

Caracterización ambiental de escorias de fundición de cobre mediante ensayos de lixiviación normalizados

Environmental Characterization of Copper Slags by Standardized Leaching Tests

David Ramos Pecharromán^{1*}, Julio Termenón Delgado², Laura Parra Ruiz³

Resumen

A partir de los resultados obtenidos en ensayos realizados sobre escorias de fundición de cobre, se demuestra la capacidad de los ensayos de lixiviación para identificar y, en su caso, cuantificar el impacto ambiental por liberación de sustancias peligrosas en materiales alternativos empleados en la construcción de firmes. Esta información deberá confirmar el beneficio ambiental neto derivado de la reutilización y el reciclado aportando confianza en estos materiales, conforme a los principios de Economía Circular.

Se propone el ensayo de percolación en columna de flujo ascendente como ensayo de caracterización ambiental básica para materiales granulares en aplicaciones no ligadas (sin uso de betún, cemento, o cal). Las condiciones de este ensayo permiten extrapolar la cantidad lixiviada en condiciones habituales de empleo, determinando si las sustancias se liberan de forma lenta o rápida. Se demuestra igualmente la validez del ensayo de lixiviación por lotes o de volteo como ensayo de conformidad, especialmente adecuado para controles intermedios y de proceso, dada la trazabilidad de sus resultados a los obtenidos en ensayos de caracterización básica de percolación en columna.

Los resultados que se recogen en este artículo han acompañado la solicitud de tramitación de una Orden Ministerial por el Ministerio de Transición Ecológica y Reto Demográfico para regular la aplicación de la figura de Fin de Condición de Residuo (FCR) a Escorias de Fundición de Cobre (EFC).

Palabras clave: ensayos de lixiviación, materiales alternativos, caracterización ambiental, firmes, sustancias peligrosas, ley de residuos, materiales granulares, áridos.

Abstract

The results obtained in tests performed on copper slag, show the ability of leaching tests to identify and, where applicable, quantify the environmental impact of releasing dangerous substances in alternative materials used in pavement construction. This information must confirm an environmental net profit derived from reuse and recycling, by providing confidence in these materials, according to Circular Economy principles.

The up-flow column percolation test is proposed as a basic environmental characterization test for granular materials in unbound applications (without bitumen, cement, or lime). The conditions of this test allow to extrapolate the amount leached under typical use conditions, determining whether the substances are released slowly or quickly. The validity of the batch leaching test as a compliance test is also proven. It is especially appropriate for intermediate and process controls, considering the traceability of the results to those obtained in basic column percolation characterization tests.

The results reported in this article have been included in a Ministerial Order request addressed to the Ministry of Ecological Transition and Demographic Challenge for regulating the application of the End of Waste Condition to copper slags.

Keywords: Leaching test, alternative materials, environmental characterization, pavement, dangerous substances, waste law, granular materials, aggregates.

1. INTRODUCCIÓN

Ante una mayor sensibilidad de las consecuencias derivadas de la utilización de recursos no renovables, se ha

apostado por acciones en favor de la Economía Circular para ampliar la tipología, las aplicaciones y el volumen de los materiales alternativos potencialmente reutilizables. Estas iniciativas promueven la reutilización y el reciclado, favoreciendo el balance entre desarrollo económico y consumo de recursos, tratando de incorporar o mantener en el ciclo productivo el mayor tiempo posible recursos infrautilizados. Así, materiales residuales que suponen una carga para fabricante o poseedor y ocupan enormes extensiones de terreno afectando significativamente a recursos naturales del entorno se convierten en una oportunidad, generando un ahorro en costes de producción y sustituyendo recursos limitados no renovables.

* Autor de contacto: david.ramos@cedex.es

¹ Licenciado en Ciencias Químicas (especialidad Química Industrial). Centro de Estudios del Transporte (CET), del CEDEX.

² Licenciado en Ciencias Químicas (especialidad Química Inorgánica). Centro de Estudios del Transporte (CET), del CEDEX.

³ Ingeniera de caminos, canales y puertos. Centro de Estudios del Transporte (CET), del CEDEX.

Con esta intención, la Ley 7/2022 de residuos y suelos contaminados para una economía circular de reciente aprobación, mejora la articulación de las figuras de subproducto y de FCR, elementos clave para la utilización efectiva de los materiales alternativos. Para ello, el Estado se apoya en la capacidad de las comunidades autónomas para agilizar los trámites administrativos de su declaración, asegurando una uniformidad de criterios en un mercado único nacional y estableciendo una serie requisitos de calidad para este material.

Según la ley, un material alternativo puede acogerse a una de estas figuras y abandonar el régimen de residuos para convertirse en un producto, si cumple una serie de condiciones, como existir una seguridad en el uso del material, atender a una finalidad específica y existir una demanda real.

En el caso particular de las escorias, es evidente el interés de los poseedores en acogerse al régimen jurídico de producto, habiendo presentado los principales fabricantes nacionales solicitudes para distintas tipologías de escoria siderúrgica y aplicaciones para su consideración como FCR.

La solicitud presentada justifica la existencia de una demanda real de utilización de las escorias en diferentes aplicaciones en firmes de carretera, un mercado permanente y recurrente, donde los receptores han mostrado interés y capacidad para absorber este flujo. El sector de la construcción posee un gran potencial de circularidad siendo capaz de consumir una enorme cantidad de recursos naturales (absorbe de hecho alrededor del 50 % (Comisión Europea, 2014) del total de materia prima extraída). Este mercado estable ha propiciado el desarrollo de un marco normativo específico para la utilización de diferentes tipos de escoria siderúrgica en firmes de carretera (Dirección General de Carreteras, 2020). Varios decretos y resoluciones autonómicas (Decreto 64/2019 del País Vasco, Decreto 100/2018 de Cantabria, Resolución 20 septiembre 2022 de Asturias y Decreto 32/2009 de Cataluña) establecen valores límite para la lixiviación de sustancias peligrosas en escorias siderúrgicas a emplear en firmes de carretera, aunque por el momento no existe regulación ambiental a nivel nacional.

El uso de los materiales alternativos (en este caso las escorias) exige valorar técnicamente todas y cada una de las consecuencias derivadas de cada acción, confirmando que:

- Las propiedades mecánicas y funcionales de los materiales alternativos son equiparables a las de materias primas vírgenes que sustituyen.
- El material alternativo no libera sustancias peligrosas que puedan generar un impacto en el medio ambiente. La ley indica que su uso “no genere impactos adversos globales para el medio ambiente o la salud... humana”.

La EFC es un subproducto obtenido durante la fundición y refinado del cobre. Por cada tonelada de cobre fabricada se producen entre 2 y 3 toneladas de EFC, lo que evidencia una elevada producción. La escoria se enfría rápidamente por medio de una inyección de agua generando el silicato de hierro o escoria de cobre. En el proceso de fabricación del cobre, cuando la escoria líquida se enfría lentamente, forma un producto cristalino duro y denso. La

densidad específica promedio en EFC es de aproximadamente $3,5 \text{ g / cm}^3$, lo que significa que es más densa que los áridos naturales ordinarios. En general, la absorción de agua de la escoria de cobre es muy baja (Shi *et al.*, 2008). Su composición específica depende del tipo de horno, el proceso metalúrgico que la produce y la composición del mineral extraído. Los compuestos químicos predominantes en la EFC cruda y envejecida son principalmente silicato de hierro y proporciones de silicatos de aluminio y calcio, junto con trazas de metales formando parte de minerales o incluidos en las fases de silicato. (Lim, 2006).

En relación con las aplicaciones conocidas para las EFC, tres son los campos de investigación más estudiados: áridos artificiales para la fabricación de hormigones, adiciones al clinker del cemento Portland y como sustituto del cemento Portland por las propiedades puzolánicas que posee (Cruz, 2014). Se constatan, no obstante, usos alternativos en obra civil como balasto para líneas de ferrocarril, relleno, capas granulares de firme y áridos para la fabricación de mezclas bituminosas. (Collins y Ciesielski, 1994).

2. DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN

Un material de construcción en estado sólido: árido natural, árido artificial, o material alternativo (reutilizado o reciclado) puede contener sustancias peligrosas solubles que, en contacto con el agua (de lluvia, superficial o subterránea), pueden ser liberadas en concentraciones que supongan una amenaza para el medio ambiente (Hidalgo López y Alonso, 2005). Este proceso se llama lixiviación. Los ensayos de lixiviación permiten evaluar esta capacidad de incorporación de sustancias peligrosas a aguas y suelos.

Se denomina eluato a la disolución obtenida en ensayos de lixiviación realizados a escala laboratorio, mientras que se denomina lixiviado a la obtenida en ensayos de lixiviación en campo por contacto del material con agua de lluvia, agua superficial o subterránea (CEN, 2021).

El contenido total presente de sustancias peligrosas en un material, en general, no es un factor decisivo para evaluar el impacto por lixiviación de un material dispuesto en un firme de carretera. Sí es relevante, sin embargo, la

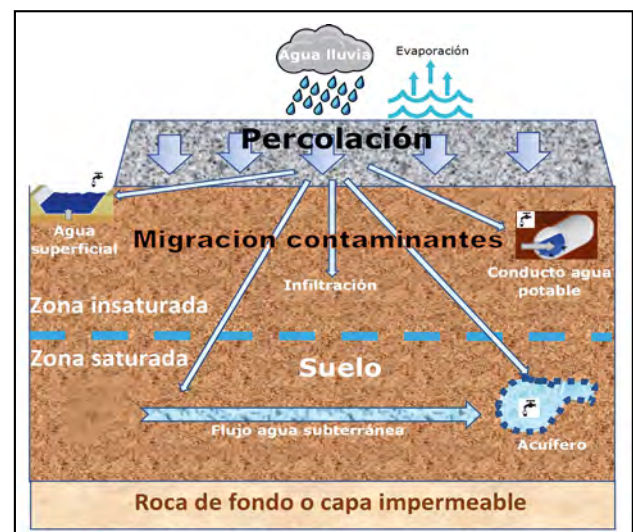


Figura 1. Representación esquemática del proceso de lixiviación de productos de construcción.

capacidad de incorporación de estas sustancias a una fase acuosa o, lo que es lo mismo, su potencial de lixiviación.

A continuación, se indican los ensayos de lixiviación habitualmente empleados.

2.1. Ensayo de percolación de flujo ascendente en columna para residuos granulares

Es un ensayo de comportamiento específico para materiales granulares residuales, igualmente empleado de manera habitual en la caracterización ambiental de productos de construcción. “Es un ensayo muy completo que aporta toda la información necesaria para asegurar una “gestión segura de materiales de construcción granulares a corto y largo plazo” (AENOR, 2017).

El método de ensayo se recoge en la norma UNE-EN 14405:2017 (AENOR, 2017). La metodología de ensayo ha sido adaptada por el comité de normalización europeo CEN/TC 351 en el diseño de un método de ensayo horizontal para evaluar la liberación de sustancias peligrosas en productos de construcción (norma EN 16637-3) (CEN, 2021)). Asimismo, se está tratando de implementar este ensayo en las normas armonizadas de producto, con el objetivo de incluir la información de sustancias peligrosas en la Declaración de Prestaciones de Materiales de Construcción, en cumplimiento del Requisito Básico nº 3 “Higiene, seguridad y salud” del Reglamento de Productos de Construcción (Parlamento Europeo, 2011). El comité técnico europeo CEN/TC 154 “Aggregates”, por otro lado, ha puesto en marcha un proceso de consulta a los diferentes comités nacionales para elevar una propuesta a organismos de regulación europeos para incluir información sobre la liberación de sustancias peligrosas en áridos sometidos al Reglamento de Productos de Construcción en la Declaración de Prestaciones, estableciendo valores límite que definan clases y categorías de producto en base a los niveles de lixiviación de sustancias peligrosas.

En el ensayo se compacta la muestra en una columna de dimensiones normalizadas y se hace pasar en sentido ascendente el lixivante (agua desionizada de, al menos, grado 2 según norma UNE-EN ISO 3696 (AENOR, 1996))

a caudal constante, de manera que se mantiene el material en condiciones de saturación total. En la sección inferior de la columna se coloca un prefiltro (con diámetro de poro de 1,5 μm) y a continuación una capa de 1 cm de bolas de vidrio de 2 mm de diámetro que asegura un flujo de lixivante uniforme a lo largo de toda la sección. Previamente al llenado con material, se tara la columna para determinar la masa exacta de muestra, y se compacta a continuación la muestra en 5 capas, aplicando un método de compactación normalizado (altura de caída del compactador, peso del compactador y número de compactaciones por capa). Una vez llena la columna hasta los 30 ± 5 cm de altura se pesa y anota la masa de muestra. En la sección superior se coloca nuevamente una capa de bolas de vidrio, un prefiltro y un filtro de membrana (con diámetro de poro de 0,45 μm), de manera que se asegure un filtrado del eluato y se cierra la parte superior de la columna. Una vez preparada la columna, se conecta al dispositivo de llenado de lixivante y recogida de eluatos.

El ensayo está controlado por un *software* creado específicamente de acuerdo con los requisitos de la norma, que permite completar de manera automática el llenado de agua de la columna, así como la recogida de las distintas fracciones de eluato. Se recogen sucesivamente siete muestras de eluato para unas relaciones líquido-sólido (L/S) acumuladas de 0.1 - 0.2 - 0.5 - 1.0 - 2.0 - 5.0 - 10.0 l/kg, a diferente volumen de agua percolada o tiempo de elución. La relación L/S es un parámetro crítico en la lixiviación de sustancias. Cada eluato recogido representa la lixiviación promedio en cada intervalo. Posteriormente se determinan el pH y la conductividad eléctrica, así como el análisis de la composición de los eluatos mediante las técnicas instrumentales específicas para ello.

2.2. Ensayo de lixiviación por lotes o de volteo para residuos granulares

Por la sencillez y rapidez de su ejecución, el ensayo de volteo se utiliza habitualmente para controles intermedios en planta y comprobar que el material mantiene el mismo comportamiento frente a la lixiviación previamente

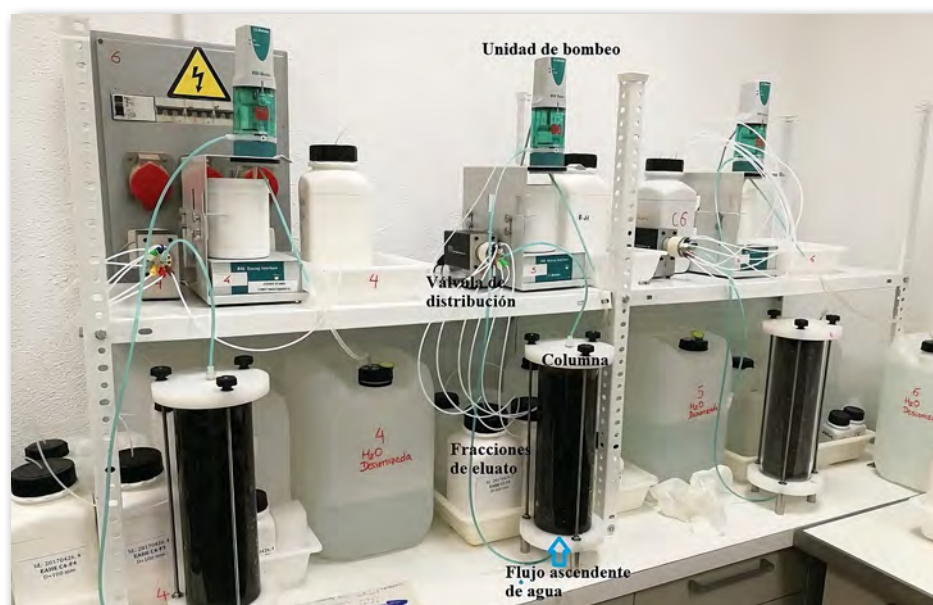


Figura 2. Dispositivos empleados en el ensayo de percolación en columna.

identificado mediante el ensayo de caracterización básica (columna). El método de ensayo se recoge en la norma UNE-EN 12457-4 (AENOR, 2003). En el ensayo, se someten a condiciones normalizadas de agitación (velocidad constante de 10 rpm durante 24 horas), 90 g de muestra, que ha de tener un tamaño de partícula inferior a 10 mm, y 900 ml de lixiviante (agua purificada de calidad al menos grado 3 según norma UNE-EN ISO 3696 (AENOR, 1996) alcanzando una relación líquido – sólido (L/S) de 10 l/kg de materia seca. Finalizado el proceso de volteo en un

dispositivo rotatorio como el que se muestra en la imagen, se recoge el eluato filtrado (con membrana de 0,45 µm) en un sistema de vacío. Finalmente se determina pH, conductividad eléctrica y concentración de sustancias de interés en eluatos.

Para la correcta interpretación de estos resultados en la figura 4 se comparan las condiciones experimentales de ensayos de percolación en columna, lixiviación por volteo y condiciones reales de empleo del material en un firme de carretera:



Figura 3. Dispositivo rotatorio empleado en el ensayo de volteo.

	Ensayo de volteo	Ensayo de percolación en columna
Cantidad material a ensayar	100 g	3-5Kg (función densidad)
Duración	Rápido (24h)	Lento (30-45 días, en función de densidad)
Mecanismos lixiviación limitante	Disolución + Difusión	Disolución + Advección
Factor limitante	Contacto sólido-líquido	Permeabilidad
Condiciones del ensayo	Elevada saturación con alta relación L/S (10 l de lixiviante por kg de árido) y agitación constante durante 24 horas que facilita el contacto sólido-líquido y acelera la disolución de sustancias.	Árido confinado en el interior de la columna con cierto grado de compactación permitiendo el paso del flujo constante de agua a través de los huecos .
Similitud condiciones de empleo	Muy diferentes a las de empleo en carretera, salvo usos en zonas próximas al nivel freático, cauces de corrientes de agua o zonas inundables.	Cercanas a las de empleo en carretera de un árido sin ligante donde el agua de lluvia infiltrada de manera natural juega un papel relevante en el comportamiento frente a la lixiviación
Resultados	Un único resultado para una relación L/S=10 l/kg. Visión puntual, incompleta para decidir por sí solo para la aceptación ambiental de un material al no considerar factores y condiciones de exposición que pueden afectar en ocasiones de manera considerable los resultados.	Siete valores a diferente nivel de infiltración o relación L/S (0.1 - 0.2 - 0.5 - 1.0 - 2.0 - 5.0 - 10.0 l/kg). Permite conocer la evolución del comportamiento frente a la lixiviación identificando que sustancias son liberadas de forma rápida (primeras fracciones) o lenta (últimas fracciones). Permite identificar patrones de comportamiento asociados a mecanismos de lixiviación dominantes.
Interpretación	Ensayo de conformidad (del tipo pasa o no pasa) centrado en parámetros clave identificados en ensayos de caracterización previos (en ensayos en columna). Permite clasificar el material en base a umbrales de lixivabilidad y confirmar que la muestra se ajusta a una población ensayada previamente en ensayos de caracterización básica. (UNE, 2017) (Król y Mizerna, 2016).	Permite estimar la cantidad de sustancias liberada en condiciones de utilización real a partir de densidad aparente (kg/m3), espesor de capa (m.) y tasa de infiltración en mm/año (Hjelmar, 1990). El resultado final (relación L/S=10 l/kg) es representativo de situaciones reales de exposición a largo plazo en aplicaciones habituales de materiales de carretera (Van der Sloot y Dijkstra, 2004).

Figura 4. Factores que permiten diferenciar el ensayo de lixiviación por volteo y el ensayo de percolación en columna.

2.3. Técnicas analíticas para determinación de la concentración de sustancias en eluatos.

Las técnicas instrumentales para el análisis de eluatos son las indicadas por la norma UNE-EN 16192:2020 “Caracterización de residuos. Análisis de eluatos”:

- Para elementos inorgánicos en forma catiónica (excepto Hg): Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), según norma UNE-EN ISO 11885: 2010 (AENOR, 2010), equipo que se muestra en la figura 5.
- Para el mercurio: Espectrometría de fluorescencia atómica, según la norma UNE-EN ISO 17852:2008 (AENOR, 2008).
- Para elementos inorgánicos en forma aniónica: cromatografía iónica en fase líquida, determinada según norma UNE-EN ISO 10304-1:2009 (AENOR, 2009b).

3. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación, se explican los ensayos realizados sobre las muestras de EFC y se analizan los resultados obtenidos.

3.1. Ensayos complementarios

3.1.1. Determinación del valor de pH en eluatos

A la mayor brevedad posible después de recoger cada eluato, se determina el pH y se acidulan las muestras hasta un valor de pH entre 1 y 2, con el fin de limitar posibles fenómenos de precipitación o carbonatación que alteren el contenido en muestra durante su periodo de conservación, tal y como indica la norma UNE-EN ISO 5667-3:2019 (AENOR, 2019).

El valor de pH del eluato permite establecer una convención útil a la hora de interpretar las cantidades lixiviadas, facilitando la extrapolación de los resultados obtenidos en ensayos a escala laboratorio a condiciones reales de utilización del material. El pH es un parámetro relevante para la lixiviación.

Un valor constante en los valores de pH de los eluatos es indicativo de presencia de condiciones de equilibrio (equilibrio sólido – líquido). A lo largo del ensayo de lixiviación por volteo se pueden asumir a priori condiciones de equilibrio local. No así en el ensayo de percolación en columna donde en la práctica se alternan condiciones de equilibrio y ausencia de equilibrio (Bandow *et al.*, 2018).

En el caso de las EFC, como se muestra en la figura 7, las variaciones de pH del ensayo de percolación en columna son relativamente pequeñas a lo largo de las



Figura 5. Espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente.



Figura 6. Dispositivo para determinación de pH y conductividad eléctrica.

distintas fracciones, con una tendencia ligeramente descendente desde valores en torno a 7 en las dos primeras fracciones de eluato hacia valores próximos al pH del lixiviante (5,7). Esto indica que se mantienen de forma adecuada las condiciones de equilibrio a lo largo del ensayo.

En los siguientes apartados se mostrará cómo, para determinadas sustancias, es posible relacionar variaciones en el valor de pH con variaciones en las cantidades lixiviadas, facilitando la identificación de patrones de lixiviación asociados a los mecanismos de liberación implicados.

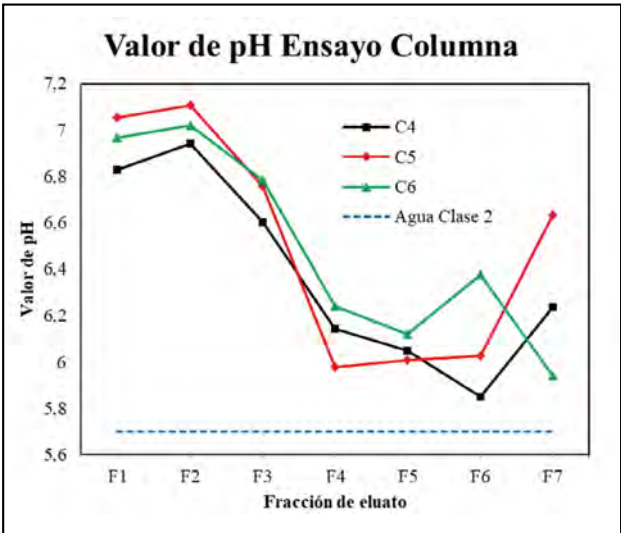


Figura 7. Valores de pH en diferentes fracciones de eluato del ensayo en columna.

3.1.2. Determinación de la conductividad eléctrica en eluatos

Para asegurar la ausencia de fenómenos de precipitación durante el periodo de conservación de las muestras (por presencia de altos niveles de concentración de sales disueltas) es necesario verificar que la conductividad eléctrica en los eluatos es inferior a 7.500 mS/m, procediendo en caso contrario a su dilución, como se indica en las normas de ensayo de referencia (AENOR, 2003 y 2017).

En cualquier disolución acuosa existe una correlación directa entre su conductividad eléctrica y la cantidad total de especies iónicas disueltas (catiónicas y aniónicas) presentes. En la tabla 1 se muestran los valores de conductividad en eluatos obtenidos en el ensayo de volteo y en la figura 8, en eluatos del ensayo en columna. Los valores de conductividad del ensayo de volteo son inferiores a los del ensayo en columna. Esto refleja una mayor cantidad de sustancias liberadas por el efecto de la percolación en el interior de la columna (especialmente en las dos primeras fracciones).

Tabla 1. Valores de conductividad en eluato del ensayo del volteo

Muestra	Conductividad (mS/m)
EFC-V1-Blanco	0,53
EFC-V2	1,19
EFC-V3	1,44
EFC-V4	1,61
Agua Clase 2	0,20

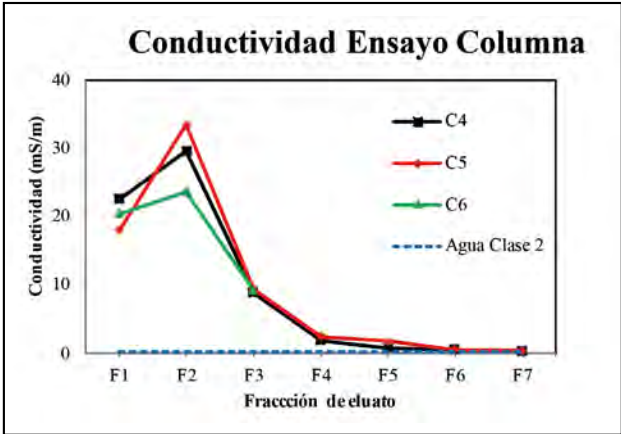


Figura 8. Valores de conductividad en diferentes fracciones de eluato del ensayo en columna.

3.1.3. Contenido de humedad en la muestra

La EFC analizada presenta un elevado contenido de humedad (5,39 % determinado según norma UNE-ISO 11465:2011 (AENOR, 2011). El alto contenido de humedad puede conducir, con el paso del tiempo, a una alteración o segregación de la muestra por procesos de disolución, lavado y decantado de sustancias.

3.1.4. Distribución granulométrica de la muestra

Como se aprecia en la figura 9, la muestra presenta un tamaño de partícula uniforme, con un alto porcentaje de partículas (85 %) con tamaño comprendido entre 0,5 mm y 2 mm.

No es necesaria la trituración adicional de la muestra a ensayar, al cumplir el requisito establecido en las normas de ensayo (UNE, 2003a, 2017) en relación al tamaño mínimo de partícula (que indica que un 95 % de las partículas deben tener un tamaño inferior a 10 mm). Se elimina, por tanto, posible contaminación cruzada por analitos contenidos en elementos de desgaste de equipos de tamizado, trituración o división de la muestra. Estudios consultados evidencian dispersión en los resultados del ensayo de lixiviación por volteo según norma UNE-EN 12457-2 asociadas a diferencias en la granulometría de la muestra. Se sabe que el tamaño de partícula determina la distancia a recorrer por la sustancia liberada (por medio de un mecanismo de difusión) desde el interior de la partícula hasta su superficie, para después ser incorporada a la fase acuosa circundante (Zandi *et al.*, 2007).

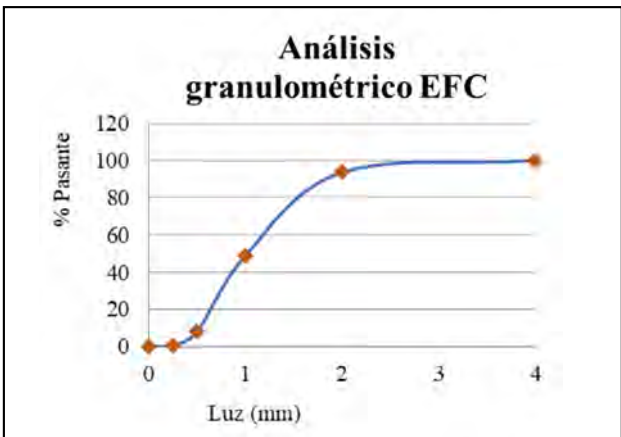


Figura 9. Análisis distribución granulométrica.

3.2. Criterios para evaluar la toxicidad de los eluatos

No existe a nivel nacional o europeo normativa que establezca valores límite ambientales que permitan validar la utilización de materiales alternativos en aplicaciones de construcción. En relación a la utilización de áridos en firmes de carretera como mezclas bituminosas, pavimentos de hormigón y zahorras, el Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para Obras de Carreteras y Puentes (PG-3), establece de forma genérica que los materiales “no serán susceptibles a ningún tipo de meteorización o alteración físico-química apreciable bajo las condiciones más desfavorables que, presumiblemente, puedan darse en la zona de empleo”, garantizando que “no puedan dar origen, con el agua, a disoluciones que puedan contaminar el suelo o corrientes de agua” y que se cumple en todo caso con “lo dispuesto en la legislación vigente en materia ambiental, de seguridad y salud”.

Además, deja abierto el camino para el desarrollo de estudios de caracterización específicos en el caso de áridos artificiales o reciclados indicando que “en materiales en los que, por su naturaleza, no exista suficiente experiencia sobre su comportamiento, deberá hacerse un estudio especial sobre su aptitud para ser empleado, que deberá ser aprobado por el Director de las Obras” y estableciendo que “el Pliego de Prescripciones Técnicas Particulares, o en su defecto el Director de las Obras, podrá exigir propiedades o especificaciones adicionales cuando se vayan a emplear áridos cuya naturaleza o procedencia así lo requiriese”.

Ante la ausencia de valores directamente aplicables, en los estudios de caracterización ambiental de materiales alternativos de construcción, habitualmente, se toman como referencia los valores límite para la clasificación como residuos inertes, no peligrosos o peligrosos, de acuerdo con la Decisión 2003/33/CE para la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero, transpuesta a la legislación nacional por Real Decreto 646/2020. Conviene indicar que no parece oportuno decidir sobre la idoneidad ambiental de un material

alternativo en aplicaciones de carretera únicamente por comparación de manera directa con estos umbrales, ya que las especificaciones de colocación de esos materiales y las condiciones de contorno son diferentes. En todo caso, en ausencia de otros criterios, estos valores facilitan la evaluación ambiental al tener una referencia relativa a la capacidad de lixiviación de sustancias contaminantes procedentes de los materiales analizados, a partir de los resultados obtenidos en ensayos de lixiviación normalizados de percolación en columna y lixiviación por volteo.

La Decisión 2003/33/CE determina valores límite para la mayoría de las sustancias inorgánicas peligrosas en productos de construcción con cierta probabilidad de estar presentes en concentraciones que suponen un riesgo para suelo y agua dada su toxicidad, persistencia o posible bioacumulación: arsénico, plomo, cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel, zinc, bario, molibdeno, selenio, antimonio, cloruros, fluoruros y sulfatos. La clasificación de un material como inerte, conforme a la definición del término “inerte” contemplada en el artículo 2 del Real Decreto 646/2020 lleva implícito considerar que “deben presentar un contenido de contaminantes insignificante y, del mismo modo, el potencial de lixiviación de estos contaminantes, así como el carácter ecotóxico de los lixiviados debe ser igualmente insignificante. Los residuos inertes y sus lixiviados no deben suponer un riesgo para la calidad de las aguas superficiales y/o subterráneas”.

3.3. Resultados del análisis de eluatos del ensayo de percolación en columna

En la tabla 2 se recogen los resultados del ensayo de percolación de flujo ascendente en columna según norma UNE-EN 14405:2017 (AENOR, 2017), expresados en forma de cantidad de sustancia liberada en peso (miligramos) por volumen de agua percolada (en litros), o lo que es lo mismo, partes por millón (ppm). Dada la variabilidad

Tabla 2. Análisis químico del contenido obtenido en la primera fracción de eluatos en el ensayo de percolación en columna (en miligramos de sustancia por litros de agua percolada) y valores límite de la Decisión 2003/33/CE para el mismo ensayo según norma UNE-EN 14405:2017

Nº Muestra	EFC-C4-F1	EFC-C5-F1	EFC-C6-F1	EFC-F1-Media	Valores Límite Decisión 2003/33/CE		
					Inertes	No Peligrosos	Peligrosos
As	< 0,0083	< 0,0083	0,012	0,009	0,06	0,30	3
Ba	0,052	0,050	0,043	0,048	4,00	20,00	60
Cd	0,002	0,001	0,001	0,001	0,02	0,30	2
Cr	< 0,0009	< 0,0009	< 0,0009	< 0,0009	0,10	2,50	15
Cu	0,722	0,358	0,459	0,513	0,60	30,00	60
Hg *	< 0,00001	< 0,00001	< 0,00001	< 0,00001	0,00	0,03	0
Mo	0,148	0,256	0,179	0,194	0,20	3,50	10
Ni	0,035	0,029	0,030	0,031	0,12	3,00	12
Pb	0,035	0,030	0,027	0,030	0,15	3,00	15
Sb	0,212	0,336	0,273	0,274	0,10	0,15	1
Se	0,006	0,005	0,005	0,005	0,04	0,20	3
Zn	0,374	0,299	0,323	0,332	1,20	15,00	60
Cloruro	16,700	11,800	9,460	12,653	460,00	8500,00	15000
Fluoruro	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	2,50	40,00	120
Sulfato	38,700	39,500	34,500	37,567	1500,00	7000,00	17000

Tabla 3. Análisis químico del contenido obtenido en la quinta fracción de eluatos en el ensayo de percolación en columna (UNE, 2017), en miligramos de sustancia por litro de agua percolada y valores límite de la Decisión Alemana

Nº Muestra	EFC-C4-F5	EFC-C5-F5	EFC-C6-F5	EFC-F5-Media	Valores límite declaración subproducto Alemania EFC (Decreto Alemán)
As	0,03	0,03	0,03	0,03	0,06
Cu	5,63	5,32	4,32	5,09	0,06
Mo	0,39	0,54	0,32	0,42	0,11
Sb	0,49	0,58	0,47	0,52	0,03

inherente al método de ensayo (con coeficiente de repetibilidad en ensayos de validación de la norma de 5 % y reproducibilidad de 14 %) es conveniente realizar el ensayo por triplicado tomando como valor representativo el promedio de los resultados.

Al igual que en el ensayo de lixiviación por volteo, se informa de resultados inferiores al límite de cuantificación (LQ) determinado y se valida el método de ensayo realizando un ensayo en blanco.

Como se aprecia, el contenido medio de sustancias peligrosas en eluatos obtenidos por triplicado en el ensayo de percolación de flujo ascendente en columna permitiría clasificar las EFC (en su hipotético depósito en vertedero) como residuo peligroso, al presentar un contenido medio de resultados obtenidos por triplicado de **antimonio** superior al valor límite para residuos no peligrosos e inferior al valor límite para la clasificación de residuos peligrosos.

Se detecta un contenido medio de resultados obtenidos por triplicado ligeramente inferior (en el mismo orden de magnitud) al valor límite para la clasificación de residuos inertes en las sustancias: **molibdeno** y **cobre**. Hay que indicar igualmente que se detectan valores puntuales en una de las repeticiones del ensayo por triplicado superiores al valor límite de residuos inertes (en molibdeno en ensayo en columna 5 y en cobre en ensayo en columna 4).

El contenido medio en ensayos por triplicado respecto al valor límite para la clasificación de residuos inertes es inferior en un orden de magnitud en sustancias como cadmio, níquel, plomo, selenio y cinc; y en dos o más ordenes de magnitud en sustancias como arsénico, bario, cromo, mercurio, cloruro, fluoruro y sulfato.

Sin embargo, los niveles de presencia de antimonio en los eluatos del ensayo de percolación en columna no permiten asegurar la ausencia de afección a aguas y suelos por la lixiviación de sustancias peligrosas en usos no ligados de EFC. Según los criterios de la decisión para la admisión de residuos en vertedero, no es posible clasificar las EFC como residuo inerte, ni tan siquiera como residuo no peligroso.

Estos resultados apuntan como sustancias críticas a controlar en las EFC el antimonio, además de molibdeno y cobre. En línea con esto, conviene señalar que Alemania ha definido valores límite para la validación ambiental de manera específica de EFC como materiales de construcción identificando precisamente cuatro sustancias críticas a controlar en EFC, entre las que se encuentran tres de las identificadas en el estudio (antimonio, molibdeno, cobre y arsénico).

Como se aprecia en la tabla 3, el contenido de cobre, molibdeno y antimonio supera (ampliamente en el caso de

antimonio y cobre) el valor límite de la Decisión de Alemania (Reglamento 566/17 del Consejo Federal) para la declaración de subproducto de EFC en aplicaciones de construcción. La decisión alemana adopta como ensayo de referencia el establecido en norma DIN 19528 (AENOR, 2009a) en el que se obtiene el eluato de manera análoga a la quinta fracción acumulada en el ensayo de percolación en columna según norma UNE-EN 14405:2017 (UNE, 2017), fracción con relación L/S acumulada de 2 l/kg, representativa de condiciones de exposición real habituales en materiales de firmes de carretera a escalas de tiempo intermedias (Bandow *et al.*, 2018).

El análisis del contenido total de sustancias (lixiviables y no) en EFC, mostrado en la tabla 4, confirma la presencia habitual de niveles reseñables de arsénico, plomo, antimonio y molibdeno. El principal componente en EFC es el silicato de hierro, junto a cierta proporción de silicato de aluminio, calcio y magnesio (Nazer *et al.*, 2016; Alter, 2005). Aunque rara vez la concentración de sustancias peligrosas en eluatos alcanza el nivel del contenido en estado sólido, es posible relacionar disponibilidad o contenido total de sustancias peligrosas con riesgo potencial de causar daños por su incorporación a aguas y suelo.

Tabla 4. Análisis del contenido de diferentes EFC

Óxido del elemento	Composición típica EFC % en peso (Nota A)	Composición típica EFC % en peso (Nota B)
SiO ₂	49	35
Fe ₂ O ₃	18	40
CaO	14	3
Al ₂ O ₃	8	3,5
MgO	1	2
ZnO	1,8	1,4
CuO ₂	0,7	1,5
As ₂ O ₃	0,8	0,1
PbO	0,4	-
Sb ₂ O ₃	0,2	0,2
MoO ₃	0,1	-
Cr ₂ O ₃	-	0,2
Co ₃ O ₄	0,07	0,09
Ag	-	0,05
Cd	-	0,01
Se	-	0,005
Hg	-	0,000

Nota A: Fuente Caracterización de EFC de fundiciones chilenas del Siglo XIX. Amin Nazer. 2016.

Nota B: Fuente The composition and environmental hazard of copper slags in the context of the Basel Convention. Harvey Alter. 2004.

3.4. Mecanismos de lixiviación identificados

Si representamos gráficamente los resultados del ensayo de percolación en columna, es posible identificar patrones de lixiviación. Estos patrones de comportamiento facilitan la clasificación del material en relación con la respuesta previsible frente a la lixiviación (AENOR, 2017), señalando propiedades o características de calidad susceptibles de alterar o minimizar. Estos patrones están determinados por diferentes mecanismos de lixiviación dominantes. En general, los mecanismos de lixiviación se pueden clasificar en mecanismos químicos de disolución y mecanismos físicos de transporte de los constituyentes disueltos. A su vez, los mecanismos físicos de transporte (Sidorova *et al.*, 2014) pueden ser de advección, lavado superficial, difusión o agotamiento (Van der Sloot y Dijkstra, 2004).

En el caso de las EFC analizadas es posible identificar los siguientes patrones de lixiviación:

- a) **Patrón asociado a un mecanismo dominante de disolución.** La disolución es un fenómeno habitual en materiales granulares cuando el agua infiltrada se desplaza por diferencia de presión rodeando las par-

tículas del material, que arrastran y disuelven a su paso las sustancias contenidas. Este mecanismo de control de solubilidad conduce a mantener constante la liberación de sustancias a lo largo del ensayo (CEN, 2021). “En el ensayo de percolación en columna, la extracción se lleva a cabo sin agitación, favorecida únicamente por el flujo de lixiviante a través de las partículas. El flujo de lixiviante afecta a la efectividad del contacto líquido-sólido y, por tanto, al equilibrio entre fase líquida y fase sólida. Es posible monitorizar las condiciones de equilibrio químico a partir de variaciones en el valor de pH de los eluatos. Para determinadas sustancias, la alternancia en condiciones de presencia o ausencia de equilibrio químico contribuye decisivamente a variaciones en la cantidad lixiviada asociada a procesos de disolución” (Grathwohl y Susset, 2009). “En el mecanismo de disolución puede existir o no relación entre las cantidades lixiviadas y el valor de pH” (Hidalgo López y Alonso, 2005).

- Mecanismo de disolución dominante en relación con la cantidad lixiviada y el valor de pH. En la figura 10, observamos como existe una relación entre la evolución de las cantidades lixiviadas de sulfato y

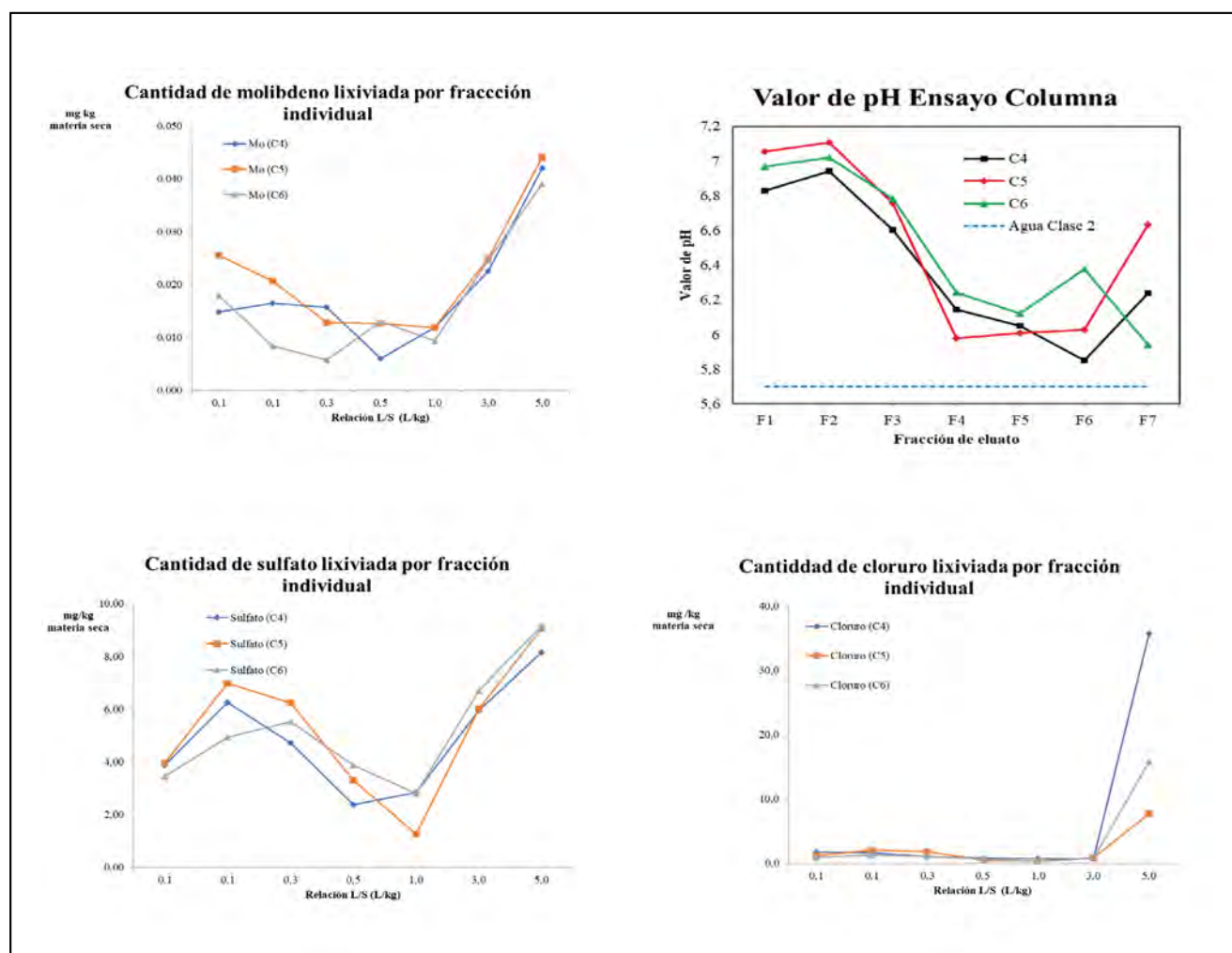


Figura 10. Evolución en las cantidades individuales lixiviadas de sulfatos, molibdeno y cloruros y valor de pH en ensayo de percolación en columna de EFC.

molibdeno y los valores de pH, con valores mínimos en fracciones 4 y 5 ($L/S=0,5$ y $1,0$ l/kg).

- Mecanismos de disolución dominante sin relación entre cantidad lixiviada y valor de pH. Cuando un material contiene sustancias fácilmente solubles, su curva de lixiviación es independiente del pH y la concentración acumulada de sustancias en el eluato crece de forma relativamente lineal a lo largo del ensayo (Hidalgo López y Alonso, 2005). En la figura 11 se identifica este patrón en sustancias como arsénico, plomo, fluoruro, selenio y cinc.
- b) **Patrón asociado a un mecanismo de inicial de disolución seguido de agotamiento.** Después de un

determinado periodo de tiempo donde el mecanismo de disolución dominante es disolución (tiempo que puede llegar a ser largo en el caso de compuestos fuertemente absorbidos en la matriz sólida), puede tener lugar un proceso de agotamiento. Como puede verse en la figura 12, sustancias como níquel y cromo presentan un proceso de agotamiento en su liberación, con tendencia asintótica decreciente en la curva que representa cantidad de sustancia liberada acumulada.

- c) **Patrón asociado a un mecanismo inicial de lavado seguido de disolución.** En el proceso de lavado el lixiviante circula de manera constante a

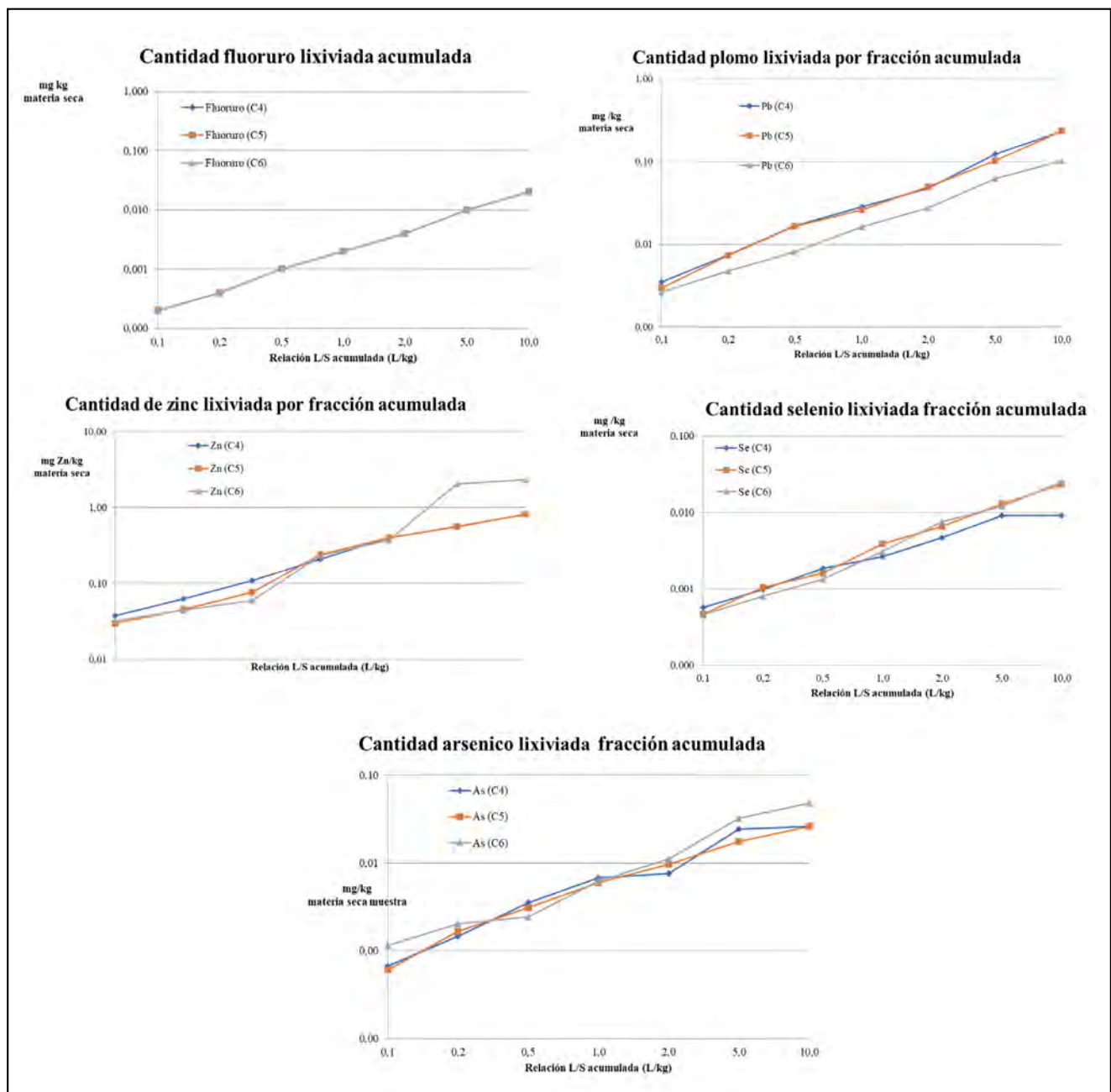


Figura 11. Evolución en la cantidad acumulada lixiviada de fluoruros, selenio, plomo, arsénico y zinc en ensayo de percolación en columna de EFC.

través de la columna de manera que, al renovarse continuamente el lixiviante, no se alcanza en ningún momento el límite de saturación de la disolución. Las sustancias contenidas en las partículas de la superficie del material son disueltas, arrastradas y liberadas por fenómenos de transporte. Durante este proceso de lavado inicial, la cantidad liberada aumenta rápidamente al no frenar la matriz del material la entrada y salida de lixiviante. Finalizado el proceso de lavado, el mecanismo dominante pasa a ser disolución y aunque continua aumentando la cantidad lixiviada el régimen es inferior (Sidorova *et al.*, 2014). En la figura 13

es posible identificar este patrón de comportamiento en sustancias como bario, cadmio, cobre y antimonio.

- d) **Patrón asociado a un mecanismo de difusión dominante.** En materiales granulares, en general, el mecanismo de difusión contribuye poco a la lixiviación de sustancias, salvo en el caso de materiales granulares de elevada porosidad. La difusión es un proceso lento que “tiene lugar cuando el líquido penetra en el interior del material a través de la red porosa, abierta al exterior y produce una disolución de los componentes del interior del material. Se produce una circulación del líquido por gradiente de con-

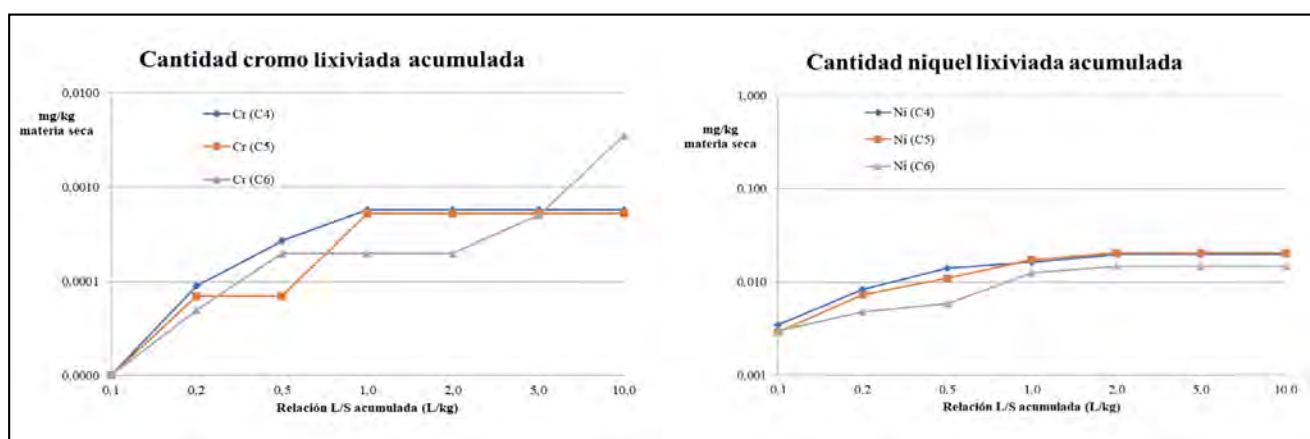


Figura 12. Evolución en la cantidad lixiviada de níquel y cromo en EFC.

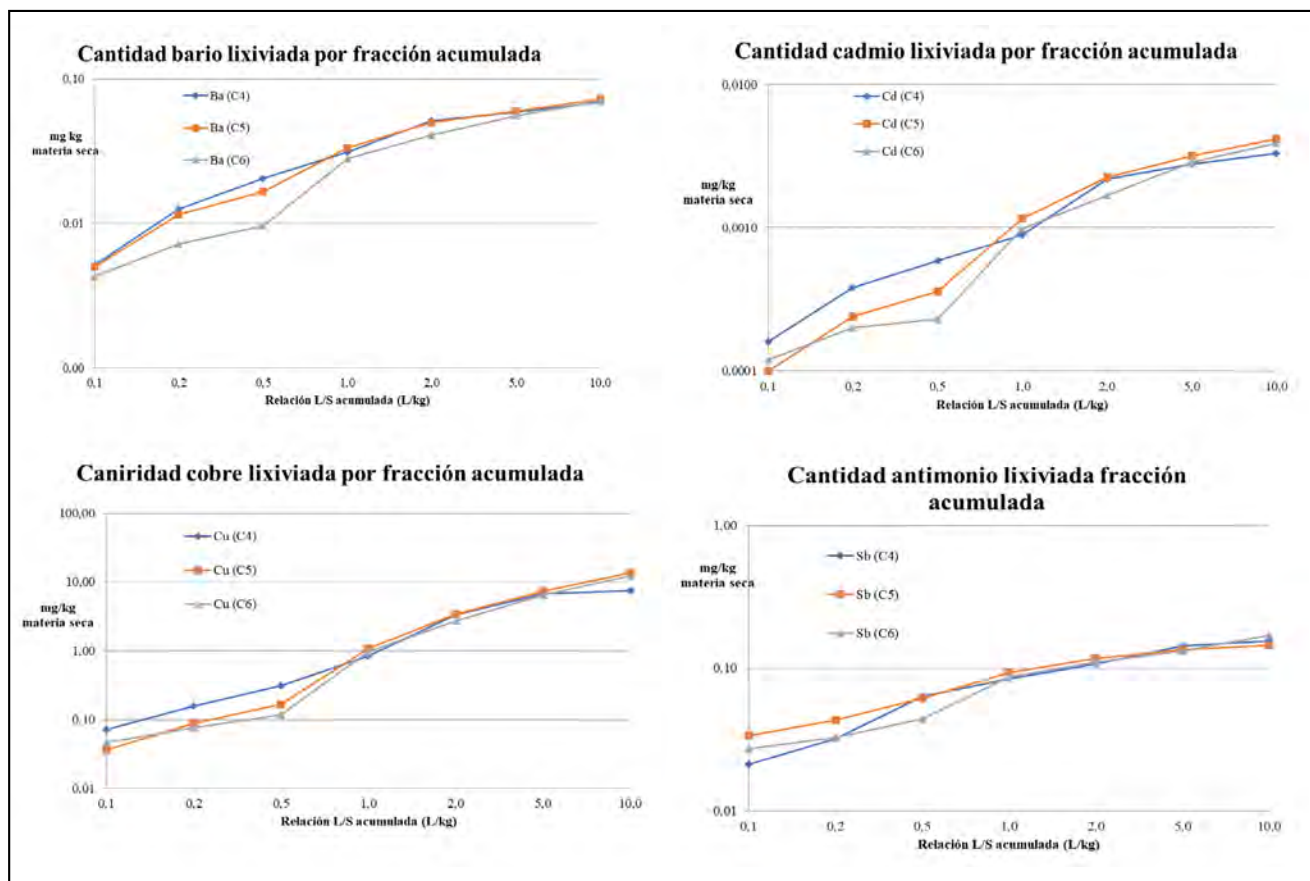


Figura 13. Evolución de la cantidad acumulada lixiviada de bario, cadmio, cobre y antimonio en ensayo de percolación en columna de EFC.

centraciones, de mayor a menor concentración, con tendencia a alcanzar el equilibrio”.

- e) **No es posible identificar patrón de comportamiento al presentar niveles de concentración nulos.** En ocasiones, las cantidades detectadas en eluatos son tan bajas y se sitúan tan cerca del límite de detección/cuantificación del método analítico que no es posible identificar patrón de comportamiento alguno (Bandow *et al.*, 2018). Es el caso de sustancias como el mercurio en las EFC analizadas.

3.5. Resultados del análisis de eluatos del ensayo de volteo

En la tabla 5 se recogen los resultados del ensayo de lixiviación por volteo expresados en forma de cantidad de sustancia liberada en peso (miligramos) por cantidad de muestra seca ensayada en peso (kilogramos). Como valor representativo de cada parámetro se toma el valor promedio de tres determinaciones realizadas sobre la muestra, según recomendaciones de (SETRA, 2011). La variabilidad asociada al ensayo, con coeficientes de repetibilidad del 3 % y de reproducibilidad del 8 % contemplados en la norma UNE-EN 12457-4:2003 (AENOR, 2003), determina la conveniencia de llevar a cabo el ensayo por triplicado. Los resultados inferiores al LQ del método analítico se informan indicando el valor de LQ determinado, precedido por el símbolo “<”. Se lleva a cabo un ensayo en blanco de acuerdo con lo indicado en la norma de referencia para descartar posible contaminación cruzada por reactivos o material.

Como se aprecia, el contenido de sustancias peligrosas en eluatos obtenidos en el ensayo de lixiviación por volteo permitiría clasificar las EFC (en su hipotético depósito en vertedero) como material inerte, al presentar:

- Un contenido medio en el mismo orden de magnitud, aunque ligeramente inferior, al valor límite para

la clasificación de inertes para las sustancias: antimonio, molibdeno y plomo. Existe cierta relación entre los resultados del ensayo de lixiviación por volteo y los de percolación en columna, como demuestra que en ambos casos se han identificado antimonio y molibdeno como sustancias críticas.

- Un contenido medio un orden de magnitud inferior al valor límite para la clasificación de inertes para las sustancias: arsénico, cobre, selenio y cinc.
- Un contenido medio inferior en dos o más ordenes de magnitud al valor límite para la clasificación de inertes en las sustancias: bario, cadmio, cromo, mercurio, níquel, cloruro, fluoruro y sulfato.

Se comparan los valores respecto a su orden de magnitud para escalar la criticidad relativa de cada sustancia, más allá de aceptar como razonable el valor numérico obtenido en un ensayo sometido inevitablemente a una determinada incertidumbre.

Aunque los valores límite del ensayo de lixiviación por volteo de la decisión para la admisión de residuos en vertedero se han incorporado con pequeñas adaptaciones a las diferentes normativas de aplicación autonómica que regulan la utilización de distintas tipologías de materiales residuales en firmes de carretera, no consideramos adecuado realizar ningún tipo de juicio de valor o evaluación sobre la aceptación ambiental por comparación directa y aislada con los valores límite del ensayo de lixiviación por volteo, sin un conocimiento completo de las circunstancias particulares de cada material y aplicación.

Como se ha mencionado, el ensayo de lixiviación por volteo para residuos granulares es un ensayo de control, indirecto y aplicable, en todo caso, conforme a la trazabilidad de estos resultados (para una misma tipología de material) a resultados obtenidos en ensayos previos de caracterización básica empleando el método de ensayo de percolación en columna. El ensayo de percolación en columna ha sido recientemente aprobado, con voto favorable del comité

Tabla 5. Análisis químico del contenido obtenido en eluatos en el ensayo de lixiviación por volteo (en miligramos de sustancia por kilogramos de materia seca ensayada) y valores límite de la Decisión 2003/33/CE para el mismo ensayo según norma UNE-EN 12457-4

Nº Muestra	EFC-V1	EFC-V2	EFC-V3	EFC-V-Media	Valores Límite Decisión 2003/33/CE		
					Inertes	No Peligrosos	Peligrosos
As	0,058	0,065	< 0,0083	0,044	0,50	2,00	25,00
Ba	0,038	0,035	0,031	0,034	20,00	100,00	300,00
Cd	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,04	1,00	5,00
Cr	0,002	< 0,0009	< 0,0009	0,001	0,50	10,00	70,00
Cu	0,296	0,245	0,299	0,280	2,00	50,00	100,00
Hg	< 0,00001	< 0,00001	< 0,00001	< 0,00001	0,01	0,20	2,00
Mo	0,148	0,239	0,217	0,201	0,50	10,00	30,00
Ni	< 0,0007	< 0,0007	< 0,0007	< 0,0007	0,40	10,00	40,00
Pb	0,129	0,050	0,149	0,109	0,50	10,00	50,00
Sb	0,016	0,018	< 0,0022	0,017	0,06	0,70	5,00
Se	0,004	0,004	0,025	0,011	0,10	0,50	7,00
Zn	0,452	0,308	0,393	0,384	4,00	50,00	200,00
Cloruro	7,72	7,43	7,95	7,70	800,00	15000,00	25000,00
Fluoruro	0,018	0,018	0,018	0,018	10,00	150,00	500,00
Sulfato	26,79	15,65	28,78	23,74	1000,00	20000,00	50000,00

técnico nacional CTN 193, por el comité de normalización europeo CEN/TC 351 y será pronto publicado como norma EN 16637-3, como método de ensayo para evaluar la lixiviación de sustancias peligrosas en usos no ligados para materiales de construcción granulares.

4. CONCLUSIONES

Los resultados del ensayo de percolación en columna realizados en las EFC permiten identificar determinados patrones de comportamiento frente a la lixiviación, facilitando una estimación con cierto grado de certeza de las cantidades lixiviadas a corto y largo plazo en condiciones de exposición real. Se han identificado mecanismos de disolución con lavado inicial (en caso de sustancias como bario, cadmio, cobre y antimonio); disolución con agotamiento final (en níquel y cromo); disolución con dependencia del pH (en sulfatos, molibdeno y cloruros); y disolución sin dependencia del pH (en fluoruros, selenio, plomo, arsénico y zinc). Estos resultados apuntan a la conveniencia de seleccionar el ensayo de percolación en columna como el ensayo adecuado para la validación ambiental de materiales granulares alternativos en usos no ligados de carretera.

Los resultados del ensayo de volteo parecen confirmar las sustancias críticas (una vez identificadas en el ensayo de columna). Por ello, atendiendo a la rapidez y sencillez de ejecución, se podría usar el ensayo de volteo como ensayo de control, supeditado a la realización del ensayo de caracterización básica por percolación en columna.

A partir de los resultados de los ensayos de lixiviación realizados, no es posible asegurar, en aplicaciones de construcción no ligadas de EFC, la ausencia de impactos ambientales por lixiviación de sustancias peligrosas a suelos y aguas. El grado de peligrosidad de los eluatos de EFC (en usos no ligados), según los criterios de la decisión para la admisión de residuos en vertedero, no permite clasificar las EFC como residuo inerte (ni tan siquiera como residuo no peligroso) de acuerdo con los resultados del ensayo de caracterización básica de percolación en columna.

5. REFERENCIAS

AENOR (1996). UNE-EN ISO 3696. Agua para uso en análisis de laboratorio. Especificación y métodos de ensayo.

AENOR (2003). UNE-EN 12457-4. Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 4: Ensayo por lotes de una etapa para una relación líquido-sólido de 10 l/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 10 mm (con o sin reducción de tamaño).

AENOR (2008). UNE-EN ISO 17852. Calidad del agua. Determinación de mercurio. Método por espectrometría de fluorescencia atómica.

AENOR (2009a). DIN 19528 Leaching of solid materials - Percolation method for the joint examination of the leaching behaviour of inorganic and organic substances.

AENOR (2009b). UNE-EN ISO 10304-1. Calidad del agua. Determinación de aniones disueltos por cromatografía de iones en fase líquida. Parte 1. Determinación de bromuro, cloruro, fluoruro, nitrato, nitrito, fosfato y sulfato.

AENOR (2010). UNE-EN ISO 11885. Calidad del agua. Determinación de elementos seleccionados por espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

AENOR (2011). UNE-ISO 11465. Calidad del suelo. Determinación de la materia seca y del contenido en agua en términos de masa. Método gravimétrico.

AENOR (2017). UNE-EN 14405. Caracterización de residuos. Ensayo de comportamiento en la lixiviación. Ensayo de percolación de flujo ascendente (bajo condiciones específicas).

AENOR (2019). UNE-EN ISO 5667-3. Calidad del agua. Muestreo. Parte 3: Conservación y manipulación de las muestras de agua.

Alter, H. (2005). The composition and environmental hazard of copper slags in the context of the Basel Convention. *Resources, Conservation and Recycling*, 43(4): pp. 353-360.

Bandow, N., Gartiser, S., Ilvonen, O., y Schoknecht, U. (2018). Evaluation of the impact of construction products on the environment by leaching of possibly hazardous substances. *Environmental Sciences Europe*, 30, 14.

CEN (2021). DRAFT prEN 16637-3 Construction products: Assessment of release of dangerous substances - Part 3: Horizontal up-flow percolation test.

Collins, R.J., y Ciesielski, S.K. (1994). Recycling and use of waste materials and by-products in highway construction. Washington, D.C.: Transportation Research Board.

Comisión Europea (2014). Oportunidades para un uso más eficiente de los recursos en el sector de la construcción. Documento 52014DC0445. Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones /* com/2014/0445 final */

Cruz Carrasco, M. (2014). *Estudio de la resistencia y reología de hormigones con adición de Escorias de Cobre como sustituto del árido fino* [tesis doctoral]. Málaga: Universidad de Málaga.

Dirección General de Carreteras (2020). Nota Técnica 03/2020 Sobre el empleo de árido siderúrgico en firmes y pavimentos. Madrid: DGC-MITMA

Grathwohl, P., y Susset, B. (2009). Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and data. *Waste Management*, 29(10): pp. 2681-2688.

Hidalgo López, A., y Alonso, C. (2005). Evaluación del impacto medioambiental debido a la lixiviación de productos de base cemento. *I Jornadas de Investigación en Construcción* (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, Madrid, 2-4 junio 2005): Actas de las Jornadas. T. I, pp. 571-581.

Hjelmar, O. (1990). Leachate from land disposal of coal fly ash. *Waste Management & Research*, 8(6): pp. 429-449.

Ihobe, S. (2011). Usos de áridos reciclados mixtos procedentes de Residuos de Construcción y Demolición. Bilbao: Ihobe S.A.

Król, A., y Mizerna, K. (2016). Directions of development of research methods in the assessment of leaching of heavy metals from mineral waste. *E3S Web of Conferences. 1st International Conference on Sustainable Energy and Environment Development (SEED 2016)*, Krakow, 17-19 de mayo 2016.

Lim, T.T., y Chu, J. (2006). Assessment of the use of spent copper slag for land reclamation. *Waste Management & Research*, 24(1): pp. 67-73.

Nazer, A., Payá, J.J., Borrachero, M.V., y Monzó, J.M. (2016). Caracterización de escorias de cobre de fundiciones chilenas del siglo XIX. *Revista de Metalurgia*, 52(4), e083.

Parlamento Europeo (2011). Reglamento (UE) n° 305/2011 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 9 de marzo de 2011, por el que se establecen condiciones armonizadas para la comercialización de productos de construcción.

Quevauviller, Ph., Van der Sloot, H.A., Ure, A., Muntau, H., Gomez, A., y Rauret, G. (1996). Conclusions of the workshop: Harmonization of leaching/extraction tests for environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, 178(1-3): pp. 133-139.

Saveyn, H., Eder, P., Garbarino, E., Muchova, L., Hjelmar, O., Van der Sloot, H., Comans, R., Van Zomeren, A., Hyks, J., y Oberender, A. (2014). Study on methodological aspects regarding limit values for pollutants in aggregates in the context of the possible development of end-of-waste criteria under the EU Waste Framework Directive. EUR 26769. Luxembourg (Luxembourg): Publications Office of the European Union. JRC91036

SETRA (2011). Acceptability of alternative materials in road construction.

Shi, C., Meyer, C., y Behnood, A. (2008). Utilization of copper slag in cement and concrete. *Resources, Conservation & Recycling*, 52(10): pp. 1115-1120.

Sidorova, A., Vázquez Ramonich, E., Barra Bizinotto, M., Roa Rovira, J.J., y Jiménez Piqué, E. (2014). Study of the recycled aggregates nature's influence on the aggregate-cement paste interface and ITZ. *Construction and Building Materials*, 68, pp. 677-684.

Van der Sloot, H., y Dijkstra, J. (2004). Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials: a material based or release based approach?: Identical leaching mechanisms for different materials. Petten: ECN.

Zandi, M., Russell, N.V., Edyvean, R.G., Hand, R., y Ward, P. (2007). Interpretation of standard leaching test BS EN 12457-4: is your sample hazardous or inert? *Journal of Environmental Monitoring*, 9(12): pp. 1426-1429.