

RESIDUOS DE AMIANTO (ACM) TRATADOS TERMOQUÍMICAMENTE. OPCIONES PARA SU VALORIZACIÓN.

Ruiz, A.I. (1); Ortega, A. (1); Fernández, R. (1); López-Samaniego, E. (2); Miranda, J. (2); García, L. (3) y Cuevas, J. (1)

- 1) Dpto. de Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, UAM, 28049 Madrid.
- 2) Asociación Vertidos Cero, C/ Naciones 9, 28006 Madrid.
- 3) Desamianta S.A., C/ Dehesa Vieja 8, 28052 Madrid.

1. Introducción

Asbesto o amianto es el nombre de un grupo de minerales fibrosos de distintas variedades: actinolita, amosita, antofilita, crocidolita y tremolita como anfíboles y el crisotilo del grupo de las serpentinas. Las fibras que presentan son largas y resistentes, pudiéndose separar y siendo lo suficientemente flexibles como para ser entrelazadas. Debido a estas propiedades, el asbesto se ha usado en productos comerciales, como material de construcción (tejas, baldosas, azulejos, papel o cemento), en la industria del automóvil (embragues, frenos o componentes de la transmisión), materiales textiles, envases o revestimientos.

Los materiales que contienen asbestos, denominados ACM (Asbestos Containing Materials Gualtieri *et al.*, 2008; Kusiorowski *et al.*, 2013), se corresponden principalmente con materiales que combinan el mineral fibroso con un aglomerante hidráulico (cemento) con objeto de obtener un fibrocemento de gran resistencia mecánica. Los silicatos de magnesio fibrosos de tipo crisotilo, amosita, tremolita o crocidolita, se han usado muy frecuentemente como fibras de refuerzo hasta su prohibición en 2002 en España, después de haberse declarado como cancerígeno en 1978 por la OMS.

El objetivo principal del proyecto realizado es proceder a la recristalización de materiales residuales con un contenido en amianto (ACM, fibrocemento) mediante un proceso termoquímico, obteniéndose un producto sin las características de peligrosidad del residuo, evitándose así su vertido en un depósito de seguridad, lo cual supone una importante mejora medioambiental. En segundo término, en función de la caracterización realizada, también pretendemos exponer algunas posibilidades para su valorización. Para lograr estos objetivos se han seguido los siguientes pasos:

- a) Diseño de la experiencia de tratamiento del material residual
- b) Caracterización inicial que identifique las características de peligrosidad del material
- c) Convertir el residuo inicial en un producto valorizable mediante la recristalización del mineral en silicatos no fibrosos que eliminen sus características de peligrosidad
- d) Caracterización final de los productos obtenidos

2. Diseño de la experiencia de tratamiento del material residual

La conversión termoquímica de los materiales ACM se basa en el carácter refractario de los silicatos de magnesio y calcio, estos últimos aportados por la matriz de cemento. Según el diagrama de fases MgO-SiO₂, (Ping *et al.*, 1993), el punto de fusión más bajo en una mezcla binaria MgO-SiO₂ se encuentra a 1557 °C, en equilibrio con el piroxeno enstatita (MgSiO₃), por lo que es necesario añadir un medio alcalino rico en sodio para disminuir el punto de fusión. Los sistemas que incorporan calcio muestran un comportamiento parecido, si bien pueden coexistir líquido y sólido cerca de 1300 °C en equilibrio con las fases de wollastonita/pseudowollastonita (CaSiO₃), tridimita (SiO₂), el piroxeno diopsido (CaMgSi₂O₆) y akermanita (Ca₂MgSi₂O₇) (Jung *et al.*, 2005).

La adición de sodio, en nuestros ensayos en forma de carbonato sódico como fundente, garantiza un mayor grado de fusión (vitrificación), siendo la base del tratamiento probado por Timmons y Cahill (2003). Estos autores encuentran que a 1200 °C solo se reconocen ocasionalmente pseudomorfos de fibras transformadas en una masa vítrea. En nuestro caso proponemos usar como además arcillas especiales como la bentonita (fuente de aluminio) o sepiolita (nanofibras de silicato de magnesio) que puedan servir para favorecer la cristalización de otros silicatos de menor punto de fusión (Na-(Al,Mg) silicatos en el caso de la bentonita: p.ej. carnegieita entre 1000-1300 °C; Thompson *et al.*, 1997); o para favorecer la nucleación y cristalización de silicatos de magnesio no fibrosos en el caso de la sepiolita. La sepiolita puede transformarse en piroxeno (enstatita; MgSiO₃) a temperaturas relativamente bajas (a partir de 800 °C; Mora *et al.*, 2010) y por tanto producir estos núcleos.

Para fabricar vidrios como producto de la transformación de los asbestos, teniendo en cuenta que la matriz de cemento es rica en calcio, es necesario incorporar un medio alcalino rico en sodio (Na₂CO₃) y sílice. El sodio facilita la disminución del punto de fusión y la sílice, la formación de silicatos con los metales del material (Ca, Mg, Al, Fe).

3. Materiales ACM y su caracterización inicial

Los residuos que se han empleado responden a tres tipologías diferentes: dos muestras distintas de cubierta (A y B), una bajante (C) y una gran onda (D). Los distintos fibrocementos fueron desagregados por machaqueo para obtener un material de tamaño de grano menor a 3 mm. Esta operación se realizó por parte de Desamianta S.A. con todas las garantías necesarias para evitar la exposición a fibras por inhalación según la normativa vigente.

La caracterización inicial de las muestras se ha llevado a cabo mediante ensayos de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido con análisis químico de energías dispersivas de rayos X (MEB-EDX). Estas técnicas se recomiendan para la caracterización de los asbestos según la norma EPA 600/R-93/116.

En este tipo de trabajo, consideramos importante describir la metodología empleada ya que se desarrollaron procedimientos específicos tratando de facilitar condiciones de seguridad y garantizar la ausencia de exposición durante la manipulación de las muestras.

La preparación de las muestras para la DRX, consistió en una molienda, llevada a cabo en un molino de bolas a $<5 \mu\text{m}$. Siempre en condiciones de aislamiento el polvo se humectó con acetona y la pasta así formada se extendió con una espátula en el alojamiento de un porta-muestras de aluminio en forma de disco. La superficie del polvo se niveló con un portaobjetos de vidrio plano. Para facilitar la labor de la preparación de la muestra, los bordes del disco de aluminio fueron rodeados por un film adhesivo que permitiera la fijación del film de Kapton® y por tanto la muestra quedara aislada del ambiente.

Las muestras de fibrocemento selladas fueron examinadas en un difractómetro X'Pert PRO de Panalytical, con geometría θ/θ (incidencia rasante), provisto de un conjunto de óptica y detección de haz difractado para haz paralelo, con dos colimadores y un monocromador secundario de cristal plano y detector de xenon. La elección de este difractómetro se basó en la posibilidad de examinar las muestras sin manipulación adicional dada la flexibilidad para la colocación y el tamaño de la muestra a examinar. Esto es esencial para cumplir con un protocolo de seguridad adecuado.

Se realizaron diversas medidas distintas para optimizar las condiciones para la muestra gran onda (D), siendo en cada una de ellas el ángulo fijo de incidencia de rayos-X de 5, 10, y 14 $^{\circ}2\theta$ cubriendo un espesor de observación aproximado entre 0.1 y 1 mm. En la Figura 1 se aprecia como a 10 $^{\circ}2\theta$ se obtiene una atenuación importante de la señal del Kapton® de fondo (20-25 $^{\circ}2\theta$) manteniéndose la intensidad de los máximos de difracción, por lo que se decidió proceder en estas condiciones. La DRX para los productos obtenidos de los ensayos de conversión termoquímica se realizaron en un difractómetro convencional $\theta/2\theta$ PHILLIPS X-PERT PRO con un detector X-CELERATOR en un rango de 3 to 70 $^{\circ}2\theta$ usando la radiación Cu K α 1 ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) y un monocromador de Ge. El difractómetro opera a un voltaje de 45 kV y una intensidad de 40 mA. Dado que para estos productos se ha tenido constancia del alto grado de transformación y virtual ausencia de fibras, se determinó prensar los materiales molidos para evitar su friabilidad y asegurar el experimento de difracción sin necesidad de utilizar Kapton®, lo que facilita la labor de identificación de estos materiales complejos.

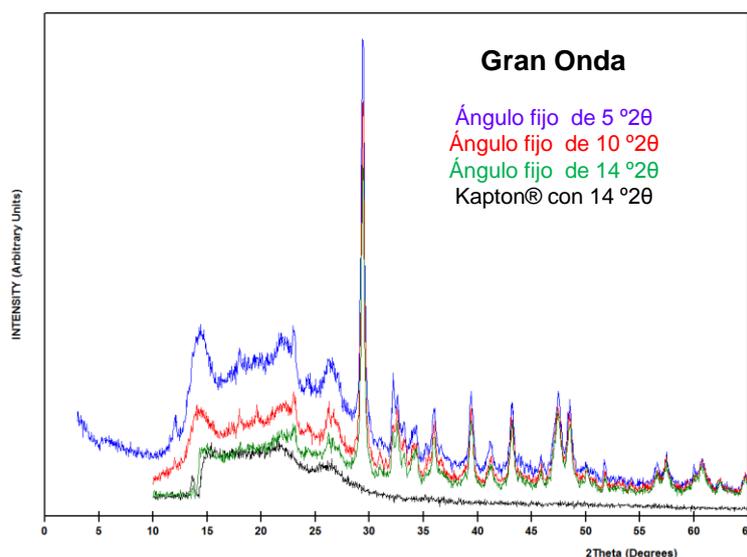


Figura 1. Registro de DRX de la muestra Gran Onda en el difractómetro de incidencia rasante.

La interpretación de los difractogramas se ha realizado utilizando el programa X`Pert High Score Plus (versión 2.1b. PANalytical B.V.). La cuantificación de la mineralogía global de las muestras se ha realizado mediante el método de los factores RIR (Reference Intensity Ratio; p. ej. Hillier, 2000).

La preparación de las muestras para microscopía se llevó a cabo mediante la colocación de una cinta adhesiva de grafito en un disco porta-muestras de aluminio (12 mm de diámetro). La cinta adhesiva se presionó sobre los granos de muestra desagregada a 3 mm de tamaño, desprendiéndose lo que no queda pegado. Los discos porta-muestras se embalaron y extrajeron de la burbuja en depresión de la misma forma que se procedió con las muestras para DRX. Las muestras fueron desembaladas en laboratorio bajo campana extractora. Se rellenó con agua un matraz erlenmeyer tumbado, los porta-muestras fueron soplados con una pistola de aire comprimido en la boca del erlenmeyer para facilitar el desprendimiento de partículas de polvo hacia el agua. Evitándose así cualquier desprendimiento posterior en la manipulación durante la observación en el microscopio.

La morfología y composición química de los agregados minerales en las muestras caracterizadas fueron determinadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) con análisis de energías dispersivas de rayos-X acoplado. Las determinaciones se realizaron en un microscopio Hitachi S-3000N con un analizador INCAx-sight de Oxford Instruments.

El estudio mineralógico de los residuos ACM por DRX muestra en todas las muestras estudiadas la presencia de crisotilo como asbesto principal, entre un 20 y un 15 % de la composición inicial (Figura 2 y Tabla 1). Las muestras presentan silicatos de calcio como fase mayoritaria y una cantidad importante de calcita y vaterita que pueden provenir de la mezcla inicial (clinker del cemento) o ser producto de la carbonatación del hidróxido de calcio, presente en baja proporción.

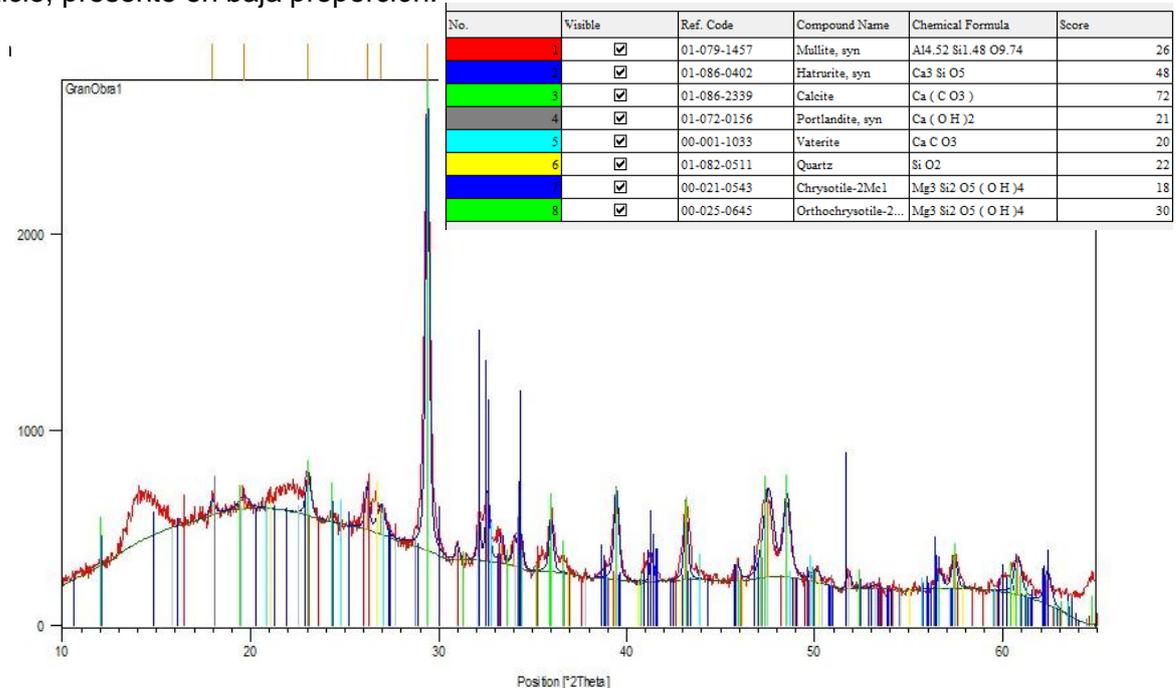


Figura 2. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra D (gran onda).

Tabla 1. Semicuantificación de las muestras iniciales.

Fases	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)
Crisotilo	20	15	15	15
Silicatos de calcio	50	55	40	40
Calcita	25	25	20	30
Cuarzo	<5	<5	5	<5
Vaterita	<5	<5	-	<5
Portlandita	<5	<5	5	<5
Cristobalita	-	-	<5	-
Mullita	-	-	10	10

El aspecto de los fragmentos mediante MEB son, a pequeño aumento, granos irregulares masivos en los que aparecen agregados fibrosos surgiendo en discontinuidades y grietas (Figura 3). Los análisis de las fibras muestran composiciones que se corresponden con silicatos de magnesio de tipo crisotilo. Además, los análisis están de acuerdo con la presencia de calcita y vaterita y silicatos de calcio hidratado. Para las muestras C y D, los análisis en las zonas masivas indican concentraciones de aluminio más elevadas, lo que se relaciona con la presencia de mullita en la matriz del fibrocemento. Todas las fases han sido detectadas por DRX.

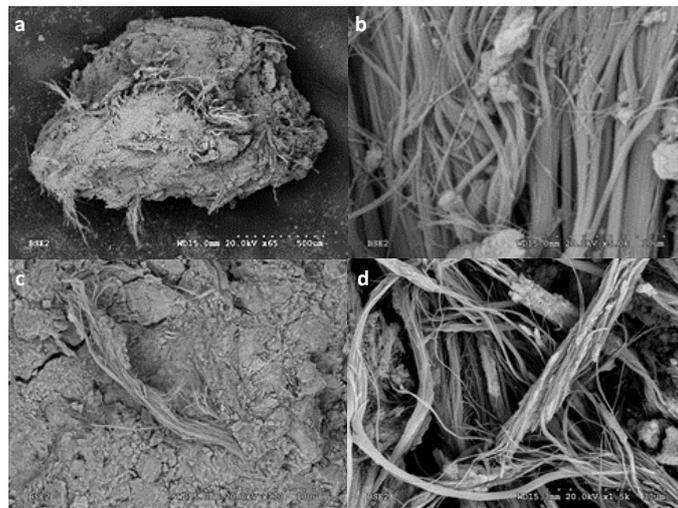


Figura 3. Granos agregados y fibras características de las muestras de fibrocemento.

4. Ensayos de fusión parcial y recristalización

El estudio bibliográfico previo sobre recristalización de materiales residuales con contenidos en amianto, procesos termoquímicos y condiciones de temperatura (Timmons y Cahill, 2003; Fujishige *et al.*, 2007; Yvon y Sharrock, 2011; Gualtieri *et al.* 2011; Pérez-Estébanez *et al.*, 2014; Patente US 5085838A) permitió proponer ensayos de calcinación sin aditivos a 1100 y 1200°C y recristalización con aditivos (Na₂CO₃ y arcillas especiales: sepiolita y bentonita) considerando las mismas temperaturas.

Las mezclas de residuo con los aditivos se realizaron en la burbuja de seguridad añadiendo 2 g de residuo previamente humedecido con agua destilada e incorporando 1.5 g de fundente en los ensayos diseñados al efecto. A continuación, se introdujeron los crisoles en un horno mufla a la temperatura de estudio. La Figura 4 muestra a) muestra húmeda homogeneizada en el crisol, b) aspecto del interior de la mufla con los crisoles a una temperatura aproximada de 1000° C y c) el aspecto final de los materiales fundidos, de color verdoso para las muestras con bentonita, ocre para las de sepiolita y grisáceo en el caso de no adicionar aditivos.

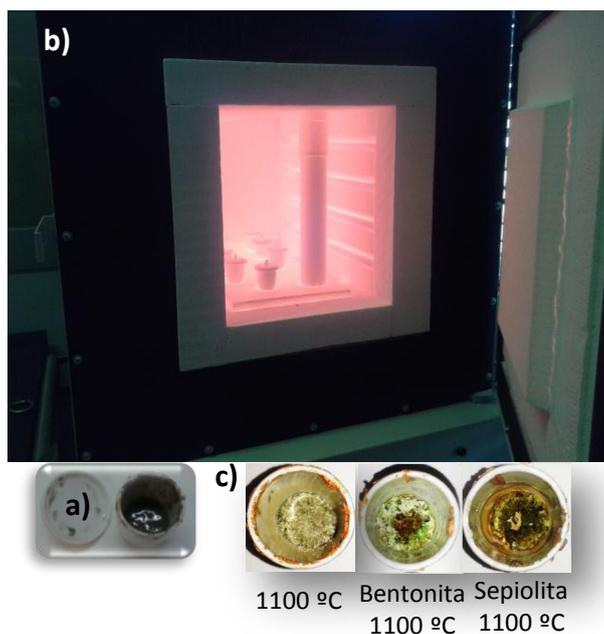


Figura 4. Aspecto de a) mezcla húmeda homogeneizada, b) interior de la mufla y c) materiales después de los tratamientos térmicos.

5. Caracterización de los productos obtenidos

Los resultados de la caracterización mineralógica son complejos debido a la mezcla de fases que se producen. Como norma general, en los tratamientos llevados a cabo a más alta temperatura, se produce siempre la transformación completa de crisotilo. Sin embargo, el crisotilo no puede descartarse en los tratamientos térmicos sin fundente ni en los realizados a 1100°C debido al solapamiento de reflexiones de DRX características.

5.1. ACM tratados térmicamente

Las muestras tratadas térmicamente, sin emplear fundente, se caracterizan por la desaparición de los carbonatos de calcio, calcita y vaterita, y por la formación de silicatos de calcio y magnesio entre los que predominan la larnita (Ca_2SiO_4) y bredigita ($\text{Ca}_7\text{MgSi}_4\text{O}_{16}$) que conforman un grupo denso de reflexiones entre 30 y 35 °2θ en los

patrones de DRX (Figura 5). También aparecen periclasa (MgO libre) y gehlenita (serie de las melilitas: akermanita-gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ a $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$)).

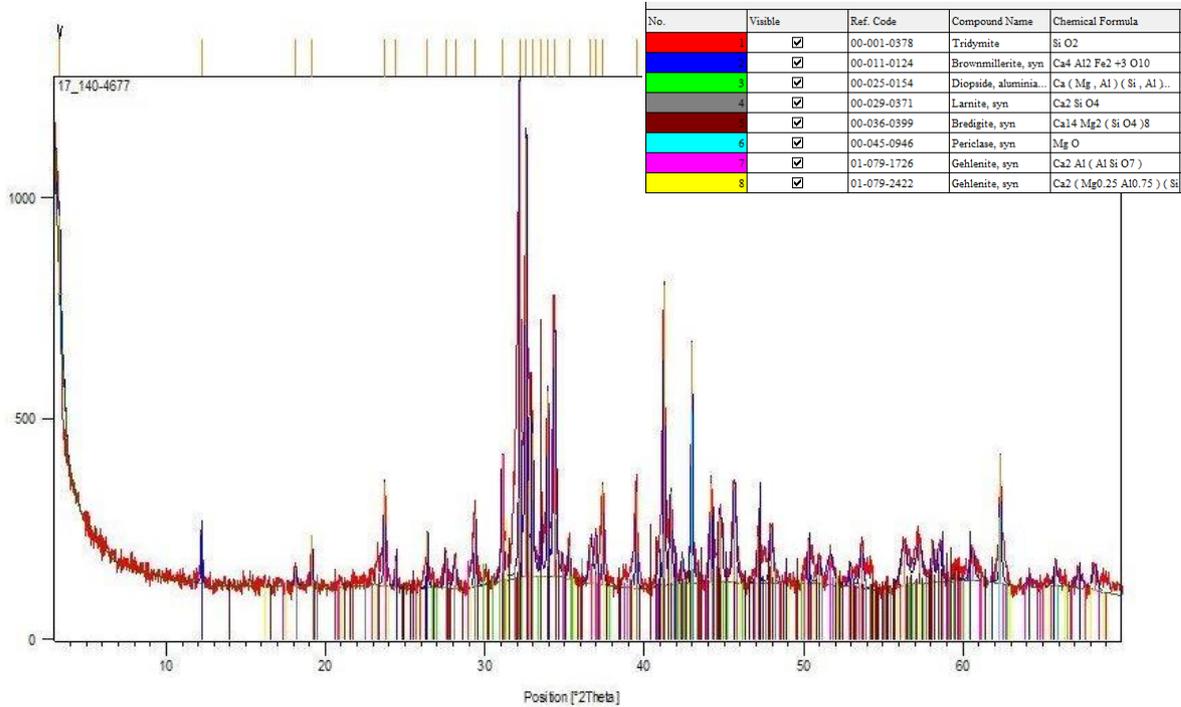


Figura 5. Diagrama de DRX de muestra gran onda (D), tratada a 1200 °C.

La presencia de brownmillerita con máximos en 12.2 y 33.9 °2θ no permite descartar la presencia de crisotilo residual, ya que la reflexión en DRX más importante de crisotilo también aparece a 12.2 °2θ.

En la Tabla 2, se muestran los minerales identificados, el factor de referencia para la cuantificación (RIR), y los valores, en % en peso, calculados en la semicuantificación.

Tabla 2. Fases minerales cristalinas identificadas en la conversión térmica de ACM.

Fases	RIR	A/B-1100 (%)	A/B-1200 (%)	C-1100 (%)	C-1200 (%)	D-1200 (%)
Bredigita	2.5	2	5	8	13	14
Diopsido	2.6	-	2	4	1	1
Gehlenita	2.5	6	13	10	16	11
Monticellita	2.5	5	-	-	-	-
Larnita	0.6	37	25	39	50	21
Brownmillerita*	0.6	23	30	19	12	3029
Periclasa	1.0	26	24	11	7	23
Tridimita	5.0	1	1	-	<1	1
Cuarzo	3.0	-	-	9	1	-

Los ensayos de conversión térmica a 1100°C y 1200°C, observados mediante MEB-EDX, muestran la persistencia de morfologías fibrosas, aunque desde el punto de vista mineralógico y químico no se han encontrado composiciones características de crisotilo.

La matriz granular característica de las muestras iniciales aparece, en las muestras tratadas a 1100 °C, como una trama de granos soldados que encierran una red de poros micrométricos. Es evidente que las morfologías fibrosas se conservan, aunque no se aprecian terminaciones exfoliadas. La composición elemental no se ajusta a crisotilo y refleja la existencia de silicatos de calcio y magnesio tipo dióxido/enstatita (coherente con bredigita) y silicatos de calcio tipo (larnita), Figura 6. Los tratamientos a 1200 °C muestran una matriz más compacta y menos porosa. Los paquetes de fibras son densos y soldados y al igual que a 1100 °C, tampoco se observa exfoliación fibrosa en los extremos.

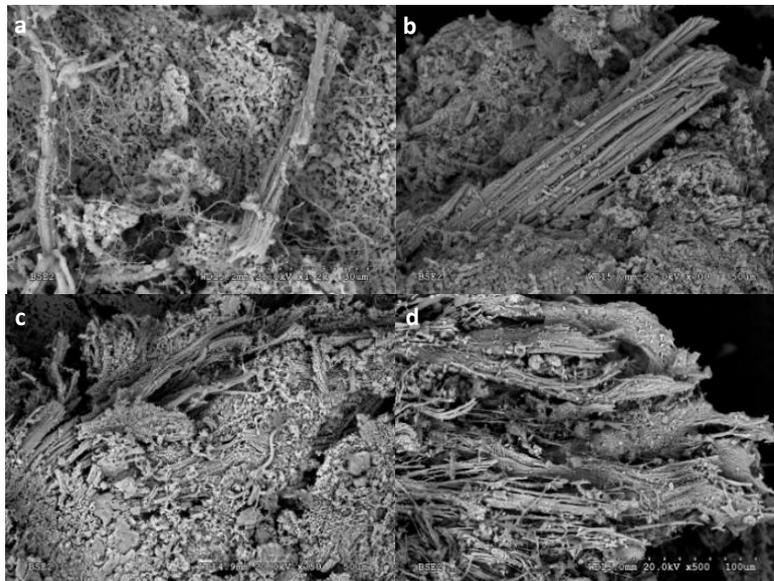


Figura 6. MEB: Aspecto general de los agregados de los ACM tratados a 1100°C. a y b: cubierta (A); c y d: bajante (C).

Las fibras individuales observadas son de longitud superior a 5 micrómetros y su diámetro es inferior a 3 micrómetros, esto es, similar a las morfologías iniciales, sin embargo, las composiciones representadas en función de análisis puntuales no son crisotilo, ya que mayoritariamente se corresponden con silicatos de calcio anhidros (larnita-wollastonita) (Figura 7). Las relaciones de Si/Mg se desdoblaron hacia valores próximos a 0 (materiales ricos en MgO, periclasa) o hacia el campo de la enstatita.

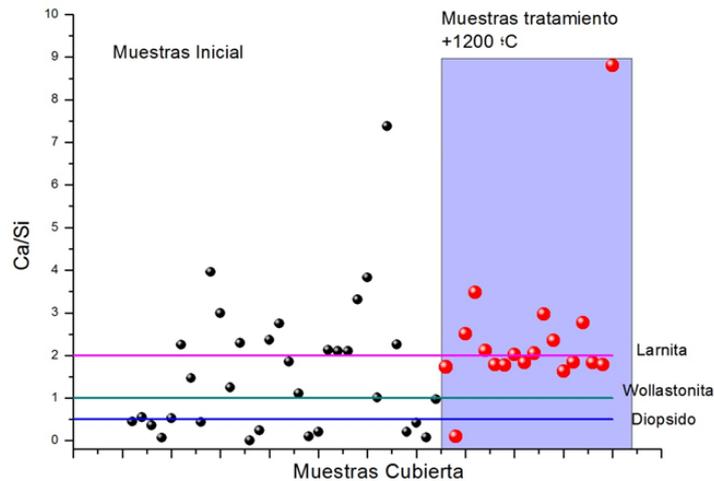


Figura 7. Representación de análisis puntuales de las muestras de cubierta (A/B) tratada a 1200 °C, para la relación Ca/Si. Diopsido ($MgCaSi_2O_6$); Larnita: Ca_2SiO_4 ; Wollastonita (o akermanita): $CaSi = 3$.

5.2. ACM con aditivos (Sepiolita y Na_2CO_3)

El resultado de este tratamiento produce también silicatos de calcio y magnesio (tipo larnita y la bredigita), si bien la proporción de silicatos con magnesio aumenta en relación con los tratamientos sin aditivos.

El estudio llevado a cabo mediante DRX (Figura 8), muestra óxido de magnesio libre (periclasa) en todos los tratamientos, pudiendo deberse al hecho de haber empleado un silicato de magnesio (sepiolita) en el tratamiento y que se haya condicionado a que el sistema reaccione generando el óxido. Además, a 1100°C se detecta Na_2CO_3 sin reaccionar. En todos los casos, aparecen diopsido ($MgCaSi_2O_6$), monticellita ($CaMgSiO_4$), akermanita ($Ca_2(MgSi_2O_7)$) y gehlenita (serie de las melilitas: akermanita - gehlenita $Ca_2Mg(Si_2O_7)$ a $Ca_2Al(AlSiO_7)$). La composición final es más heterogénea para los residuos C y D, bajante y gran onda, en los que aparecen más tipos de silicatos de calcio y además brownmillerita (esta última sólo a 1100 °C, permitiendo descartar el crisotilo a 1200 °C) y grosularia (granate cálcico, $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$). La presencia de aluminatos y silicoaluminatos de calcio está relacionada con su formación durante el enfriamiento, ya que este mineral se descompone a partir de 850 °C para formar disilicatos como gehlenita (Deer *et al.*, 1997). La diferencia con los tratamientos a 1200 °C se centra en la aparición, de un silicato de Na, Al y Mg de estructura semejante a la carnegieita ($Na_{2-x}Al_{2-x}Si_xO_4$, $0 \leq x \leq 1$; derivada de la beta-cristobalita; polimorfo de la sílice).

Los resultados en DRX, especialmente a 1200 °C son coherentes con una transformación masiva del crisotilo y de sus morfologías características, al no haber presencia de brownmillerita, no hay posibilidad de confundirla con el posible crisotilo.

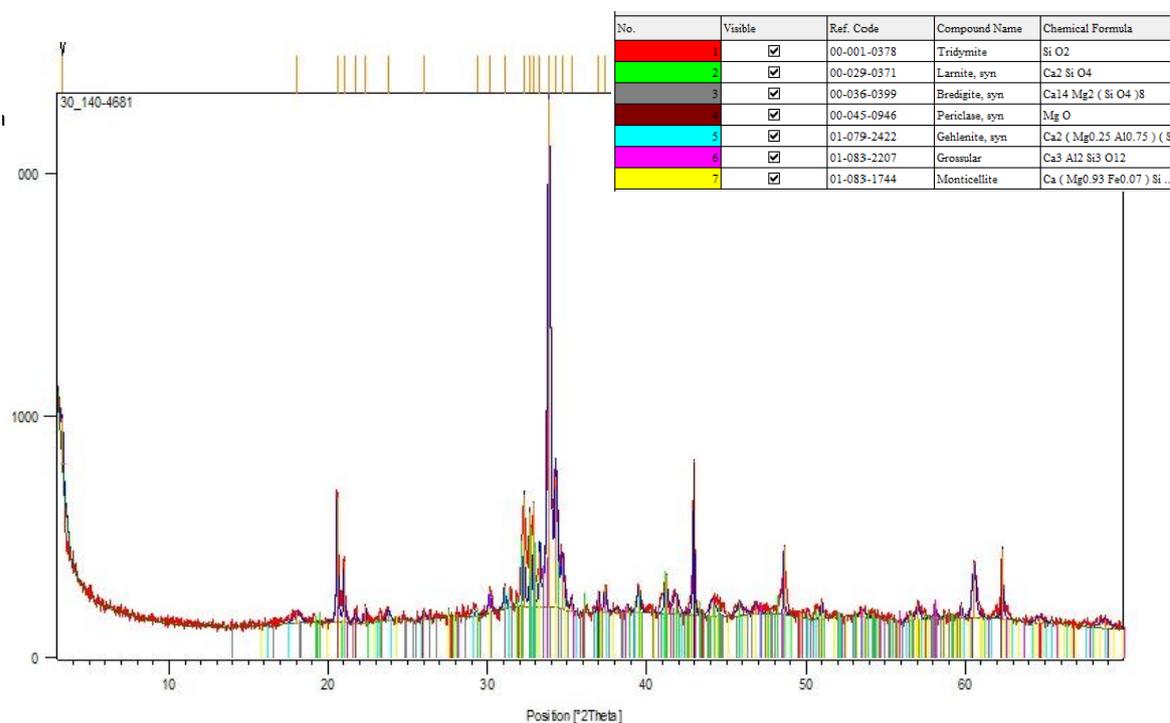


Figura 8. Diagrama de DRX de muestra gran onda (D), tratada a 1200 °C con sepiolita y Na₂CO₃ como fundente.

En la Tabla 3, se muestran los minerales identificados, el factor de referencia para la cuantificación (RIR), y los valores, en % en peso, calculados en la semicuantificación.

Tabla 3. Fases minerales cristalinas identificadas en la conversión térmica de ACM con sepiolita y Na₂CO₃ como fundente.

Fases	RIR	A/B-1100 (%)	A/B-1200 (%)	C-1100 (%)	C-1200 (%)	D-1100 (%)	D-1200 (%)
Bredigita	2.5	8	39	9	14	8	5
Diopsido	2.6	3	6	-	5	1	-
Gehlenita	2.5	2	39	5	4	2	2
Akermanita	2.5	-	16	-	-	-	-
Monticellita	2.5	-	-	6	-	6	2
Larnita	0.6	18	-	26	20	30	36
Brownmillerita*	0.6	-	-	17	9	-	-
Hatrurita	0.9	-	-	-	-	-	-
Carnigieita	3.1	-	-	-	-	-	-
Silic Na/Mg/Al	3.0	7	-	-	21	6	6
Grosularia	2.4	4	-	12	7	6	6
Termonatrita	3.0	29	-	-	4	22	-
Periclasa	1.0	25	7	24	14	18	42
Tridimita	5.0	1	-	1	2	1	1
Cuarzo	3.0	3	3	-	-	-	-

El aspecto en MEB de los fragmentos correspondientes a los residuos de cubierta tratados con fundente a base de sepiolita a 1100 y 1200 °C se muestran en la Figura 9, observándose el detalle de la morfología de los agregados aparentemente fibrosos. Estos agregados muestran recubrimientos que hacen que su aspecto externo sea poli-granular y que en ningún caso se conserve el hábito fibroso que aparentemente se da a 1100 °C. A 1200 °C estos hábitos prácticamente no se ven, y los pocos pseudomorfos de fibras parten de forma frágil y sin exfoliación fibrosa. Los tratamientos sobre los residuos de bajante y gran onda a 1200 °C muestran en general cristalizaciones en masa tendiendo a morfologías laminares.

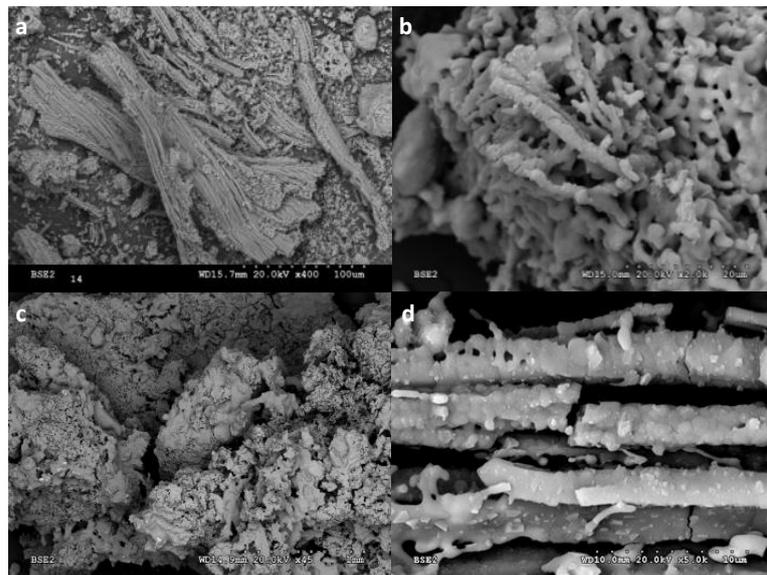


Figura 9. MEB: Aspecto general de muestras cubierta (A), tratadas con sepiolita y Na_2CO_3 . 1100 °C (a y b). 1200 °C (c y d).

Los análisis de EDX, muestran que todos los análisis se apartan de las composiciones de crisotilo. A 1100 °C predomina el componente larnita-akermanita (son más evidente los silicatos de calcio), mientras que a 1200 °C predomina diópsido-akermanita (silicatos más ricos en magnesio), para los ACM que provienen de las muestras de cubierta mientras que para las muestras de bajante y gran onda el componente más importante es un silicato de calcio-sodio-magnesio, que podría explicarse con la mezcla de las fases de tipo carnegieita (Na-Si) y bredigita (Ca,Mg-Si). Esto está de acuerdo con los datos de mineralogía determinados por DRX y con un mayor grado de cristalización de silicatos de magnesio a mayor temperatura. En algún caso, también se ha detectado por MEB-EDX la presencia de periclasa a 1100 °C.

5.3. ACM con aditivos (Bentonita y Na_2CO_3)

Las muestras tratadas con bentonita y Na_2CO_3 , presentan por DRX una clara diferencia con los tratamientos anteriores ya que a 1100 °C no se forman los silicatos de magnesio y calcio, que aparecen cristalizados a 1200 °C (Figuras 10 y 11).

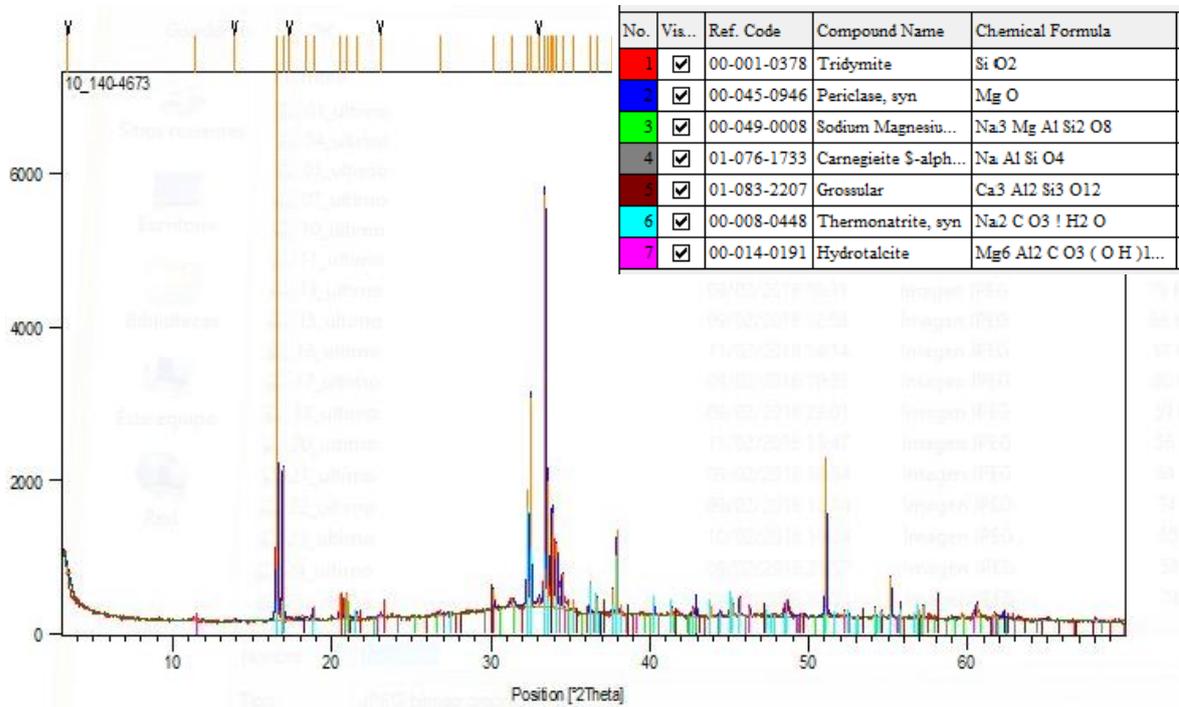


Figura 10. Diagrama de DRX de muestra gran onda (D), tratada a 1100 °C con bentonita y Na₂CO₃ como fundente.

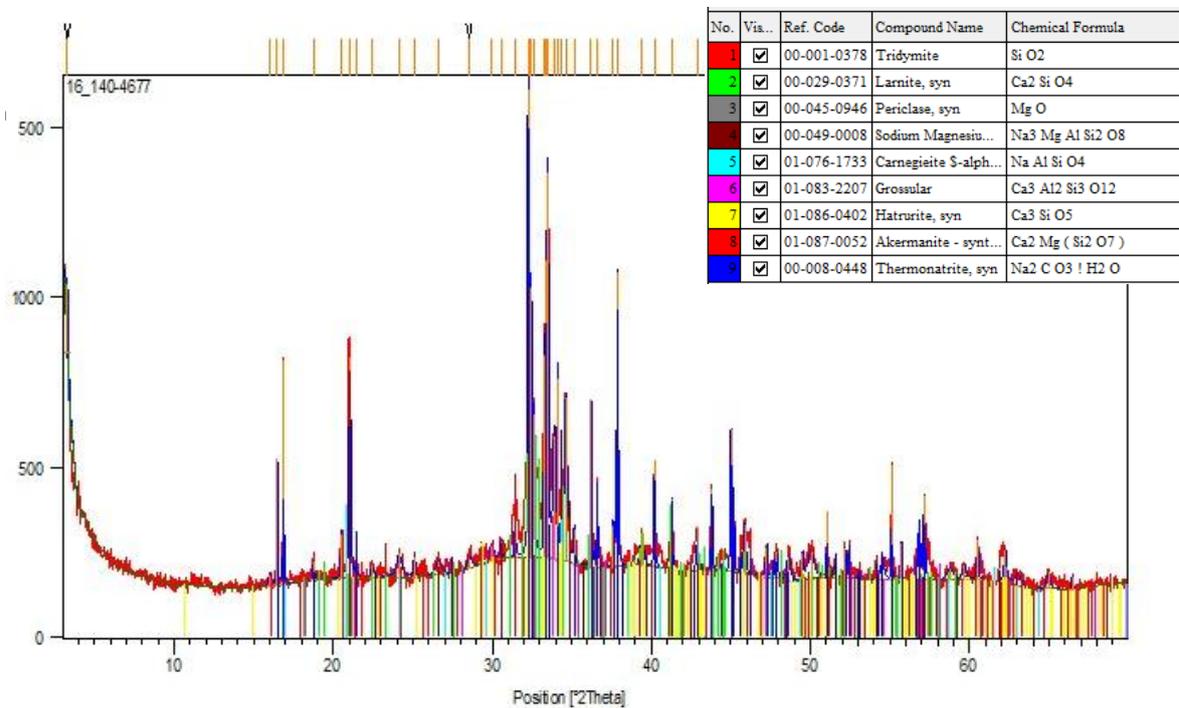


Figura 11. Diagrama de DRX de muestra gran onda (D), tratada a 1200 °C con bentonita y Na₂CO₃ como fundente.

En la Tabla 4 se muestran los minerales identificados, el factor de referencia para la cuantificación (RIR), y los valores, en % peso, calculados en la semicuantificación.

Tabla 4. Fases minerales cristalinas identificadas en la conversión térmica de ACM con bentonita y Na₂CO₃ como fundente.

Fases	RIR	A/B-1100 (%)	A/B-1200 (%)	C-1100 (%)	C-1200 (%)	D-1100 (%)	D-1200 (%)
Bredigita	2.5	-	-	-	14	-	-
Diopsido	2.6	-	-	-	-	-	-
Gehlenita	2.5	-	-	-	-	-	-
Akermanita	2.5	-	13	-	-	-	8
Monticellita	2.5	-	-	-	-	-	-
Larnita	0.6	-	20	33	30	50	34
Brownmillerita*	0.6	-	10	-	12	-	-
Hatrurita	0.9	-	11	-	3	-	5
Carnegieita	3.1	7	6	7	6	-	4
Silic Na/Mg/Al	3.0	6	13	19	21	19	12
Grosularia	2.4	29	13	-	8	-	3
Termonatrita	3.0	31	-	19	-	-	25
Periclasa	1.0	21	11	14	6	21	9
Tridimita	5.0	6	3	2	<1	2	2
Cuarzo	3.0	-	-	-	-	-	-
Crisotilo	1.0	-	-	6	-	8	-

La incorporación de una mayor cantidad de aluminio y hierro con la adición de la bentonita hace que se rebaje el punto de fusión y que en el enfriamiento se generen un mayor número de fases amorfas, ya que destaca la presencia de un importante ruido de fondo, componentes no combinados como el MgO (periclasa). A 1200 °C se forman fases más cristalinas de silicatos de calcio y magnesio, además de silicatos mixtos de Na, Mg y Al de la familia estructural de la carnegieita. Estas fases se producen en una proporción bastante mayor que en el tratamiento con sepiolita, y son más abundantes a 1200 °C. Los residuos de bajante y gran onda producen una mayor proporción de silicatos de sodio y aluminio, este último más abundante en cuanto a su presencia en la muestra inicial. En cualquier caso, lo que es común a todo tipo de residuos (cubierta, bajante y gran onda), es que a 1200 °C, se puede descartar la presencia de asbestos.

El estudio mediante MEB de los fragmentos correspondientes a los residuos de cubierta tratados con fundente a base de bentonita a 1100 y 1200 °C se muestra en la Figura 12. El aspecto general es el de una masa compacta de aspecto geliforme o vítreo. Los pseudomorfos de fibras son visibles a 1100 °C, pero se encuentran completamente enmascarados o inmersos en materiales masivos a 1200 °C.

Se han analizado preferentemente superficies de agregados de aspecto aparentemente fibroso a 1100 °C. A pesar de que no se detectan silicatos de magnesio en DRX, la

composición de dichos granos es rica en magnesio (próximo a enstatita-monticellita, confirmándose así la presencia de óxidos no combinados o cristalizados en este tipo de masas. En los tratamientos a 1200 °C la masa se hace mucho más rica en sílice, y las composiciones en cuanto a la relación Ca/Si se ajustan a la composición de la wollastonita o de akermanita (Ca/Si = 1), tal y como se identifica en DRX en el residuo de cubierta.

Los tratamientos sobre los residuos de bajante y gran onda a 1100 y 1200 °C también muestran agregados masivos con una visible mayor cristalización a 1200 °C (Figura 13). Muchos de los cristales analizados son silicatos de sodio y calcio con cantidades apreciables de aluminio y magnesio en proporciones similares, lo que podría justificar la coexistencia de carnegieita y larnita. Las muestras son muy heterogéneas en su cristalización y se han detectado fases composicionales muy alejadas de una composición silicatada como pirámides de aluminato de sodio, demostrándose así el grado de descomposición de la estructura original de los silicatos que se han introducido en la mezcla.

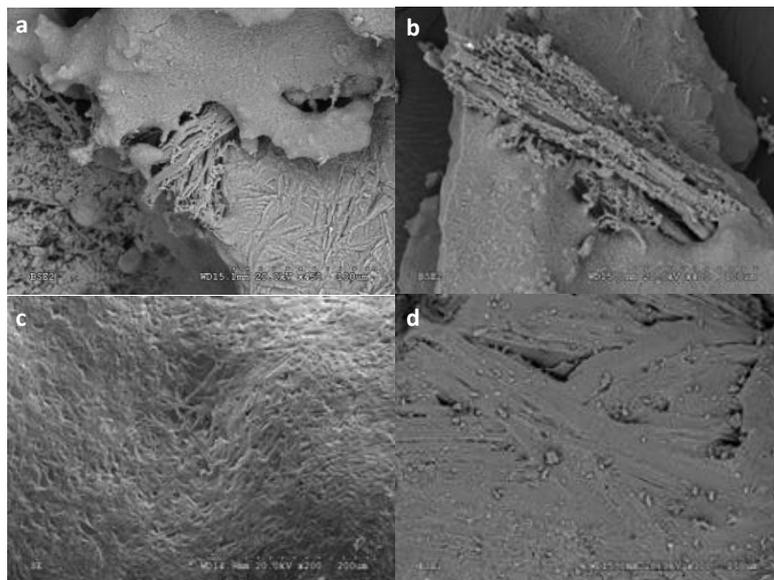


Figura 12. MEB: Aspecto general de cubierta (A/B), tratadas a 1100 (a y b) y 1200 °C (c,d) con bentonita y Na₂CO₃ como fundente.

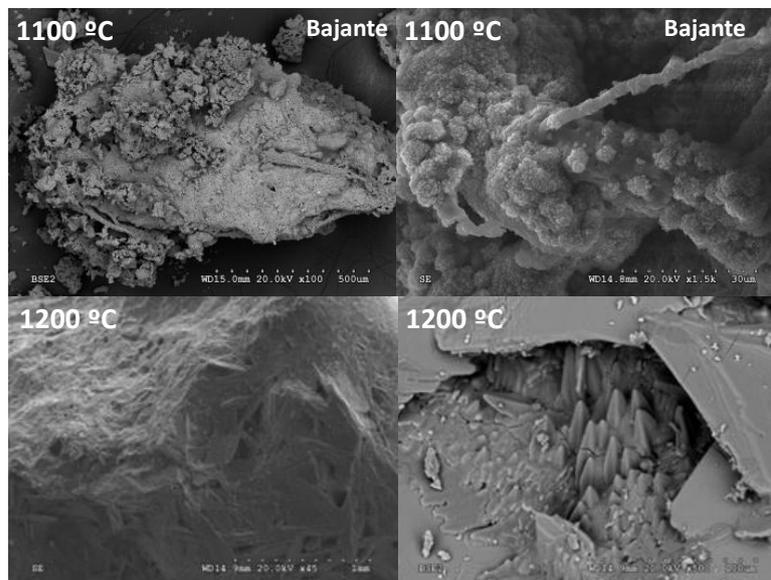


Figura 13. MEB: Aspecto general de muestra bajante (C), tratada a 1200 °C con bentonita y Na_2CO_3 como fundente.

6. Conversión termoquímica de ACM y productos para la valorización

Los resultados obtenidos por DRX y por MEB-EDX son coherentes y permiten identificar con seguridad las fases minerales producto de la transformación de los residuos ACM. Esto nos permite llegar a diversas conclusiones sobre el potencial de los tratamientos realizados y las posibilidades de valorización.

Los residuos de asbesto tratados térmicamente, sin fundentes adicionales, presentan todavía minerales de aspecto fibroso. La presencia de brownmillerita (fase ferrita típica de clinker de cemento) no permite descartar la presencia de crisotilo residual mediante DRX. En el estudio microscópico, es evidente que en algunos casos las morfologías fibrosas se conservan, aunque el análisis morfológico de detalle muestra que no se aprecian terminaciones exfoliadas, y que ya no existe la estructura fibrosa de crisotilo. A 1100 °C aparentemente se conserva la composición química del crisotilo, aunque enriquecido en calcio, por lo que se asocian a crisotilo descompuesto, ahora constituido por MgO (periclasa) y larnita (Ca_2SiO_4), que son los minerales que encontramos con mayor frecuencia en los productos de transformación. Estos resultados son esperanzadores, aunque no del todo concluyentes. Por ello, hasta nuevas investigaciones sería más recomendable utilizar los tratamientos que favorecen la cristalización de nuevas fases o la vitrificación del residuo.

El crisotilo no es estable a partir de 800 °C, y hay diferentes hechos que marcan que se han alcanzado temperaturas por encima de los 1000-1100 °C, como son la ausencia de carbonatos, la presencia de ferrita, la estabilidad de larnita (C2S) y la ausencia de C-S-H. La síntesis de bredigita se consigue a partir de minerales intermedios como la merwinita y larnita a temperaturas en torno a 1200 °C, lo que es otro indicio de la transformación de

los silicatos de Mg. Es recomendable por tanto el estudiar la presencia de este mineral para establecer controles de calidad de alcance de las temperaturas objetivo.

El tratamiento con sepiolita produce la transformación más completa del crisotilo y apenas existe interferencia de la fase brownmillerita. Además, la sepiolita no deja la huella de su porosidad ni de su hábito inicial (fibroso). Eso hace que este aditivo, por otra parte, disponible potencialmente como residuo (literas de animales), aparezca como prometedor para favorecer la transformación de los asbestos a alta temperatura. El tratamiento con bentonita también demuestra, especialmente a 1200 °C, una transformación masiva del crisotilo y de sus morfologías características. Ambas arcillas especiales, abundantes en nuestro entorno, por tanto, podrían tener un papel importante en el tratamiento de estos residuos.

Los nuevos materiales que se han producido están provistos de proporciones importantes de C₂S y MgO, son susceptibles de tener propiedades hidráulicas, y por tanto de servir como componentes de cementos. Esto puede ser un primer paso hacia su valorización material. En la última década se están dedicando importantes esfuerzos en la investigación de cementos basados en la química del magnesio dado su uso en la encapsulación de residuos radiactivos o en aplicaciones que requieran aglomerantes hidráulicos de bajo pH (<11) como alternativa al cemento Portland (Tonelli et al., 2016; Walling and Provis, 2016). Los cementos de bajo pH minimizan la reactividad en las barreras compuestas con bentonitas u otras rocas arcillosas en la fabricación de pantallas impermeables. Esto mejora su durabilidad en diversas aplicaciones para el aislamiento de residuos y otras labores de impermeabilización de obra civil.

Otras opciones que se han considerado para la valorización material del producto resultante de la transformación de materiales con contenido en amianto (ACM):

- Gresificación (vitrificación parcial).
- Procesos productivos de materiales edificación: Baldosas porcelana blanca; ladrillos de arcilla; lana de roca y lana de vidrio
- Nuevas formulaciones del clinker de cemento.
- Carbonatación artificial del material con contenido en amianto para poder almacenar CO₂.
- Almacenamiento de energía térmica de alta temperatura (400°C a 1000°C) en procesos de concentración de energía solar.
- Composites: reforzando el material con contenido en amianto la matriz del polipropileno (PP).

7. Estudio de mercado. Situación del amianto en el mundo, Europa y España

Como información fundamental del estudio de mercado se ha recopilado información sobre la producción de amianto a nivel mundial durante el pasado siglo cuando este producto no se encontraba prohibido, dicha producción llegó a alcanzar los 174 millones

de toneladas en todo el mundo. En la actualidad 40 países prohíben el amianto, de los cuales 25 corresponden a la Unión Europea.

La importación y consumo de amianto en Europa adquirió su punto álgido entre 1965-1980. En ese período, España importaba una media de 120.000 T/año, Reino Unido 150.000 T/año, Francia 135.000 T/año y Suecia 20.000 T/año. En ese período el conjunto de países de la UE consumía más de un millón de T/año. Según la Federación Europea de Fabricantes de Fibrocementos (FEFF), más de 50 millones de toneladas de amianto-cemento recubren hoy tejados, paredes, techos, tuberías de conducción de agua y gas, a lo que habría que añadir el amianto instalado en trenes, automóviles, barcos, etc. (Cárcoba, A; Sin fecha)

Sin embargo, hasta la fecha de su prohibición el amianto tenía múltiples aplicaciones, por ejemplo, en Francia existen 3000 productos diferentes con contenido en amianto. La construcción en Francia cuenta con 100 millones de m³ de amianto, donde cada año pasan a ser un residuo 250.000 T de amianto. En el caso de Italia se estima en unos 2000 millones de m² el fibrocemento existente y en unos 300 millones de m³ el amianto friable.

A través de la Orden de 7 de diciembre de 2001, se transpone a la legislación española la Directiva 1999/77/CE, por la que se prohíbe el uso y la comercialización de todo tipo de amianto y de los productos que lo contengan.

Los materiales que todavía existen instalados únicamente pueden ser manipulados por empresas especializadas en la retirada controlada de materiales con amianto, debiendo estar inscritas en el RERA (Registro de Empresas con Riesgo al Amianto), y en aplicación de la legislación vigente, previo inicio de cualquier obra que implique riesgo de exposición al amianto, deben disponer de la resolución positiva por parte de la Autoridad Laboral al respecto del plan de trabajo específico para la obra en cuestión.

España ha importado aproximadamente 2,6 millones de toneladas de amianto (Figura 14).

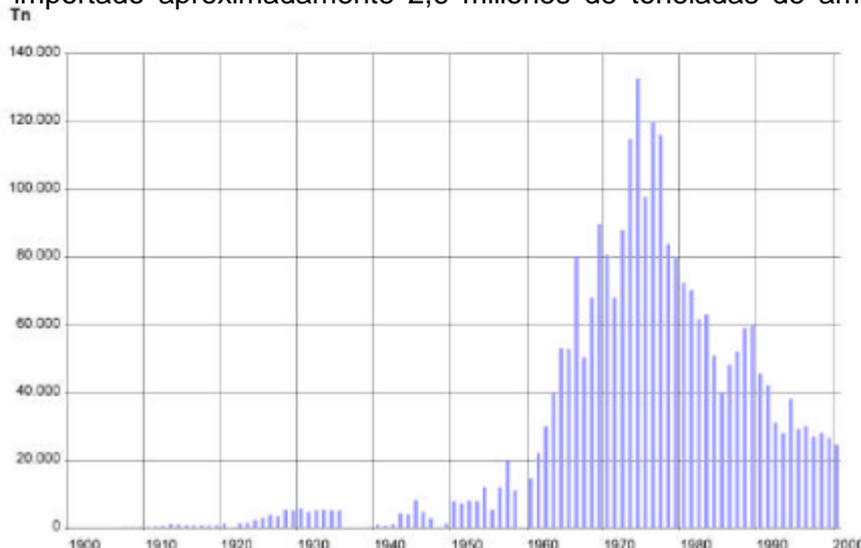


Figura 14. Importaciones de amianto en España a lo largo del siglo XX

(IDES, 2001)

Para ser conscientes del alcance de las cantidades de materiales con amianto existentes en la actualidad, y sólo en Cataluña, nos remitimos al estudio de diciembre de 2001 realizado para la Fundación para la prevención de riesgos laborales (IDES,2001):

Aplicaciones de amianto de riesgo medio:

- Materiales de fibrocemento instalados: 4.220.000 toneladas
- Placas de fibrocemento instaladas: 3.480.000 toneladas (este volumen significa que han sido colocadas 300.000.000 m² de placas de fibrocemento), es decir 0,012 T/m².
- Tubos de fibrocemento colocados: 740.000 toneladas

Aplicaciones de amianto de riesgo alto:

- Cantidad de amianto aplicado: 8.000 a 32.000 toneladas
- Amianto proyectado:
 - Edificios en altura: 4.000 a 6.000 edificios
 - Garajes: de 9.000 a 14.000 garajes de edificios
- Amianto en calorifugaciones: 8.000 a 19.000 edificios
- Falsos techos con amianto: 100.000 m²

Coste de gestión y tratamiento del amianto por depósito en vertedero

El coste de tratamiento de este tipo de residuos de amianto, no sólo para España, sino también en otros países de la UE por medio de su depósito en vertedero autorizado.

Estos costes de tratamiento para los residuos de amianto se mueven en un rango entre 50 y 200 €/T.

Así en el Reino Unido el coste de tratamiento en vertedero se mueve en un rango entre 140-180 £/T (173-223 €/T), si bien en este precio no se considera el coste del transporte hasta el vertedero de esta tipología de residuo peligroso.

Los costes para España se recogen en la Tabla 5 donde el valor medio es de 65 €/T en el caso del fibrocemento, donde falta considerar el precio del transporte del residuo.

La Tabla 5 recoge la información recopilada sobre el precio de tratamiento en €/T para los residuos de amianto por medio de su depósito en vertedero autorizado. A este precio hay que sumar el coste del transporte hasta dicho depósito. Más adelante se indica el precio

Tabla 5. Valor en €/T de los materiales con contenido en amianto para su depósito

DEPÓSITOS SEGURIDAD.	€/T
ATLAS	190 (Tubería)
ADIEGO ECOACTIVA	100€/ big-bag
BEFESA NERVA	80 (FRIABLE)
BISTIVIETA	65,50
EKONOR 2CR	110
IGNEA	48
PROVENCIO	45
RECASA	65
SERTEGO	51
SOGARISA	75
VERINSUR	60
VALOR MEDIO FIBROCEMENTO	65

para la gestión de residuos de fibrocemento con gestor para amianto Este precio para la eliminación del residuo de fibrocemento con amianto con gestor autorizado por la comunidad autónoma en cuestión. Según operación enumerada D15 de acuerdo con la orden MAM 304/2002 por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos.

- 199,99 €/ Tonelada para el año 2011

(Estudio de Gestión de Residuos. EXPEDIENTE Nº: 02-2011-0295: PROY.EJECUC.ESTUD.SEG.SALUD.DEMOLIC.VVDAS. EN NOPALERA 24 Y 26 (COL. MILIT. CAMPAMENTO) Y DEMOLIC. PARCIAL VVDA. C/VERDOLAGA 3 (COL. MILIT. ARROY MEAQUES) MADRID. PROMOTOR: INVIED)

Los precios para realizar la gestión de amianto en la Comunidad Autónoma del País Vasco han sido los siguientes: (Susaeta, 2009):

- Gestión en vertedero: 90€/tonelada
- Recogida y transporte: 395€/recogida o día
- Documentación administrativa: 26 €

Costes de plantas de tratamiento térmico de residuos de amianto recopiladas en la bibliografía específica.

El coste más ejemplar encontrado sobre una planta para el tratamiento térmico de residuos de amianto es el del siguiente ejemplo en el Reino Unido:

Se trata de una planta para 50T/día, considerando una vida de 10 años y una tasa de interés para el capital de un 9%, donde según el combustible empleado y las licencias necesarias tenemos un coste de tratamiento entre 70 y 150 £/T (87 y 186 €/T). (Downey & Timmons, 2005)

Como se puede ver los rangos en la gestión de los residuos de amianto en vertedero se mueven en un rango amplio de entre 50 y 266 €/T y un valor medio de unos 146 €/T donde faltaría sumar el coste del transporte frente al coste del tratamiento térmico de residuos de amianto con un rango entre 87 y 186 €/T según el combustible empleado y un valor medio de 137 €/T

Se resumen a continuación los valores analizados:

- 146€/T (sin contar el transporte), donde si contamos un potencial de placas de fibrocemento instalado en España que pueden llegar a ser residuos de 3.480.000 T, el coste total de gestión del amianto en vertedero sería de 508.000.000 de euros
- 137 €/T y con la misma cantidad potencial de fibrocemento que puede convertirse en residuo, el coste total para el tratamiento térmico del material con contenido en amianto alcanzaría los 476.760.000 de euros
- Siendo la diferencia a favor del tratamiento térmico de 31.240.000 de euros de ahorro en el tratamiento, donde además faltaría añadir la posibilidad de incluir el valor obtenido por aplicar el nuevo producto en diferentes aplicaciones industriales anteriormente señaladas.

8. Fin de la condición de residuo

Respecto a la posibilidad de poner fin a la condición de residuo del amianto una vez transformado en un nuevo producto resultante de la conversión termoquímica, podemos considerar la siguiente propuesta de la Unión Europea de modificación de la Directiva 2008/98/CE sobre residuos o Directiva Marco de Residuos ya comentada anteriormente y que fue transpuesta por la Ley 22/2011 de residuos a nuestra legislación nacional.

Propuesta de la UE de modificación del marco jurídico del fin de la condición de residuo ([propuesta de Directiva al Parlamento Europeo y del Consejo por la que se modifica la Directiva 2008/98/CE, sobre los residuos -COM\(2015\) 595 final 2015/0275 \(COD\)](#))

Los principales aspectos que se proponen respecto a la indicada regulación son la:

- Simplificación de las condiciones de fin de la condición de residuo.
- Definición a nivel europeo de los criterios de fin de la condición de residuo.
- El producto resultante de un procedimiento de fin de la condición de residuo será computado para el cálculo de los objetivos de reutilización, reciclaje y valorización que corresponda.

1. Simplificación de los criterios de fin de la condición de residuo

La nueva propuesta de redacción de la [Directiva 2008/98/CE](#) en su artículo 6 es:

1. Los Estados miembros velarán por que se considere que los residuos que hayan sido objeto de una operación de valorización han dejado de ser residuos si cumplen las condiciones siguientes:

a) la sustancia u objeto puede usarse para finalidades específicas;

b) existe un mercado o una demanda para dicha sustancia u objeto;

c) la sustancia u objeto satisface los requisitos técnicos para las finalidades específicas, y cumple la legislación existente y las normas aplicables a los productos; y

d) el uso de la sustancia u objeto no generará impactos adversos globales para el medio ambiente o la salud.

2. La Comisión estará facultada para adoptar actos delegados de conformidad con el artículo 38 bis a fin de determinar criterios detallados sobre la aplicación de las condiciones establecidas en el apartado 1 a determinados residuos. Dichos criterios detallados incluirán valores límite para las sustancias contaminantes, cuando proceda, y tendrán en cuenta todo posible efecto medioambiental nocivo de la sustancia u objeto.

3. Los residuos que hayan dejado de considerarse residuos de conformidad con el apartado 1 podrán considerarse preparados para la reutilización, el reciclado o la valorización a los efectos del cálculo de la consecución de los objetivos establecidos en la presente Directiva, en la Directiva 94/62/CE, en la Directiva 2000/53/CE, en la Directiva 2006/66/CE y en la Directiva 2012/19/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, respectivamente, en caso de que hayan sido objeto de preparación para la reutilización, el reciclado o la valorización de conformidad con dichas Directivas.

4. Los Estados miembros notificarán a la Comisión las reglamentaciones técnicas adoptadas con arreglo al apartado 1 de conformidad con la Directiva 2015/1535/CE* del Parlamento Europeo y del Consejo, cuando dicha Directiva así lo requiera.

*[Directiva 2015/1535/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 9 de septiembre de 2015](#), por la que se establece un procedimiento de información en materia de reglamentaciones técnicas y de reglas relativas a los servicios de la sociedad de la información.

Del apartado 1 de este artículo 6 de la Directiva, en primer término, **se elimina la mención a los tipos de residuos para los que sería necesaria la fijación de criterios de fin de la condición de residuos.**

En segundo lugar, **los residuos que pueden dejar de serlo deberán ser objeto de una operación de valorización; por lo tanto, se elimina la distinción entre reciclado y valorización** del artículo 6, apartado 1 de la Directiva.

Sobre la base del cumplimiento de los criterios de fin de condición de residuo del apartado 1 del artículo 6 de la propuesta de modificación, **los Estados miembros deberán velar por que se considere que los residuos que hayan sido objeto de valorización han dejado de ser residuos.**

Por último, se modifica la condición referida al uso “para finalidades específicas”, que en la actual redacción exige el carácter “normal” de dicho uso.

2. Definición a nivel europeo de los criterios de fin de la condición de residuo

El artículo 6, apartado 4 de la Directiva faculta a los Estados miembros la posibilidad de decidir si un determinado residuo deja de serlo para el supuesto que la Comisión no haya establecido criterios a escala comunitaria. Al respecto, la propuesta elimina dicha opción, vinculando, a su vez, la promulgación de normas técnicas por parte de los Estados miembros al cumplimiento de las condiciones del apartado 1 del artículo 6.

Se propone modificar el apartado 2 del artículo 6 de la Directiva, por un lado, al efecto que la Comisión pueda determinar criterios detallados sobre la aplicación de las condiciones del apartado 1 a determinados residuos mediante el procedimiento más flexible de “**actos delegados**”, en el que, según el considerando 29 de la propuesta de Directiva de modificación de la Directiva, la Comisión ha de realizar las consultas oportunas durante la fase preparatoria, con inclusión de expertos, y, a su vez, debe garantizar que los documentos pertinentes se transmitan al Parlamento Europeo y al Consejo de manera simultánea, oportuna y adecuada. Por otro lado, se incorpora el contenido del segundo párrafo del apartado 1 del artículo 6 de la Directiva, referido a la **inclusión de valores límite para sustancias contaminantes y de sus efectos nocivos de carácter ambiental en la fijación de los criterios de fin de la condición de residuo.**

3. El producto resultante de un procedimiento de fin de la condición de residuo será computado para el cálculo de los objetivos de reutilización, reciclaje y valorización que corresponda.

Para fomentar la salida de la condición de residuo, se propone mantener la inclusión de las materias primas secundarias en el cómputo para el cálculo de los objetivos de reutilización, reciclaje y valorización que corresponda, modificándose el apartado 3 del artículo 6 de la Directiva del siguiente modo:

La aprobación de esta modificación de la Directiva es necesaria la participación y aprobación del Parlamento Europeo y del Consejo, proceso que según noticias se pretende realizar dentro del mandato de la actual Comisión.

9. Referencias

- Cárcoba, A. (Sin fecha). El amianto en Europa: situación actual y perspectivas. 5 pp.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman M.A. (1997). Rock forming minerals. Orthosilicates, vol. 1A. 2nd ed. Geological Society. 917 pp.
- Downey, A.; Timmons, D.M. (2005). Study into the applicability of thermochemical conversion technology to legacy asbestos wastes in the UK. WM05 Conference, February 27- March 3, 2005, Tucson, AZ. 10 pp.
- Fujishige, M., Kuribara A., Karasawa I., Kojima A. (2007). Low-Temperature pyrolysis of Crocidolite and Amosite using Calcium Salts as a flux. J Ceram Soc Jpn 115 (7) 434-439.

- Gualtieri A.F., Cavenati C., Zanatto I., Meloni M., Elmi G., Gualtieri M.L. (2008). The transformation sequence of cement-asbestos slates up to 1200 degrees C and safe recycling of the reaction product in stoneware tile mixtures. *J Hazard Mater.* 152(2), 563-570.
- Gualtieri A.F., Giacobbe C., Sardisco L., Saraceno M., Gualtieri M.L., Lusvardi G., Cavenati C., Zanatto I. (2011). Recycling of the product of thermal inertization of cement-asbestos for various industrial applications. *Waste Manag* 31, 91-100.
- Hillier, S. (2000). Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. *Clay Minerals* 35, 291-302.
- Institut d'Estudis de la Seguretat- IDES (2001). Prospección sobre la presencia de amianto o de materiales que lo contengan en edificios. 342 pp.
- Jung I.-H., Deckerov S. A., Pelton A.D. (2005). Critical thermodynamic evaluation and optimization of the CaO–MgO–SiO₂ system. *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 313–333.
- Kusiorowski R., Zaremba T, Piotrowski J., Gerle A. (2013). Thermal decomposition of asbestos-containing materials. *J Therm Anal Calorim* (2013) 113,179-188.
- Mora M., López M.I., Carmona M.A., Jiménez-Sanchidrián C., Ruiz J.R. (2010). Study of the thermal decomposition of a sepiolite by mid- and near-infrared spectroscopies. *Polyhedron* 29, 3046-3051.
- Pérez-Estébanez M., Mácová P., Šašek P., Viani A., Gualtieri A. (2014). Mg-Phosphate Ceramics Produced from the Product of Thermal Transformation of Cement-Asbestos. *Inżynieria Mineralna- LIPIEC-GRUDZIEN* July-December. *J Polish Mineral Engineering Society* 187-192.
- Ping W., Gunnar E., Pelton A.D., Blander M. (1993). Prediction of silicate of the thermodynamic properties and phase diagrams systems evaluation of the FeO–MgO–SiO₂ system. *ISIJ International* 33 (1) 26-35.
- Susaeta, I. (2009). Gestión de residuos de amianto. Presentación IHOBE. 19 pp.
- Thompson J.G., Melnitchenko A., Palethorpe S.R., Withers R.L. (1997). An XRD and Electron Diffraction Study of Cristobalite-Related Phases in the NaAlO₂–NaAlSiO₄ System. *J Solid State Chem* 131, 24-37.
- Timmons D.M., Cahill J.H. (2003). Thermochemical conversion of asbestos contaminated with radionuclides and/or other hazardous materials. *Proceedings of the ICEM '03.* Icem03-4705. ASME. 8pp.
- Tonelli, M., Martini, F., Calucci, L., Fratini, E., Geppi, M., Ridi, F., Borsacchi, S., Baglioni, P., 2016. Structural characterization of magnesium silicate hydrate: towards the design of eco-sustainable cements. *Dalton transactions* 45, 3294-3304.
- Walling, S.A., Provis, J.L., 2016. Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future? *Chemical reviews* 116, 4170-4204.

Yvon Y., Sharrock P. (2011). Characterization of thermochemical inactivation of asbestos containing wastes and recycling the mineral residues in cement products. *Wastes Biomass Valorization* 2, 169-181.