Adaptado de ECOBA 2013)

A nivel nacional, y ya centrándonos en la generación de cenizas volantes, se repite la tendencia vista para la Unión Europea. En la figura [2] se observa una clara disminución en la generación de este residuo a lo largo del tiempo. También se aprecia un aumento de la fracción valorizada. Esto tiene que ver, además de con todo lo anteriormente mencionado, con las nuevas políticas de gestión de residuos en las que se prioriza la prevención y la valorización frente a la eliminación en vertedero.

El uso de las cenizas volantes procedentes de centrales térmicas está muy extendido. En el sector de la construcción en 2013, según datos de ECOBA, la mayor parte se emplea como aditivo del hormigón, en la construcción de carreteras y como materia prima para elaborar el clinker del cemento. En menor medida las cenizas volantes también se utilizaron en cementos de adición y en bloques de hormigón prefabricado Figura [3].

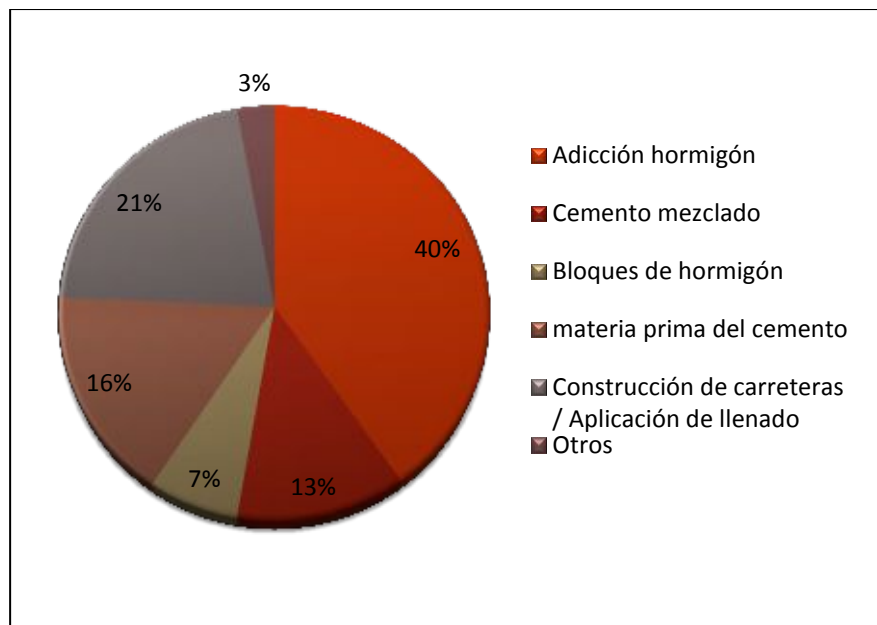


Figura 3 Valorización de cenizas volantes en la EU 15 en la industria de la construcción y en la minería subterránea en 2013 (Adaptado de ECOBA 2013)

Las cenizas empleadas en este ensayo proceden de la Central térmica de Los Barrios y fueron cedidas por el departamento de ingeniería química y ambiental de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Sevilla.

La Central térmica de Los Barrios es una central térmica convencional que produce energía eléctrica a partir de la combustión de hullas ($H/C=0.72-0.45$ y $O/C=0.06-0.02$) de importación procedentes principalmente de Colombia y Sudáfrica. En la combustión de la hulla pulverizada en la cámara de combustión, y tras la oxidación y volatilización de la fracción orgánica, la materia mineral es transformada en unos subproductos residuales sólidos: las cenizas volantes y las escorias. Debido a su pequeño tamaño, las cenizas volantes no caen en el fondo de la caldera como las escorias, y son arrastradas por el flujo de gases que se genera durante la combustión. En concreto, en esta central, las cenizas volantes se recogen en dos precipitadores electrostáticos desde donde son transportadas a dos silos para su almacenamiento y posterior evacuación.

En la imagen [4] que se muestra a continuación aparecen los datos de generación de cenizas volantes en la Central térmica de Los Barrios. Toda la cantidad producida fue valorizada (R13).

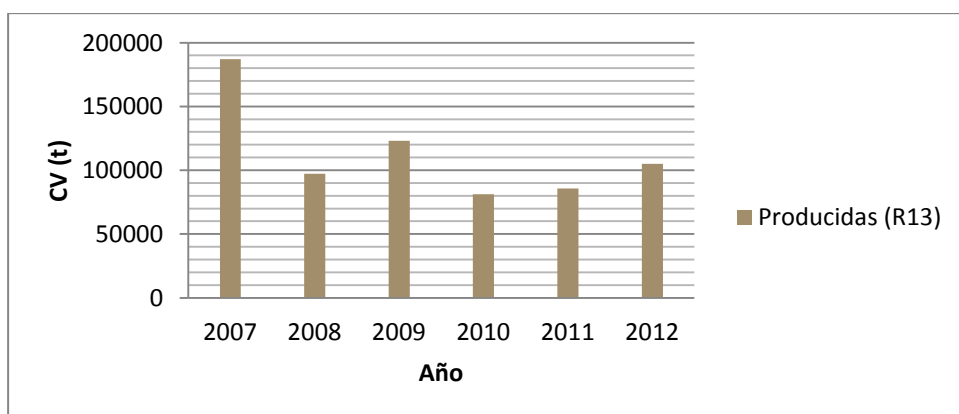


Figura 4 Evolución de la generación de cenizas volantes en la central térmica de Los Barrios.
(Según datos de PRTR-España, 2012)

Como se aprecia en la Figura [5], la tendencia seguida en la generación de cenizas volantes por la central térmica de Los Barrios, va acorde a la nacional.

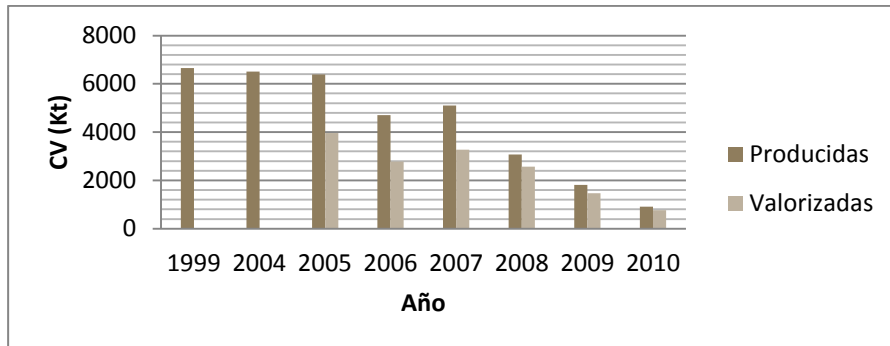


Figura 5 Producción de Cenizas volantes en España (Adaptado de CEDEX 2011)

Las cenizas empleadas en este trabajo, y cuya composición aparece reflejada en la tabla [2], fueron tomadas durante dos días, en los que se recogieron dos muestras por día. Posteriormente se mezclaron y emplearon sin ningún tratamiento previo. (Leiva et al., 2015)

Parámetros	Humedad	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃
m/m (%)	0.3	8.4	1.9	2.4	34.4	45.3	0.6	0.4	1.4	0.5

Tabla 2 Composición química de la ceniza volante (m/m %)(Leiva et al., 2015)

En cuanto al tamaño de partículas, tabla [3], se observa que más de un 80.2% se corresponde con un tamaño de menos de 65 μm.

Tamaño (μm)	>300	125	100	65	< 65
Distribución (%)	1.4	5.8	4.1	8.5	80.2

Tabla 3 Distribución por tamaños de la ceniza volante (m/m %)(Leiva et al., 2015)

Carbocal

Las espumas de carbonatación o carbocal es un residuo recogido en la Lista Europea de Residuos con el código 02 04 02: carbonato cálcico fuera de especificación, y que se genera en el proceso de la producción de azúcar.

La extracción de los azúcares de la remolacha con agua caliente en difusores tiene como resultado un jugo azucarado que además de azúcar contiene una serie de impurezas que hacen necesaria su depuración. Los componentes no azucarados que se encuentran en disolución o en solución coloidal se remueven del jugo mediante la adición de cal apagada (Ca(OH)_2) y dióxido de carbono (CO_2) en etapas sucesivas. Como resultado de este proceso se obtiene por una parte un jugo de más pureza (se pasa de un 85 a un 91% aprox.) y por otra, un precipitado formado por carbonato cálcico (CaCO_3) y por las impurezas anteriormente mencionadas. Mediante procesos de filtración y prensado de los precipitados se preparan las denominadas espumas de carbonatación o carbocal. Su factor de generación se estima en 0.24 t/ t de azúcar producido.



Ilustración 1 Obtención del carbocal (adaptación de Azucarera Ebro, 2013)

El residuo carbocal se emplea como corrector y fertilizante de suelos. Al ser un producto altamente alcalino, corrige la acidez excesiva aumentando el pH. También facilita la floculación de las partículas del suelo, creando una estructura en el mismo

que permite el desarrollo radicular de los cultivos, e interviene en los mecanismos de intercambio catiónico mejorando la fertilidad del suelo.

En este trabajo se ha empleado un carbocal comercial de Azucarera Ebro cuya composición química, suministrada por el productor, se muestra en la tabla [4].

Parámetros	Poder neutralizante	Caliza activa(CaCO ₃)	CaO	CaCO ₃	Na ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	MgO	Mat. orgánica
m/m(%)	30*	15	45.29	69.92	0.03	0.50	1.50	0.05	2.43	6.26

* Kg CaO/100Kg producto

Tabla 4 Composición química del carbocal (Azucarera Ebro, 2013)

En relación a la granulometría, más del 98.2 % de las partículas de carbocal suministrada tenían un tamaño de 0.02mm.

Concha de mejillón

La concha de mejillón es un residuo de la industria conservera que podría catalogarse según el código LER de la siguiente manera: 02 03 04 materiales inadecuados para el consumo o la elaboración.

El procesado del mejillón en la industria conservera implica la separación de la concha del molusco, operación que se realiza por vibración tras el desgranado (separación de los individuos) y la cocción (apertura de las valvas) del mismo. Como resultado se obtienen importantes cantidades de este residuo.

En España la mayor parte de la producción de mejillón se concentra en Galicia. De acuerdo a datos suministrados por la Consejería de Medio rural y Marino de la Xunta de Galicia, en el año 2014 la producción de mejillón en Galicia fue de 235.459 T, de las cuales un 40.79% se destinaron a la industria conservera. Considerando que la

concha del mejillón supone el 33% aproximadamente del peso total del individuo, estaríamos hablando de una generación anual de este residuo de 3.169.473 T aproximadamente, según datos del 2014.

El mejillón que se cultiva en Galicia se corresponde principalmente con la especie *Mytilus galloprovincialis*. Este molusco bivalvo presenta una concha constituida por dos valvas similares formadas por cristales de carbonato cálcico incrustados sobre una matriz proteica conocida como conquiolina. Ambas valvas quedan recubiertas por una fina película, o periostraco, de color oscuro y naturaleza proteica en las que se pueden observar unas líneas concéntricas llamadas estrías de crecimiento.

Las conchas de mejillón molidas (CMM) empleadas en este trabajo fueron suministradas por el departamento de ingeniería química y ambiental de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Sevilla, procedentes de la empresa Abonomar S.L.

En la figura [6] se pueden observar los resultados obtenidos en un análisis de difracción de rayos x (DRX) de una muestra de concha de mejillón molida (CMM) procedente de Abonomar S.L. El carbonato cálcico biomineralizado aparece mayoritariamente en forma de calcita y en menor medida como aragonito. Minoritariamente aparece otro polimorfo de CaCO_3 como es la vaterita. (Rodríguez Álvaro, R. 2014).

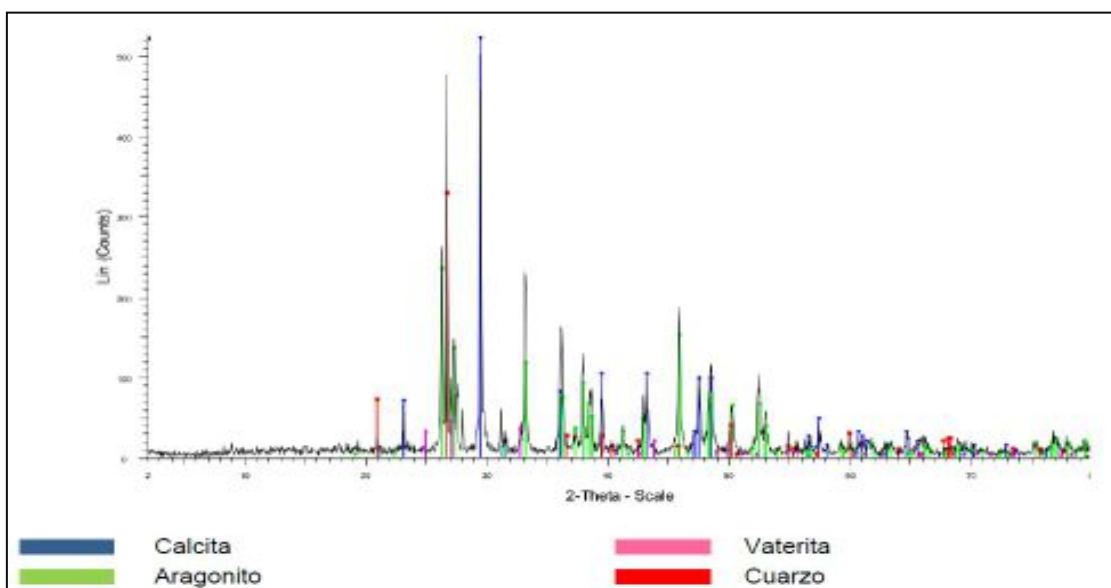


Figura 6 Difractograma de una muestra de CMM (Rodríguez Álvaro, R. 2014).

Los resultados obtenidos en el análisis DRX (Tabla [7])corroboran los resultados de un análisis de fluorescencia de rayos x (FRX) realizado a la misma muestra. Aproximadamente el 95% se corresponde con carbonato cálcico. (Rodríguez Álvaro, R. 2014).

Parámetros	m/m (%)	Parámetros	m/m (%)
CaCO ₃ *	94.664	K ₂ O	<0.006
SiO ₂	2.580	P ₂ O ₅	0.105
Na ₂ O	0.508	SrO	0.192
Al ₂ O ₃	<0.01	Br	0.012
SO ₃	0.308	ZnO	<0.004
MgO	0.277	CuO	0.011
Fe ₂ O ₃	<0.005	ZrO ₂	0.010

Tabla 5 FRX de una muestra de CMM (Rodríguez Álvaro, R. 2014).

La granulometría de la muestra CMM se realiza según la UNE-EN 933-1 por tamizado, y sus resultados se muestran en la figura []

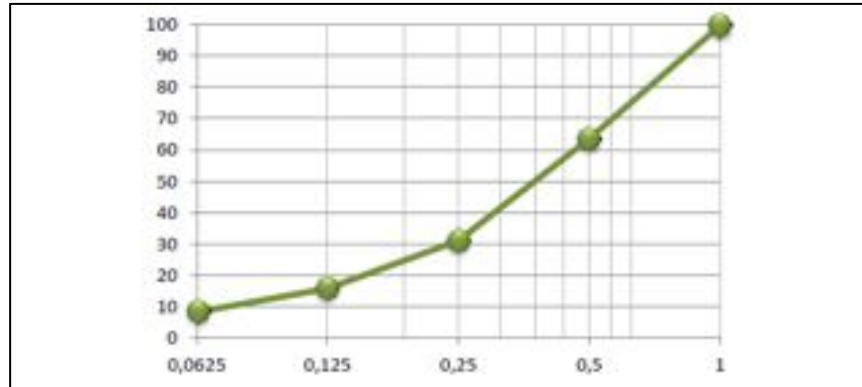


Figura 7 Curva granulométrica de una muestra de CCM (Rodríguez Álvaro, R. 2014).

3.1.2. *Cyperus Alternifolius*

En los ensayos llevados a cabo en este trabajo se utilizaron ejemplares de *Cyperus Alternifolius* procedentes de la piscihuerta de Blanco White de la Escuela internacional del agua en el complejo educativo provincial de la Diputación d Sevilla. Principalmente se eligió esta especie por su disponibilidad y por la capacidad demostrada que posee para oxigenar el medio.

Cyperus Alternifolius (Linneus, 1767), más conocida como paraguïta, es una planta de la familia de las Cyperaceae natural de Madagascar. Se trata de una planta acuática (macrófita) emergente ya que habita suelos anegados permanente o temporalmente, dejando una parte de su estructura vegetativa fuera del agua y otra dentro.



Imagen 4 Cyperus Alternifolius por Simon Springett (Dominio público)

Es una planta perenne y sus hojas están dispuestas simétricamente a modo de paraguas. Su tallo, de 4-7 mm, tiene un tamaño que varía entre los 50-150 cm de altura. Presenta un rizoma bastante corto y horizontal.

Cyperus Alternifolius, al tratarse de una planta acuática, presenta una adaptación anatómica llamado aerenquima que facilita la transferencia de oxígeno desde los órganos fotosintéticos, que están en contacto con el aire, hasta las raíces, y desde allí a la rizosfera. El aerenquima está formado por células de muy variada forma, y en el caso de la especie que nos ocupa de origen esquizógeno y lisígeno (Seago et al. 2005). Esta morfología celular da lugar a espacios intercelulares muy grandes interconectados llamados laguna o cámaras que pueden llegar a constituir el 70% del volumen de órgano.

Si la cantidad de oxígeno transportado desde los tejidos aéreos a la zona de la raíz supera las exigencias de la planta, se puede producir difusión en el medio acuoso circundante (Moc, K., 1988). El flujo de oxígeno que se establece desde el aerenquima de la raíz hasta la rizosfera se conoce como pérdida de oxígeno radial (POR). Tiene que ver con las presiones parciales del gas dentro y fuera de la raíz, y se relaciona con el aumento de oxígeno disuelto en el rizoma y alrededores.

3.1.3. Microalgas

Las microalgas son organismos unicelulares eucariotas fotosintéticos capaces de realizar fotosíntesis oxigénica transformando la energía luminosa en energía química con una eficiencia cuatro veces superior a la de las plantas. Su importancia radica en su papel como productores primarios de la cadena trófica, que las constituyen en las primeras formadoras de materia orgánica. Por su tamaño reducido y variado (5–50 μm en promedio) son de fácil captura y digestión por multitud de organismos que se alimentan en forma directa del fitoplancton. (Abalde, 2004). Además debido a que realizan fotosíntesis oxigénica se consideran una importante fuente de oxígeno disuelto en el medio acuático.

En condiciones normales todas las clases de microalgas poseen invariablemente la clorofila-a que confiere el color verde a las algas y al menos un pigmento accesorio, que puede enmascarar en ocasiones a la clorofila a (Moreno Bayón J.P. 2010).

Las condiciones óptimas de temperatura, intensidad luminosa, salinidad, nutrientes y pH para el crecimiento de microalgas, varían ampliamente de una especie a otra. El nitrógeno es el nutriente más importante para las microalgas (después del carbono) y se incorpora como nitrato (NO_3^-) o como amonio (NH_4^+) (Hernández-Pérez, A. 2014).

Recientemente, investigadores de la Universidad de Huelva, han aislado en las aguas del Río Tinto, aguas con pHs que oscilan entre 1.7 y 1.3, con altas concentraciones de metales pesados y de ácido sulfúrico en disolución, un microalga con un carotenoide enriquecido (*Coccomyxa* sp. (cepa onubensis)) resistente a estas extremas condiciones ambientales.

Las microalgas empleadas en este trabajo son de crecimiento espontáneo y proceden de tanques de laboratorio que el grupo TAR tiene en la Escuela Politécnica Superior de Sevilla.

3.1.4. Fangos Mixtos

En el proceso de depuración de las aguas residuales y como resultado de los diferentes tipos de tratamientos, se producen los fangos de depuración. En el tratamiento primario, una vez que se ha eliminado del agua los sólidos gruesos, las arenas y las grasas (pretratamiento), se separan los sólidos en suspensión por decantación dando lugar a los fangos primarios. Las partículas más finas y disueltas que no sedimentan en el proceso anterior pasan al reactor biológico (fangos activos) donde son fijadas y metabolizadas por las bacterias en presencia de oxígeno. A continuación se separa la biomasa bacteriana del agua en el decantador secundario dando lugar a los fangos secundarios o biológicos. La parte de estos que no se recicla puede mezclarse con los fangos primarios dando lugar a los fangos mixtos.

Los lodos de depuración se consideran un residuo y según la lista Europea de Residuos publicada por la Orden MAM/304/2002, están catalogados con el código 19 08 05: Lodos del tratamiento de aguas residuales urbanas.

A continuación, en la tabla [6], se muestra la composición típica de los fangos procedentes de la depuración de aguas residuales domésticas.

	Fangos primarios	Fangos secundarios (Fangos activos)	Fangos digeridos
S.S (g/hab.día)	30-36	18-29	31-40
Contenido en agua (%)	92-96	97,5-98	94-97
S.S.V (% S.S)	70-80	80-90	55-65
Grasas (% S.S)	12-16	3-5	4-12
Proteínas (% S.S)	4-14	20-30	10-20
Carbohidratos (% S.S)	8-10	6-8	5-8
Ph	5,5-6,5	6,5-7,5	6,8-7,6
Fósforo (P) (% S.S)	0,5-1,5	1,5-2,5	0,5-1,5
Nitrógeno (N) (% S.S)	2-5	1-6	3-9
Bacterias patógenas (Nº por 100 ml)	3-5 10-10	100-1000	10-100
Organismos parásitos (Nº por 100 ml)	8-12	1-3	1-3
Metales pesados (Zn, Pb, Cu) (% S.S)	0,2-2	0,2-2	0,2-2
Cantidad de fango (l/hab.día)	0,70	1,70	0,90

Tabla 6 Composición de fangos procedentes de la depuración (Moscardó Benet, M. M. 2013).

En este trabajo se emplearon fangos mixtos procedentes de la E.D.A.R. Copero propiedad de la empresa pública EMASESA S.A. La generación de este residuo, según fuentes del Registro Estatal de emisiones y fuentes contaminantes, en las instalaciones de la planta, ascendió a 27.000 t en el 2013, de las cuales la mitad fueron valorizadas en el tratamiento de suelos (R10) y la otra mitad empleadas en el reciclado o recuperación de sustancias orgánicas que no se utilizan como disolventes (incluidas las operaciones de formación de abono y otras transformaciones biológicas) (R3). (PRTR-España, 2013).

En la tabla [7] , se recogen datos sobre la composición de los fangos mixtos empleados en este trabajo.

Parámetro	Valor	Unidades
DQO	40.000	ppm
Sólidos totales	57.000	ppm
Volátiles	40.000	ppm
alcalinidad	3500	ppm
Ácidos grasos volátiles (como CaCO ₃)	1600	ppm
pH	7.4	-
Conductividad	3.85	mS/cm

Tabla 7 Composición de los fangos mixtos de la E.D.A.R. Copero

3.2. Determinación de parámetros físico-químicos

3.2.1. Determinación de pH

El pH mide la concentración de iones hidrógeno en una disolución y queda definido por la siguiente ecuación:

$$pH = -\log[H^+]$$

La escala de pH proporciona un modo conveniente de expresar la acidez y la basicidad de las disoluciones acuosas. Un pH elevado indica una baja concentración de iones H⁺ y por lo tanto una alcalinización del medio. Por el contrario, un pH bajo indica una acidificación del medio. En atención al pH existe una clasificación de las aguas de minería. Tabla []

Clase	pH
Altamente ácidas	1,5 a 4,5
Blandas, ligeramente ácidas	5,0 a 7,0
Duras, neutras a alcalinas	7,0 a 8,5
Blandas alcalinas	7,5 a 11,0
Muy salinas	6,0 a 9,0
Blandas ácidas	3,5 a 5,5

Tabla 8 Clasificación de aguas de minería (White 1968).

El pH de una masa de agua es un parámetro a considerar cuando queremos determinar la especiación química y solubilidad de las sustancias orgánicas e inorgánicas en el agua. Es un parámetro que influye en los procesos biológicos (ej. fotosíntesis, respiración), en la disponibilidad de nutrientes esenciales (ej. NH_4^+ , PO_4^{-3} y Mg_2^+) y en la movilidad de determinados metales pesados, por citar algunos ejemplos.

En la experiencia realizada en este trabajo se realizó un seguimiento en el tiempo de los valores de pH en las columnas, para ver la eficacia de cada residuo cálcico añadido en el aumento de pH.

El valor del pH se midió con un equipo multiparamétrico portátil marca HACH modelo HQ30d con la sonda de pH acoplada.

3.2.2. Determinación del potencial de óxido-reducción (Eh)

El potencial redox (Eh) es la valoración de la capacidad oxidante o reductora del medio, se mide en milivoltios o voltios. Un valor Eh positivo y de alta magnitud es indicativo de un ambiente que favorece las reacciones de oxidación. Por otra parte, un valor redox negativo y de baja magnitud es indicativo de un ambiente altamente reductor.

En los drenajes ácidos de mina (AMD) el potencial redox indica el grado de oxidación de los sulfuros, por tanto, da una medida de la generación o no de acidez. Además a través de la relación Fe_2^+/Fe total podemos determinar los límites de las zonas de predominancia de la fase ferrosa (Fe_2^+/Fe total = 50 a 100%) y de la fase férrica (Fe_2^+/Fe total = 0 a 50%), ver figura []. En esta misma figura se observa que, las aguas ferrosas ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) tienen un $Eh < 650$ mV, mientras que la aguas férricas (Fe_2^+/Fe_3^+) tienen el $Eh > 650$ mV. La medida de pH no es suficiente para indicar la acidez potencial de los drenajes de mina, ya que a pH cercanos a neutro pueden existir elevadas concentraciones de Fe_2^+ que generan acidez si se oxida e hidroliza. (Aduvire, O. 2006)

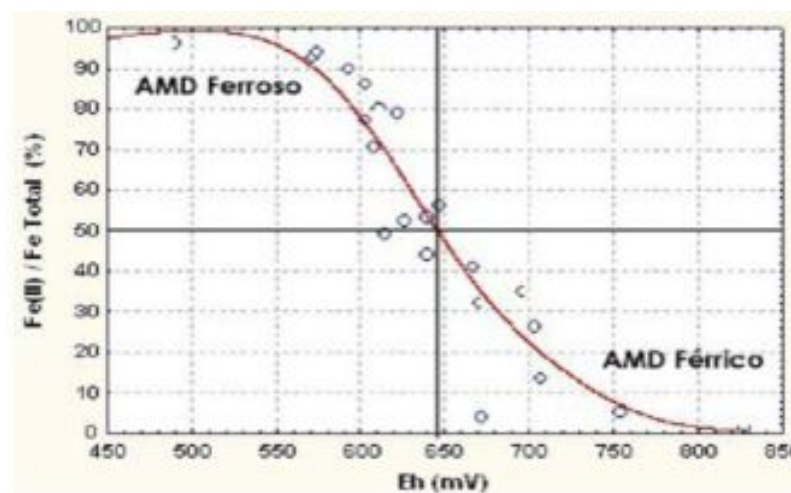


Imagen 5 Relación Eh y ratio Fe_2^+/Fe total con datos de AMD corregidos a valores que se obtendrían con electrodos estándar de hidrógeno Clasificación de aguas de minería (Aduvire, O. 2006).

El valor del potencial redox se midió con un equipo multiparamétrico portátil marca HACH modelo HQ30d con la sonda de Eh acoplada, con el fin de observar la evolución en el grado de oxidación de los de los compuestos intervinientes.

3.2.3. Determinación del oxígeno disuelto

La medida de oxígeno disuelto (OD) es la medida de la presión parcial del oxígeno disuelto en una muestra en disolución. Se mide en mg/l. Es un parámetro que está muy relacionado con la temperatura ya que está afecta de manera directa a la solubilidad del gas en la muestra.

De manera general, el aporte de oxígeno en el agua tiene que ver por un lado, con la entrada de oxígeno atmosférico por procesos físicos de advección (movimiento horizontal del aire causado principalmente por variaciones de la presión atmosférica cerca de la superficie) y de difusión; y por otra, con la generación de oxígeno dentro de la masa de agua por la actividad de organismos fotosintéticos.

La actividad fotosintética de las plantas y algas hace que los niveles de OD varíen a lo largo del día, aumentado a lo largo de la mañana, alcanzando un máximo por la tarde, y disminuyendo por la noche como resultado de la respiración de las mismas.

Para la medición del OD en este trabajo se empleo el mismo equipo que para las mediciones de potencial redox y pH (equipo multiparamétrico portátil marca HACH modelo HQ30d), con la sonda de OD acoplada.

Las mediciones de OD se realizaron con el fin de evaluar la capacidad de las plantas y microalgas de incorporar OD a las muestras de agua y además para poder analizar los fenómenos redox ocurridos en las mismas.

Para evitar la entrada de oxígeno atmosférico, las columnas se mantuvieron tapadas y las mediciones se realizaron introduciendo la sonda con el máximo cuidado

posible. El control de la temperatura, factor influyente en la cantidad de OD, fue más complicado, debido por un lado a las variaciones diarias de temperatura y por otro a que las columnas necesitaban estar expuestas a la luz solar para mantener la actividad fotosintética de las plantas y algas. Para minimizar el efecto de la temperatura las mediciones se realizaron a la misma hora del día, entre las 10 y las 11 horas de la mañana.

3.3. Proceso experimental

3.3.1. Toma de muestras y preparación del sistema de columnas de ensayo

Las muestras de suelo y agua (Imagen (6)) se recogieron el día 22 de septiembre de 2014 en la explotación minera de sulfuros a cielo abierto llamada Cerro Colorado, perteneciente al complejo minero de Minas de Riotinto en Huelva. Esta explotación se caracteriza por estar formada por tres tipos de mineralización bien definidos: Stockwork de sulfuros dentro de las rocas volcánicas, sulfuros masivos sedimentarios situados sobre el stockwork y monteras de hierro (Gossan) situadas en superficie que alcanzan hasta los 70 m de profundidad, procedentes de la meteorización de los sulfuros masivos y stockworks aflorantes (García J 1992).



Imagen 6 Cerro Colorado. Punto de toma de muestras (©2015 Google Inst. Geogr. Nacional)

La corta del Cerro Colorado es una corta abandonada que se encuentra en fase de llenado. Está alimentada por drenajes de minería subterránea y escorrentía

superficial sobre terrenos mineros. La tabla [9] muestra un ensayo que se realizó in situ en sus aguas superficiales en 2005.

Corta minera inundada	pH	CE mS/cm	Eh mV	OD		Fe(II) mg/l	Fe(III) mg/l	Fe total mg/l	Acidez (mg/l eq. CaCO ₃)		
				mg/l	% sat.				pH 3,7	pH 5,0	pH 8,3
Angostura	3	2630	794	8,5	97	15	95	110	210	700	970
Aznalcóllar	3,6	8960	639	6,4	81	0,7	2,8	3,5	nd	730	2100
Cerro Colorado	2,2	13300	850	4,6	56	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Concepción	3	2580	773	8,3	96	7,5	47,5	55	140	610	830
Confesionarios	2,5	6660	822	8,3	93	10	812	822	2080	4040	4810
Corta Atalaya	1,2	70100	584	0	0	32500	3950	36450	16670	32660	77860

Tabla 9 Resultados de los parámetros físico-químicos determinados in situ en el agua superficial de los lagos mineros (López Pamo, E.,2008)

El alto valor de potencial redox es indicativo de condiciones fuertemente oxidantes, e indican que el hierro disuelto se encuentra mayoritariamente oxidado (en forma de Fe(III)).



Imagen 7 Mina de Cerro Colorado en Riotinto por Víctor Fernández Salinas (CC BY 2.0)

Una vez recogidas las muestras de agua y suelo, se procedió a montar en el laboratorio un sistema de columnas de ensayo. La elección de la zona de montaje principalmente tuvo que ver con la presencia de luz directa, ya que la actividad de las plantas y de las algas se ve influenciada directamente por está. Por este motivo se decidió colocar el sistema frente una ventana del laboratorio. El sistema se montó el día 12 de noviembre de 2014.

Sobre un soporte metálico se colocaron siete columnas de ensayo, seis de ellas se rellenaron con 200 ml de suelo ácido y 800 ml de agua ácida, y una séptima

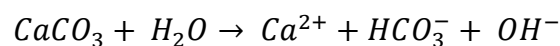
únicamente con 1000 ml de agua ácida de manera que sirviera como punto de control para referenciar las medidas tomadas.

Los dos medidores multiparamétricos se colocaron ajustados también al soporte metálico para facilitar la medición de los parámetros.

3.3.2. Adición de residuos cálcicos

Con la finalidad de aumentar el pH de las muestras, en las seis columnas de ensayo montadas (a excepción de la columna control), se fueron adicionando diferentes residuos cálcicos, hecho que sirvió para codificarlas. En las dos primeras columnas se adiciono concha molida de mejillón (CCM) de manera que se codificaron como CCM1 y CCM2. En las dos siguientes se añadió el residuo carbocal (CAB), así que se codificaron como CAB1 y CAB2, y a las dos últimas se añadieron cenizas volantes, quedando codificadas como CV1 y CV2. La columna control al no tener ningún tratamiento paso simplemente a codificarse como CC.

La subida de pH se relaciona con el aumento de los iones hidroxilos de acuerdo a la ecuación que se muestra a continuación:



La adición de los diferentes residuos se realizó de forma gradual y se encaminó a determinar la efectividad de cada uno de ellos en el aumento del pH de las muestras.

3.3.3. Adición de microalgas

Las microalgas (AG) se añadieron en todas las columnas, excepto en la control, debido a su capacidad de liberar oxígeno en el medio, y con la finalidad de ver la contribución de éstas de manera independiente, en el aumento del OD. Se realizó una única adición de microalgas en cada columna.

3.3.4. Adición de microalgas y *Cyperus Alternifolius*

Como se pudo ver en puntos anteriores, le especie de macrofita *Cyperus Alternifolius*, tiene la capacidad de liberar oxígeno por la raíz de manera que su presencia, al igual que la de las microalgas, determinaría un aumento del OD.

Esta planta no se añadió en todas las columnas, de modo que se pudiera evaluar la eficacia de la acción conjunta de plantas y microalgas en el aumento de OD. Las columnas a las que se les añadió la planta fueron: CCM1, CAB2 y CV1, y por comparación con sus análogas en cuanto a tratamientos, CCM2, CAB1 y CV2 se valoró la eficacia de la acción conjunta en el aumento de OD.

Las plantas se añadieron en el mismo momento que las algas.



Imagen [] CCM1 con *Cyperus Alternifolius* y CCM2

3.3.5. Adición de lodos mixtos de depuradora

Las condiciones para que puedan arrancar las poblaciones de microalgas y plantas son la presencia de nitrógeno, fósforo y materia orgánica. Por este motivo y debido a sus características se adicionaron los lodos mixtos (LM) de depuración en todas las columnas (excepto CC). Como en el caso de las plantas y las microalgas, la adición fue puntual.

3.3.6. Tabla resumen de los tratamientos realizados

En la tabla [] que se muestra a continuación se presenta un resumen de los tratamientos realizados en concreto en cada columna.

Fecha	Cod. *	CCM1	CCM2	CAB1	CAB2	CV1	CV2
12/11/2014	V0						
19/11/2014	1.V0						
19/11/2014	1.Vf	3,16 g CMM	3,17 g CMM	3,11 g CAB	3,09 g CAB	3,11 g CV	3,02 g CV
26/11/2014	2.V0						
26/11/2014	2.a.Vf*	1 g CMM	1g CMM	0,8 g CAB	1,03 g CAB	+1 g CV	0,12 g CV
26/11/2014	2.b.Vf	1g LM	1g LM	0,81 g LM	1 g LM	1 g LM	0,8 g LM
02/12/2014	3.V0						
04/12/2014	3.Vf	3g CCM	3g CCM	3g CAB	3g CAB	3g CV	3g CV
05/12/2014	4.V0						
05/12/2014	4.Vf	52,3 g AG y plantas	52,34 g AG	52,93 gr AG	52,86 g AG y plantas	51,17 g AG y plantas	53,02 g AG
16/12/2014	Vf						

Tabla 10 Tratamientos realizados en las columnas

En cada tratamiento realizado se hizo una medición de pH, OD y Eh, antes y después del mismo. Dado que las mediciones y los tratamientos se realizaron en el mismo día, para poder relacionarlos de una manera sencilla se incluyó una nueva codificación, que será la que se utilice en el apartado de resultados. El 0 que aparece en la nueva codificación se corresponde con una medida inicial, anterior al tratamiento. La f se atribuye a la medida una vez se ha hecho el tratamiento. Los números establecen los tratamientos en fecha.

4. RESULTADOS

4.2. Columna control (CC)

En la columna control no se realizó ningún tratamiento. Los resultados de las mediciones realizadas en ella atienden a la evolución propia del agua.

En cuanto al pH (Figura 8) no se observaron variaciones significativas, oscilando los valores entre 2.2 y 2.5.

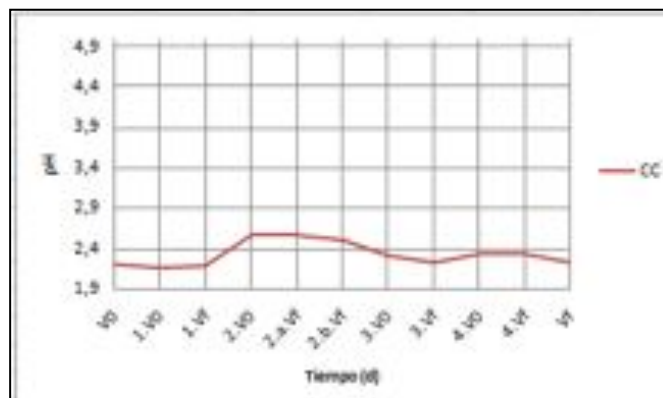


Figura 8 Evolución de pH en CC

*Nótese que en las representaciones para la columna control, la codificación del tratamiento que aparece en eje de abscisas hace referencia unal tiempo pues como se comento anteriormente no se realizó ningún tratamiento.

En cuanto a los valores de OD, se observó un alto valor el primer día de medición, resultado quizás a la oxigenación del agua en el momento de llenar la columna. La curva presenta una forma de campana de gauss invertida (Figura 9).

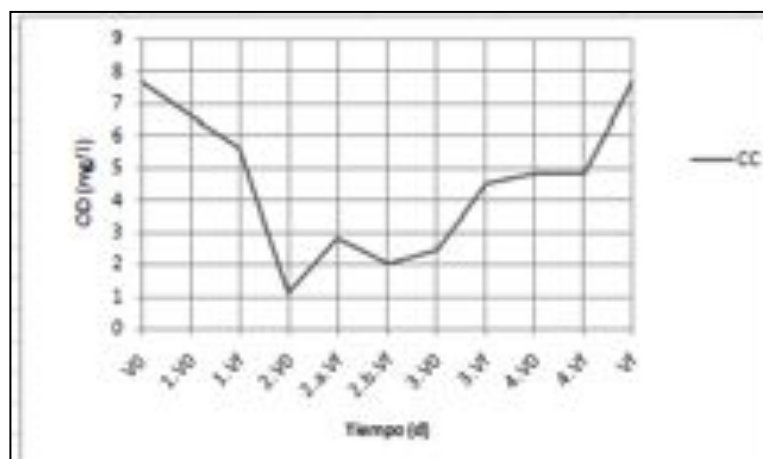


Figura 9 Evolución de OD en CC

Como se puede observar en la figura 10 el potencial redox sigue un patrón parecido al del OD.



Figura 10 Evolución de Eh en CC

4.3. Columnas tratadas con concha de mejillón molida (CCM)

Con la adición de CCM, residuo con el mayor contenido en CaCO_3 , se consiguió subir el pH hasta 4.42 en el caso de CCM1 y 4.05 en CCM2.

A lo largo del tiempo y con las diferentes adiciones de CCM el pH (Figura 11) fue por lo general aumentando en ambas columnas, si bien se noto un cambio en la tendencia de subida cuando a ambas columnas se les introdujeron las algas (4.V0). En la columna CCM2 en el momento que se introdujeron las algas también se pusieron las plantas. Este hecho se relaciona con la capacidad que tienen las plantas y las algas de introducir OD en el agua. Las plantas se mantuvieron vivas durante toda la experiencia.

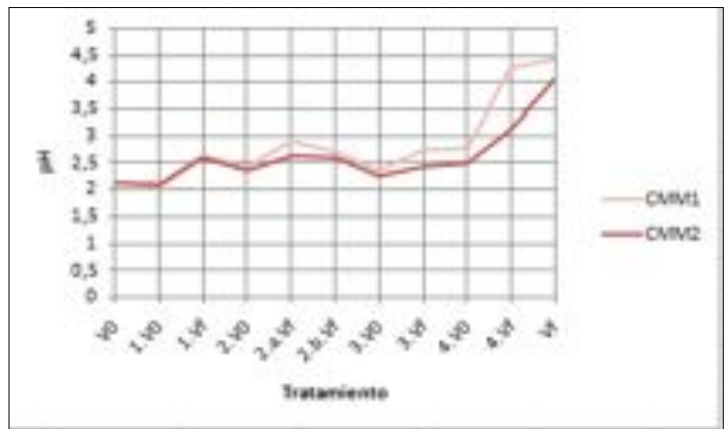


Figura 11 Evolución del pH en CCM1 y CCM2

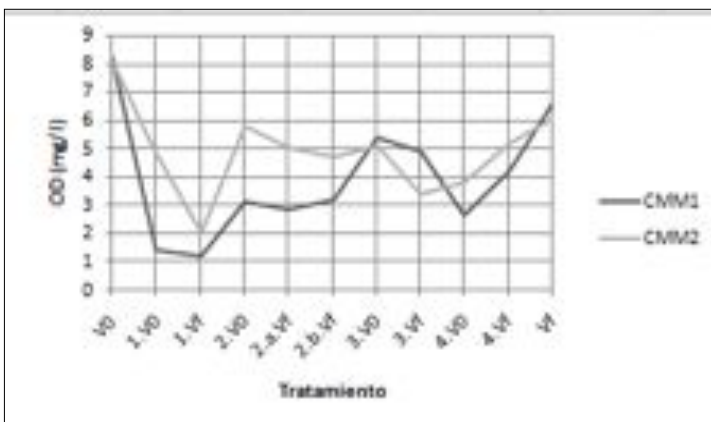


Figura 12 Evolución del OD en CCM1 y CCM2

En relación al OD (Figura 12), su evolución en el tiempo parece seguir un patrón parecido al de la CC, con un valor elevado en el inicio. Al igual que ocurre con el pH, se observa un aumento de OD con la adición de las algas (CCM2) y algas y plantas (CCM1), siendo más acusado en este último.

La evolución del potencial redox (Figura 13) en ambos casos (CCM1 y CCM2) es similar. El potencial redox decae sin tener variaciones dependientes de los tratamientos.

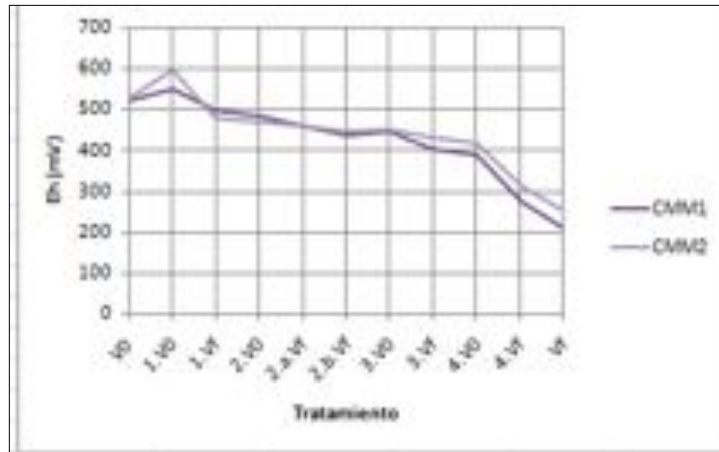


Figura 13 Evolución de Eh en CCM1 y CCM2

4.4. Columnas tratadas con Carbocal (CAB)

Las columnas tratadas con carbocal experimentaron un ligero aumento de pH. La columna CAB1 a la que no se le había añadido planta (en 4V0) alcanzó un nivel más alto de pH que la columna que tenía las plantas y las algas (CAB2).

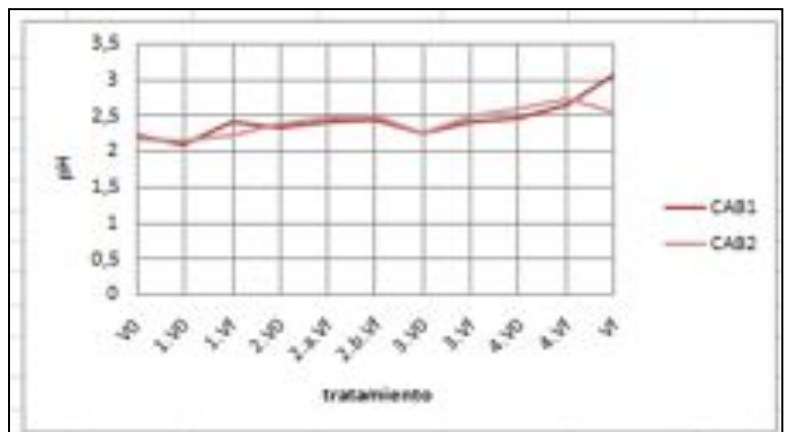


Figura 14 Evolución del pH en CAB1 y CAB2

Las plantas aparecieron muertas entre 4.Vf y Vf. En CAB2.

La evolución del OD (Figura 15) se es muy similar a las vitas para CC y CCM. Notese en este caso concreto que aparece un aumento del OD al introducir la planta pese a que esta muriese a los pocos días.

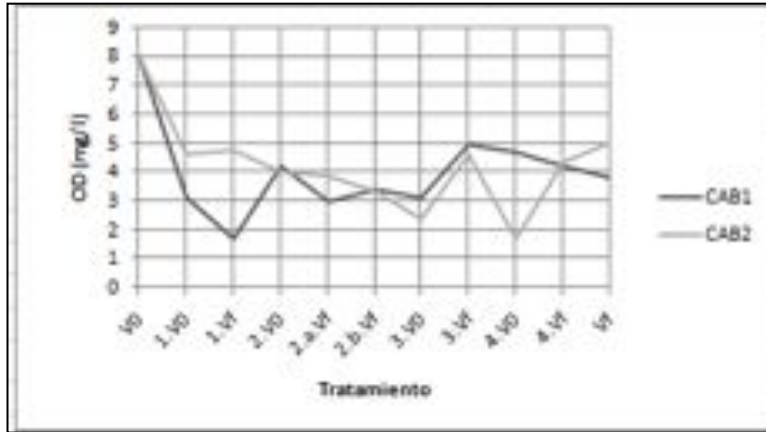


Figura 15 Evolución del OD en CAB1 y CAB2

En cuanto al potencial redox (Figura 16) vemos una disminución con el tiempo con un aumento que se corresponde con la introducción de plantas y algas, siendo mayor para la columna que presentaba conjuntamente las plantas y las algas.

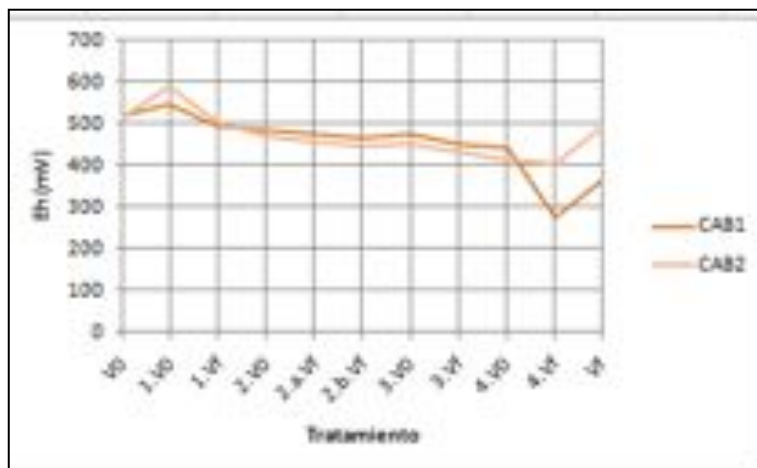


Figura 16 Evolución de Eh en CAB1 y CAB2

4.5. Columnas tratadas con cenizas volantes

El aumento de pH al añadir cenizas volantes en las columnas resulto ser insignificante para ambas. Los valores aumentaron tan solo una décima.

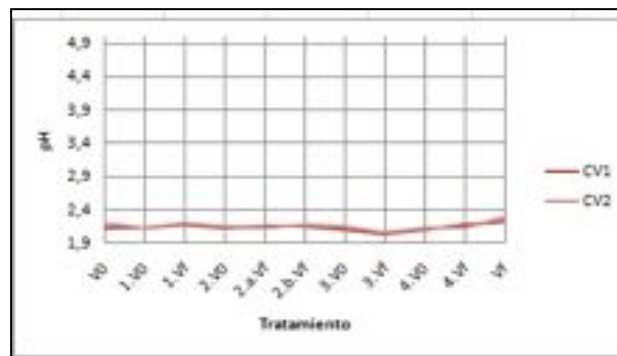


Figura 17 Evolución de pH en CV1 y CV2

En cuanto a la evolución de OD (Figura 18) , los patrones que se dibujaron fueron muy similares a los de las columnas tratadas con carbocal. La columna que contenía conjuntamente a algas y plantas (CV1) alcanzó mayores niveles de OD, pese a que las plantas murieron al poco tiempo de introducirlas (Entre 4Vf y Vf). Sin embargo en CV2 empezó a aparecer una interfase con algas en los últimos días de la experimentación.

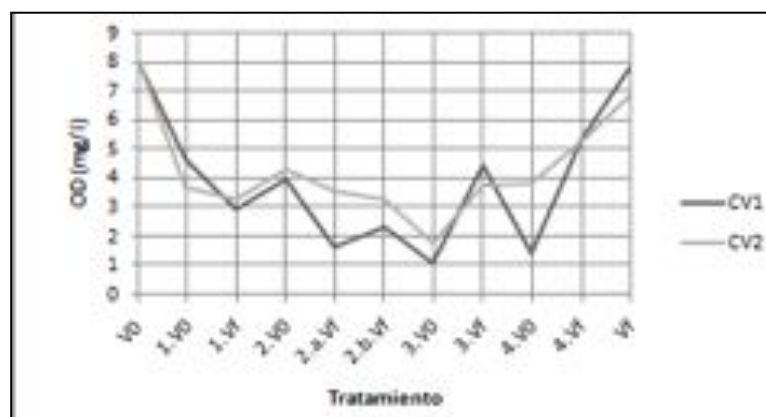


Figura 18 Evolución del OD en CV1 y CV2

El potencial redox varió muy poco con el tiempo y los tratamientos. El valor máximo en ambas columnas lo alcanzó una vez se introdujeron las algas y las plantas.

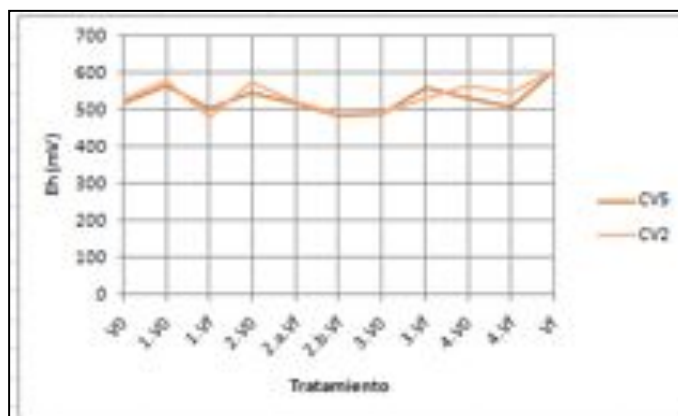


Figura 19 Evolución de Eh en CV1 y CV2

5. CONCLUSIONES

1. Cuanto mayor es la cantidad de CaCO_3 en el residuo mayor es el aumento del pH.
2. Las plantas no sobreviven si se introducen a pH inferiores a 3. La adición de residuos cálcicos hasta un valor de 3.5-4 posibilita la actividad posterior de *Cyperus Alternifolius* en este medio
3. Los lodos mixtos de depuradora parecieron aportar los nutrientes necesarios a las plantas y a las algas.
4. La actividad conjunta de algas y plantas introducidas de forma simultánea tiene por lo general mejores resultado en cuanto a pH, oxígeno disuelto y potencial redox.
5. Este tratamiento es muy favorable en cuanto a costes frente a simpoles adicionales de Ca mineral como las propuestas a nivel industrial, y que generalmente no se aplican por los costes que conllevan.

6. BIBLIOGRAFÍA

AENOR, 2013. UNE-EN-450-1. Cenizas volantes para hormigón. Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad

Aineto Goñi, M. (2009). Escorias y cenizas volantes de gasificación de carbón. Aplicación a la producción de áridos ligeros expandidos. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Castilla La Mancha. [En línea] <http://www.mecd.gob.es/portada-mecd/>

Abalde, J. y Herrero, C. 2004. Microalgas en acuicultura: calidad nutricional. ALGAS ,32, 16-18.

Aduvire, O. 2006. Drenaje ácido de mina. Generación y tratamiento. IGME. [En línea] http://info.igme.es/SIDIMAGENES/113000/258/113258_0000001.PDF

ASGMI. 2009. Pasivos Ambientales Mineros-Manual para el Inventario de Minas Abandonadas o Paralizadas. Asociación de Servicios de Geología y Minería Iberoamericanos. [En línea] <http://www.lneg.pt/>

Baquero Ubeda, J.C. et al. 2008. Tratamiento de Aguas Ácidas. Prevención y Reducción de la Contaminación. Macla 10,44-47

CEDEX (2011). Ficha técnica 3.1. Cenizas volantes de carbón y cenizas de hogar o escorias. [En línea] <http://www.cedex.es>

Elías, X. (2009). Residuos destinados a la fabricación de materiales densos. En X. Elías (Ed.) Reciclaje de residuos industriales: Residuos sólidos urbanos y fangos de depuradora (pp. 341-408). Madrid: Ediciones Díaz de Santos.

Environmental protection Agency (EPA).2000. [Abandoned Mine Site Characterization and Cleanup Handbook](#). USEPA, WA. Washington D. C.

Environmental protection Agency (EPA).2005. Prevention of Acid Mine Drainage Generation from Open-Pit Highwalls: Final Report Mine Waste Technology Program Activity III, Project 26. USEPA, WA. Washington D. C.

EURELECTRIC/ECOBA (2011).Briefing: The Classification of Coal Combustion Products under the revised Waste Framework Directive (2008/98/EC). [En línea] <http://www.eurelectric.org/media/>

EURELECTRIC/ECOBA (2010).Production and Utilisation of CCPs in 2010 in Europe (EU 15). [En línea] <http://www.ecoba.com/>

España. Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos. Boletín Oficial del Estado, 43, de 19 de febrero de 2002.

España. Ley 22/1973, de 21 de julio, de Minas. Boletín Oficial del Estado, 176, de 24 de julio de 1973.

España. Real Decreto 2994/1982, de 15 de octubre, sobre restauración de espacio natural afectado por actividades mineras. Boletín Oficial del Estado, 274, de 15 de noviembre de 1982.

España. Real Decreto 975/2009, de 12 de junio, sobre gestión de los residuos de las industrias extractivas y de protección y rehabilitación del espacio afectado por actividades mineras. Boletín Oficial del Estado, 143, de 13 de junio de 2009.

Esteban Delgado, F.J. (2006). Caracterización microestructural y cristalográfica de la Concha Prismatofoliada de Pectinoidea, Anomioidea y Ostreoidea (Pteriomorphia: Bivalvia). Implicaciones Evolutivas. Tesis doctoral. Universidad de Granada, Facultad de Ciencias. [En línea] <http://digibug.ugr.es/handle/10481/1378#.VINWcr936cE>

Francisco Fuentes, F. y Massol-Deyá, A. 2002. Manual de laboratorios. Ecología de microorganismos. Universidad de Puerto Rico [En línea]. <http://www.uprm.edu/biology/profs/massol/manual/>

Fernández Caliani, J.C. 2008. Una aproximación al conocimiento del impacto ambiental de la minería en la Faja Pirítica Ibérica Macla 10,23-28.

García J. Y Marínez J. 1992. Recursos minerales de España. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Garbayo, I. et al. 2012. Identification and physiological aspects of a novel carotenoide-enriched, metal-resistant microalga isolated from acidic river in Huelva (Spain). *Journal of Phycology*. 48 (3), 607–614.

H. Li, Z.H. Ye, Z.J. Wei, M.H. Wong, 2010. Root porosity and radial oxygen loss related to arsenic tolerance and uptake in wetland plants. *Environmental Pollution* 159,30-37

Hernández-Pérez, A. y Labbé, Jose I. 2014. Microalgas, cultivo y beneficios. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*, 49, 4, Nº 2, 157-173.

Herrera Herbert, J. 2006. Métodos de minería a cielo abierto. Escuela Técnica Superior de ingenieros de minas. Universidad Politécnica de Madrid. [En línea] <http://oa.upm.es/>

Junta de Andalucía. Resolución de 15 de marzo de 2007 de la Delegación provincial de la Consejería de Medio Ambiente de Cádiz relativa a la solicitud de Autorización Ambiental Integrada presentada por Azucarera Ebro, S.L.S.U. “Azucarera de Guadalete”. Expediente nº: AAI/CA/013.[En línea] www.juntadeandalucia.es/medioambiente/servtc1/AAIo/

.Junta de Andalucía. Resolución de 30 de octubre de 2007 de la Delegación provincial de la Consejería de Medio Ambiente de Cádiz por la que se otorga

Autorización ambiental integrada a Endesa Generación S.A. para la U.T.P Los Barrios, sita en Los Barrios (Cádiz). Expediente nº: AAI/CA/020.[En línea] <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/servtc1/AAIo/>.

Leiva, C., Arenas, C., Vilches, L.F., Alonso-Fariñas, B.,Rodríguez-Galán, M., 2015. Development of fly ash boards with thermal, acoustic and fire insulation properties. *Waste Manage*, 46, 298–303.

Macías Vázquez, F. y Nieto Olano, C., 2012. Didáctica de la mina de Touro: procesos de recuperación de suelos y aguas hiperácidas de minas de sulfuros metálicos mediante la valorización biogeoquímica de residuos. *Boletín das ciencias* 76, 65-66

Moorhead, K., Reddy, K., 1988. Oxygen transport through selected aquatic macrophytes. *Journal of Environmental Quality*.17,138-142

Moreno Bayón, P. (2010). Evaluación del crecimiento y carotenogénesis de cuatro cepas de microalgas marinas bajo condiciones de estrés por iluminación a temperatura y salinidad constantes. Tesis de Maestría DICTUS-UNISON, Hermosillo, Sonora, 21 de Junio de 2010. [En línea] www.bidi.uson.mx

Moscardó Benet, M. M. (2013). Mejora de la biodegradabilidad aerobia de diferentes corrientes de fango residual procedentes de una E.D.A.R por tratamientos con ultrasonidos. Trabajo Final de Carrera. Universidad Politécnica de Gandía. [En línea] <https://riunet.upv.es/>

Plataforma Tecnológica da Pesca. Anuario de pesca de Galicia 2014. [En línea] <http://www.pescadegalicia.com/gl/publicacions>

Pinedo, I. (1963): Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento. Summa, Madrid, 1003

Rodríguez Álvaro, R. (2014). Mortero para revestimiento con árido procedente de concha de mejillón. Trabajo Fin de Grado. Universidad da Coruña. [En línea] <http://ruc.udc.es/handle/2183/13632>

Seago et al. (2005) A re-examination of the root cortex in wetland flowering plants with respect to aerenchyma. *Annals of Botany* 96: 565–579

Suárez Silgado, S.S. (2010) Mezclas binarias y ternarias basadas en cenizas volantes. Influencia del activador sobre la formación de fases y resistencias mecánicas. Trabajo Fin de Máster. Universidad Politécnica de Cataluña. [En línea] <http://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/12260>

Tornos Arroyo, F. 2008. La geología y metalogenia de la Faja Pirítica Ibérica. *Macla* 10,13-23.

VV.AA. 2003. Los Residuos de Origen Industrial asimilables a urbanos. En Junta de Andalucía (Ed.). Medio Ambiente Urbano. Los Residuos Urbanos y Asimilables (pp. 361-379). [En línea] www.juntadeandalucia.es

VV.AA. 2005. Guía de mejores técnicas disponibles en España del sector azucarero. Madrid. Ministerio de Medio Ambiente, ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.