

## Sumario

|   |           |
|---|-----------|
| <b>SUMARIO</b>  | <b>1</b>  |
| <b>ANEXO A: PROYECTO VALORAME</b>                                   | <b>3</b>  |
| <b>ANEXO B: LEGISLACION</b>   | <b>8</b>  |
| B.1 Legislación europea .....                                       | 8         |
| B.2 Legislación Española .....                                      | 8         |
| B.3 Legislación catalana .....                                      | 8         |
| ORDEN del 31 de octubre de 1989 .....                               | 9         |
| Real Decreto 509/1996 .....   | 25        |
| <b>ANEXO C: PARTE EXPERIMENTAL</b>                                  | <b>29</b> |
| C.1 Preparacion de disoluciones .....                               | 29        |
| C.1.1 Disolucion de Plomo de 125ppm .....                           | 29        |
| C.1.2 Disolución HCl 0.1M .....                                     | 30        |
| C.2 Tratamiento previo des raspo de uva .....                       | 31        |
| C.3.1. Desbrozado a mano .....                                      | 31        |
| C.3.2. Lavado .....   | 31        |
| C.3.3. Secado .....   | 31        |
| C.3.4. Molido/Tamizado .....  | 31        |
| C.3.5. Segundo lavado .....   | 32        |
| C.3.6. Segundo secado .....   | 32        |
| C.3.7. Almacenaje .....   | 32        |
| C.3. Absorción atómica (AAS) .....                                  | 33        |
| C.3.1 Funcionamiento .....  | 33        |
| C.4. Método B.E.T. ....   | 35        |
| C.5. Calculo de la masa de plomo retenida por el raspo de uva ..... | 36        |
| C.6 MANUAL DE UTILIZACIÓN DEL COLECTOR GILBSON 203B .....           | 37        |
| C.6.1 Encendido .....   | 37        |
| C.6.2. Configurar el programa: .....                                | 38        |
| C.6.3. Movimientos: .....   | 40        |
| C.6.4. Funcionamiento en bucle: .....                               | 40        |
| C.6.5. Modo de empleo del chip: .....                               | 40        |
| C.7. APLICACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO DE THOMAS .....               | 42        |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b>   | <b>43</b> |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b>   | <b>44</b> |





## ANEXO A: PROYECTO VALORAME

Resumen e introducción del proyecto APROVECHAME dentro del cual se encuentra el presente estudio.

Convocatoria de ayudas de Proyectos de Investigación (2005)

### MEMORIA CIENTÍFICO-TÉCNICA DEL PROYECTO

#### 1 RESUMEN DE LA PROPUESTA (Debe rellenarse también en inglés)

INVESTIGADOR PRINCIPAL: M<sup>a</sup> Isabel Villaescusa Gil

TITULO DEL PROYECTO: VALORIZACION DE RESIDUOS VEGETALES PROCEDENTES DE PROCESOS INDUSTRIALES COMO ADSORBENTES PARA LA ELIMINACION DE IONES METÁLICOS DE EFLUENTES ACUOSOS.

RESUMEN (debe ser breve y preciso, exponiendo sólo los aspectos más relevantes y los objetivos propuestos):

El objetivo del proyecto es la valorización de residuos vegetales procedentes de procesos industriales, tales como, hueso de oliva, raspo de la uva, marro de café, etc., como adsorbentes para la eliminación de distintos iones metálicos, cromo, arsénico, plomo, cadmio, cobre, níquel, etc. de efluentes acuosos. Los experimentos se llevarán a cabo en continuo mediante columnas empaquetadas con los distintos residuos vegetales. El seguimiento del proceso de adsorción del metal se monitorizará mediante sensores "on-line". La evolución de la concentración de metal a la salida de la columna en función del tiempo, permitirá determinar la eficiencia del proceso de retención del metal en función de diferentes parámetros de operación. Se emplearán técnicas de modelización matemática para la descripción de los fenómenos de transporte y equilibrios de distribución entre las fases metal - adsorbente que tienen lugar durante el proceso de adsorción.

PROJECT TITLE: VALORISATION OF VEGETABLE WASTES FROM INDUSTRIAL PROCESSES AS ADSORBENTS FOR METAL IONS REMOVAL FROM AQUEOUS EFFLUENTS.

SUMMARY:

The main objective of this project is to study the possibility of using vegetable wastes originated from industrial processes (i.e. olive stones, grape stalks, exhausted coffee, etc.) as sorbents to remove metal ions (i.e. Cr, As, Pb, Cd, Cu, Ni, etc.) from aqueous effluents. The experiments will be carried out using continuous flow through columns filled with the vegetable wastes. The sorption process will be monitored by using on-line sensors. Evolution of outlet metal concentrations as a function of time will allow establishing the metal uptake efficiency as a function of several parameters. Mathematical modelling of the results will be undertaken to describe the mass transport processes as well as the distribution equilibrium between metal ions and the vegetable waste.



## 2. INTRODUCCIÓN

(máximo cinco páginas)

- ▲ Deben tratarse aquí: la finalidad del proyecto; los antecedentes y estado actual de los conocimientos científico-técnicos, incluyendo la bibliografía más relevante; los grupos nacionales o internacionales que trabajen en la misma materia específica del proyecto, o en materias afines.

El presente proyecto es continuación de otro proyecto coordinado financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología dentro del programa nacional I+D orientada "Procesos y Productos Químicos" con referencia PPQ2002-0431-C02-01/02 con una duración de 3 años (2002-2004). En este proyecto se estudiaron las posibilidades de cuatro residuos vegetales procedentes de procesos industriales para ser utilizados en la eliminación y recuperación de iones metálicos de efluentes acuosos. Los residuos vegetales utilizados fueron: huesos de oliva procedentes de la última extracción de aceite con disolventes, corteza de yohimba procedente de la extracción de la yohimbina, alcaloide utilizado con fines farmacéuticos, raspo de uva procedente de la obtención de vino y granulado de corcho de una industria de fabricación de tapones de vino. Los metales estudiados fueron níquel(II), cobre(II), cadmio(II), plomo(II) y cromo(VI). Los estudios se realizaron en "batch" y también algunos sistemas en columna de pequeñas dimensiones.

También en el marco del proyecto anteriormente citado y con el objeto de aumentar la resistencia mecánica de los materiales adsorbentes, los residuos de raspo de uva y hueso de oliva se encapsularon en alginato cálcico para el estudio de la adsorción de Cr(VI).

Otro aspecto desarrollado en el anterior proyecto ha sido el del estudio de los sensores y el desarrollo de monitorización "in-line". Así, se han empleado diferentes estrategias para obtener sensores de bajo coste para la determinación de pH, conductividad y potencial redox y para la determinación de cobre(II). También se han utilizado los propios residuos vegetales como material sensor en electrodos de membrana de PVC y de composite residuo vegetal-grafito observándose respuesta a Cr(VI) y a Hg(II). Además se ha desarrollado un sistema de adquisición de datos (interfase y software) para la monitorización de hasta 16 sensores simultáneos.

Una vez realizados los experimentos, conociendo las selectividades a los diferentes metales que tienen algunos de estos residuos vegetales, así como los parámetros tanto químicos como de operación que los afectan, y viendo las posibilidades que tiene la modelización ya incluso a pequeña escala, se está ya en condiciones de dar un salto cualitativo y cuantitativo para su aplicación. En consecuencia, en el presente proyecto se plantea como finalidad la posible aplicación en procesos industriales de los residuos vegetales que nos dieron mejores resultados, como alternativa a otros adsorbentes convencionales así como la posibilidad de monitorización de sistemas en continuo, para ser utilizados en la eliminación de metales en el tratamiento de efluentes acuosos.

A continuación se describe la bibliografía más relevante relacionada con los temas abordados en el presente proyecto. La bibliografía de adsorción de metales con residuos vegetales industriales es escasa. La retención del metal mediante estos materiales se realiza por procesos de adsorción de los grupos funcionales asociados a las proteínas, polisacáridos, lignina y otros biopolímeros que se encuentran en su estructura celular. Como es conocido, las resinas de intercambio iónico comerciales están diseñadas, generalmente, para una única función, mientras que los materiales mencionados pueden tener una funcionalidad mucho más diversa debido a que contienen distintos grupos funcionales en su estructura, por ello, dichos materiales exhiben una mayor facilidad para la adsorción de iones metálicos y para la retención y concentración de los mismos (Drake, 1996; Damall, 1996; Ke, 1984).

De los distintos residuos industriales Sung-Ho et al. (1997) han estudiado la pulpa de manzana para la recuperación de cobre, viendo como influyen el pH y la fuerza iónica. Gang Sung et al. (1998) utilizaron



los tallos de girasoles como residuos vegetales para la adsorción de metales. Estudiaron la adsorción del cromo, cobre, zinc y cadmio en términos de isotermas de adsorción.

Otro ejemplo es la utilización de corteza de pino para adsorber cadmio, cobre y níquel por Al-Asheh et al. (1998). Estos autores estudiaron la adsorción de los metales individualmente y en mezclas binarias, viendo la gran influencia que ejercen la presencia de otros metales en la adsorción. También se han utilizado las cáscaras de cangrejo para la recuperación de metales pesados (Pb, Cu, Cr,) y se ha comparado con otros materiales como resinas, zeolitas o carbón activo, obteniéndose muy buenos resultados (An, 2001). A pesar de que los materiales mencionados son diversos, muy pocos sistemas se han estudiado en columna; en los últimos años cabe destacar los trabajos de Kratochvil (2000) o Figueira (2000) que experimentaron con la adsorción de metales pesados con algas, utilizando columnas de lecho fijo.

La utilización de los residuos en su forma nativa puede resultar a veces difícil de manipular y en su utilización en columnas puede dar lugar a obturaciones del flujo debido a que la fragilidad de estos materiales conlleva la rotura de estos en partículas más pequeñas. Por otro lado la forma no esférica ni homogénea de los materiales comporta dificultades a la hora de formular los modelos matemáticos. En el anterior proyecto ya se utilizó el encapsulamiento para subsanar dichos problemas. El alginato cálcico es una de las matrices poliméricas más empleadas para inmovilizar microorganismos (Scott, et al, 1989, Hussain et al., 1985, Serp et al., 2000) sin embargo hay muy poca bibliografía sobre la utilización de esta matriz para encapsular materiales. Se han encontrado trabajos con ácidos húmicos (Pandey, et al. 2002) y ácidos húmicos y carbón activo (Seki, et al. 2004) así como nuestros trabajos realizados en el marco del anterior proyecto y especificados en el apartado de antecedentes.

En la bibliografía también se ha encontrado que los materiales lignocelulósicos presentan capacidad de reducir el Cr(VI) a Cr(III). Sharma and Forster, 1994 investigaron la capacidad reductora de diversos residuos vegetales, Dupont and Guillon, 2003 de extracto de cáscara de trigo, Nakajima y Baba, 2004, con geles de taninos, Dupont et al., 2004 de residuos de bajo coste, entre otros. Con el objeto de conseguir una mejor comprensión del mecanismo implicado en el proceso de adsorción, se hace necesario realizar análisis en la fase sólida, es decir sobre el adsorbente. La determinación de las especies de metales y su concentración en la fase sólida, requiere de técnicas microscópicas y espectroscópicas. Entre las técnicas microscópicas se encuentra la técnica de Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) la cual permite conocer la topografía del sólido, la presencia de acumulaciones metálicas y el SEM mediante el acoplamiento del análisis por separación de energías de Rayos X (EDX) permite conocer la composición química de las distintas regiones del sólido. Estas dos técnicas han sido aplicadas para el estudio a nivel microscópico de la adsorción de metales en diferentes biomateriales, (Taty-Costodes, et al., 2003, Dupont, et al., 2004, Parajuli, et al., 2005, Li, et al., 2004, Ibañez y Umetsu, 2004). Diversas técnicas espectroscópicas han sido utilizadas por diferentes autores para elucidar los grupos funcionales responsables de la adsorción e investigar los posibles mecanismos, entre ellos reacciones redox implicados en el proceso. Entre estas técnicas se encuentran la espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) (Takayama, et al., 1997, Nakano, et al., 2001, Sun et al., 2004, Sartori et al., 1997), la espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) (Dupont and Guillon, 2003) y la Resonancia de Spin Electrónico (RSE) (Nakajima and Baba, 2004). En el presente proyecto, se investigará la capacidad reductora de los materiales en estudio así como la de estos mismos materiales encapsulados en alginato cálcico con el objeto de comprender mejor el mecanismo de adsorción de Cr(VI) y Cr(III) en los materiales. Las técnicas instrumentales anteriormente citadas se emplearán para conseguir este objetivo y explicar los resultados experimentales observados.

En cuanto a los modelos que se utilizarán para el análisis de los datos experimentales, éstos estarán basados en las mismas leyes que los aplicados a procesos en batch y en columnas de pequeño tamaño, usados en el anterior proyecto. El paso a utilizar columnas de mayor tamaño, implicará



incorporar en los modelos la difusión en el lecho (Ma et al., 1998, Furuya, et al., 1996, Joon-Ho et al., 1998). Para una mejor representación de los fenómenos se intentará incorporar en los modelos la cinética y los mecanismos de adsorción, lo cual nos conduce a modelos fuertemente no lineales para los cuales será necesario aplicar técnicas de integración numéricas avanzadas (Hossian and Yonge, 1992, Ravindran et al., 1996). Por otro lado, los modelos para predecir y optimizar el comportamiento de las columnas en lecho fijo, más utilizados, BDST y EBRT (Ko et al., 1999, 2000, Walker and Weatherley, 1997, Zouboulis and Katsoyiannis, 2002, Sharma and Forster, 1996), se intentará modificarlos de forma que sean aplicables a sistemas en los que la difusión es un factor importante a tener en cuenta.

En estos últimos años se han desarrollado numerosos y diferentes sistemas automatizados en aplicaciones de control y procesado industrial. Esto ha implicado, por un lado, una gran demanda para la implementación de sensores y transductores de altas prestaciones y bajo coste que permitan la monitorización de procesos y, por otro, que se haya avanzado mucho en nuevas técnicas y metodologías en continuo de control "on-line" (a pie del proceso) (Alegret 2003). Esto es una consecuencia de la necesidad que existe de conocer de manera rápida y precisa información acerca de la evolución de, por ejemplo, un suceso de contaminación ambiental o en un proceso industrial, lo que permitiría poder tomar las medidas necesarias para remediarlo o actuar sobre él. También, la combinación de sensores y de sistemas de adquisición de datos muy potentes, ha llevado a poder realizar medidas multiparamétricas y a disponer de una gran cantidad de información analítica que, con los programas y sistemas de cálculo existentes, permiten la obtención de modelos matemáticos que expliquen mejor y hagan más comprensibles los procesos que tienen lugar.

Desde otro punto de vista, el de la calidad de las medidas, se ha llegado a la conclusión que la monitorización de las columnas "off-line" no es suficiente ya que por ejemplo, en la medida de pH, su valor puede diferir cerca de una unidad si éste se mide "on-line" o "off-line". Por lo tanto, la estrategia más adecuada sería que las columnas sean monitorizadas siguiendo una metodología "on-line" (a pie del proceso) o "in-line" (dentro del proceso). Finalmente, y a partir de los resultados obtenidos en el proyecto anterior, se ha comprobado que un control de tipo "in-line" de los parámetros químicos en procesos que tienen lugar en columnas presenta el inconveniente de la calibración de los sensores. Esto es realmente importante debido a que los procesos de retención de metales involucrados en las columnas demoran varias semanas (de 2 a 8) en función de la concentración del metal, con lo que la calibración periódica de los sensores implica parar la línea, extraerlos de ella para calibrarlos y volverlos a colocar, ya que no se pueden introducir patrones que modifiquen la composición de las disoluciones en estudio, ni el residuo vegetal.

Por esto, el presente proyecto se decanta por la monitorización "on-line", donde la información se obtendrá a tiempo quasi-real, pero que permitirá, la automatización del proceso de toma de muestra y de calibración de los sensores y, además, de la adquisición y tratamiento de los datos. Es de remarcar, que esta metodología "on-line" utiliza sistemas de flujo en continuo que tienen la ventaja de su alta reproducibilidad. Desde 1988, ambos grupos tienen experiencia y han colaborado en el desarrollo y aplicación de estos sistemas de flujo en continuo (Figuerola, 1988; Florido, 1993; Florido, 1994; Villaescusa, 1996; Florido, 2000). Otro aspecto a tener en cuenta es que el control "on-line" requiere la utilización de celdas de flujo para la colocación de sensores comerciales o, una solución más conveniente y siempre que sea posible, el desarrollo de sensores tubulares miniaturizados que permitan obtener una respuesta rápida y reproducible, sin que las condiciones hidrodinámicas del flujo al pasar a través de los sensores se alteren (se debe evitar la dispersión de la muestra). Por todo ello, uno de los aspectos que se ha planteado en este proyecto es la implementación de los sensores necesarios para la monitorización de las columnas.

Dentro del campo de sensores, los grupos de la UPC y de la UdG han colaborado extensamente y tienen una amplia experiencia en su desarrollo y aplicación. Así, se han estudiado nuevos sensores



para aniones (cianuro, nitrito, yoduro, etc.) y para la determinación de metales tóxicos en el medio ambiente, como por ejemplo, sensores selectivos a uranio(VI), paladio(II) y cobre(II) (Figuerola, 1988; Florido, 1993; Florido, 1994; Villaescusa, 1996; Florido, 2000). En este último caso, se desarrollaron sensores de configuración tubular que se utilizaron en la monitorización de columnas de lecho fluidizado para la recuperación de este metal mediante resinas de intercambio iónico.

Otra de las líneas de investigación en las que se ha trabajado ha sido en el campo de microsensors de estado sólido, su implementación en un sistema multiparamétrico en el control de diferentes parámetros (pH, potencial redox y conductividad), para su aplicación en repositorios de residuos nucleares (Jiménez, 2003). Paralelamente, se ha desarrollado un sistema integrado para la monitorización "in situ" de metales pesados basado en instrumentación virtual e incorporando al grupo la metodología de otro sistema de fabricar microsensors como es la tecnología de serigrafía de capas gruesas "thick-film" para la determinación de metales. También se ha desarrollado un programa informático de instrumentación virtual basado en entorno Labview, donde se calibran los sensores, se hace la adquisición de datos en las muestras o en el proceso en estudio y se van almacenando en el ordenador para su posterior tratamiento (Díaz, 2001). El programa está preparado para realizar la adquisición de datos en medidas de campo de hasta 4 sensores diferentes. Posteriormente, otros grupos han usado programas similares en entorno Labview en medidas en flujo continuo y en el desarrollo de microsensors (Dybko, 2002). En el proyecto anterior, se ha reformado y ampliado las características de este sistema de adquisición de datos hasta 16 medidas empleando sensores selectivos de iones modificando y mejorando el software correspondiente. Este software es muy versátil y podrá ir cambiándose en función de las mejoras que se consideren. Todo este trabajo se ha realizado para un ordenador portátil, lo que permite poder realizar las medidas tanto en el laboratorio como a pie de proceso.

#### Bibliografía

- Alegret S. (editor) (2003) *integrated analytical systems*. Editorial: Comprehensive Analytical Chemistry vol. XXXIX, Elsevier, Amsterdam.
- Al-Asheh S., Duvnjak Z. (1998) *Binary metal sorption by pine bark: study of equilibria and mechanisms*. Separation Science and Technology, 33(9):1303-1329.
- An, H. K. Park, B. Y. Kim, D.S. (2001) *Crab Shell for the removal of heavy metals from aqueous solutions*. Wat. Res. 35:3551-3556.
- Dornall D.W., Greene B, Hend M.T., Osea J.M., Mcpherson R.A., Sneddon J., Alexander M.D. (1996) *Selective recovery of gold and other metal-ions on algae biomass*. Environ. Sci. Technol., 29:206-208.
- Díaz J.A., (2001) Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya.
- Drake L.R., Rayson, G.D. (1996) *Plant derived materials for metal ion-selective binding and preconcentration*. Anal. Chem. News & Features, 1:22A-27A.
- Dupont, L., Bouanda, J., Ghanbaja, J., Dumonceau, J., Apincourt, M., 2004, Use of analytical microscopy to analyze the speciation of copper and chromium ions onto a low-cost biomaterial, J of Coll and Interf Sci., 279: 418-424.
- Dupont, L. and Guillon, E., 2003, Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran, Environ Sci. Technol., 37: 4235-4241.
- Dybko A., Chudy M., Wroblewski W. (2002) *Miniature ion-selective electrode for flow measurements*. Chem. Anal. (Warsaw), 47, 241-247
- Figuera MM, Volesky B., Azzarion, K. Ciminelli S.T. (2000). *Biosorption column performance with a metal mixture*. Environmental Science & Technology, 34(20): 4320-4326
- Figuerola E., Florido A., Aguilar M., dePablo J. y Alegret S. (1988) *Sequential flow-injection determination of cyanide and weak metal-cyanide complexes with flow-through heterogeneous membrane electrodes*. Anal. Chim. Acta, 215: 283-288.
- Florido A., García-Raurich J. y Villaescusa I. (1993). *Flow-through tubular ion-selective electrodes based on metal-extractant agents for ion determination in wastewater*. Chemical Industry and Environment, editado por J.Arnaldos y P.Mutjé, Vol. II. Water. Editorial: Universitat Politècnica de Catalunya, Universitat de Girona i Societat Catalana de Tecnologia, pp 287-296.
- Florido A., Bachas L.G., Valiente M. y Villaescusa I. (1994). *Anion-selective electrodes based on a gold(III)-trisobutylphosphine sulfide complex*. Analyst, 119: 2421-2425.
- Florido A., Casas I., García-Raurich J., Arad-Yellin R., Warshawsky A. (2000). *Uranyl-selective electrode based on a new bifunctional derivative combining the synergistic properties of phosphine oxide and ester of phosphoric acid*. Anal. Chem., 72: 1604-1610.



## **ANEXO B: LEGISLACION**

La legislación vigente sobre aguas residuales encontrada es la siguiente:

### **B.1 Legislación europea**

DECISIÓN del Consejo 84/132/CEE del 1 de marzo de 1984, relativa a la celebración del protocolo sobre las zonas especialmente protegidas del Mediterraneo (DOCE L68 10.03.84)

DIRECTIVA del Consejo 91/271/CEE, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas (DOCE L135 30.05.91)

### **B.2 Legislación Española**

Orden 12 de Noviembre de 1987, sobre normas de emisión, objetivos de calidad y métodos de medición de referencia relativos a determinadas sustancias nocivas o peligrosas contenidas en los vertidos de aguas residuales.

BOE núm 280, de 23.11.87. Modificará por última vez por Orden de 25 de mayo de 1992. 129 29.5.92.

Orden de 11 de mayo de 1988, características básicas de calidad en corrientes de aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable. (BOE nº124, de 24.05.88)

REAL DECRETO 484/1995, DE 7 DE ABRIL, sobre medidas de regularización y control de los vertidos (BOE nº95, de 12 de abril de 1995)

### **B.3 Legislación catalana**

DECRET 83/1996, de 5 de març, sobre mesures de regulació d'abocament d'aigües residuals (DOGC 2180, 11/03/1996).

A continuación se adjuntan los textos íntegros de la ORDEN del 31 de octubre de 1989 y el Real Decreto 509/1996, por ser considerados de importancia en este proyecto.



## **ORDEN del 31 de octubre de 1989**

### Ministerio de obras publicas y urbanismo

Orden de 31 de octubre de 1989, por la que se establece normas de emisión, objetivos de calidad, métodos de medición de referencia y procedimientos de control relativos a determinadas sustancias peligrosas contenidas en los vertidos desde tierra a mar. BOE núm 241, de 11.11.89. Modificada por última vez mediante Orden de 28 de octubre de 1982

#### *AFECTADO POR:*

- Ampliado ámbito de aplicación por Orden 28-10-1992 (RCL 1992\2386).
- Modificado, Anexo V, por Orden 9-5-1991 (RCL 1991\1244).

El Real Decreto 258/1989, de 10 de marzo (RCL 1989\579), por el que se establece la normativa general sobre vertidos de sustancias peligrosas desde tierra al mar, dispone que habrán de dictarse normas de emisión, objetivos de calidad, métodos de medida de referencia y procedimientos de control, en relación con el vertido al mar desde tierra de aquellas sustancias que por sus especiales características se incluyen en las listas I y II del anexo II del citado Real Decreto.

Por otra parte, la entrada de España en la Comunidad Económica Europea hace precisa la incorporación al ordenamiento jurídico español de aquellas disposiciones comunitarias relativas a la Contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad.

Las Directivas dictadas hasta el momento por las Comunidades Europeas sobre estos extremos y que aún no han sido incorporadas a nuestro ordenamiento jurídico interno son:  
Directiva 82/176/CEE relativa a los valores límite y a los objetivos de calidad para los vertidos de mercurio del sector de la electrólisis de los cloruros alcalinos.  
Directiva 83/513/CEE relativa a los valores límite y a los objetivos de calidad para los vertidos de cadmio.

Directiva 84/156/CEE relativa a los valores límite y a los objetivos de calidad para los vertidos de mercurio de los sectores distintos de la electrólisis de los cloruros alcalinos.  
Directiva 84/491/CEE relativa a los valores límite y a los objetivos de calidad para los vertidos de hexaclorociclohexano.

Directiva 86/280/CEE (LCEur 1986\2368) relativa a los valores límite y a los objetivos de calidad para los residuos de determinadas sustancias peligrosas comprendidas en la lista I del anexo de la Directiva 76/464/CEE.

Directiva 88/347/CEE por la que se modifica el anexo II de la Directiva 86/280/CEE relativa a los valores límite y a los objetivos de calidad para los residuos de determinadas sustancias peligrosas comprendidas en la lista I del anexo de la Directiva 76/464/CEE.



La normativa general contenida en las Directivas 74/464/CEE y 86/280/CEE ya ha sido incorporada al ordenamiento jurídico español a través del Real Decreto 258/1989, de 10 de marzo (RCL 1989\579), por lo que mediante la presente disposición se procede únicamente a regular la normativa específica relativa a determinadas sustancias.

En consecuencia, la presente Orden tiene por objeto incorporar al derecho interno español las Directivas de la CEE mencionadas, definiendo las normas de emisión, los objetivos de calidad, los métodos de medida de referencia y los procedimientos de control correspondientes a las siguientes sustancias: Mercurio, cadmio, hexaclorociclohexano (HCH), tetracloruro de carbono, diclorodifeniltricloroetano (DDT), pentaclorofenol, hexaclorociclopentadieno (Aldrín) y sus derivados, cloroformo, hexaclorobenceno (HCB) y hexaclorobutadieno (HCBd).

En su virtud, previo informe favorable del Ministerio de Industria y Energía, dispongo:

Primero.-La presente Orden establece la normativa específica a tener en cuenta en las autorizaciones de vertidos desde tierra al mar, que puedan contener alguna de las sustancias que figuran en el anejo I de la misma.

Segundo.-Los valores límites de las normas de emisión, los objetivos de calidad, los métodos de medida de referencia y los procedimientos de control de los objetivos de calidad, serán los que se especifican en los anejos II a XII de esta Orden, debiendo exigirse, tanto en los vertidos que se autoricen en lo sucesivo, como en las obligadas revisiones de los ya autorizados a los que fueran de aplicación.

Tercero.-El ámbito de aplicación de la presente Orden es el establecido en el artículo 1.º del Real Decreto 258/1989, de 10 de marzo.

#### DISPOSICION FINAL

La presente Orden entrará en vigor el día siguiente al de su publicación en el «Boletín Oficial del Estado».

#### ANEJO I

Sustancias de la relación del anejo II del Real Decreto 258/1989, de 10 de marzo (RCL 1989\579), a las que son de aplicación las normas de emisión, objetivos de calidad y métodos de medida de referencia que se incluyen en los anejos sucesivos

1. Mercurio (en electrólisis de cloruros alcalinos).
2. Mercurio (en otros sectores industriales).



3. Cadmio.
4. Hexaclorociclohexano (HCH).
5. Tetracloruro de carbono.
6. Diclorodifeniltricloroetano (DDT).
7. Pentaclorofenol.
8. Hexaclorociclopentadieno (Aldrín) y sus derivados.
9. Cloroformo.
10. Hexaclorobenceno (HCB).
11. Hexaclorobutadieno (HCBd).

## ANEJO II

Normativa aplicable a los vertidos de mercurio procedentes de instalaciones industriales del sector de electrólisis de los cloruros alcalinos que utiliza células de cátodo de mercurio

### Sección A. Normas de emisión

1. La media mensual de la cantidad total de mercurio presente en todos los vertidos que contengan mercurio procedente de instalaciones industriales del sector de la electrólisis de los cloruros alcalinos que utilizan cédulas de cátodo de mercurio no superará en principio el valor de 50 microgramos por litro.

2. Con independencia de las distintas instalaciones y procedimientos empleados, deberán respetarse, en todo caso, los límites siguientes:

2.1 Industrias que emplean el método de salmuera reciclada.

La media mensual de mercurio presente en los efluentes provenientes de la unidad de producción de cloro, será inferior a 0,5 gramos por tonelada de capacidad de producción de cloro instalada. Del mismo modo no se superará el valor de un gramo por tonelada de capacidad de producción para todos los vertidos que contengan mercurio procedente del lugar donde se halla la instalación industrial.

2.2 Industrias que emplean el método de salmuera perdida.

La media mensual de mercurio presente en todos los vertidos no superará la cantidad de cinco gramos por tonelada de capacidad de producción de cloro instalada.

3. Los valores límites de las medias diarias serán iguales al cuádruplo de los valores límites de las medias mensuales antes fijadas.

4. Se establecerá un procedimiento de control que permita la comprobación de los vertidos realizados, mediante la toma de una muestra diaria representativa del vertido durante un período de veinticuatro horas y la medida de su concentración de mercurio, así como la medida del caudal total de los vertidos durante dicho período. La acumulación de las cantidades de mercurio vertidas se efectuará mensualmente.



## Sección B. Objetivos de calidad

1. Se fijan los objetivos de calidad siguientes:

1.1 La concentración de mercurio en una muestra representativa de la carne de pescado elegida como indicador no deberá rebasar 0,3 µg/kg peso húmedo.

1.2 La concentración de mercurio en solución en las aguas de los estuarios afectados por los vertidos no deberá rebasar 0,5 µg/l como media aritmética de los resultados obtenidos durante un año.

1.3 La concentración de mercurio en solución en las aguas del mar territorial y en las aguas interiores distintas de las de los estuarios, afectadas por los vertidos, no deberá rebasar 0,3 µg/l como media aritmética de los resultados obtenidos durante un año.

2. La concentración de mercurio en los sedimentos o moluscos y crustáceos no deberá aumentar de manera significativa con el tiempo.

## Sección C. Método de medida de referencia

Será la espectrofotometría de absorción atómica sin llama, previo tratamiento adecuado de la muestra y teniendo en cuenta especialmente la oxidación previa de mercurio y la reducción sucesiva de los iones mercúricos Hg(II).

El límite de detección deberá ser tal que permita una precisión y una exactitud de  $\pm 30$  por 100 para concentraciones de mercurio 1/10 de los valores límites exigidos en las normas de emisión y en los objetivos de calidad.

La medida del caudal se deberá realizar con una exactitud de  $\pm 20$  por 100.

## Sección D. Procedimiento de control para los objetivos de calidad

1. Para cada autorización concedida, las Comunidades Autónomas competentes precisarán las restricciones, las modalidades de vigilancia y los plazos para asegurar el cumplimiento del o de los objetivos de calidad de que se trate.

2. Las muestras deberán ser suficientemente representativas de la calidad del medio acuático en la zona afectada por los vertidos y la frecuencia de muestreo deberá ser suficiente para reflejar las eventuales modificaciones del medio acuático.

El análisis de los peces deberá realizarse sobre un número suficientemente representativo de muestras y de especies utilizadas como indicadores y que hayan sido elegidas por la Administración del Estado entre las que se capturen localmente y que habiten en las aguas interiores y en el mar territorial.

3. Las Comunidades Autónomas informarán anualmente a la Administración del Estado y ésta a la Comisión de las Comunidades Europeas, para cada objetivo de calidad elegido y aplicado, acerca de:

Los puntos de vertido y los dispositivos de dispersión.



La zona en la que se aplica el objetivo de calidad.  
La localización de los puntos de toma de muestra.  
La frecuencia del muestreo.  
Los métodos de muestreo y de medida.  
Los resultados obtenidos.

### ANEJO III

Normativa aplicable a los vertidos de mercurio procedentes de instalaciones industriales de sectores diferentes del de electrólisis de cloruros alcalinos que utilizan cátodos de mercurio

#### Sección A. Normas de emisión

1. Los valores límite de la concentración media mensual o de la carga mensual máxima, para los vertidos de los sectores industriales que se citan, serán los siguientes: (Figura 1). (Ver Repertorio Cronológico Legislación 1989, TOMO V, pg. 7263)
2. Las cantidades de mercurio vertidas se expresarán en función de la cantidad de mercurio tratada por la instalación industrial durante el mismo período o en función de la capacidad de producción de cloruro de vinilo instalada.
3. Los valores límites expresados en términos de concentración que en principio, no se deberán superar, figuran en el cuadro precedente para los sectores industriales a) a d). Los valores límite expresados como concentraciones máximas no podrán ser en ningún caso superiores a los que se expresan como cantidades máximas divididas por las necesidades de agua por kilogramo tratado o por tonelada de capacidad de producción de cloruro de vinilo instalado.  
No obstante, se deberán respetar, en todos los casos los valores límite, expresados en términos de cantidad de mercurio vertido en relación con la cantidad de mercurio tratado o con la capacidad de producción de cloruro de vinilo instalada, que figuran en el cuadro precedente.
4. Los valores límite de las medias diarias serán iguales al doble de los valores límite de las medias mensuales correspondientes que figuran en el cuadro.
5. Se deberá establecer un procedimiento de control para comprobar si los vertidos cumplen las normas de emisión fijadas con arreglo a los valores límite definidos en el presente anexo. Dicho procedimiento deberá prever la toma y el análisis de muestras, la medida del caudal de los vertidos y, en su caso, de la cantidad de mercurio tratado.  
Si no fuere posible determinar la cantidad de mercurio tratado, el procedimiento de control podría basarse en la cantidad de mercurio que se pueda utilizar en función de la capacidad de producción en la que se base la autorización.
6. Se tomará una muestra diaria representativa del vertido durante un período de veinticuatro horas. La cantidad de mercurio vertido en el transcurso de un mes se calculará



basándose en las cantidades diarias de mercurio vertido.

No obstante, se podrá establecer un procedimiento de control simplificado para las instalaciones industriales que no viertan más 7,5 kg. de mercurio al año.

#### Sección B. Objetivos de calidad

Son los mismos que los expresados en el anejo II anterior.

#### Sección C. Método de medida de referencia

Es el mismo que el expresado en el anejo II anterior.

#### Sección D. Procedimiento de control para los objetivos de calidad

Es el mismo que el expresado en el anejo II anterior.

### ANEJO IV

Normativa aplicable a los vertidos de cadmio

#### Sección A. Normas de emisión

1. Los valores límites para los vertidos de los sectores industriales que se citan, expresados en concentración media mensual de cadmio ponderado según el caudal del efluente y en media de cadmio vertido por kilogramo de cadmio tratado, serán los siguientes: (Figura 2). (Ver Repertorio Cronológico Legislación 1989, TOMO V, pg. 7264)

2. Los valores límites expresados en términos de concentración que en principio no deberán superarse, figuran en el cuadro anterior para los sectores industriales de las rúbricas b, c, d, e y f. En todos los casos, los valores límites expresados en concentraciones máximas no podrán ser superiores a aquellos expresados en cantidades máximas divididas por las necesidades de agua por kilogramo de cadmio tratado. No obstante, dado que la concentración de cadmio en los efluentes depende del volumen de agua implicado, que difiere según los diferentes procedimientos e instalaciones, los valores límite, expresados en términos de cantidad de cadmio vertido en relación con la cantidad de cadmio tratado, que figura en el cuadro anterior, deberán respetarse en todos los casos.

3. Se establecerá en la autorización un procedimiento de control que suponga el análisis de muestras representativas, caudales y cantidad de cadmio tratado; si este valor no fuera accesible, se utilizará la capacidad teórica de producción de la Empresa, según se establezca en la autorización.

Se tomará una muestra diaria representativa del vertido durante un período de veinticuatro



horas. La cantidad mensual de cadmio vertida se evaluará en base a las muestras diarias. Para las industrias que viertan menos de 10 kg/año de cadmio podrán establecerse sistemas simplificados.

En las instalaciones de electrodeposición esta posibilidad quedará limitada a los casos en que el conjunto de las cubetas tenga un volumen inferior a 1,5 m<sup>3</sup>.

4. Los valores límite de las medias diarias serán iguales al doble de los valores límite de las medias mensuales.

#### Sección B. Objetivos de calidad

1. Se fijan los objetivos de calidad siguientes, que se medirán en puntos suficientemente próximos al punto de vertido.

1.1 La concentración de cadmio en solución en las aguas de los estuarios afectados por los vertidos no deberá exceder de 5 µg/l.

1.2 La concentración de cadmio en solución en las aguas del mar territorial y en las aguas interiores, que no sean las aguas de los estuarios, afectadas por los vertidos no deberán exceder de 2,5 µg/l.

2. Además de las anteriores exigencias, las concentraciones de cadmio deberá determinarlas la red nacional contemplada en el artículo 11 del Real Decreto 258/1989, de 10 de marzo, y los resultados deberán compararse con las siguientes concentraciones:

2.1 En caso de las aguas de estuarios, una concentración de cadmio en solución de 1 µg/l.

2.2 En caso de aguas territoriales y de aguas interiores, que no sean las aguas de los estuarios una concentración de cadmio en solución de 0,5 µg/l.

Si no se cumplieran dichas concentraciones en uno de los puntos de la red nacional, deberá indicarse las razones de ello al Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo para su traslado a la Comisión de las Comunidades Europeas.

3. La concentración de cadmio en los sedimentos, moluscos o crustáceos, si fuera posible de la especie «*Metilus edulis*», no deberá aumentar de forma significativa con el tiempo.

4. Cuando varios objetivos de calidad fueran aplicados a las aguas de una zona, las aguas deberán ser de suficiente calidad para cumplir cada uno de dichos objetivos.

#### Sección C. Método de medida de referencia

1. El método de medida de referencia utilizado para determinar el contenido de cadmio de aguas, de los sedimentos y de los moluscos y crustáceos será la medida de la absorción atómica por espectrofotometría, previa conservación y tratamiento adecuados de la muestra. Los límites de detección deberán ser tales que la concentración de cadmio pueda medirse con una exactitud de  $\pm 30$  por 100 y una precisión de  $\pm 30$  por 100 para las siguientes concentraciones:



-En caso de vertidos, un décimo de la concentración máxima autorizada de cadmio, especificada en la autorización.

-En caso de moluscos y crustáceos, 0,1 mg/kg, peso húmedo.

-En caso de sedimentos, un décimo de la concentración de cadmio de la muestra o 0,1 mg/kg, peso seco, secado efectuado entre 105 y 110 °C a peso constante, debiendo tenerse en cuenta el valor más elevado.

2. La medida del caudal de los efluentes deberá efectuarse con una exactitud  $\pm 20$  por 100.

#### Sección D. Procedimiento de control para los objetivos de calidad

Será el mismo que el expresado en el anejo II anterior.

### ANEJO V

#### Normativa aplicable a los vertidos de hexaclorociclohexano (HCH)

##### Sección A. Normas de emisión

1. Los valores límite de las medidas mensuales expresados en cantidad total de HCH vertido por unidad de producción y en concentración media mensual ponderada según el caudal del efluente aplicables a todos los vertidos de agua que contenga HCH, para las industrias que se citan, serán los siguientes:

(Figura 3). (Ver Repertorio Cronológico Legislación 1989, TOMO V, pg. 7265)

2. Los valores límites expresados en términos de concentración que en principio no deberán superarse figuran en el cuadro anterior. Los valores límites expresados en concentraciones máximas no podrán ser superiores, en ningún caso, a los valores límite expresados en peso divididos por las necesidades de agua por tonelada de HCH producida o tratada. Los valores límite en peso expresados en términos de cantidad de HCH vertida con relación a la cantidad de HCH, producida o tratada que figuran en el cuadro anterior deberán respetarse en todos los casos.

3. Los valores límite de las medias diarias serán iguales, al realizar los controles con arreglo a las disposiciones de los puntos 4 y 5 siguientes, al doble de los valores límite de las medias mensuales correspondientes que figuran en el cuadro anterior.

4. Para verificar si los vertidos cumplen las normas de emisión fijadas con arreglo a la presente Orden, se deberá establecer en la autorización de vertido un procedimiento de control.

Dicho procedimiento deberá prever la toma y el análisis de muestras, la medida del caudal y de la cantidad de HCH producida o tratada. Si la cantidad de HCH producida o tratada es imposible de determinar, el procedimiento de control podrá basarse, como máximo, en la cantidad de HCH que se pueda producir o tratar durante el período considerado, teniendo en



cuenta las instalaciones de producción en funcionamiento y los límites sobre los que se fundamenta la autorización.

5. Se tomará una muestra diaria representativa del vertido durante un período de veinticuatro horas. La cantidad de HCH vertida durante un mes deberá calcularse sobre la base de las cantidades diarias de HCH vertidas.

No obstante, podrá establecerse un procedimiento de control simplificado para las instalaciones que no viertan más de 3 kilogramos de HCH por año.

#### Sección B. Objetivos de calidad

Se fijan los objetivos de calidad siguientes, que se medirán en un punto suficientemente cercano del de vertido:

1. La concentración total de HCH en las aguas de estuarios y aguas territoriales no deberá exceder de 20 nanogramos por litro.

2. Además de las exigencias antes mencionadas, la red nacional, mencionada en el artículo 11 del Real Decreto 258/1989, de 10 de marzo, deberá determinar las concentraciones de HCH en las aguas interiores y del mar territorial y los resultados deberán compararse con una concentración total de HCH de 50 nanogramos por litro.

Si no se respetase dicha concentración en uno de los puntos de la red nacional, deberán indicarse las razones al Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo para su traslado a la Comisión de las Comunidades Europeas.

3. La concentración total de HCH en los sedimentos y moluscos, crustáceos o peces no deberá aumentar con el tiempo de modo significativo.

4. Cuando se apliquen varios objetivos de calidad a las aguas de una región, la calidad de las aguas deberá ser suficiente para cumplir cada uno de dichos objetivos.

#### Sección C. Método de medida de referencia

1. Será la cromatografía en fase gaseosa con detección por captura de electrones tras extracción por un disolvente apropiado y purificación.

La exactitud y la precisión del método deberán ser  $\pm 50$  por 100, para una concentración que represente el doble del valor del límite de detección.

El límite de detección deberá ser:

-En el caso de vertidos, la décima parte del límite de vertido requerido en el lugar de la toma.

-En el caso de aguas sometidas a un objetivo de calidad, la quinta parte de la concentración indicada en el objetivo de calidad, para las aguas interiores y del mar territorial.

-En el caso de sedimentos, 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , peso seco.

-En el caso de organismos vivos, 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , peso húmedo.



2. La medida del caudal de los efluentes deberá efectuarse con una exactitud de  $\pm 20$  por 100.

Sección D. Procedimiento de control para los objetivos de calidad

Será el mismo que el expresado en el anejo II anterior.

## ANEJO VI

Normativa aplicable a los vertidos de tetracloruro de carbono

Sección A. Normas de emisión

1. Los valores límite de las medidas mensuales para las industrias que se citan, serán las siguientes:

1.1 Tetracloruro de carbono por percloración:

Con lavado: 40 gramos de CCL por tonelada de capacidad de producción de CCL y percloroetileno o 1,5 mg/l en efluente.

Sin lavado: 2,5 g/t o 1,5 mg/l en el efluente.

1.2 Producción de clorometanos por cloración (incluida clorolisis):

10 gramos de CCL por tonelada de capacidad de producción de clorometanos o 1, 5 mg/l en el efluente.

2. Los valores límite diarios serán el doble de los fijados en el punto anterior.

3. Podrá establecerse un método de control simplificado si los vertidos anuales nosobrepasan los 30 kilogramos.

4. Teniendo en cuenta la volatilidad del tetracloruro de carbono, en el caso de que se utilice un procedimiento de agitación al aire libre del efluente, se aplicarán los valores límites antes de tal agitación, con especial atención al conjunto de aguas susceptibles de contaminación.

Sección B. Objetivos de calidad

La concentración total de CCL en las aguas interiores y del mar territorial no sobrepasará el valor de 12 microgramos por litro.

Sección C. Método de medida de referencia

1. Será la cromatografía en fase gaseosa. Deberá utilizarse un detector sensible cuando la concentración sea inferior a 0,5 mg/l, en cuyo caso el límite de detección será de 0,1  $\mu\text{g/l}$ . A una concentración superior a 0,5 mg/l corresponderá un límite de detección de 0,1 mg/l.

2. La exactitud y la precisión del método deberán ser de  $\pm 50$  por 100 para una concentración que represente dos veces el valor del límite de detección.

Sección D. Procedimiento de control para el objetivo de calidad



Será el mismo que el expresado en el anejo II anterior.

## ANEJO VII

Normativa aplicable a los vertidos de diclorodifeniltricloroetano (DDT)

### Sección A. Normas de emisión

1. Los valores límite de las medidas mensuales y los plazos para su cumplimiento, en las industrias que se citan, serán los siguientes:

(Figura 4). (Ver Repertorio Cronológico Legislación 1989, TOMO V, pg. 7266)

2. Podrá establecerse un procedimiento de control simplificado si los vertidos anuales no exceden de 1 kilogramo.

3. Los valores límite de las medidas diarias serán iguales al doble de las mensuales.

### Sección B. Objetivos de calidad

La concentración de DDT en las aguas interiores y del mar territorial no deberá exceder el valor de 10 microgramos por litro para el isómero para-para DDT, ni el de 25 microgramos por litro para el DDT total.

### Sección C. Método de medida de referencia

1. El método de medida de referencia para la determinación del DDT en los efluentes y las aguas será la cromatografía en fase gaseosa, con detección por captura de electrones, previa extracción mediante un disolvente apropiado. El límite de detección para el DDT total será de 4 µg/l para las aguas y de 1 µg/l para los efluentes.

2. El método de referencia para la determinación del DDT en los sedimentos y organismos será la cromatografía en fase gaseosa, con detección por captura de electrones, previa preparación adecuada de la muestra. El límite de detección será de 1 µg/kg.

3. La exactitud y la precisión del método deberán ser de  $\pm 50$  por 100, para una concentración que represente dos veces el valor del límite de detección.

### Sección D. Procedimiento de control para los objetivos de calidad

Será el mismo que el expresado en el anejo II anterior.

## ANEJO VIII

Normativa aplicable a los vertidos de pentaclorofenol



#### Sección A. Normas de emisión

1. Los valores límite de las medias mensuales, para las industrias de producción de PCP-Na por hidrólisis de hexaclorobenceno serán de 25 g/t de capacidad de producción, y de 1 mg/l en el efluente.
2. El valor límite de las medias diarias será el doble de las indicadas en el punto anterior.
3. Podrá establecerse un procedimiento de control simplificado si los vertidos anuales no exceden de 3 kilogramos.

#### Sección B. Objetivo de calidad

La concentración total de PCP en las aguas interiores y del mar territorial será inferior a 2 microgramos por litro.

#### Sección C. Método de medida de referencia

1. El método de medida de referencia para la determinación del pentaclorofenol en los efluentes y las aguas será la cromatografía en fase líquida a alta presión o la cromatografía en fase gaseosa, con detección por captura de electrones, previa extracción mediante un disolvente apropiado. El límite de detección será de 2 µg/kg para los efluentes y de 0,1 µg/l para las aguas.
2. El método de referencia para la determinación del pentaclorofenol en los sedimentos y organismos será la cromatografía en fase líquida a alta presión, o la cromatografía en fase gaseosa, con detección por captura de electrones, previa preparación adecuada de la muestra. El límite de detección será de 1 µg/kg.
3. La exactitud y la precisión del método deberán ser de  $\pm 50$  por 100 para una concentración que represente dos veces el valor del límite de detección.

#### Sección D. Procedimiento de control para el objetivo de calidad

Será el mismo que el expresado en el anejo II anterior.

### ANEJO IX

Normativa aplicable a los vertidos del aldrín y sus derivados

#### Sección A. Normas de emisión

1. Los valores límite de las medias mensuales para la industria de producción del aldrín, dieldrín o endrín, incluyendo la formulación de dichas sustancias en el mismo lugar será de 3 gramos por tonelada de producción total (g/t), y de 2 µg/l en el efluente.
2. Los valores límite que figuran en la presente sección se aplicarán a los vertidos totales de



aldrín, dieldrín y endrín.

En el caso en el que los efluentes procedentes de la producción o del uso de aldrín, dieldrín o endrín (incluidos los productos preparados a partir de dichas sustancias) contengan también isodrín, los valores límite fijados más arriba se aplicarán a los vertidos totales de aldrín, dieldrín, endrín e isodrín.

3. El valor límite de la media diaria será el quíntuple del indicado en el punto anterior.
4. Las cifras de concentración tendrán en cuenta el caudal total de la instalación.

#### Sección B. Objetivos de calidad

1. Los objetivos de calidad y el plazo para su cumplimiento serán los siguientes: (Figura 5). (Ver Repertorio Cronológico Legislación 1989, TOMO V, pgs. 7267 y 7268) (En el B. O. E. no figura el apartado 2).
3. La concentración del aldrín, dieldrín, endrín o isodrín en los sedimentos, moluscos, crustáceos o peces no deberá aumentar de forma significativa con el tiempo.

#### Sección C. Método de medida de referencia

1. El método de medida de referencia para la determinación del aldrín, dieldrín, endrín o isodrín en los efluentes y las aguas será la cromatografía en fase gaseosa, con detección por captura de electrones, previa extracción mediante un disolvente apropiado. El límite de detección para cada sustancia será de 2,5 ng/l para las aguas y de 400 ng/l para los efluentes.
2. El método de referencia para la determinación de aldrín, dieldrín, endrín o isodrín en los sedimentos y organismos será la cromatografía en fase gaseosa, con detección por captura de electrones, previa preparación adecuada de la muestra. El límite de detección será de 1 µg/kg de peso en seco para cada sustancia por separado.
3. La exactitud y la precisión del método deberán ser  $\pm 50$  por 100 para una concentración que represente dos veces el valor del límite de detección.

#### Sección D. Procedimiento de control para los objetivos de calidad

Será el mismo que el expresado en el anejo II anterior.

### ANEJO X

Normativa aplicable a los vertidos de cloroformo

#### Sección A. Normas de emisión



1. Los valores límite de las medias mensuales que deberán cumplirse a partir de 1 de enero de 1990 para las industrias que se citan serán los siguientes:

(Figura 6). (Ver Repertorio Cronológico Legislación 1989, TOMO V, pg. 7268)

2. Podrá establecerse un procedimiento de control simplificado si los vertidos anuales no exceden los 30 kilogramos.

3. Los valores límite medio diarios serán iguales al doble de los valores mensuales.

4. Dada la volatilidad del cloroformo, cuando se emplee un proceso que implique la agitación al aire libre de efluentes que contengan cloroformo se exigirá que se observen los valores límite aguas arriba de la instalación de que se trate; se garantizará asimismo que se tome debidamente en cuenta el conjunto de las aguas que puedan resultar contaminadas.

#### Sección B. Objetivo de calidad

1. La concentración de cloroformo en las aguas interiores y en el mar territorial no deberá exceder el valor de 12 microgramos por litro.

2. Dicho valor deberá cumplirse a partir de 1 de enero de 1990.

#### Sección C. Método de medida de referencia

1. Será la cromatografía en fase gaseosa. Cuando los niveles de concentración sean inferiores a 0,5 mg/l deberá emplearse un detector sensible, y en tal caso el límite de detección será de 0,1 µg/l. Para niveles de concentración superiores a 0,5 mg/l podrá aceptarse un límite de detección de 0,1 µg/l.

2. La exactitud y la precisión del método deberán ser de  $\pm 50$  por 100 para una concentración que represente dos veces el valor del límite de detección.

#### Sección D. Procedimiento de control para los objetivos de calidad

Será el mismo que el expresado en el anejo II anterior.

### ANEJO XI

#### Normativa aplicable a los vertidos de hexaclobenceno (HCB)

##### Sección A. Normas de emisión

1. Los valores límite de las medias mensuales para las industrias que se citan serán los siguientes:

(Figura 7). (Ver Repertorio Cronológico Legislación 1989, TOMO V, pg. 7269)

2. Los valores de las medias diarias serán el doble de los expresados para las mensuales.



3. Estos valores deberán cumplirse a partir del 1 de enero de 1990.
4. Podrá establecerse un procedimiento de control simplificado si los vertidos anuales no exceden el valor de un kilogramo por año.

#### Sección B. Objetivos de calidad

1. La concentración de HCB en las aguas interiores y en el mar territorial no deberá exceder el valor de 0,03 microgramos por litro.
2. Dicho valor deberá cumplirse a partir del 1 de enero de 1990.
3. La contaminación debida a los vertidos de HCB y que afecte a las concentraciones en los sedimentos, moluscos, crustáceos o peces no deberá aumentar, directa o indirectamente, de forma significativa con el tiempo.

#### Sección C. Método de medida de referencia

1. El método de medida de referencia para la determinación del HCB en los efluentes y en las aguas será la cromatografía en fase gaseosa, con detección por captura de electrones tras extracción por el disolvente apropiado.  
El límite de detección para el HCB oscilará entre 1 y 10 µg/l para las aguas, y entre 0,5 y 1 ng/l para los efluentes, según el número de sustancias extrañas que se encuentre en las muestras.
2. El método de referencia para la determinación del HCB en los sedimentos y en los organismos será la cromatografía en fase gaseosa, con detección por captura de electrones tras preparación adecuada de la muestra. El límite de detección oscilará entre 1 y 10 µg/kg de sustancia seca, dependiendo de las interferencias presentes en la muestra.
3. La exactitud y la precisión del método deberán ser  $\pm 50$  por 100 para una concentración que represente dos veces el valor del límite de detección.

#### Sección D. Procedimiento de control para el objetivo de calidad

Será el mismo que el expresado en el anexo II anterior.

### ANEJO XII

#### Normativa aplicable a los vertidos de hexaclorobutadieno (HCBd)

##### Sección A. Normas de emisión

1. Los valores límite de las medidas mensuales para las industrias de producción de percloroetileno (PER) y de tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>) por percloración serán de 1,5



gramos de HCBd por tonelada de capacidad de producción total de PER + CCl<sub>4</sub> y de 1,5 mg/l de HCBd en el efluente.

2. Los valores de las medias diarias serán el doble de las expresadas para las mensuales.
3. Estos valores deberán cumplirse a partir del 1 de enero de 1990.
4. Podrá establecerse un procedimiento de control simplificado si los vertidos anuales no exceden un kilogramo por año.

#### Sección B. Objetivos de calidad

1. La concentración de HCBd en las aguas interiores y en el mar territorial no deberá exceder el valor de 0,1 microgramos por litro.
2. Dicho valor deberá cumplirse a partir de 1 de enero de 1990.
3. La contaminación debida a los vertidos de HCBd y que afecte a las concentraciones en los sedimentos, moluscos, crustáceos o peces no deberá aumentar, directa o indirectamente, de forma significativa con el tiempo.

#### Sección C. Método de medida de referencia

1. El método de medida de referencia para la determinación del HCBd en los efluentes y en las aguas será la cromatografía en fase gaseosa, con detección por captura de electrones tras extracción por el disolvente apropiado.

El límite de detección para el HCBd oscilará entre 1 y 10 µg/l para las aguas, y entre 0,5 y un µg/l para los efluentes, según el número de sustancias extrañas que se encuentran en la muestra.

2 El método de referencia para la determinación del HCBd en los sedimentos y en los organismos será la cromatografía en fase gaseosa, con detección por captura de electrones tras preparación adecuada de la muestra. El límite de detección oscilará entre 1 y 10 µg/kg de sustancia seca.

3. La exactitud y la precisión del método deberá ser de  $\pm 50$  por 100 para una concentración que represente dos veces el valor del límite de detección.

#### Sección D. Procedimiento de control para el objetivo de calidad

Será el mismo que el expresado en el anejo II anterior.



## Real Decreto 509/1996

12038

Viernes 29 marzo 1996

BOE núm. 77

MINISTERIO DE OBRAS PÚBLICAS,  
TRANSPORTES Y MEDIO AMBIENTE

**7159** REAL DECRETO 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.

El Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establece las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas, ha incorporado al ordenamiento jurídico interno de los preceptos de la Directiva 91/271/CEE, de 21 de mayo, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, cuyo contenido no estaba ya incluido en el Título V de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas, o en el Título III de la Ley 22/1988, de 28 de julio, de Costas.

En dicho Real Decreto-ley se impone a determinadas aglomeraciones urbanas la obligación de disponer de sistemas colectores para la recogida y conducción de las aguas residuales, y de aplicar a éstas distintos tratamientos antes de su vertido a las aguas continentales o marítimas. En la determinación de estos tratamientos se tiene en cuenta si los vertidos se efectúan en «zonas sensibles» o en «zonas menos sensibles», lo que determinará un tratamiento más o menos riguroso.

Este Real Decreto completa la incorporación de la citada Directiva, desarrollando lo dispuesto en el Real Decreto-ley, para lo cual fija los requisitos técnicos que deberán cumplir los sistemas colectores y las instalaciones de tratamiento de las aguas residuales, los requisitos de los vertidos procedentes de instalaciones secundarias o de aquellos que vayan a realizarse en zonas sensibles y regula el tratamiento previo de los vertidos de las aguas residuales industriales cuando éstos se realicen a sistemas colectores o a instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas.

Asimismo, se determinan los criterios que deberán tomarse en consideración para la declaración de las «zonas sensibles» y «zonas menos sensibles», que corresponderá efectuar bien a la Administración General del Estado o a las Comunidades Autónomas.

Por último, se establece que las Administraciones públicas, en el ámbito de sus respectivas competencias, deberán efectuar el seguimiento y los controles precisos para garantizar el cumplimiento de las obligaciones contempladas tanto en el Real Decreto-ley como en este Real Decreto y se fijan los métodos de referencia para el seguimiento y evaluación de los resultados de dichos controles.

En su virtud, a propuesta del Ministro de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente, de acuerdo con el Consejo de Estado y previa deliberación del Consejo de Ministros en su reunión del día 15 de marzo de 1996,

## DISPONGO:

## Artículo 1. Objeto.

Este Real Decreto tiene por objeto desarrollar lo dispuesto en el Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establece las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas, complementando las normas sobre recogida, depuración y vertido de dichas aguas.

## Artículo 2. Condiciones técnicas de los sistemas colectores.

El proyecto, construcción y mantenimiento de los sistemas colectores a que hace referencia el artículo 4 del Real Decreto-ley, deberá realizarse teniendo presente el volumen y características de las aguas residuales urbanas y utilizando técnicas adecuadas que garanticen la estanqueidad de los sistemas e impidan la contaminación de las aguas receptoras por el desbordamiento de las aguas procedentes de la lluvia.

## Artículo 3. Condiciones técnicas de las instalaciones de tratamiento.

El proyecto, construcción, utilización y mantenimiento de las instalaciones para los tratamientos de aguas residuales urbanas, contemplados en los artículos 5, 6 y 7 del Real Decreto-ley, deberá realizarse teniendo presente todas las condiciones climáticas normales de la zona, así como las variaciones estacionales de carga.

Asimismo, dichas instalaciones deberán estar proyectadas y construidas de manera que permitan la obtención de muestras representativas de las aguas residuales de entrada y del efluente tratado antes de efectuar el vertido.

## Artículo 4. Determinación de los habitantes-equivalentes.

A efectos de lo establecido en el citado Real Decreto-ley, los habitantes-equivalentes se calcularán a partir del valor medio diario de carga orgánica biodegradable, correspondiente a la semana de máxima carga del año, sin tener en consideración situaciones producidas por lluvias intensas u otras circunstancias excepcionales.

## Artículo 5. Requisitos de los vertidos procedentes de las instalaciones de tratamiento secundario.

Los vertidos procedentes de las instalaciones de tratamiento secundario o de un proceso equivalente, a las que hace referencia el artículo 5 del Real Decreto-ley, deberán cumplir los requisitos que figuran en el cuadro 1 del anexo I de este Real Decreto.

No obstante, las autorizaciones de vertidos podrán imponer requisitos más rigurosos cuando ello sea necesario para garantizar que las aguas receptoras cumplan con los objetivos de calidad fijados en la normativa vigente.

## Artículo 6. Requisitos de los vertidos procedentes de instalaciones de tratamiento realizados en zonas sensibles.

1. Los vertidos de las instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas realizados en zonas sensibles, deberán cumplir los requisitos que figuran en los cuadros 1 y 2 del anexo I de este Real Decreto.

No obstante, las autorizaciones de vertidos podrán imponer requisitos más rigurosos cuando ello sea necesario para garantizar que las aguas receptoras cumplan con los objetivos de calidad fijados en la normativa vigente. Asimismo, se podrá eximir en dichas autorizaciones a las instalaciones individuales de tratamiento del cumplimiento de los requisitos del cuadro 2 del anexo I, siempre que se demuestre que el porcentaje mínimo global de reducción de la carga referido a todas las instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas de dicha zona sensible, alcanza al menos el 75 por 100 del total del fósforo y del total del nitrógeno.

2. Los vertidos procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas que, sin realizarse directamente en zonas sensibles, contribuyan a la con-



taminación de dichas zonas, quedarán asimismo sujetos a lo dispuesto en el apartado anterior de este artículo.

**Artículo 7. Declaración de «zona sensible» y «zona menos sensible».**

1. Serán declaradas «zonas sensibles» y «zonas menos sensibles», de acuerdo con lo dispuesto en el artículo 7.3 del Real Decreto-ley, las masas de agua incluidas en alguno de los supuestos establecidos en los apartados I y II, respectivamente, del anexo II de este Real Decreto.

2. La declaración de dichas zonas se revisará al menos cada cuatro años.

3. En las «zonas sensibles» que pudieran declararse como consecuencia de la revisión prevista en el apartado anterior, se deberán cumplir las especificaciones del artículo 7.1 del Real Decreto-ley y las del artículo 6 de este Real Decreto, en el plazo máximo de siete años contados a partir de la citada revisión.

4. Asimismo, en las zonas que hayan dejado de ser consideradas menos sensibles y que no sean declaradas «zonas sensibles» como consecuencia de la antedicha revisión, se deberán cumplir las especificaciones contenidas en el artículo 5 del Real Decreto-ley y en el artículo 5 de este Real Decreto, en el plazo máximo de siete años contados a partir de la citada revisión.

**Artículo 8. Necesidad de tratamiento previo del vertido de las aguas residuales industriales.**

Los vertidos de las aguas residuales industriales en los sistemas de alcantarillado, sistemas colectores o en las instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas serán objeto del tratamiento previo que sea necesario para:

- a) Proteger la salud del personal que trabaje en los sistemas colectores y en las instalaciones de tratamiento.
- b) Garantizar que los sistemas colectores, las instalaciones de tratamiento y los equipos correspondientes no se deterioren.
- c) Garantizar que no se obstaculice el funcionamiento de las instalaciones de tratamiento de aguas residuales.
- d) Garantizar que los vertidos de las instalaciones de tratamiento no tengan efectos nocivos sobre el medio ambiente y no impidan que las aguas receptoras cumplan los objetivos de calidad de la normativa vigente.
- e) Garantizar que los fangos puedan evacuarse con completa seguridad de forma aceptable desde la perspectiva medioambiental. En ningún caso se autorizará su evacuación al alcantarillado o al sistema colector.

**Artículo 9. Seguimiento del cumplimiento de los requisitos.**

1. Las Administraciones públicas, en el ámbito de sus respectivas competencias, efectuarán el seguimiento correspondiente y los controles periódicos precisos para garantizar el cumplimiento adecuado de las obligaciones establecidas en el Real Decreto-ley y en este Real Decreto.

2. El control del cumplimiento de los requisitos establecidos respecto de los vertidos de las instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas, se efectuará con arreglo a los métodos de referencia establecidos en el anexo III de este Real Decreto.

3. Las Administraciones públicas competentes deberán elaborar y publicar cada dos años un informe de situación sobre el vertido de aguas residuales urbanas y de fangos en sus respectivos ámbitos.

4. Se notificará a la Secretaría de Estado de Medio Ambiente y Vivienda el resultado de la realización de los controles señalados en el apartado 1, el método de referencia previsto en el apartado 2 y el informe de situación del apartado 3, a efectos de su comunicación a la Comisión Europea.

**Disposición transitoria única. Adaptación de las instalaciones de tratamiento.**

Las instalaciones de tratamiento de aguas residuales, a que hacen referencia los artículos 5, 6 y 7 del Real Decreto-ley, existentes en el momento de la entrada en vigor de este Real Decreto, deberán ser modificadas de modo que permitan obtener muestras representativas de las aguas residuales de entrada y del efluente tratado antes de efectuar el vertido.

**Disposición final primera. Normativa básica.**

Los preceptos de este Real Decreto tienen naturaleza de legislación básica en aplicación de lo dispuesto en el artículo 149.1.23.ª de la Constitución.

**Disposición final segunda. Entrada en vigor.**

Este Real Decreto entrará en vigor el mismo día de su publicación en el «Boletín Oficial del Estado».

Dado en Madrid a 15 de marzo de 1996.

JUAN CARLOS R.

El Ministro de Obras Públicas,  
Transportes y Medio Ambiente,  
JOSE BORRELL FONTELLES

**ANEXO I**

**Requisitos de los vertidos de aguas residuales**

**Cuadro 1**

Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas. Se aplicará el valor de concentración o el porcentaje de reducción.

| Parámetros   | Concentración          | Porcentaje mínimo de reducción (1)                                      | Método de medida de referencia  |
|--|------------------------|---|---|
| Demanda bioquímica de oxígeno (DBO 5 a 20 °C) sin nitrificación (2). | 25 mg/l O <sub>2</sub> | 70-90<br>40 de conformidad con el apartado 3 del artículo 5 R.D.L. (3). | Muestra homogeneizada, sin filtrar ni decantar. Determinación del oxígeno disuelto antes y después de cinco días de incubación a 20 °C ± 1 °C, en completa oscuridad. Aplicación de un inhibidor de la nitrificación. |



12040

Viernes 29 marzo 1996

BOE núm. 72

| Parámetros                        | Concentración   | Porcentaje mínimo de reducción (1)   | Método de medida de referencia   |
|-----------------------------------|---|--|--|
| Demanda química de oxígeno (DQO). | 125 mg/l O <sub>2</sub>   | 75   | Muestra homogeneizada, sin filtrar ni decantar. Dicromato potásico.  |
| Total de sólidos en suspensión.   | 35 mg/l (4)<br>35 de conformidad con el apartado 3 del art. 5 R.D.L. (más de 10.000 h-e) (3).<br>60 de conformidad con el apartado 3 del art. 5 R.D.L. (de 2.000 a 10.000 h-e) (3). | 90 (4)<br>90 de conformidad con el apartado 3 del art. 5 R.D.L. (más de 10.000 h-e) (3).<br>70 de conformidad con el apartado 3 del art. 5 R.D.L. (de 2.000 a 10.000 h-e) (3). | Filtración de una muestra representativa a través de una membrana de filtración de 0,45 micras. Secado a 105 °C y pesaje.<br>Centrifugación de una muestra representativa (durante cinco minutos como mínimo, con una aceleración media de 2.800 a 3.200 g), secado a 105 °C y pesaje. |

- (1) Reducción relacionada con la carga del caudal de entrada.  
 (2) Este parámetro puede sustituirse por otro: carbono orgánico total (COT) o demanda total de oxígeno (DTO), si puede establecerse una correlación entre DBO 5 y el parámetro sustituido.  
 (3) Se refiere a los supuestos en regiones consideradas de alta montaña contemplada en el apartado 3 del artículo 5 del Real Decreto-ley 11/1986, de 28 de diciembre.  
 (4) Este requisito es optativo.  
 Los análisis de vertidos procedentes de sistemas de depuración por lagunaje se llevarán a cabo sobre muestras filtradas; no obstante, la concentración de sólidos totales en suspensión en las muestras de aguas sin filtrar no deberá superar los 150 mg/l.

## Cuadro 2

Requisitos procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas realizadas en zonas sensibles cuyas aguas sean eutróficas o tengan tendencia a serlo en un futuro próximo. Según la situación local, se podrá aplicar uno o los dos parámetros. Se aplicarán el valor de concentración o el porcentaje de reducción.

| Parámetros           | Concentración   | Porcentaje mínimo de reducción (1) | Método de medida de referencia             |
|----------------------|---|------------------------------------|--|
| Fósforo total.       | 2 mg/l P (de 10.000 a 100.000 h-e).<br>1 mg/l P (más de 100.000 h-e).       | 80                                 | Espectrofotometría de absorción molecular. |
| Nitrógeno total (2). | 15 mg/l N (de 10.000 a 100.000 h-e).<br>10 mg/l N (más de 100.000 h-e) (3). | 70-80                              | Espectrofotometría de absorción molecular. |

- (1) Reducción relacionada con la carga del caudal de entrada.  
 (2) Nitrógeno total equivale a la suma del nitrógeno Kjeldahl total (N orgánico + NH<sub>4</sub>), nitrógeno en forma de nitrato (NO<sub>3</sub>) y nitrógeno en forma de nitrato (NO<sub>2</sub>).  
 (3) Alternativamente el promedio diario no deberá superar los 20 mg/l N. Este requisito se refiere a una temperatura del agua de 12 °C o más durante el funcionamiento del reactor biológico de la instalación de tratamiento de aguas residuales. En sustitución del requisito relativo a la temperatura, se podrá aplicar una limitación del tiempo de funcionamiento que tenga en cuenta las condiciones climáticas regionales. Se aplicará esta alternativa en caso de que pueda demostrarse que se cumple el apartado A)1 del anexo III.

## ANEXO II

## Criterios para la determinación de zonas sensibles y menos sensibles

## I. Zonas sensibles

Se considerará que un medio acuático es zona sensible si puede incluirse en uno de los siguientes grupos:

a) Lagos, lagunas, embalses, estuarios y aguas marítimas que sean eutróficas o que podrían llegar a ser eutróficas en un futuro próximo si no se adoptan medidas de protección.

(Se entenderá por «eutrofización»: el aumento de nutrientes en el agua, especialmente de los compuestos de nitrógeno o de fósforo, que provoca un crecimiento acelerado de algas y especies vegetales superiores, con el resultado de trastornos no deseados en el equilibrio entre organismos presentes en el agua y en la calidad del agua a la que afecta.)

Podrán tenerse en cuenta los siguientes elementos en la consideración del nutriente que deba ser reducido con un tratamiento adicional:

1.º Lagos y cursos de agua que desemboquen en lagos, lagunas, embalses, bahías cerradas que tengan

un intercambio de aguas escaso y en los que, por lo tanto, puede producirse una acumulación. En dichas zonas conviene prever la eliminación de fósforo a no ser que se demuestre que dicha eliminación no tendrá consecuencias sobre el nivel de eutrofización. También podrá considerarse la eliminación de nitrógeno cuando se realicen vertidos de grandes aglomeraciones urbanas.

2.º Estuarios, bahías y otras aguas marítimas que tengan un intercambio de aguas escaso o que reciban gran cantidad de nutrientes. Los vertidos de aglomeraciones pequeñas tienen normalmente poca importancia en dichas zonas, pero para las grandes aglomeraciones deberá incluirse la eliminación de fósforo y/o nitrógeno a menos que se demuestre que su eliminación no tendrá consecuencias sobre el nivel de eutrofización.

b) Aguas continentales superficiales destinadas a la obtención de agua potable que podrían contener una concentración de nitratos superior a la que establecen las disposiciones pertinentes del Real Decreto 927/1988, de 29 de julio, por el que se aprueba el Reglamento de la Administración Pública del Agua y de la Planificación Hidrológica.

c) Masas de agua en las que sea necesario un tratamiento adicional al tratamiento secundario establecido en el artículo 5 del Real Decreto-ley y en este Real Decre-



to para cumplir lo establecido en la normativa comunitaria.

**II. Zonas menos sensibles**

Un medio o zona de agua marina podrá catalogarse como zona menos sensible cuando el vertido de aguas residuales no tenga efectos negativos sobre el medio ambiente debido a la morfología, hidrología o condiciones hidráulicas específicas existentes en esta zona.

Al determinar las zonas menos sensibles, se tomará en consideración el riesgo de que la carga vertida pueda desplazarse a zonas adyacentes y ser perjudicial para el medio ambiente.

Para determinar las zonas menos sensibles se tendrán en cuenta los siguientes elementos:

Bahías abiertas, estuarios y otras aguas marítimas con un intercambio de agua bueno y que no tengan eutrofización o agotamiento del oxígeno, o en las que se considere que es improbable que lleguen a desarrollarse fenómenos de eutrofización o de agotamiento del oxígeno por el vertido de aguas residuales urbanas.

**ANEXO III**

**Métodos de referencia para el seguimiento y evaluación de resultados**

**A) Criterios generales**

1. Se aplicará un método de control que corresponda al menos al nivel de los requisitos que se indican a continuación, teniendo en cuenta que no se computarán los valores extremos para la calidad del agua cuando éstos sean consecuencia de situaciones inusuales, como las ocasionadas por las lluvias intensas.

Podrán utilizarse métodos alternativos respecto a los indicados en el apartado B de este anexo, siempre que pueda demostrarse que se obtienen resultados equivalentes.

2. Se considerará que las aguas residuales tratadas se ajustan a los parámetros correspondientes cuando, para cada uno de los parámetros pertinentes, las muestras de dichas aguas indiquen que éstas respetan los valores paramétricos de que se trate, de la siguiente forma:

1.º El número máximo de muestras que pueden no cumplir los requisitos expresados en reducciones de porcentajes y/o concentraciones del cuadro 1 del anexo I de este Real Decreto y del tratamiento primario regulado en el artículo 2.g) del Real Decreto-ley, es el que se especifica en el apartado C) de este anexo III.

2.º Respecto de los parámetros del cuadro 1 del anexo I, expresados en concentración, las muestras no conformes tomadas en condiciones normales de funcionamiento no deberán desviarse de los valores paramétricos en más del 100 por 100. Por lo que se refiere a los valores paramétricos de concentración relativos al total de sólidos en suspensión, se podrán aceptar desviaciones de hasta un 150 por 100.

3.º Por lo que se refiere a los parámetros fijados en el cuadro 2 del anexo I, la media anual de las muestras deberá respetar los valores correspondientes para cada uno de los parámetros.

**B) Métodos de referencia**

1. Se tomarán muestras durante un período de veinticuatro horas, proporcionalmente al caudal o a intervalos regulares, en el mismo punto claramente definido de la salida de la instalación de tratamiento, y de ser nece-

sario en su entrada, para vigilar el cumplimiento de los requisitos aplicables a los vertidos de aguas residuales.

Se aplicarán prácticas internacionales de laboratorio correctas con objeto de que se reduzca al mínimo el deterioro de las muestras en el período que media entre la recogida y el análisis.

2. El número mínimo anual de muestras se establecerá según el tamaño de la instalación de tratamiento y se recogerá a intervalos regulares durante el año:

- a) De 2.000 a 9.999 h-e: 12 muestras durante el primer año, cuatro muestras los siguientes años, siempre que pueda demostrarse que el agua del primer año cumple las disposiciones del presente Real Decreto; si una de las cuatro muestras no resultara conforme, se tomarán 12 muestras el año siguiente.
- b) De 10.000 a 49.999 h-e: 12 muestras.
- c) De 50.000 h-e o más: 24 muestras.

C) *Número máximo permitido de muestras no conformes en función de las series de muestras tomadas en un año*

| Series de muestras tomadas en un año | Número máximo permitido de muestras no conformes |
|--------------------------------------|--|
| 4-7                                  | 1  |
| 8-16                                 | 2  |
| 17-28                                | 3  |
| 29-40                                | 4  |
| 41-53                                | 5  |
| 54-67                                | 6  |
| 68-81                                | 7  |
| 82-95                                | 8  |
| 96-110                               | 9  |
| 111-125                              | 10   |
| 126-140                              | 11   |
| 141-155                              | 12   |
| 156-171                              | 13   |
| 172-187                              | 14   |
| 188-203                              | 15   |
| 204-219                              | 16   |
| 220-235                              | 17   |
| 236-251                              | 18   |
| 252-268                              | 19   |
| 269-284                              | 20   |
| 285-300                              | 21   |
| 301-317                              | 22   |
| 318-334                              | 23   |
| 335-350                              | 24   |
| 351-365                              | 25   |

**MINISTERIO DE EDUCACION Y CIENCIA**

**7160** *ORDEN de 20 de marzo de 1996 por la que se modifica el plazo de implantación progresiva del segundo ciclo de la Educación Infantil para los centros privados.*

El artículo 5 del Real Decreto 986/1991, de 14 de junio («Boletín Oficial del Estado» del 25), por el que



## ANEXO C: PARTE EXPERIMENTAL

### C.1 Preparación de disoluciones

#### C.1.1 Disolución de Plomo de 125ppm

##### Volumen de disolución necesario

Volumen necesario para saturar una columna: aproximadamente 2 litros

Nº de columnas realizadas: 4

Volumen de disolución necesaria: 8 Litros

##### Preparación

La disolución del ion Pb(II) se realiza a partir de  $Pb(NO_3)_2(s)$ . A continuación se muestran los cálculos realizados para determinar la masa de  $Pb(NO_3)_2(s)$  necesaria para preparar un litro de disolución.

- Masa molar del plomo: 207.2 g
- Masa molar del  $Pb(NO_3)_2(s)$ : 331.2 g

$$\frac{125 \text{ mg Pb}}{1 \text{ l}} * \frac{331.2 \text{ g } Pb(NO_3)_2 / \text{mol}}{207.2 \text{ g Pb} / \text{mol}} = 199.8 \text{ mg } Pb(NO_3)_2 / \text{l}$$

8 litros \* 199.8mg de  $Pb(NO_3)_2(s)$ /litro = 1598.45 mg de  $Pb(NO_3)_2(s)$  para 8 litros de disolución de Pb (II) 125 ppm.

La masa de  $Pb(NO_3)_2(s)$  calculada se introduce en un vaso de disoluciones y se disuelve en agua miliQ, este líquido es introducido en una matraz de dos litros. La matraz es completada con agua miliQ y enrasada.

La matraz es vaciada en el recipiente de 8l que servirá a guardar la disolución. La matraz será llenada 3 veces más para completar los 8 litros de disolución.



### C.1.2 Disolución HCl 0.1M

#### Volumen de disolucion necesario

El volumen necesario para realizar la elución de una columna es aproximadamente 200ml de HCl 1.1M, por lo tanto es necesario 1L de disolución para las cuatro columnas.

$$\frac{0.1 \text{ mol}}{1 \text{ litro}} * \frac{36.5 \text{ g}}{1 \text{ mol HCl}} * \frac{1 \text{ cm}^3}{1.19 \text{ g}} * \frac{100 \text{ g}}{35 \text{ g}} = 8.76 \text{ cm}^3 \text{ de HCl } 37\% \text{ por litro de disolucion HCl } 0.1M$$

#### Preparación.

El volumen de HCl 37% es medido con una pipeta de 10cm<sup>3</sup> e introducido en una matraz de un litro. La matraz es completada con agua miliQ y enrasada.



## **C.2 Tratamiento previo des raspo de uva**

### **C.3.1. Desbrozado a mano**

Para el desbrozado se toman porciones de raspo y se desmenuzan utilizando las manos. Para facilitar el posterior molido se deben obtener porciones lo más pequeñas posible.

### **C.3.2. Lavado**

#### **Lavado a mano**

En un cristilizador se pone es raspo desmenuzada y se hacen 3 lavados con agua destilada:

- 1er lavado: remover 3 min y deja reposar 6 min
- 2º lavado: remover 2 min y dejar reposar 4 min
- 3º lavado: remover 1min y dejar reposar 2 min

Entre lavado y lavado se elimina el agua sucia. Tras el último lavado se elimina el agua y se deja reposar el raspo durante 24h.

#### **Lavado por ultrasonidos**

Una vez han pasado las 24h se hace n nuevo lavado de la raspo. Se llena el cristilizador con agua destilada y se introduce en un baño de ultrasonidos durante 5 min.

### **C.3.3. Secado**

Tras el lavado con ultrasonidos se deja el raspo en la estufa a 110°C durante 24h para eliminar el agua.

### **C.3.4. Molido/Tamizado**

Cuando el raspo está bien seca se muele en un molinillo y se tamiza, escogiendo el tamaño de partícula deseado para la raspo.



Para un mejor aprovechamiento del raspo se harán molidos cortos. Tras el molido se hará el tamizado. El raspo cuyo tamaño sea aún demasiado grande se volverá a moler y tamizar tantas veces como se necesario.

### **C.3.5. Segundo lavado**

El raspo molido se lava para eliminar el polvo adherido a su superficie. Para ello se pone en un vaso de precipitados grande con abundante agua destilada y agitación mecánica durante 5 min. Después se decanta el agua sucia. Este lavado se debe repetir 5 veces.

### **C.3.6. Segundo secado**

Tras el lavado se deja otras 24h en la estufa a 110°C

### **C.3.7. Almacenaje**

El raspo molido se guardará en un boe de plástico con tapa bien cerrado para evitar que se ensucie de nuevo.



## C.3. Absorción atómica (AAS)

### C.3.1 Funcionamiento

La mayoría de los compuestos a temperatura suficientemente alta en átomos en fase vapor. En la espectroscopia de absorción atómica, las muestras se vaporizan a 2000-6000 K y la concentración de átomos se determinan midiendo la absorción a la longitud de onda característica. Dada su gran sensibilidad, su capacidad para distinguir un elemento simultaneo y la facilidad con que se puede analizar automáticamente muchas muestras, la espectroscopia de absorción atómica es una técnica de gran importancia, especialmente en instalaciones industriales.

Medir concentraciones de analito a un nivel de parte por millón es lo ideal, pero a veces se pueden hacer análisis a un nivel de partes por trillón. Para analizar los componentes mayoritarios de una muestra problema, se puede diluir la muestra para reducir las concentraciones a nivel de partes por millón. La precisión normal de la espectroscopia de absorción atómica, del 1-2%, no es tan buena como la de algunos métodos químicos de vía húmeda. Los equipos son algo caros pero se pueden encontrar en todas partes.

#### **Instrumental**

La fuente más común que proporciona la luz que absorben los átomos para las mediciones, es la lámpara de cátodo hueco. Consiste en un cilindro de vidrio cerrado, relleno con un gas inerte (Ar, Ne). En su interior se ubica el cátodo fabricado del elemento que se analizará un ánodo de tungsteno, el área por donde sale la luz que emite el cátodo es de cuarzo.

#### **Muestra**

Se necesita calor para gasificar la muestra. El calor se genera desde una llama u horno de grafito. AAS por llama puede solamente analizar soluciones, mientras que AAS con horno puede analizar soluciones, hidrogeles y muestras sólidas. Un atomizador de llama consiste en un nebulizador el cual transforma la muestra en un aerosol que alimenta el quemador.

Un atomizador electrotérmico brinda alta sensibilidad porque atomiza el 100% de la muestra. La atomización ocurre en un horno cilíndrico de grafito abierto de ambos lados y con un hueco central para la introducción de muestras. Se utilizan dos corrientes de gas inerte con presión positiva que evitan que el aire entre en el horno y permiten extraer los vapores generados por la combustión de la muestra. El gas mayoritariamente usado es el argón.

#### **Filtro espectral**



El monocromador cumple la función de aislar las líneas espectrales no deseadas, de la longitud de onda seleccionada para el análisis.

### **Detector**

Un fotomultiplicador convierte la luz en señales eléctricas.

La muestra se aspira hasta la llama, que tiene una temperatura de 2000-3000K. El líquido se evapora y las partículas sólidas resultantes se atomizan en la llama. El camino óptico de la llama suele ser de 10cm. La radiación de frecuencias específicas que son adsorbidas por los átomos del analito procede de una lámpara de cátodo hueco, que contiene un hilo de componente a analizar. Cuando se bombardea el cátodo con iones de alta energía de  $\text{Ne}^+$  o  $\text{Ar}^+$ , los átomos del analito excitados se vaporizan y emiten luz con las mismas frecuencias con las que se absorben los átomos de analito que hay en la llama.

El espectrofotómetro de AAS utilizado en el laboratorio es el modelo SpectrAA-640 de la marca Varian y los parámetros necesarios para analizar el plomo son los siguientes:

- Longitud de onda 217 nm
- Anchura de rendija 1 nm
- Intensidad de la lámpara 10 mA



## C.4. Método B.E.T.

El método B.E.T. determina el área superficial del material estudiado, en nuestro caso, el raspo de uva. Este método se basa en la determinación de la cantidad de gas, (adsorbato) ,nitrógeno en nuestro caso, que se ha adsorbido en la superficie del sólido (adsorbente) formando una monocapa.

La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller, conocida como ecuación BET, está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. Estas fuerzas, que son de naturaleza física, hacen que la ecuación BET sea únicamente aplicable a fenómenos de adsorción física. Se incluyen en ella todos los casos en los que los átomos neutros o moléculas de adsorbato interactúan con superficies, sin que tenga lugar compartición electrónica, es decir, manteniendo en todo momento el carácter de átomo neutro o de molécula.

Los autores enfocan el problema de la adsorción desde un punto de vista cinético, donde existe en todo momento un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida. Amplían el concepto

$$m_{ab} = \Delta T_{ab} * q * \frac{(C_o - C_a) + (C_o - C_b)}{2} \quad (\text{Ec. C.4.1})$$

desarrollado por Langmuir sobre el mecanismo de condensación- evaporación a la segunda y restantes capas adsorbidas.

En el transcurso de la deducción de la ecuación se han de realizar algunas suposiciones. De acuerdo con el modelo de Langmuir, admiten una superficie energéticamente uniforme, en la que todos los centros activos son equivalentes, al mismo tiempo que suponen que los calores de adsorción en todas las capas, por encima de la primera, son iguales entre sí y coincidente con el calor latente de condensación. Así, la primera capa adsorbida se comportará como una serie de centros activos sobre los que se puede formar la segunda capa, y sobre ésta la tercera, etc. Admiten también que, a presiones cercanas a la saturación, el vapor condensa como si fuera un líquido en el que el número de capas adsorbidas es infinito.



## C.5. Calculo de la masa de plomo retenida por el raspo de uva

Para calcular la masa de plomo retenida por el raspo de uva, disponemos como datos la concentración de la disolución de plomo de entrada, constante a lo largo de todo el experimento y la concentración de Pb(II) en la disolución saliente de la columna.

Las muestras de la disolución saliente de la columna se han tomado en tubos de ensayo, por intervalos de 45 minutos. En cada caso, se considera que la concentración de cada muestra corresponde a la concentración de la última gota caída en ese tubo de ensayo.

El cálculo de la masa de plomo retenida entre dos instantes  $a$  y  $b$ , se calcula como media entre la diferencia de concentraciones de plomo entrantes y salientes de la columna en esos dos instantes, multiplicado por el volumen de disolución que ha circulado entre los instantes  $a$  y  $b$ , o lo que es lo mismo, el tiempo en horas  $a-b$  por el caudal  $q$  en ml/hora.



## C.6 MANUAL DE UTILIZACIÓN DEL COLECTOR GILBSON 203B

### C.6.1 Encendido

Comprobar que el colector está enchufado, a continuación pulsar el botón situado en la parte trasera del aparato hasta situarlo en la posición de la raya.



Fig. C.6.1. Parte trasera del colector

Para apagarlo el botón deberá estar en la posición del círculo como se muestra en la imagen.



Fig. C.6.2. Frontal del colector

Al encenderse, el brazo del colector recorrerá rápidamente el rack antes de volver a su posición de origen.

Una vez encendido en la pantalla aparecerá:

*Time mode ... min tube*



Corresponde a la duración de la toma de muestras por tubo del último programa introducido.

Si queremos ejecutar este programa pulsar el botón START,

Si queremos modificar los parámetros se debe configurar el programa.

### C.6.2. Configurar el programa:

Pulsar el botón EDIT.



Fig. C.6.3. Frontal colector

Aparece la pantalla siguiente:



Fig. C.6.4. Pantalla colector

**Time:**

Aparecerá:

*Collect: de ... to...*



Se ha de poner cuando se quiere que comience la toma de la primera muestra y cuando debe acabar el llenado del primer tubo. Las unidades son centésimas de minuto.

Para confirmar: apretar OK

Para añadir otra operación a continuación: apretar ADD. Atención el límite de tiempo son 999,9 min

Ejemplo: queremos que la toma de muestra empiece al cabo de una hora y que dure 45 minutos: Collect: de 60.00 to 105.0

OK

### Drop:

Aparecerá:

*Drop mode ... drop/tube*

En la configuración inicial tiene el valor 2 y nos da las siguientes opciones:

*List Rack cycle*

- Si pulsamos list aparece :

*Collect : .... to...*

*Ok Add Det*

*Ok* si estamos de acuerdo con estos parámetros precedentemente indicados en el apartado Time

*Add* si queremos crear una nueva secuencia que se realizará a continuación de la ya existente. Atención al fijar los tiempos, éstos deben ser posteriores a los de la secuencia anterior.

*Det* si queremos cambiar nuestros parámetros

- Si pulsamos rack : determinamos el tipo de rack que utilizamos, en nuestro caso es el FC203B que corresponde al nº 1



- Si pulsamos cycle: fijamos en el ciclo que nos encontramos

En cualquiera de las etapas en las que nos encontremos si queremos salir de este menú debemos pulsar EDIT

### **C.6.3. Movimientos:**

Para modificar los parámetros de movimiento del cabezal y del aparato.

Apretar EDIT 2

Apretar 3 veces NEXT. En la pantalla aparezca:

*out 2 on it not in run*

Apretar QUIT

### **C.6.4. Funcionamiento en bucle:**

Para evitar programar los tiempos de llenado para cada tubo y estar limitados por el tiempo máximo de memoria del aparato podemos utilizar un chip y programar únicamente el llenado del primer tubo como está descrito en el apartado "time".

### **C.6.5. Modo de empleo del chip:**

Programar el llenado del primer tubo como en el apartado "time"

Apagar el colector con el botón situado en la parte trasera del aparato.

Colocar el chip en su clavija.





Fig. C.6.5. Clavija desconectada



Fig. C.6.6. Clavija conectada

Encender el colector con el mismo botón de apagado.

El colector comenzara a funcionar automáticamente según el programa introducido y de forma ininterrumpida. Se ha de prestar atención al tiempo de llenado de la totalidad de muestras del colector ya que una vez llenados todos los tubos comenzará de nuevo con el primero por lo que se deberán cambiar.

Para empezar un nuevo ciclo pulsar el botón END



### C.7. APLICACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO DE THOMAS

A continuación, en las figuras C.7.1., C.7.2. y C.7.3., se representa gráficamente el logaritmo de  $(Co/C - 1)$  frente al tiempo para los diámetros de raspo de uva 0,3-0,5, 0,5-0,8 y 0,8-1.

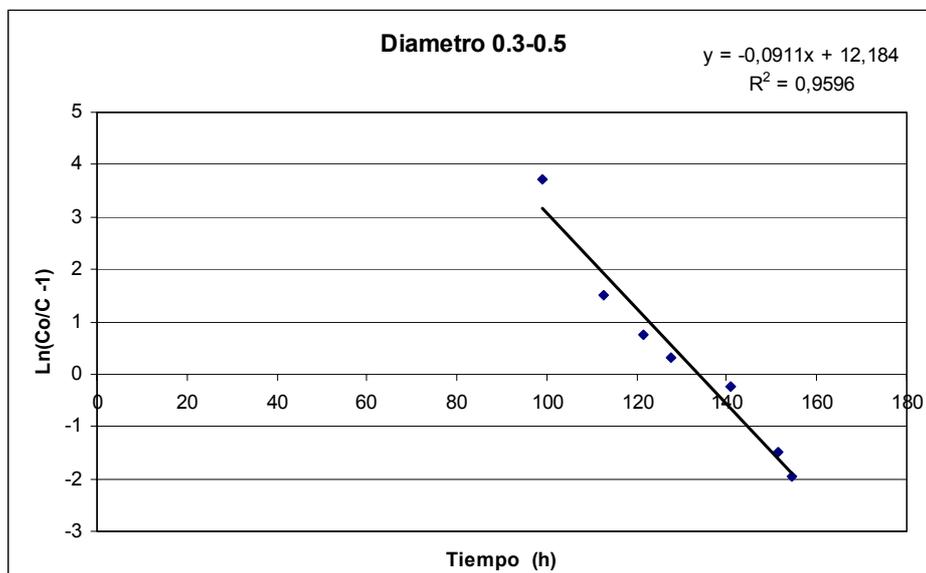


Fig. C.7.1. Logaritmo de  $(Co/C - 1)$  frente al tiempo para raspo de uva de diámetro 0,3-0,5

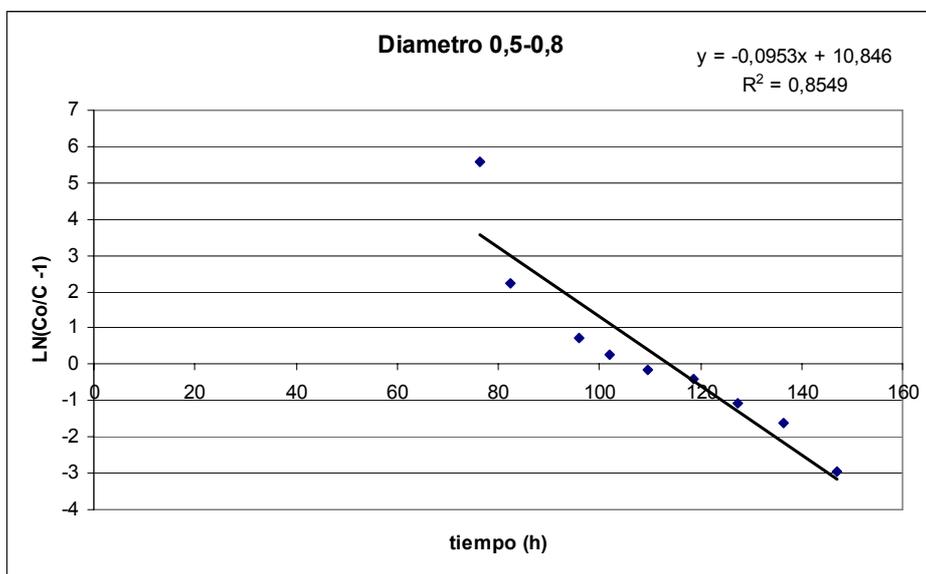


Fig. C.7.2. Logaritmo de  $(Co/C - 1)$  frente al tiempo para raspo de uva de diámetro 0,5-0,8



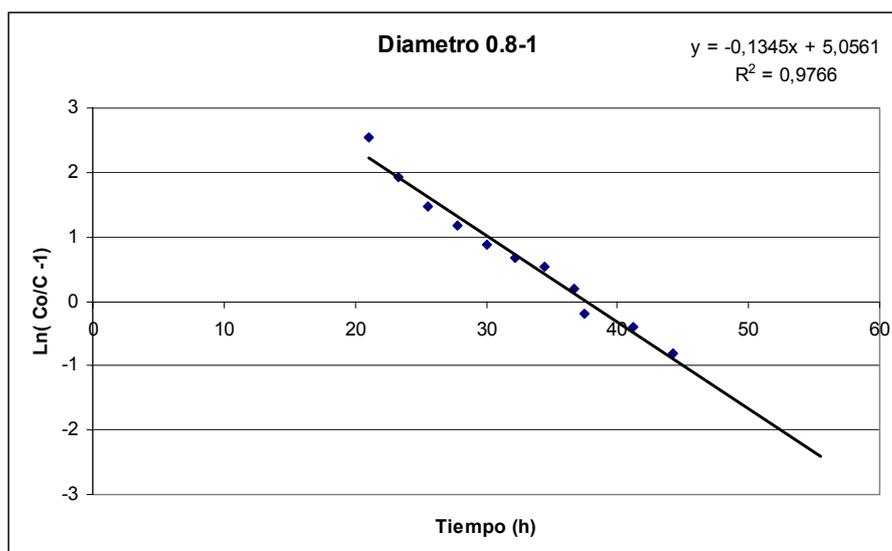


Fig. C.7.3. Logaritmo de (Co/C -1) frente al tiempo para raspo de uva de diámetro 0,8-1



## BIBLIOGRAFÍA

- [www.boe.es, 12 enero 2008]
- [http://mediambient.gencat.net/aca/ca//agencia/legislacio, 14 enero 2008]
- LIMA, JLFC *Electrodos selectivos de iones com suporte de resina conductora*. Centro de Investigaçao em Química, Departamento de Química da Facultad de de Ciencias do Porto, Porto (1985)

