

SOLICITUD 52

ANÁLISIS DE LA CONSIDERACIÓN COMO SUBPRODUCTO DEL SULFATO FERROSO HEPTAHIDRATADO (CAPARROSA) PROCEDENTE DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE PIGMENTOS DE DIÓXIDO DE TITANIO PARA SU USO COMO ADITIVO DE CEMENTO

MARZO 2022

[Página dejada intencionadamente en blanco]

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN	5
1.1 CONTEXTO.....	5
1.2 ANTECEDENTES	5
1.3 OBJETO Y ALCANCE	7
2 ANÁLISIS DE LA SOLICITUD DE DECLARACIÓN DE SUBPRODUCTO	7
2.1 RESIDUO DE PRODUCCIÓN Y PROCESO EN EL QUE SE GENERA	7
2.1.1 Industria de fabricación de pigmentos de dióxido de titanio.....	7
2.1.2 Tipo de residuo de producción y características fisicoquímicas.....	27
2.1.3 Proceso productivo en el que se genera el residuo.....	34
2.1.4 Destino actual del residuo	35
2.1.5 Consideraciones ambientales y para la salud humana	36
2.2 MATERIA PRIMA A LA QUE SUSTITUYE Y PROCESO EN EL QUE SE UTILIZA	41
2.2.1 Materia prima sustituida	41
2.2.2 Proceso en el que se va a emplear el residuo de producción.....	41
2.2.3 Requisitos normativos o estándares.....	42
2.2.4 Requisitos de calidad	43
2.3 TRATAMIENTO DEL RESIDUO DE PRODUCCIÓN EN EL RESTO DE EEMM DE LA UE.....	44
3 ANÁLISIS DE SU CONSIDERACIÓN COMO SUBPRODUCTO	52
3.1 AUTORIZACIÓN AMBIENTAL INTEGRADA	52
3.2 ANÁLISIS DEL CUMPLIMIENTO DE LAS CUATRO CONDICIONES	53
4 CONCLUSIONES	57
5 REFERENCIAS	61

[Página dejada intencionadamente en blanco]

1 INTRODUCCIÓN

1.1 CONTEXTO

Tanto la Directiva Marco de Residuos¹ como su transposición al ordenamiento jurídico español mediante la *Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados*, definen las condiciones para que una sustancia u objeto, resultante de un proceso de producción y cuya finalidad no sea la producción de esa sustancia u objeto, pueda ser considerada como un subproducto y no como un residuo, cuando se cumplan las siguientes condiciones:

- a) Que se tenga la seguridad de que la sustancia u objeto va a ser utilizado ulteriormente,
- b) que la sustancia u objeto se pueda utilizar directamente sin tener que someterse a una transformación ulterior distinta de la práctica industrial habitual,
- c) que la sustancia u objeto se produzca como parte integrante de un proceso de producción, y
- d) que el uso ulterior cumpla todos los requisitos pertinentes relativos a los productos, así como a la protección de la salud humana y del medio ambiente, sin que produzca impactos generales adversos para la salud humana o el medio ambiente.

Para poder considerar una sustancia u objeto como subproducto, estas cuatro condiciones deberán cumplirse de forma simultánea; esto es, sólo si se satisfacen todas y cada una de ellas, se tratará de un subproducto; en caso contrario el régimen jurídico aplicable será necesariamente el de los residuos.

La Disposición Transitoria Primera de la *Ley 22/2011, de 28 de julio*, preveía que se continuaran aplicando los procedimientos administrativos vigentes en la materia hasta que no se pusieran en marcha los mecanismos previstos en el artículo 4.2 de la citada Ley, es decir, la evaluación en el seno de la Comisión de Coordinación en materia de residuos, de la consideración como subproducto de determinados residuos de producción y en caso de que proceda, la elaboración de la correspondiente Orden Ministerial destinada a regular este aspecto.

1.2 ANTECEDENTES

Con fecha 11 de diciembre de 2018, la empresa Venator P&A Spain, S.A. y la empresa receptora Aditivos del Cemento S.L. (ADICE), ambas ubicadas en Huelva, solicitaron conjuntamente a la Comisión de Coordinación en materia de residuos del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD), la **declaración como subproducto del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) generado en el proceso de fabricación de pigmentos de dióxido de titanio para su uso como aditivo de cemento reductor de cromo (VI)**. Para ello, se presentaron los siguientes documentos:

- Solicitud general para la declaración de un residuo de producción como subproducto.
- Informe justificativo.

¹ Directiva 2008/98/CE del Parlamento y del Consejo, de 19 de noviembre de 2018 sobre los residuos.

Esta solicitud de declaración de subproducto se presentó junto con otras siete solicitudes, correspondientes a cuatro residuos de producción generados en las instalaciones de Venator: Tionite, yesos rojos, sulfato ferroso monohidrato y sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa).

En el caso del Tionite, yesos rojos y sulfato ferroso monohidrato se ha solicitado la declaración como subproducto para su empleo como materia prima en la elaboración de fertilizantes y de aditivo de cemento, mientras que en el caso del sulfato ferroso heptahidrato (Caparrosa) se ha solicitado la declaración para su empleo como reductor de cromo VI en cementos y como materia prima para la obtención de sulfato ferroso monohidrato (a partir de su secado o deshidratación) para su empleo como aditivo en alimentación animal.

Tras la revisión de toda la documentación presentada, anteriormente mencionada, se consideró necesario llevar a cabo una consulta, realizada el 13 de agosto de 2020, con objeto de aclarar y detallar diversos aspectos de las diferentes solicitudes presentadas, y concretamente, los siguientes puntos en relación con el residuo de producción objeto de esta solicitud:

- Descripción del tipo de chatarra introducida en el proceso de producción de pigmentos de TiO_2 .
- Analíticas bajo laboratorio acreditado independiente del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) que permitan conocer el cumplimiento de las especificaciones técnicas o de calidad del receptor si las hubiere.
- Analíticas bajo laboratorio acreditado independiente del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) que permitan valorar sus riesgos ambientales incluyendo los siguientes parámetros: As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, Cr (total), Cr (VI), V, Se, Ti.
- Valores de concentración de actividad (kBq/kg) de radio, torio y uranio, que permitan evaluar la exención o la desclasificación como sustancia radiactiva del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa). (Anexo VII *Directiva 2013/59/Euratom, de 5 de diciembre*).

El día 27 de agosto de 2020 se recibió contestación a dicho requerimiento, adjuntando la siguiente información en relación con el residuo de producción objeto del presente estudio:

- Documento de respuesta al requerimiento de documentación.
- Anexo II: Certificados de proveedores de la chatarra utilizada.
- Anexo III: Fichas de datos de seguridad y fichas de producto actualizadas.
- Anexo V: Analíticas de laboratorio.
- Anexo VI: Estudio radiológico (análisis radiométrico).

Tras el análisis de esta documentación, se consideró la necesidad de llevar a cabo un nuevo requerimiento, que se realizó el 4 de mayo de 2021, solicitando, entre otra, información relativa a la aplicación del *Reglamento Delegado (UE) 2020/217 de la Comisión, de 4 de octubre de 2019 que modifica, a efectos de su adaptación al progreso técnico y científico, el Reglamento (CE) nº 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y que corrige dicho Reglamento, sobre los cuatro residuos de producción generados en la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio en las instalaciones de Venator.*

El día 23 de junio de 2021 se recibió respuesta por parte del solicitante, adjuntando un informe analítico realizado por Venator en junio de 2021, en el que se evalúa la posible clasificación como mezcla cancerígena por inhalación de los distintos residuos de producción.

Además de este informe, se aportó también la siguiente documentación:

- Documento en el que se da respuesta a todas las cuestiones planteadas.
- Anexos: Planes de Aprobación de uso (PUA) de los distintos residuos de producción.

1.3 OBJETO Y ALCANCE

El objeto de este estudio es evaluar la **consideración como subproducto del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) que se genera en el proceso de fabricación de pigmentos de dióxido de titanio para su uso como aditivo de cemento reductor de cromo (VI).**

La elaboración de este documento ha sido encargada por la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD) a la Empresa para la Gestión de Residuos Industriales (EMGRISA).

2 ANÁLISIS DE LA SOLICITUD DE DECLARACIÓN DE SUBPRODUCTO

2.1 RESIDUO DE PRODUCCIÓN Y PROCESO EN EL QUE SE GENERA

2.1.1 Industria de fabricación de pigmentos de dióxido de titanio

Con objeto de contextualizar el residuo de producción para el que se solicita la declaración de subproducto y las operaciones concretas en las que se genera, se ha considerado oportuno incluir en primer lugar una descripción de algunos aspectos relativos a la industria de fabricación de pigmentos de dióxido de titanio, como son las características de las materias primas que se emplean y la normativa específica que regula su actividad y la gestión de sus residuos, además de la descripción del proceso completo necesario para la producción de pigmentos de dióxido de titanio según se desarrolla en la fábrica del solicitante, en el marco del cual se genera el residuo objeto de la solicitud de declaración de subproducto.

2.1.1.1 Características de la materia prima

La industria del titanio se identifica como la industria del mineral pesado presente, mayoritariamente, en la ilmenita (FeTiO_3) y el rutilo (TiO_2). Las reservas mundiales de minerales de titanio son muy grandes, aunque los depósitos de ilmenita y rutilo de elevada calidad son más limitados. La mayoría del mineral de titanio utilizado en Europa es importado².

² Martín Matarranz, J.L. *Riesgo Radiológico de las Industrias no Nucleares. Universidad de Cantabria. 2013.*

En el caso concreto de Venator, la principal materia prima utilizada es ilmenita, procedente mayoritariamente de Australia, aunque también se procesa ilmenita de Malasia, Sri Lanka e incluso de Portugal³.

La ilmenita es una arena o roca negra de fórmula $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ o FeTiO_3 , que contiene un 40% - 70% de dióxido de titanio (TiO_2), siendo el resto principalmente óxidos de hierro, aunque también presenta algunas impurezas (trazas) de otros óxidos (de cromo, manganeso, vanadio, magnesio, aluminio, calcio, silicio, etc.), dependiendo de su origen y naturaleza (roca o arena).

Cuando el contenido de TiO_2 presente en la ilmenita es demasiado bajo como para utilizarse directamente en la producción de pigmento, este puede incrementarse mediante un proceso metalúrgico de fundición con antracita a alta temperatura, en el que los óxidos de hierro se convierten a hierro metálico, obteniéndose una escoria de titanio o "slag" rica en TiO_2 .

El contenido en TiO_2 , tanto en la ilmenita como en la escoria de titanio, es variable en función de su origen, pero en cualquier caso siempre es mayor en esta última:

Tabla 2.1.1.1-1. Concentración de dióxido de titanio en las principales materias primas según distintas fuentes.

Mineral	Componente	Proporción (%) ⁴	Proporción (%) ⁵	Proporción (%) ⁶	Proporción (%) ⁷
Ilmenita	TiO_2	44-61	34-70	43-65	40-60
Escoria	TiO_2	75-80	85	70-80	72-85

El uso de la mezcla de ilmenita y escoria de titanio es común en la industria de fabricación de pigmentos de dióxido de titanio, ya que actualmente existe una carencia de minerales de titanio que contengan un alto contenido en TiO_2 y un limitado contenido en metales pesados como el cromo, el vanadio, etc. Según la bibliografía consultada⁸, en la fábrica de Venator se utiliza aproximadamente un 85% de ilmenita y un 15% de escoria de titanio.

³ Gázquez, M.J., Bolívar, J., Vaca, F. y García-Tenorio, R. *Caracterización y Valorización de Residuos Generados en la Industria de Producción de Dióxido de Titanio*. Universidad de Huelva. Departamento de Física Aplicada. 2011.

⁴ *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea para el sector de la Química inorgánica de gran volumen de producción – sólidos y otros productos*. Madrid. 2014.

⁵ Martín Matarranz, J.L. *Riesgo Radiológico de las Industrias no Nucleares*. Universidad de Cantabria. 2013.

⁶ Mantero, J., Gázquez, M.J., Bolívar, J.P., García-Tenorio, R. y Vaca, F. *Radioactive characterization of the main materials involved in the titanium dioxide production process and their environmental radiological impact*. *Journal of Environmental Radioactivity*, Vol. 120, Pages 26-32. 2013.

⁷ Gázquez, M.J., Bolívar, J.P., García-Tenorio, R. and Vaca, F. *A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment*. *Materials Sciences and Applications*, 5, 441-458. 2014.

⁸ Gázquez, M.J., Mantero J., Bolívar, J.P., García-Tenorio, R. y Vaca, F. *Caracterización físico-química y radiactiva de los sub-productos provenientes de la industria de dióxido de titanio para su valorización en la industria del cemento: implicaciones radiológicas*. *Radioprotección*, Nº 66, Vol XVIII. 2011.

En un estudio realizado en la planta de Venator, publicado en 2009⁹, se analizó la composición mineralógica, las concentraciones de los principales constituyentes y la concentración de los elementos traza en 5 muestras de ilmenita y 5 muestras de escoria de titanio recogidas a lo largo de un mes en dicha planta.

En relación con la composición mineralógica, los resultados indicaron que las muestras podían ser clasificadas en dos grupos: el primero caracterizado por un contenido de ilmenita inferior al 65%, compensado por la presencia de pseudorutilo (>20%), y el segundo caracterizado por un contenido superior de ilmenita (>80%) y la mitad de pseudorutilo. En una muestra se identificaron óxidos de magnesio, niobio y yodo, lo que, según se indica, no es común en arenas ricas en titanio. Los resultados obtenidos en las muestras de ilmenita indican que la composición mineralógica de la ilmenita utilizada en la planta de Venator no es uniforme.

Por el contrario, la composición mineralógica de las muestras de escoria de titanio analizadas sí es muy uniforme. Más del 90% de la escoria en todos los casos se presenta en forma de armalcolita [(Mg,Fe²⁺)Ti₂O₅]. Esta uniformidad en la composición mineralógica de la escoria se debe al proceso en el que se genera.

En cuanto a los principales constituyentes detectados en las muestras de ilmenita y de escoria por difracción de rayos X, éstos se indican en la siguiente tabla:

Tabla 2.1.1.1-2. Concentración (%) de los principales constituyentes en muestras de ilmenita y escoria de titanio tomadas en la planta de Venator.

Muestras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _T	ZrO ₂	MnO	MgO	V ₂ O ₅	CaO	TiO ₂
ILM 1	0,99	0,94	41,81	0,28	1,23	0,55	0,23	0,09	50,41
ILM 2	0,48	0,6	43,54	0,13	1,36	0,21	0,27	0,02	49,73
ILM 3	0,89	0,79	42,99	0,27	1,21	0,32	<0,01	0,06	49,75
ILM 4	0,9	0,83	46,63	0,92	1,25	0,38	<0,01	0,06	49,42
ILM 5	0,31	0,41	46,44	0,12	1,46	0,15	0,25	0,01	48,76
Promedio	0,71 ± 0,30	0,71 ± 0,21	44 ± 2	0,34 ± 0,33	1,3 ± 0,1	0,33 ± 0,16	–	0,05 ± 0,03	50 ± 1
SLAG 1	2,34	2,33	10,71	0,05	0,24	4,98	0,71	0,54	74,94
SLAG 2	2,61	2,36	10,46	0,06	0,24	5,11	0,71	0,57	75,77
SLAG 3	2,53	2,32	10,34	0,05	0,26	5,09	0,68	0,55	75,61
SLAG 4	2,54	2,39	10,76	0,05	0,25	5,1	0,7	0,59	75,03
SLAG 5	2,5	2,31	11,23	0,06	0,29	5,02	0,68	0,56	75,34
Promedio	2,5 ± 0,1	2,34 ± 0,03	10,7 ± 0,3	0,05 ± 0,01	0,26 ± 0,02	5,06 ± 0,06	0,69 ± 0,02	0,56 ± 0,02	75,3 ± 0,4
Escoria/ Ilmenita	3,5	3,3	0,24	0,15	0,2	15,3	2,8	11	1,52
Suelo*	66,6	15,4	5,04	–	0,1	2,48	–	3,5	0,64

* Composición de la corteza continental.

Como se puede observar, en el caso de la ilmenita, los porcentajes de hierro y titanio son bastante uniformes en las cinco muestras analizadas, independientemente de las variaciones observadas en la composición mineralógica. Por el contrario, se observa una clara correlación entre los porcentajes de pseudorutilo y los

⁹ Gázquez, M.J., Bolívar, J.P., García-Tenorio, R. and Vaca, F. Physicochemical characterization of raw materials and co-products from the titanium dioxide industry. *Journal of Hazardous Materials*; nº 166 (2009); 1429–1440. 2009.

porcentajes de SiO₂, Al₂O₃ y MgO, hecho que pudiera explicarse por la presencia de silicio, aluminio y magnesio como principales impurezas asociadas al pseudorutilo.

Por otra parte, las muestras de escoria no presentan diferencias significativas en las concentraciones de los constituyentes principales, de acuerdo con su uniforme composición mineralógica. Debido a la mayoritaria presencia de armacolita en su composición, las muestras de escoria presentan enriquecimiento de magnesio en comparación con la ilmenita (debido al uso de antracita en el proceso de fundición). También se observa una reducción del contenido en hierro y un enriquecimiento en titanio, así como la presencia de otros elementos como calcio y aluminio, con factores altos de enriquecimiento respecto a la ilmenita.

Finalmente, en la siguiente tabla, se muestran las concentraciones de elementos traza detectadas en las muestras de ilmenita analizadas (dado que fueron las únicas que presentaron variabilidad en su composición), así como la concentración media obtenida en las muestras de ilmenita y de escoria:

Tabla 2.1.1.1-3. Concentración (%) de elementos traza en muestras de ilmenita y escoria de titanio tomadas en la planta de Venator.

Elementos	ILM 1	ILM 2	ILM 3	ILM 4	ILM 5	Promedio ilmenita	Promedio escoria
V	1.060	840	977	994	831	940 ± 101	3.131 ± 58
Cr	375	210	503	430	200	344 ± 134	1.126 ± 212
Co	56	46	79	65	48	59 ± 14	12 ± 1
Ni	14	11	22	18	11	15 ± 5	6,6 ± 1,4
Cu	37	31	52	57	29	41 ± 13	32 ± 7
Zn	281	252	401	303	243	296 ± 63	35 ± 12
As	22	16	28	23	18	22 ± 5	0,41 ± 0,23
Zr	375	210	503	430	200	251 ± 41	324 ± 59
Nb	777	754	1.094	811	684	824 ± 158	76 ± 14
Cd	2,9	2,2	3,4	3,1	1,8	2,7 ± 0,7	2,3 ± 0,5
Sn	25	20	36	28	17	25 ± 7	0,53 ± 0,33
La	89	64	122	95	51	84 ± 28	5,2 ± 1,4
Ce	181	144	246	201	124	179 ± 48	13 ± 4
Pb	130	114	169	146	118	135 ± 23	36 ± 13
Th	82	76	114	95	119	97 ± 19	4,2 ± 1,2
U	5,6	5,8	8,7	7,4	5,1	6,5 ± 1,5	0,77 ± 0,21

La variabilidad en la composición de la ilmenita se muestra también en la concentración de los elementos traza. Las muestras con mayor presencia de ilmenita y menor de pseudorutilo (muestras 2 y 5) presentan concentraciones menores de elementos traza.

Las muestras de escoria presentan concentraciones homogéneas y muy distintas de la ilmenita, triplicando las concentraciones de algunos metales (Cr y V), pero con concentraciones muy inferiores en la mayoría del resto de elementos, debido a que los mismos se eliminan durante el proceso de formación de la escoria.

Por otra parte, la ilmenita y la escoria de titanio están enriquecidas en radionucleidos naturales de la serie del torio y del uranio, con concentraciones de actividad radiactiva o isotópica¹⁰ típicas que varían significativamente en función de la fuente de referencia consultada¹¹:

Tabla 2.1.1.1-4. Concentraciones isotópicas de la ilmenita y escoria de titanio (Bq/kg).

Mineral	²³⁸ U	²³² Th
Ilmenita	100 - 2.000	10 – 2.000
Escoria	2 - 80	1 - 120

En términos relativos, la ilmenita tiene mayor actividad isotópica, menor contenido de TiO₂, menor precio y genera elevados volúmenes de residuos. La escoria de titanio tiene menor actividad isotópica, mayor contenido de TiO₂, mayor precio, genera menores volúmenes de residuos y tiene menor contenido de hierro.

No obstante, de acuerdo con la bibliografía consultada¹², la ilmenita tratada en la factoría de Huelva tiene un contenido radioactivo que puede considerarse como moderado en comparación con los rangos de concentraciones de actividad que pueden encontrarse a lo largo del mundo asociados a este mineral. En concreto, presenta unos 300 Bq/kg para los radionucleidos de la serie del torio y unos 100 Bq/kg para la serie del uranio. Además, ambas series se encuentran en equilibrio secular¹³ con sus descendientes.

¹⁰ La actividad de una muestra de sustancia radiactiva es el número de núcleos que desaparecen por unidad de tiempo y representa la velocidad de desintegración. Se mide en becquerelios (Bq). Un becquerel vale 1 desintegración por segundo.

¹¹ Martín Matarranz, J.L. Riesgo Radiológico de las Industrias no Nucleares. Universidad de Cantabria. 2013.

¹² Mantero, J., Gazquez, M.J., Bolivar, J.P., Garcia-Tenorio, R. y Vaca, F. Radioactive characterization of the main materials involved in the titanium dioxide production process and their environmental radiological impact. Journal of Environmental Radioactivity, Vol. 120, Pages 26-32. 2013.

¹³ Los elementos de la tabla periódica pueden adoptar varias formas, unas son estables y otras inestables. Normalmente, la forma más estable de un elemento es la más común en la naturaleza. Las formas inestables son radiactivas y emiten radiación ionizante (en forma de partículas alfa, beta y/o rayos gamma). Hay algunos elementos sin forma estable que siempre son radiactivos, como el uranio. Los elementos que emiten radiaciones ionizantes se denominan radionucleidos (radioisótopos, radionúclidos, nucleidos radioactivos o isótopos radiactivos).

Cuando se desintegra, un radionucleido (denominado "radionucleido padre") se transforma en un átomo diferente, un producto de desintegración (denominado "radionucleido hijo"). Los átomos continúan transformándose en nuevos productos de desintegración hasta que alcanzan un estado estable y ya no son radiactivos. La mayoría de los radionucleidos solo se desintegran una vez antes de estabilizarse. Aquellos que decaen en más de un paso se denominan radionucleidos en serie. La serie de productos de descomposición creados para alcanzar este equilibrio se llama cadena o serie de desintegración. (Continúa en página siguiente).

Cada serie tiene su propia cadena de descomposición única. Los productos de desintegración dentro de la cadena son siempre radiactivos. Solo el átomo estable final de la cadena no es radiactivo. Algunos productos de descomposición son un elemento químico diferente.

Cada radionucleido tiene una tasa de desintegración específica, que se mide en términos de "vida media", es decir, el tiempo necesario para que la mitad de los átomos radiactivos presentes se desintegren. Algunos radionucleidos tienen una vida media de unos segundos, pero otros tienen una vida media de cientos o millones o miles de millones de años.

El equilibrio radiactivo para una cadena de desintegración ocurre cuando cada radionucleido se desintegra al mismo ritmo que se produce. En el equilibrio, todos los radionucleidos decaen al mismo ritmo. Cuando la vida media del radionucleido

Por otra parte, cabe señalar que la ilmenita contiene muy baja concentración de actividad de ^{40}K (alrededor de 20 Bq/kg).

Tabla 2.1.1.1-5. Concentraciones de actividad de la ilmenita y escoria de titanio en Venator (Bq/kg).

Serie del uranio	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{226}Ra (^{214}Pb)	^{210}Pb
Ilmenita	119 ± 3	129 ± 5	85 ± 5	92 ± 5	94 ± 15
Escoria	5,9 ± 0,7	6,4 ± 1,3	14 ± 3	7 ± 2	N.D.

Tabla 2.1.1.1-6. Concentraciones de actividad de ilmenita y escoria de titanio en Venator (Bq/kg). Serie del torio.

Serie del torio	^{232}Th	^{228}Th (^{212}Pb)	^{228}Ra (^{228}Ac)	^{40}K
Ilmenita	315 ± 20	305 ± 23	301 ± 20	20 ± 2
Escoria	19 ± 4	9,8 ± 1,7	9 ± 1,2	8 ± 2

Los materiales con un contenido de elementos radiactivos naturales se denominan NORM («*Naturally Occurring Radioactive Material*» o «*Material Radiactivo Existente en la Naturaleza*»), definidos por la Agencia Internacional de la Energía Atómica (IAEA) como todos los materiales radiactivos naturales donde las actividades humanas han incrementado la potencial exposición a la radiación en comparación con una situación inalterada¹⁴.

2.1.1.2 Normativa específica de aplicación

Normativa específica de la industria del dióxido de titanio

La gestión de los residuos procedentes de la industria del dióxido de titanio (TiO_2), también ha sido objeto de regulación por distintas directivas^{15,16,17} desde los años 70, con objeto de prevenir y reducir progresivamente la contaminación provocada por éstos, gestión que en algunos casos pasaba por la inmersión en el mar o la

original (padre) es mucho más larga que la vida media del producto de desintegración (hijo), el producto de desintegración genera radiación más rápidamente y pasado un tiempo, el producto de desintegración se desintegra al mismo ritmo que se produce, alcanzándose el denominado "equilibrio secular".

EPA United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/radiation/radionuclides>

¹⁴ Martín Matarranz, J.L. *Riesgo Radiológico de las Industrias no Nucleares*. Universidad de Cantabria. 2013.

¹⁵ Directiva 78/176/CEE del Consejo, de 20 de febrero de 1978, relativa a los residuos procedentes de la industria del dióxido de titanio.

¹⁶ Directiva 82/883/CEE Consejo, de 3 de diciembre de 1982, relativa a las modalidades de supervisión y de control de los medios afectados por los residuos procedentes de la industria del dióxido de titanio.

¹⁷ Directiva 83/29/CEE del Consejo, de 24 de enero de 1983, por la que se modifica la Directiva 78/176/CEE relativa a los residuos procedentes de la industria del dióxido de titanio.

inyección de los residuos en el suelo¹⁸. La *Directiva 92/112, de 15 de diciembre*¹⁹, puso fin a este procedimiento de gestión prohibiendo la inmersión y fijando objetivos de reducción de vertidos y generación de residuos. Posteriormente, la *Directiva 2010/75/UE, de 24 de noviembre*²⁰, revisó la legislación sobre instalaciones industriales a fin de simplificar y esclarecer las disposiciones existentes, refundiendo las directivas anteriores.

La transposición de las disposiciones de carácter básico de dicha Directiva se llevó a cabo en España mediante la *Ley 5/2013, de 11 de junio, por la que se modifican la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación* y la *Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados*, mientras que los preceptos de marcado carácter técnico y el desarrollo del anejo 1 de la *Ley 16/2002, de 1 de julio*, se incorporaron en el *Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación*.

El capítulo VI de dicho real decreto desarrolla las disposiciones especiales para las instalaciones de producción de dióxido de titanio, regulando el ámbito de aplicación, la prohibición de la eliminación de residuos, el control de las emisiones al agua, la prevención y control de las emisiones a la atmósfera y, por último, el control de las emisiones, mientras que en el Anejo 4 se recogen las disposiciones técnicas respecto a estas instalaciones, estableciendo los valores límite de emisión para los vertidos al agua, los valores límite de emisión al aire y el procedimiento de control de emisiones a la atmósfera.

Pese a la extensa regulación existente al respecto, no se recogen en la normativa citada, aspectos que resulten relevantes para el presente estudio.

Normativa que regula las industrias NORM

Aquellas industrias que tienen asociadas actividades laborales que implican el almacenamiento, la manipulación de materiales o la generación de residuos que habitualmente no se consideran radiactivos, pero que contienen radionucleidos naturales que podrían provocar un incremento significativo de la exposición de los trabajadores y, en su caso, de los miembros del público, se denominan industrias NORM, de conformidad con lo dispuesto en el artículo 62.1.b) del *Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes*, aprobado por *Real Decreto 783/2001, de 6 de julio*, y modificado por *Real Decreto 1439/2010, de 5 de noviembre*.

¹⁸ Este régimen especial comunitario para los residuos procedentes de la industria del dióxido de titanio fue adaptado al derecho interno español mediante la *Orden de 28 de julio de 1989 para la prevención de la contaminación producida por los residuos procedentes de la industria del dióxido de titanio* y la *Orden de 18 de abril de 1991 por la que se establecen normas para reducir la contaminación producida por los residuos de las industrias del dióxido de titanio*.

¹⁹ *Directiva 92/112/CEE del Consejo, de 15 de diciembre de 1992, por la que se fija el régimen de armonización de los programas de reducción de la contaminación producida por los residuos de la industria del dióxido de titanio, a fin de eliminar dicha contaminación*.

²⁰ *Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación)*.

El listado de estas actividades laborales se recoge en el Anexo de la *Instrucción del Consejo de Seguridad Nuclear IS-33*²¹, de 21 de diciembre de 2011, así como en el Anexo VI de la *Directiva 2013/59/Euratom*, de 5 de diciembre de 2013²². En dichos listados se cita específicamente la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio (TiO₂).

El hecho de estar clasificadas como industrias NORM, obliga a los titulares de estas actividades a declararlas ante los órganos competentes en materia de industria de las Comunidades Autónomas en cuyo territorio se realizan estas actividades laborales y realizar los estudios necesarios a fin de determinar si existe un incremento significativo de la exposición de los trabajadores o de los miembros del público que no pueda considerarse despreciable desde el punto de vista de la protección radiológica.

Por otra parte, debido a la presencia de radionucleidos naturales en la materia prima empleada en la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio, la gestión de los residuos generados en esta actividad (denominados residuos NORM), se encuentra también regulada en España por la *Orden IET/1946/2013*, de 17 de octubre²³, en la que se recogen los valores de las concentraciones de actividad (niveles de

²¹ Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). *Instrucción IS-33*, de 21 de diciembre de 2011, del Consejo de Seguridad Nuclear, sobre criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural.

²² *Directiva 2013/59/Euratom del Consejo*, de 5 de diciembre de 2013, por la que se establecen normas de seguridad básicas para la protección contra los peligros derivados de la exposición a radiaciones ionizantes, y se derogan las Directivas 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom y 2003/122/Euratom.

²³ *Orden IET/1946/2013*, de 17 de octubre, por la que se regula la gestión de los residuos generados en las actividades que utilizan materiales que contienen radionucleidos naturales.

exención/desclasificación)²⁴ que, en caso de no superarse, permiten abordar directamente la gestión convencional²⁵ de los residuos procedentes de estas actividades sin ninguna restricción de tipo radiológico.

Según lo dispuesto en el artículo 3 de la citada orden, previamente a la toma de decisiones sobre la gestión de los residuos NORM se deben llevar a cabo los estudios requeridos en el artículo 62 del *Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes*²⁶ y en la Instrucción del Consejo de Seguridad Nuclear que lo desarrolla, IS-33²⁷. Los citados estudios son aquellos necesarios a fin de determinar si existe un incremento significativo de la exposición de los trabajadores o de los miembros del público que no pueda considerarse despreciable desde el punto de vista de la protección radiológica, y deben incluir los siguientes aspectos:

- a) Descripción del emplazamiento, productos y procesos.
- b) Caracterización radiológica.
- c) Identificación de zonas de exposición y puestos de trabajo con riesgo radiológico.
- d) Evaluación de dosis.
- e) Valoración de resultados y medidas a adoptar.

Si, como consecuencia de la caracterización radiológica de los residuos NORM, se verifica que presentan contenido o contaminación de radionucleidos en valores inferiores o iguales a los niveles establecidos en el

²⁴ El Consejo de Seguridad Nuclear, en la Guía de Seguridad GS-11.02, sobre el “control de la exposición a fuentes naturales de radiación”, de 18 de enero de 2012, define “niveles de exención” y de “desclasificación” como:

Niveles de exención (aplicables a todos los materiales):

En las actividades laborales en las que se manipulan o almacenan materiales o residuos que habitualmente no se consideran radiactivos pero que contienen radionucleidos naturales hay casos en que, por la concentración de actividad de estos materiales o residuos, la exposición de los trabajadores y de los miembros del público daría lugar a dosis consideradas despreciables desde el punto de vista de la protección radiológica. Estos valores de concentración de actividad se denominan de exención, es decir, que si no se superan se considera que no es necesario llevar a cabo medidas ni estudios adicionales en la actividad laboral considerada. Es decir, la actividad laboral no necesitaría realizar estudios radiológicos adicionales. El CSN recomienda como valores de exención los establecidos por la Unión Europea en su documento Radiation Protection 122 (RP 122), parte II, ya que suponen, en el caso más pesimista, unas dosis a los trabajadores y al público menores de 0,3 mSv/año, que son iguales a los niveles de desclasificación.

Niveles de desclasificación (aplicable a residuos):

El CSN recomienda unos valores de las concentraciones de actividad que, en caso de no superarse, permitirían gestionar de forma convencional, sin ninguna restricción de tipo radiológico, los residuos originados en actividades laborales con presencia de radionucleidos naturales. Estos valores, denominados de desclasificación, son los mismos que los establecidos en la Orden Ministerial IET/1946/2013, de 17 de octubre de 2013, que a su vez son iguales a los de exención. En este sentido, y tal y como se establece en mencionada orden, si la concentración de radiación natural presente en los residuos no supera los niveles de desclasificación, los residuos podrían gestionarse sin ninguna restricción de tipo radiológico.

²⁵ De acuerdo con el art. 2.2 de la Orden IET/1946/2013, de 17 de octubre, en el ámbito de aplicación de esta orden se entiende por gestión convencional de los residuos NORM aquella diferente de la gestión como residuo radiactivo, sin perjuicio del cumplimiento de la normativa de gestión que le sea de aplicación.

²⁶ *Real Decreto 783/2001, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes, modificado por Real Decreto 1439/2010, de 5 de noviembre.*

²⁷ *Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). Instrucción IS-33, de 21 de diciembre de 2011, del Consejo de Seguridad Nuclear, sobre criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural.*

anexo de la orden, podrán ser gestionados por vías convencionales, de acuerdo con la normativa de gestión que les sea de aplicación.

En la siguiente tabla se recogen los valores de desclasificación aplicables a los residuos NORM, que figuran en el anexo de la *Orden IET/1946/2013, de 17 de octubre*:

Tabla 2.1.1.2-1. Niveles aplicables a los residuos NORM (KBq/Kg). Anexo Orden IET/1946/2013.

Radionucleido	Todos los materiales	Lodos húmedos de industrias de petróleo y gas
U-238 (sec) incl. U-235 (sec)	0,5	5
U natural	5	100
Th-230	10	100
Ra-226+	0,5	5
Pb-210+	5	100
Po-210	5	100
U-235 (sec)	1	10
U-235 +	5	50
Pa-231	5	50
Ac-227+	1	10
Th-232 (sec)	0,5	5
Th-232	5	100
Ra-228+	1	10
Th-228+	0,5	5
K-40	5	100

Si, por el contrario, los residuos NORM presentan contenido o contaminación de radionucleidos en valores superiores a los niveles establecidos en el anexo de la orden, se deberá realizar el estudio de impacto radiológico²⁸ asociado a su gestión requerido por el artículo 62 del *Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes*.

Si, una vez realizado el estudio de impacto radiológico, la estimación de dosis efectiva anual asociada a la gestión de los residuos resulta inferior o igual a 1 mSv para los miembros del público y a 6 mSv para los trabajadores²⁹, se podrá realizar la gestión convencional, siempre que se apliquen los criterios y las medidas de control radiológico que se establecen en el punto 5.2.1 de la Instrucción del Consejo de Seguridad Nuclear IS-33, citada anteriormente³⁰.

²⁸ De acuerdo a la metodología establecida en la *Guía de Seguridad 11.3: Metodología para la evaluación del impacto radiológico de las industrias NORM*, publicada por el Consejo de Seguridad Nuclear en 2012.

²⁹ Cabe señalar que, según lo expuesto en la *Guía de Seguridad 11.2: Control de la exposición a fuentes naturales de radiación*, publicada por el Consejo de Seguridad Nuclear en 2012, la gestión de residuos con concentraciones de radionucleidos inferiores a los de la tabla producirían unas dosis al público o a los trabajadores menores que 300 μ Sv/a.

³⁰ Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). Instrucción IS-33, de 21 de diciembre de 2011, del Consejo de Seguridad Nuclear, sobre criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural.

En caso contrario, la gestión deberá llevarla a cabo la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A. (ENRESA).

Poco después de publicarse la Orden IET/1946/2013, se aprobó la *Directiva 2013/59/Euratom del Consejo, de 5 de diciembre de 2013*³¹. Esta directiva establece normas básicas de seguridad uniformes aplicables a la protección de la salud de las personas sometidas a exposición ocupacional, médica y poblacional frente a los riesgos derivados de las radiaciones ionizantes, y en la misma se señala, que las industrias que procesan materiales que contienen radionucleidos naturales deben gestionarse dentro del mismo marco reglamentario que otras prácticas.

El artículo 30.2 de la citada directiva establece que *“los materiales que vayan a almacenarse definitivamente, reciclarse o reutilizarse podrán quedar exentos de control reglamentario siempre que las concentraciones de actividad:*

- a) respecto de los materiales sólidos no superen los valores de desclasificación que figuran en el anexo VII, tabla A, o*
- b) cumplan los niveles de desclasificación específicos y los requisitos asociados para materiales específicos o materiales originados a partir de tipos específicos de prácticas; estos niveles de desclasificación específicos serán establecidos en la legislación nacional o por la autoridad nacional competente siguiendo los criterios generales de exención y desclasificación establecidos en el anexo VII, y teniendo en cuenta las orientaciones técnicas proporcionadas por la Comunidad”.*

Asimismo, el artículo 30.4 señala que *“los Estados miembros no permitirán la dilución deliberada de materiales radiactivos con el fin de eximirlos de control reglamentario. La mezcla de materiales que tiene lugar en el funcionamiento normal, en la que no se tiene en cuenta la radiactividad, no está sujeta a esta prohibición. La autoridad competente podrá autorizar, en circunstancias específicas, la mezcla de materiales radiactivos y no radiactivos con fines de reutilización o reciclado”.*

En el Anexo VII, tabla A parte 2, de la citada directiva, se establecen los valores de exención o desclasificación para radionucleidos naturales en materiales sólidos en equilibrio secular con sus descendientes:

Radionucleidos naturales de la serie del U-238	1 kBq/kg
Radionucleidos naturales de la serie del Th-232	1 kBq/kg
K-40	10 kBq/kg

No obstante lo anterior, y de conformidad con lo dispuesto en el apartado 2.e) del Anexo VII, *“los valores de la tabla A, parte 2, no podrán utilizarse para eximir la incorporación en materiales de construcción de residuos*

³¹ *Directiva 2013/59/Euratom del Consejo, de 5 de diciembre de 2013, por la que se establecen normas de seguridad básicas para la protección contra los peligros derivados de la exposición a radiaciones ionizantes, y se derogan las Directivas 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom y 2003/122/Euratom. Esta Directiva debería haber sido traspuesta al ordenamiento jurídico español el 6 de febrero de 2018 a más tardar. Sin embargo, sólo ha sido traspuesta parcialmente mediante la Orden de ETU/1185/2017, de 21 de noviembre, por la que se regula la desclasificación de los materiales residuales generados en instalaciones nucleares y el Real Decreto 601/2019, de 18 de octubre, sobre justificación y optimización del uso de las radiaciones ionizantes para la protección radiológica de las personas con ocasión de exposiciones médicas, motivo por el cual la Comisión Europea ha abierto un procedimiento de infracción a España.*

procedentes de industrias que procesan material radiactivo natural. Para ello es preciso verificar el cumplimiento de lo dispuesto en el artículo 75”.

El artículo 75, relativo a la radiación gamma procedente de los materiales de construcción señala textualmente que:

- 1. El nivel de referencia que se aplicará a la exposición externa en recintos cerrados a radiación gamma procedente de los materiales de construcción adicionalmente a la exposición externa al aire libre, será de 1 mSv por año.*
- 2. Para los materiales de construcción identificados por los Estados miembros como de interés desde el punto de vista de la protección radiológica, considerando la lista indicativa de materiales recogida en el anexo XIII en relación con la radiación gamma que emiten, los Estados miembros velarán por que, antes de que dichos materiales se comercialicen:*
 - a) se determinen las concentraciones de actividad de los radionucleidos especificados en el anexo VIII, y que*
 - b) se facilite a la autoridad competente, si ésta lo solicita, información sobre los resultados de las medidas y el correspondiente índice de concentración de actividad, así como sobre otros factores pertinentes, según lo definido en el anexo VIII.*
- 3. Para los tipos de materiales de construcción determinados en virtud del apartado 2 que puedan dar lugar a dosis superiores al nivel de referencia, los Estados miembros establecerán las medidas adecuadas, que podrán abarcar desde requisitos específicos para los códigos de construcción pertinentes hasta restricciones al uso previsto de tales materiales.*

El Anexo VIII “Definición y uso del índice de concentración de actividad para la radiación gamma emitida por los materiales de construcción a que se refiere el artículo 75” señala que:

A efectos del artículo 75, apartado 2, en relación con los tipos identificados de materiales de construcción se determinarán las concentraciones de actividad de los radionucleidos principales Ra-226, Th-232 (o su producto de desintegración Ra-228) y K-40.

*El **índice de concentración de actividad I** viene dado por la siguiente fórmula:*

$$I = CRa226/300 \text{ Bq/kg} + CTh232/200 \text{ Bq/kg} + CK40/3000 \text{ Bq/kg}$$

donde CRa226, CTh232 y CK40 son las concentraciones de actividad en Bq/kg de los correspondientes radionucleidos en el material de construcción.

El índice está relacionado con la dosis de radiación gamma en un edificio construido con un material específico, adicional a la dosis que se recibiría en una exposición típica al aire libre. El índice se aplica al material de construcción, no a sus componentes, excepto cuando dichos componentes son por sí mismos materiales de construcción y se evalúan de manera separada como tales. Para aplicar el índice a estos componentes, en particular, a industrias que procesan material radiactivo natural cuyos residuos son reciclados para elaborar materiales de construcción, es necesario aplicar un factor de partición adecuado. El valor 1 del índice de concentración de actividad puede usarse como herramienta de cribado conservadora para identificar aquellos materiales que puedan ocasionar la superación del nivel de referencia establecido en el artículo 75, apartado 1. El cálculo de la dosis debe

tener en cuenta otros factores, como la densidad, el espesor del material y factores relativos al tipo de construcción y al uso previsto del material (en grandes cantidades o como recubrimiento).

Finalmente, cabe señalar que en la lista indicativa de tipos de materiales de construcción a tener en cuenta en relación con la radiación gamma emitida a que se refiere el artículo 75, recogida en el anexo XIII de la directiva, no figuran los residuos de fabricación de pigmentos de dióxido de titanio.

Independientemente de lo anterior, en la fabricación de pigmentos de TiO_2 se emplean materiales radioactivos de origen natural, como la ilmenita, en los que están o pueden estar presentes los isótopos de las series naturales del ^{238}U y del ^{232}Th y el ^{40}K . En los minerales originales, los correspondientes radionucleidos dentro de sus series se encuentran en equilibrio secular, equilibrio que se rompe después de su tratamiento industrial (químico o térmico), dando por resultado un enriquecimiento o decrecimiento de las concentraciones de algunos radionucleidos en los subproductos y residuos originados, en comparación con las concentraciones existentes en la matriz original³².

Por tanto, a la hora de valorar la posible utilización de los residuos generados en la fabricación de pigmentos de TiO_2 se hace necesaria la caracterización radiológica previa de los mismos, de cara a determinar si el contenido radiactivo es inferior o igual a los niveles de desclasificación, y los residuos pueden ser gestionados por las vías convencionales habituales, de acuerdo con la normativa legal que les sea de aplicación, y en consecuencia, en este caso, si podrían ser declarados como subproductos.

Normativa de clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas

En 2020 se publicó el Reglamento Delegado (UE) 2020/217 de la Comisión, de 4 de octubre de 2019³³, según el cual las mezclas en polvo que contengan un 1 % o más de dióxido de titanio, en forma de partículas o incorporado a partículas con un diámetro aerodinámico $\leq 10 \mu\text{m}$, se clasificarán como carcinógenas.

Como apoyo para la aplicación de este reglamento, la Agencia Europea de Sustancias Químicas (ECHA), ha desarrollado una guía específica³⁴ en la que se aclara la clasificación de determinadas formas de dióxido de titanio sospechosas de ser cancerígenas por inhalación. En concreto, se indica que, para este tipo de mezclas, se les asigna la clase de peligro Carc. 2 con la indicación de peligro H351 (inhalación) "sospechoso de causar cáncer (inhalación)".

La guía también especifica las normas de etiquetado para mezclas sólidas y líquidas conforme a la parte 2 del anexo II del Reglamento (CE) nº 1272/2008 de 16 de diciembre de 2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas (en adelante, Reglamento CLP), y por el que se modifican y derogan las

³² Martín Matarranz, J.L. *Riesgo Radiológico de las Industrias no Nucleares*. Universidad de Cantabria. 2013.

³³ Reglamento Delegado (UE) 2020/217 de la Comisión de 4 de octubre de 2019 que modifica, a efectos de su adaptación al progreso técnico y científico, el Reglamento (CE) n.º 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y que corrige dicho Reglamento (Texto pertinente a efectos del EEE).

³⁴ European Chemical Agency (ECHA). 2021. Guide on the classification and labelling of titanium dioxide. https://echa.europa.eu/documents/10162/17240/guide_cnl_titanium_dioxide_en.pdf/d00695e4-e341-0a33-b0ac-bee35cb13867?t=1630666801979

Directivas 67/548/CEE³⁵ de 27 de junio de 1967 y 1999/45/CE³⁶ de 31 de mayo de 1999, y se modifica el Reglamento (CE) nº 1907/2006³⁷ de 18 de diciembre de 2006

La etiqueta del envase de las mezclas sólidas que contengan un 1 % o más de dióxido de titanio deberá llevar la siguiente declaración: EUH212: "Atención. Puede formarse polvo respirable peligroso cuando se utiliza. No respirar el polvo" y en las líquidas: EUH211: "Atención. Pueden formarse gotas respirables peligrosas cuando se pulveriza. No respirar el aerosol o la niebla". Estos requisitos se aplicarán tras un período transitorio de dieciocho meses a partir del 1 de octubre de 2021.

2.1.1.3 Proceso de fabricación de pigmentos de dióxido de titanio

La fabricación de pigmentos de TiO₂ puede realizarse mediante dos procesos diferenciados; proceso del cloro o proceso del sulfato. La ventaja del proceso del sulfato es una baja inversión de capital y un bajo consumo de energía siendo la desventaja la formación de una mayor cantidad de residuos. En cuanto al proceso del cloro la inversión es unas 1,7 veces mayor, aunque se obtiene un producto de elevada calidad, más ecológico y genera menos residuos.

A continuación, se describe en detalle el proceso del sulfato por ser el proceso generador del residuo objeto de la solicitud de declaración de subproducto presentada. La descripción del proceso que se desarrolla en este apartado no figura en el informe justificativo presentado por el solicitante. En dicho informe únicamente se recoge el diagrama de bloques del proceso de fabricación.

Cabe señalar, que el diagrama de proceso presentado no coincide exactamente con el esquema general del proceso del sulfato recogido en diversa bibliografía, incluido el documento BREF³⁸ ("Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large volume Organic Chemicals - Solids and Others industry") formalmente adoptado en 2007 y traducido³⁹ al castellano en 2013.

³⁵ Directiva 67/548/CEE del Consejo, de 27 de junio de 1967, relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas en materia de clasificación, embalaje y etiquetado de las sustancias peligrosas.

³⁶ Directiva 1999/45/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 31 de mayo de 1999, sobre la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados miembros relativas a la clasificación, el envasado y el etiquetado de preparados peligrosos

³⁷ Reglamento (CE) nº 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de diciembre de 2006, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH), por el que se crea la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos, se modifica la Directiva 1999/45/CE y se derogan el Reglamento (CEE) nº 793/93 del Consejo y el Reglamento (CE) nº 1488/94 de la Comisión así como la Directiva 76/769/CEE del Consejo y las Directivas 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE y 2000/21/CE de la Comisión.

³⁸ European Commission. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals- Solids and Others industry. 2007.

³⁹ Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea para el sector de la Química inorgánica de gran volumen de producción -sólidos y otros productos. 2013.

No obstante, se ha encontrado numerosa bibliografía⁴⁰ sobre el proceso llevado a cabo en concreto en esta planta de producción de dióxido de titanio, que es la única de este tipo de industria existente en España, y en base a la cual se ha redactado la descripción del proceso que se muestra a continuación.

Manipulación y preparación de ilmenita

En la obtención de pigmentos de TiO₂ mediante este proceso, se parte de ilmenita, previamente secada, y escoria de titanio "slag" finamente molidos.

Digestión

La mezcla se ataca con ácido sulfúrico (H₂SO₄) en un porcentaje de ácido que normalmente se encuentra [REDACTED], ajustándose de acuerdo con la composición del mineral, y se calienta por vapor produciendo una reacción exotérmica que genera una torta porosa que puede contener sulfatos ferrosos (FeSO₄), férricos [Fe₂(SO₄)₃] y sulfatos de titanilo (TiOSO₄). La torta se disuelve en [REDACTED] para formar una disolución negra o licor, que contiene sulfato de titanilo y sulfatos de hierro disueltos en ácido sulfúrico.

La ecuación de la reacción de digestión se resume como:



En esta etapa y en la siguiente (reducción) se añade un [REDACTED].

Reducción

El sulfato ferroso (FeSO₄) es más soluble que el sulfato férrico [Fe₂(SO₄)₃]. Por ello, el licor crudo se hace pasar por unas torres que contienen chatarra de hierro, de modo que el hierro presente en el mismo en estado

⁴⁰ Resolución de 28 de abril de 2008 de la Delegada Provincial de la Consejería de Medio Ambiente de Huelva por la que se otorga la Autorización Ambiental Integrada a la empresa Tioxide Europe, S.L, para el ejercicio de la actividad de una fábrica de pigmentos de dióxido de titanio en el término municipal de Palos de la Frontera, provincia de Huelva (AAI/HU/036).

Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). Estudio y evaluación del impacto radiológico producido por las actividades de diversas industrias no nucleares del sur de España. Industrias de dióxido de titanio. 2010.

Gázquez, M.J., Bolívar, J., Vaca, F. y García-Tenorio, R. Caracterización y Valorización de Residuos Generados en la Industria de Producción de Dióxido de Titanio. Universidad de Huelva. Departamento de Física Aplicada. 2011.

Gázquez, M.J., Mantero J., Bolívar, J.P., García-Tenorio, R. y Vaca, F. Caracterización físico-química y radiactiva de los sub-productos provenientes de la industria de dióxido de titanio para su valorización en la industria del cemento: implicaciones radiológicas. Radioprotección, Nº 66, Vol XVIII. 2011.

Martín Matarranz, J.L. Riesgo Radiológico de las Industrias no Nucleares. Universidad de Cantabria. 2013.

Mantero, J., Gazquez, M.J., Bolivar, J.P., Garcia-Tenorio, R. y Vaca, F. Radioactive characterization of the main materials involved in the titanium dioxide production process and their environmental radiological impact. Journal of Environmental Radioactivity, Vol. 120, Pages 26-32. 2013.

Gázquez, M.J., Bolívar, J.P., García-Tenorio, R. and Vaca, F. A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. Materials Sciences and Applications, 5, 441-458. 2014.

Gázquez, M., Bolívar, J., Vaca, F. y García-Tenorio, R. Caracterización físico-química y radiactiva del inatacado de ilmenita para su valoración. Revista de la sociedad española de mineralogía. (Pág. 63-64). 2015.

férrico (Fe^{3+}) se reduzca a su estado ferroso (Fe^{2+}). Así se asegura que todo el hierro se mantenga en estado soluble y no precipite posteriormente con el TiO_2 .

Según la documentación consultada⁴¹, se necesita chatarra de hierro cuando la materia prima es ilmenita o una mezcla de escoria de titanio e ilmenita, en cantidades variables en función de la cantidad de hierro férrico en el sistema, generalmente del orden de 150 kg/t TiO_2 de media. La calidad de la chatarra de hierro tiene que controlarse para evitar que la solución se contamine con metales pesados como el cromo o el níquel.

Clarificación y filtración de inatacados

El licor reducido se somete a un proceso de decantación con [REDACTED] con el objetivo de separar los residuos insolubles, tales como sílice, circonio y la parte del mineral que no han reaccionado en la etapa de digestión, que constituyen los denominados lodos inatacados o inatacados de ilmenita (Tionite).

El resultado de este proceso es la obtención de una corriente de líquido clarificado y unos lodos compuestos por los inatacados de ilmenita, que son sometidos a una filtración [REDACTED]

Filtración y concentración

La corriente de líquido clarificado procedente de la etapa anterior se filtra [REDACTED] y se concentra [REDACTED]

Según la bibliografía consultada, el lodo retenido en los filtros precapa, compuesto también por los restos de perlita, forma parte asimismo de los inatacados de ilmenita producidos en la etapa anterior.

Precipitación

En esta etapa se precipitan los cristales de dióxido de titanio (TiO_2) mediante una reacción de hidrólisis [REDACTED]



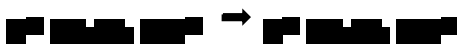
Filtrado, lixiviación y lavado

Los cristales de TiO_2 precipitados se purifican a través de un proceso de filtración, reducción y lavado de la pulpa, que se divide en tres partes:

- Prelixiviación: en esta etapa se eliminan la mayor parte de las impurezas solubles contenidas en la pulpa. [REDACTED]

⁴¹ *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea para el sector de la Química inorgánica de gran volumen de producción – sólidos y otros productos. Madrid, 2014.*

- ██████████, obteniéndose por una parte la pulpa que contiene el TiO_2 y por otra parte el licor ██████████
- Lixiviación: La pulpa de TiO_2 , una vez separada, es sometida a un proceso de lixiviación ██████████. En el proceso de lixiviación, el Fe^{2+} formado experimenta su disolución, separándose posteriormente el TiO_2 (precipitado) mediante filtrado y lavado.



- Postlixiviación. Finalmente, la pulpa obtenida se lava con agua y se filtra, eliminando el hierro soluble remanente y otros componentes solubilizados en la etapa de lixiviación. ██████████

En esta etapa se generan fundamentalmente dos tipos de efluentes:

- Un efluente ácido fuerte, ██████████ que se lleva a una fase de cristalización para su aprovechamiento posterior.
- Un efluente ácido débil o aguas ácidas, ██████████ que se envía para su tratamiento previo a vertido a una planta de neutralización.

En una de las referencias bibliográficas⁴² se habla de un tercer efluente, constituido por la solución resultante de las etapas intermedias del lavado del TiO_2 una vez precipitado y lixiviado, ██████████ que se recircula a la etapa de precipitación para su reaprovechamiento ██████████

Calcinación

Tras añadir a la pulpa una serie de aditivos y filtrarla, ésta se somete a un proceso de calcinación ██████████

Preparación del pigmento

El pigmento procedente del calcinador se somete a un proceso de molienda seca y dispersión, en el que se rompen los agregados de los cristales de pigmentos y se dispersan para su posterior molienda húmeda. A continuación, el pigmento se reviste ██████████ y se lava para extraer las sales de sulfatos solubles empleadas en el revestimiento. Posteriormente se seca, se microniza y se adecua en función de su aplicación final ██████████. Tras enfriarse, se envasa en sacos para su almacenamiento y expedición.

⁴² Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). Estudio y evaluación del impacto radiológico producido por las actividades de diversas industrias no nucleares del sur de España. Industrias de dióxido de titanio. 2010

El pigmento de dióxido de titanio se utiliza en una variedad de aplicaciones que requieren una elevada opacidad y brillo, como pinturas y revestimientos, plásticos, adhesivos y caucho, papel, productos farmacéuticos y cosméticos, cremas dentales y colorantes alimentarios⁴³.

Procesos de tratamiento de los efluentes de la etapa de lixiviación y lavado

Cristalización

El efluente de ácido fuerte procedente de la etapa de lixiviación se bombea al enfriador/cristalizador para eliminar los sulfatos de hierro que pueda contener bajo la forma de **sulfato de hierro heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) o Caparrosa (copperas en inglés)**. [REDACTED]

El sulfato de hierro heptahidratado puede servir como materia prima para la producción de sulfato férrico o Ferriclar en la planta de sulfato férrico de la propia instalación.

Planta de concentración de ácido

El líquido sobrenadante resultante de la cristalización [REDACTED] pasa entonces a una etapa de concentración. Esta concentración se logra mediante eliminación de agua por calentamiento [REDACTED]

Planta de neutralización

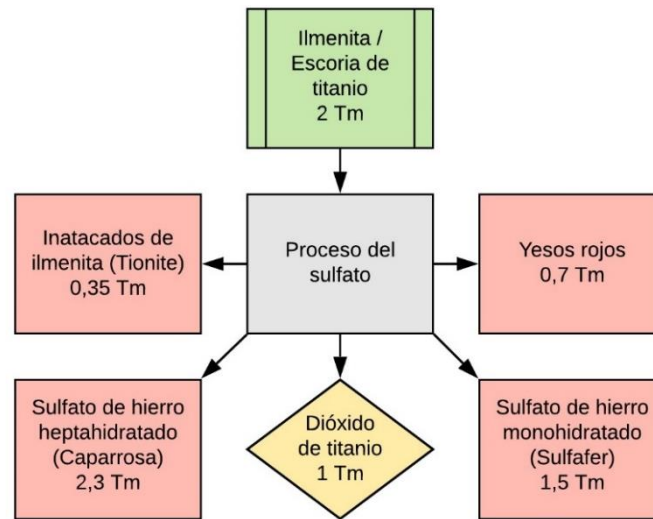
Las aguas ácidas débiles procedentes del lavado de la pulpa del TiO₂, que presentan una acidez residual, no pueden verterse directamente por lo que es necesario su neutralización.

El proceso de neutralización se lleva a cabo mediante la adición de hidróxido de calcio y dolomita (carbonato de calcio y magnesio), llevándose posteriormente a un decantador. De la base del decantador se toman los lodos formados (denominados “yesos rojos”, donde el Fe se encuentra en forma de hidróxidos), mientras que el rebose del decantador forma un líquido neutralizado que se vierte mediante un emisario en el mar. Los lodos separados en la base del decantador se filtran y se almacenan, mientras que el líquido resultante de esta filtración se une al líquido neutralizado previo, para su posterior vertido al mar.

La relación másica estimada entre los productos y residuos finales generados en la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio respecto a la materia prima empleada mediante el proceso del sulfato es el siguiente:

⁴³ <https://www.chemicalsafetyfacts.org/es/dioxido-de-titanio/>

Gráfico 2.1.1.3-1. Relaciones másicas productos/residuos y materias primas. Proceso del sulfato⁴⁴.



No obstante, de acuerdo con la información específica sobre la planta de Venator en Huelva recogida en bibliografía, la magnitud de productos y residuos generados es ligeramente diferente.

Así, en una referencia del año 2008 publicada en 2009⁴⁵ se indica que, anualmente, se procesan unas 142.000 toneladas de materia prima (mezcla de 80% de ilmenita y 20% de escoria de ilmenita), generándose 70.000 toneladas de yesos rojos, 140.000 toneladas de Caparrosa, 125.000 toneladas de sulfato monohidrato y 30.000 toneladas de lodos inatacados.

No obstante, esa misma fuente indica las siguientes relaciones másicas en peso húmedo y en peso seco entre productos/residuos y materias primas (mezcla de 80% de ilmenita y 20% de escoria de titanio), que no coincide exactamente con los valores indicados anteriormente:

Tabla 2.1.1.3-1. Relaciones másicas entre productos/residuos generados y materias primas empleadas (ilmenita/escoria: 0,8:0,2).

	Materia prima	Lodos	Caparrosa	Sulfato monohidrato	Yesos rojos	TiO ₂
Peso húmedo	1	0,16	1,15	0,81	0,55	0,48
Peso seco	1	0,10	0,70	0,76	0,30	0,48

En otra referencia de prácticamente los mismos autores, aunque un poco más reciente⁴⁶, los valores expresados en materia seca, señalan que en la planta se procesan 142.000 toneladas de materia prima (mezcla de 85% ilmenita y 15% escoria de titanio), generándose por cada gramo de ilmenita las siguientes

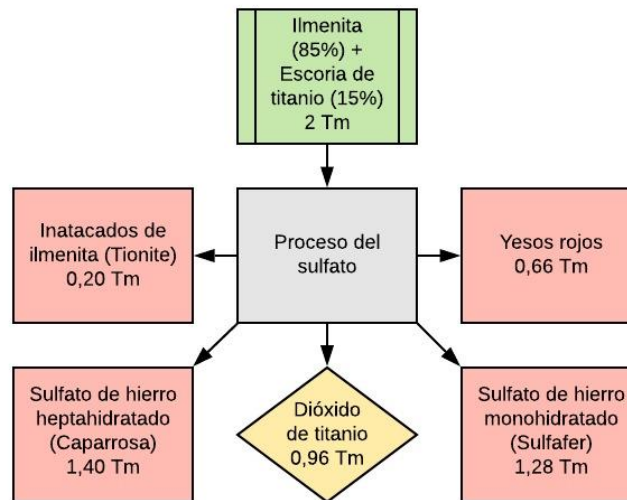
⁴⁴ Chylinski, F., Bobrowicz, J. and Lukowski, P. Undissolved Ilmenite Mud from TiO₂ Production- Waste or a Valuable Addition to Portland Cement Composites?. Faculty of Civil Engineering, Warsaw University of Technology. Materials 2020, 23, 3555. 2020.

⁴⁵ Gázquez, M.J., Bolívar, J.P., García-Tenorio, R. and Vaca, F. Physicochemical characterization of raw materials and co-products from the titanium dioxide industry. Journal of Hazardous Materials; nº 166 (2009); 1429–1440. 2009.

⁴⁶ Mantero, J., Gázquez, M.J., Bolívar, J.P., García-Tenorio, R. y Vaca, F. Radioactive characterization of the main materials involved in the titanium dioxide production process and their environmental radiological impact. Journal of Environmental Radioactivity, Vol. 120, Pages 26-32. 2013.

cantidades de productos y residuos: 0,10 g de lodos, 0,70 g de Caparrosa, 0,64 g de sulfato de hierro monohidratado, 0,33 g de yesos rojos y 0,48 g de dióxido de titanio, que como se puede observar, varían también de los indicados en la tabla anterior para el sulfato de hierro monohidrato y los yesos rojos.

Gráfico 2.1.1.3-2. Relaciones másicas productos/residuos y materias primas en Venator-Huelva (en peso seco).

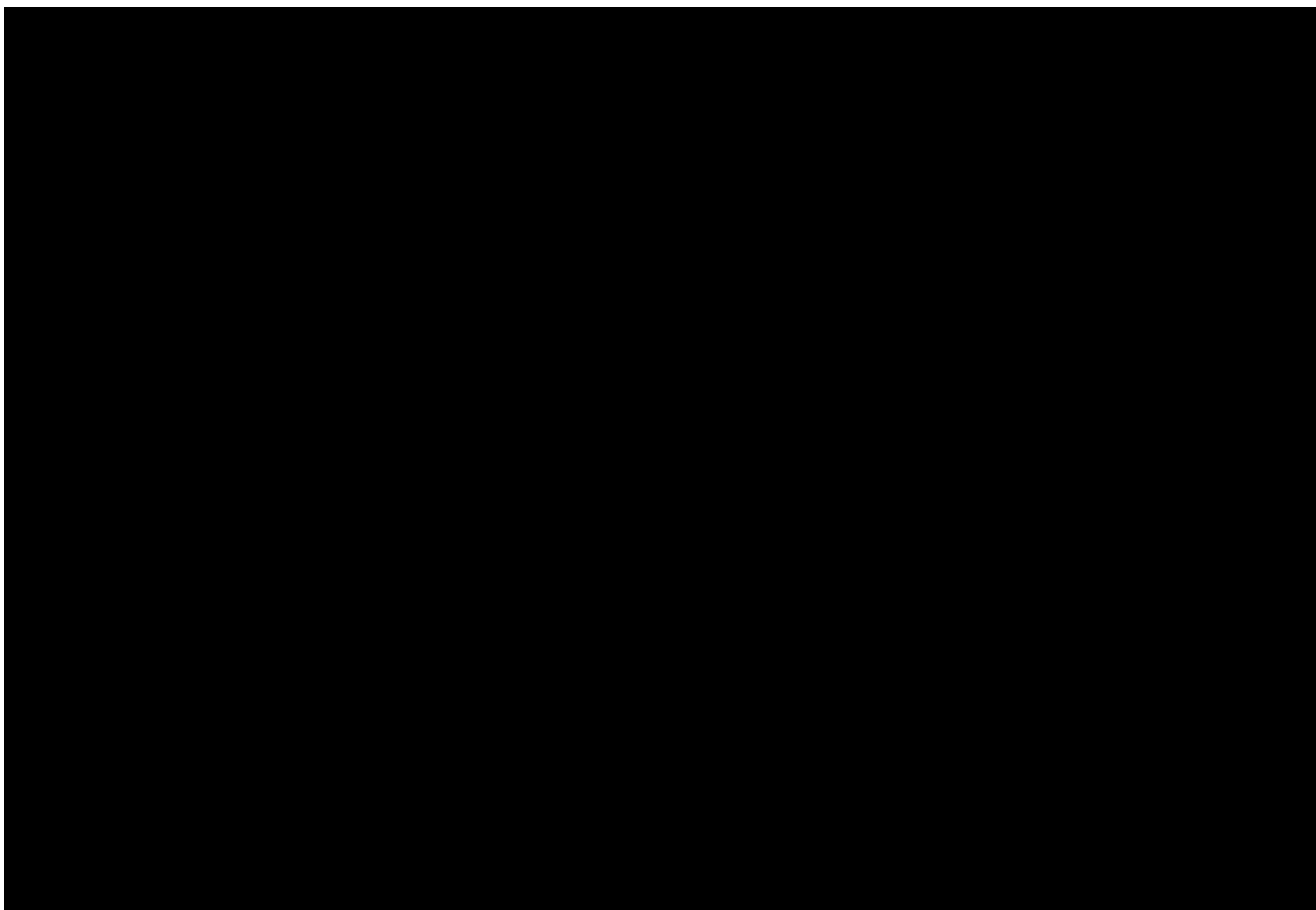


No obstante, la relación entre las cantidades de residuos producidos indicadas anteriormente, no coinciden exactamente con la relación de las cantidades de residuos producidos indicadas en el informe justificativo.

A continuación, se presenta un esquema general del proceso productivo de Venator realizado por EMGRISA que se relaciona a su vez con las distintas solicitudes de declaración de subproducto presentadas por el solicitante y sus destinos finales, junto con las cantidades producidas anualmente⁴⁷, **siendo el residuo de producción objeto de la presente solicitud, el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa).**

⁴⁷ Las cantidades reflejadas en el diagrama son las presentadas por Venator en el informe justificativo: para el Tionite están referenciadas al año 2020 (actualizadas en la respuesta al primer requerimiento), para los yesos rojos al año 2018, y para el Sulfafer y la Caparrosa al año 2017.

Gráfico 2.1.1.3-3. Proceso productivo pigmentos de TiO₂ en Venator y destinos de los residuos generados



2.1.2 Tipo de residuo de producción y características fisicoquímicas

- **Residuo de producción:** Sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), denominado comúnmente como Caparrosa (copperas en inglés). También es conocido como Caparrosa verde, vitriolo verde, vitriolo de hierro, melanterita o szomolnokita.
- **Código LER:** Residuo peligroso.

06: "Residuos de procesos químicos inorgánicos".

0603. "Residuos de la FFDU⁴⁸ de sales y sus soluciones y de óxidos metálicos".

060313*. "Sales sólidas y soluciones que contienen metales pesados".

- **Cantidad anual generada (t/año):**

Según indica el informe justificativo, la cantidad generada de sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) en 2017 fue de 164.136 toneladas.

Según indica la empresa solicitante el 100% del residuo se utiliza como materia prima en distintas aplicaciones. Tomando como base de cálculo la cantidad de 170.000 toneladas, entre 20.000 y 30.000 toneladas se utilizan como materia prima para alimentación animal (11,8% -17,6%) objeto de otra solicitud

⁴⁸ FFDU: Fabricación, formulación, distribución y utilización.

de subproducto, entre 10.000-20.000 toneladas como aditivo de cemento reductor de cromo (5,9%-11,8%), objeto de la presente solicitud, y alrededor de 40.000 toneladas (23,5%) se destinan a la fabricación de sulfato férrico, aplicación para la que no se ha solicitado su declaración como subproducto, siendo el resto, unas 80.000 toneladas (47,1%), exportadas (se desconocen los usos finales).

- **Caracterización:**

Según indica la AAI de la planta se trata de un residuo peligroso. En la siguiente tabla se presentan las propiedades del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) recogidas en la ficha de datos de seguridad adjuntada por el solicitante con nombre comercial "Copperas A".

Tabla 2.1.2-1. Propiedades del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa).

Propiedad	Descripción
Aspecto	Sólido cristalino
Color	Verde claro
Olor	Inodoro
pH	4,65
Punto de ebullición	300°C
Densidad relativa	2,97 (25°C)
Solubilidad en agua	>100 g/l (20°C)

Se muestra también una imagen del residuo y su zona de almacenamiento.

Gráfico 2.1.2-1. Sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa). Instalaciones de Venator.



- **Composición:**

En cuanto a la composición mineralógica, según la bibliografía⁴⁹, [REDACTED] se observan estructuras granulares con diámetros de hasta 1 mm, formadas por agrupaciones de cristales de sulfato de hierro. En detalle se aprecian agregados de cristales pseudo-hexagonales dispuestos en roseta. El espectro obtenido no presenta metales en cantidades detectables.

Según el informe justificativo, Caparrosa es el nombre común que recibe el sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Los componentes principales de este residuo de producción según la ficha técnica adjuntada son los siguientes:

Tabla 2.1.2-2. Componentes del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa).

Componentes	Concentración	Unidades
Fe II	>16	%
H_2SO_4	<2,5	%
Insolubles	No se detectan	%
Humedad libre	≤6	%

Así mismo, la ficha de datos de seguridad indica la siguiente composición:

Tabla 2.1.2-3. Composición del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa).

Componentes	Concentración	Unidades
Sulfato de hierro (II)	>90 - ≤100	% w/w

% w/w: porcentaje en peso

Se han adjuntado diferentes analíticas, realizadas por el centro de innovación de materiales de Venator en Reino Unido, y cuyos resultados se muestran a continuación. Se desconoce si este laboratorio se encuentra acreditado. También se han incluido los resultados contemplados en el PUA facilitado en la respuesta al último requerimiento (en este caso no se indica el laboratorio que ha realizado el análisis).

Tabla 2.1.2-4. Resultados muestras de sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa). Venator.

Análisis	Resultados PUA 1999	Resultados 2º/3er trimestre 2018	Resultado Anual 2019	Unidades
Fe (II)	18,5	19,4 / 19,7	19,7	%
SO ₃	-	28,02 / 32,4	-	%
S	91,8 % ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	-	162.303	μg/g
Al	55	76 / 62	95,9	μg/g
As	0,05	<0,1 / <0,1	<1	μg/g
Cd	<0,3	<0,1 / <0,1	<0,1	μg/g
Cl	-	<100 / <100	<0,02	ppm
Co	-	17,8 / 26,3	28,1	μg/g
Cr	3	8,8 / 10	12,5	μg/g
Cu	0,5	<0,1 / 2,3	7,1	μg/g
Hg	0,05	<0,01 / <0,01	<0,01	μg/g
Mg	295	1.168 / 946	1.355	μg/g

⁴⁹ Gázquez, M.J., Bolívar, J. Vaca, F. García-Tenorio, R. Caracterización y Valorización de Residuos Generados en la Industria de Producción de Dióxido de Titanio. Universidad de Huelva. Departamento de Física Aplicada. 2011.

Análisis	Resultados PUA 1999	Resultados 2º/3er trimestre 2018	Resultado Anual 2019	Unidades
Mn	1.900	2.461 / 2.424	1.759	µg/g
Mo	-	- / <5	<1	µg/g
Ni	6	9,1 / 13,4	17,5	µg/g
Pb	2	2,3 / 1,8	1,8	µg/g
Sb	-	<0,1 / 0,6	<2	µg/g
Se	-	1,4 / 1,1	4	µg/g
Si	-	5,8 / 15,7	<1	µg/g
Zn	170	319 / 399,9	427	µg/g
K	-	-	31,4	µg/g
Ti	500			µg/g

Como puede apreciarse en la tabla anterior, destacan las cantidades máximas de contenido de azufre (162.000 ppm) y de hierro (hasta un 19%) dado que se trata de sulfato ferroso, seguido de manganeso (2.400 ppm), magnesio (1.300 ppm) y zinc (400 ppm).

Como se ha indicado, no se puede garantizar la validez de estos resultados al no haber podido identificarse si estas analíticas han sido realizadas por laboratorio acreditado. No obstante, cabe señalar que las concentraciones detectadas en estas analíticas son del mismo orden que las presentadas en bibliografía, reflejadas en la siguiente tabla.

Según la bibliografía consultada⁵⁰, la mayoría de los elementos traza se incorporan a la corriente ácida que fluye hacia la zona de cristalización para la obtención de las dos sales de hierro, quedando retenidos la mayor parte de ellos en el sulfato ferroso monohidratado, quedando el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) con unos valores muy inferiores de metales y elementos traza. Eso es debido a que la Caparrosa se origina a través de un proceso de cristalización, donde todas las impurezas tienden a quedarse disueltas en la fase líquida. La mayoría de los metales pesados identificados en el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) muestran valores menores que la media de la corteza terrestre, salvo el zinc y el cadmio.

Tabla 2.1.2-5. Elementos traza en sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa).

Análisis	Concentración (mg/kg)
Vanadio (V)	25 ± 3
Cromo (Cr)	10 ± 1
Estroncio (Sr)	0,47 ± 0,09
Cobalto (Co)	38 ± 2
Níquel (Ni)	11 ± 1
Cobre (Cu)	<0,01
Zinc (Zn)	299 ± 34
Arsénico (As)	0,25 ± 0,03
Zirconio (Zr)	1,8 ± 0,4
Niobio (Nb)	1,5 ± 0,3
Cadmio (Cd)	3,3 ± 0,4
Estaño (Sn)	1,5 ± 0,2

⁵⁰ Gázquez, M.J., Bolívar, J. Vaca, F. García-Tenorio, R. Caracterización y Valorización de Residuos Generados en la Industria de Producción de Dióxido de Titanio. Universidad de Huelva. Departamento de Física Aplicada. 2011.

Análisis	Concentración (mg/kg)
Lantano (La)	2,9 ± 0,5
Cerio (Ce)	5,9 ± 0,9
Plomo (Pb)	46 ± 6
Torio (Th)	3,1 ± 0,5
Uranio (U)	0,11 ± 0,01

Es importante señalar, según la bibliografía consultada⁵⁰, la presencia residual de elementos radiactivos de las series de desintegración del radio, torio y el uranio, tal y como se analiza más adelante en el presente estudio. Como se ha indicado en el apartado 2.1.1., la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio está clasificada como industria NORM, por lo que debe tenerse en cuenta la caracterización radiactiva de los residuos generados en la misma, de cara a evaluar su consideración como subproductos.

A continuación, se presentan los valores de concentración de actividad obtenidos mediante espectrometría alfa y gamma, indicados en el análisis radiométrico de 2019 de Venator⁵¹ incluido en la respuesta al requerimiento realizado:

Tabla 2.1.2-6. Valores de concentración de actividad (kBq/kg). Sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa). 2019.

Muestra	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²²⁸ Th	⁴⁰ K	²¹⁰ Pb	²³⁴ Th	U _{natural}	²³⁴ U	²¹⁰ Po	²³⁵ U	²³² Th	²³⁰ Th
Espect. Gamma (Muestra seca)	0,003 ± 0,001	0,009 ± 0,001	0,014 ± 0,001	0,040 ± 0,005	0,007 ± 0,002	<0,010	-	-	-	-	-	-
Espect. Gamma (Muestra húmeda)	0,002 ± 0,001	0,006 ± 0,001	0,008 ± 0,001	0,024 ± 0,003	0,004 ± 0,002	<0,006	-	-	-	-	-	-
Espect. Alfa (Muestra seca)	-	-	-	-	-	-	0,001 ± 0,001	0,001 ± 0,001	0,001 ± 0,001	<0,0001	0,012 ± 0,001	0,006 ± 0,001
Espect. Alfa (Muestra húmeda)	-	-	-	-	-	-	0,001 ± 0,001	0,001 ± 0,001	0,001 ± 0,001	<0,0001	0,007 ± 0,001	0,004 ± 0,001

Las caracterizaciones encontradas en bibliografía sobre muestras tomadas en esta misma planta años atrás indican concentraciones de radionucleidos similares, según se puede observar en la siguiente tabla:

Tabla 2.1.2-7. Concentraciones isotópicas en el sulfato ferroso heptahidratado (Bq/kg). 2010-2013.

Fuente	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁰ Th	²²⁶ Ra	²³² Th	²²⁸ Ra	²²⁸ Th
Universidad de Cantabria, 2013 ^{iError!} Marcador no definido.	0,9	1,2	4,5	-	-	2,3	8,5
Universidad de Sevilla, 2013 ⁵²	1,4 ± 0,2	2,3 ± 0,3	2,8 ± 1,5	-	12 ± 1	4 ± 1	18 ± 2

⁵¹ Análisis radiométrico de muestras involucradas en el proceso de producción de dióxido de titanio y producciones de Oligo. Radiometría 2019. Venator.

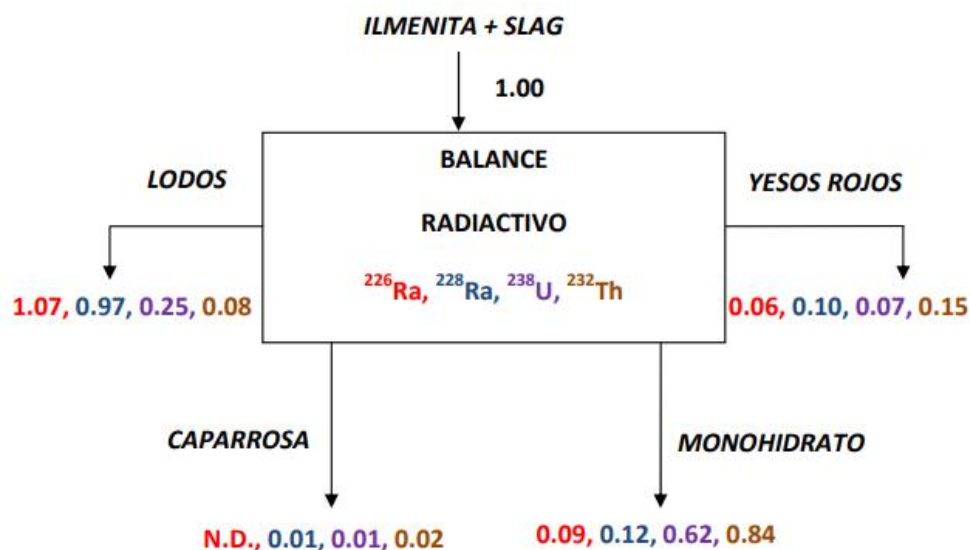
⁵² Mantero, J., Gazquez, M.J., Bolivar, J.P., Garcia-Tenorio, R. y Vaca, F. Radioactive characterization of the main materials involved in the titanium dioxide production process and their environmental radiological impact. Universidad de Sevilla y Universidad de Huelva. Journal of Environmental Radioactivity; nº 120 (2013); 26-32. 2013.

Fuente	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁰ Th	²²⁶ Ra	²³² Th	²²⁸ Ra	²²⁸ Th
Universidad de Huelva, 2011 ⁵³	0,90 ± 0,10	1,2 ± 0,2	4,5 ± 0,2	-	8,0 ± 0,9	2,3 ± 0,3	8,5 ± 0,4
Consejo Seguridad Nuclear, 2010 ⁵⁴	Cap-1	1,12 ± 0,17	1,68 ± 0,21	5,0 ± 0,3	-	1,4 ± 0,3	9,8 ± 1,2
	Cap-2	0,66 ± 0,11	1,12 ± 0,14	4,3 ± 0,2	-	2,0 ± 0,4	8,2 ± 1,4
	Cap-3	0,68 ± 0,07	0,76 ± 0,07	4,5 ± 0,3	-	2,6 ± 0,4	8,3 ± 3,5
	Cap-4	1,14 ± 0,17	1,63 ± 0,20	4,6 ± 0,2	-	3,0 ± 0,8	9,2 ± 1,2
	Cap-5	0,92 ± 0,15	0,92 ± 0,14	4,1 ± 0,3	-	2,6 ± 1,2	7,2 ± 4,4

Debido al proceso de obtención del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) la concentración isotópica revelada es residual. Según la bibliografía consultada, el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) se encuentra prácticamente libre de elementos radiactivos, con concentraciones en la gran mayoría de las muestras y para la casi totalidad de los radioisótopos inferiores a 10 Bq/kg por lo que las implicaciones radiológicas asociadas a la manipulación, comercialización y utilización de este residuo de producción son nulas.

En el siguiente esquema se puede observar la distribución de los diferentes radionucleidos en los diferentes residuos/productos/efluentes del proceso de fabricación de pigmentos de dióxido de titanio.

Imagen 2.1.5-1. Flujo simplificado de radionucleidos. Producción de pigmentos de TiO₂



El estudio del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) señala que los resultados obtenidos en la determinación del contenido radioactivo de las diversas muestras del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa), junto con el hecho de que la relación másica entre la Caparrosa producida en el proceso industrial y la ilmenita tratada es prácticamente la unidad, permiten concluir que el uranio y el torio fluyendo por el proceso no se

⁵³ Gázquez, M.J., Bolívar, J. Vaca, F. García-Tenorio, R. Caracterización y Valorización de Residuos Generados en la Industria de Producción de Dióxido de Titanio. Universidad de Huelva. Departamento de Física Aplicada. 2011.

⁵⁴ Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). Estudio y evaluación del impacto radiológico producido por las actividades de diversas industrias no nucleares del sur de España. Industrias de dióxido de titanio. 2010.

concentran por cristalización en este residuo de producción (denominado coproducto en el documento), al ser las concentraciones de sus diversos isótopos muy pequeñas.

- **Registro REACH:**

En el informe justificativo, Venator presenta la siguiente información relativa a las obligaciones de registro establecidas en el *Reglamento (CE) 1907/2006 (REACH)*, correspondiente a los códigos de identificación de registro de los distintos componentes presentes en el sulfato ferroso heptahidratado, indicando aquellos que se encuentran exentos de dicho registro. Los códigos de identificación de registro reflejados en el informe justificativo y que han sido verificados en la ECHA⁵⁵ se muestran a continuación:

Tabla 2.1.2-8. Sustancias registradas en REACH.

Residuo de producción	Componentes	Sustancias registradas	Nº REGISTRO REACH	Nº CAS
Sulfato ferroso heptahidratado/ Caparrosa	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Exento de registro ⁵⁶	-	-
	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	01-2119458838-20-0064	7664-93-9
	H ₂ O libre	Exento de registro (Anexo IV)	-	-
	Impurezas ⁵⁷	Exento de registro	-	-
	FeSO ₄	FeSO ₄	01-2119513203-57-0005	7720-78-7

Como se puede apreciar en la tabla anterior, el sulfato ferroso heptahidratado se encuentra exento del registro, conforme al Anexo V del Reglamento REACH, por el cual los *“Hidratos de una sustancia o iones hidratados, formados como consecuencia de la asociación de una sustancia con agua, siempre y cuando el fabricante o importador haya recurrido a esta exención para registrar dicha sustancia”*.

En este sentido, en el dossier del registro del sulfato de hierro monohidrato con número de registro 01-2119513203-57-0005⁵⁸, concretamente en el apartado de identidad de la sustancia, se puede comprobar que están incluidos los nombres comerciales tanto de los sulfatos de hierro monohidratos como los heptahidratos comercializados por las distintas industrias europeas de fabricación de pigmentos de dióxido de titanio u otras.

⁵⁵ Agencia Europea de Sustancias Químicas (ECHA) <https://echa.europa.eu/es/information-on-chemicals/registered-substances>

⁵⁶ ECHA. Documento de orientación para el Anexo V. Exenciones al registro obligatorio. 2019. Entrada 6. Hidratos de una sustancia o iones hidratados, formados como consecuencia de la asociación de una sustancia con agua, siempre y cuando el fabricante o importador haya recurrido a esta exención para registrar dicha sustancia.

⁵⁷ Agencia Europea de Sustancias Químicas (ECHA). Documento de orientación para la identificación y denominación de las sustancias en REACH y CLP Versión 2.1 Mayo 2017.

Impureza: Constituyente accidental presente en una sustancia tal como se produce. Puede proceder de los materiales de partida o bien ser resultado de reacciones secundarias o incompletas durante el proceso de fabricación. Si bien se encuentra presente en la sustancia final, no se ha añadido intencionalmente. Las impurezas no contribuyen al nombre de la sustancia, y solo deben especificarse mediante el nombre, el número CAS y el número CE y/o la fórmula molecular cuando se encuentren presentes en porcentajes superiores al 1%. Se desconoce de qué tipo de impurezas se trata y en qué proporción se encuentran presentes en el residuo.

⁵⁸ [Registration Dossier - ECHA \(europa.eu\)](#)

Finalmente, cabe recordar que, a aquellas sustancias u objetos que se declaren subproductos, les será de aplicación la normativa específica para productos o sustancias. Dada la naturaleza del residuo, en este caso en particular, le será de aplicación el citado *Reglamento (CE) nº 1907/2006 relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH)*, y el *Reglamento (CE) nº 1272/2008, de 16 de diciembre de 2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas*, así como otras normativas específicas que pueden afectar a la sustancia.

2.1.3 Proceso productivo en el que se genera el residuo

El CNAE-2009 de la actividad realizada por la empresa solicitante Venator P&A Spain, S.A., empresa perteneciente al grupo TIOXIDE EUROPE, S.L., es:

20. “Industria química”.

201. “Fabricación de productos químicos básicos, compuestos nitrogenados, fertilizantes, plásticos y caucho sintético en formas primarias”.

2012. “Fabricación de colorantes y pigmentos”.

[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED] concentrar el efluente obtenido en la cristalización del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) [REDACTED], y conseguir la precipitación de la mayor parte de los metales en solución en forma de sulfato ferroso monohidratado (Sulfafer).

Este procedimiento se recoge en el documento BREF para el sector de la química inorgánica de gran volumen de producción de 2014⁵⁹, que indica que la producción de Caparrosa forma parte integral del proceso de producción de dióxido de titanio mediante el procedimiento del sulfato a partir de ilmenita como materia prima.

Se indica que el residuo de producción (denominado producto en el documento BREF) contiene una pequeña cantidad de humedad libre y se puede denominar “cristal húmedo”. En algunos mercados se puede secar para eliminar la humedad libre y así mejorar las propiedades de manipulación o se puede secar de nuevo para producir el material en forma de monohidrato. La proporción de hierro disponible que se elimina viene determinada por el mercado y se controla de acuerdo con las propiedades del licor del proceso. Si se elimina demasiada Caparrosa del licor del proceso, se puede perder el control del proceso de hidrólisis que producen las cristalitas del TiO₂. Esta inestabilidad puede reducir significativamente la calidad del pigmento final del TiO₂.

Tal y como indica el documento BREF de referencia, las plantas de dióxido de titanio (TiO₂) mediante el proceso del sulfato pueden ajustar el equilibrio de la producción entre sulfato ferroso monohidratado

⁵⁹ Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea para el sector de la Química inorgánica de gran volumen de producción -sólidos y otros productos. 2013.*

(Sulfafer) y heptahidratado (Caparrosa) en función de la demanda del mercado de estos residuos de producción (denominados productos en el documento BREF).

El esquema del proceso de producción completo de los pigmentos de dióxido de titanio puede consultarse en el punto 2.1.1 del presente estudio.

2.1.4 Destino actual del residuo

Según el informe justificativo, en la actualidad el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) cuenta con una amplia demanda en distintos sectores como la alimentación animal y los fertilizantes (materia prima), cemento (reductor de cromo hexavalente) o el tratamiento de aguas tanto potables como residuales.

La Caparrosa se comercializa tanto a clientes finales como a distribuidores del mercado nacional y de exportación, con especial presencia en España, Italia, Grecia, EE. UU. y Latinoamérica.

Según señala el solicitante en el informe justificativo, la tasa de utilización del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) generada en Venator es total. La cantidad generada de sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) en 2017 fue de 164.136 toneladas. Considerando como base de cálculo la cantidad total de 170.000 toneladas, aproximadamente entre 10.000 y 20.000 toneladas (5,9%-11,8%), se pretenden destinar para su uso como aditivo de cemento, objeto de la presente solicitud; entre 20.000 y 30.000 toneladas (11,8% -17,6%) como materia prima destinada a alimentación animal, y alrededor de 40.000 toneladas (23,5%) se destinan a la fabricación de sulfato férrico, aplicación para la que no se ha solicitado su declaración como subproducto, siendo el resto, unas 80.000 toneladas (47,1%), exportadas (se desconoce el uso concreto final).

En cuanto a su destino en cementera, según la información facilitada por el solicitante, la cantidad se reparte entre cinco plantas cementeras ubicadas en Andalucía, Valencia, País Vasco (dos) y Castilla y León. La operativa se realiza diariamente mediante pedidos semanales de 250-300 toneladas.

Todas las aplicaciones citadas se contemplan en el documento BREF⁶⁰ para el sector de la química inorgánica de gran volumen de producción de 2014. Según este documento, la venta de la Caparrosa permite la utilización íntegra de este recurso, señalando que el mercado de la Caparrosa debe ir en consonancia con el mercado del TiO₂, aunque no siempre es el caso, lo que obliga a almacenar el residuo provocando precios generalmente bajos. Los precios bajos, por término medio, impiden que exista una competencia significativa fuera de Europa en el caso del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa).

En cuanto a su uso en cemento indica que se utiliza en el tratamiento de cemento para reducir todo tipo de cromo del estado de oxidación 6⁺ al 3⁺, evitando así el riesgo de dermatitis por cromo en los usuarios.

Por otra parte, según la bibliografía consultada⁶¹, el desarrollo tecnológico existente en la actualidad ha posibilitado aplicaciones para el sulfato ferroso monohidratado y el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) en el campo de la agricultura, la alimentación animal o en la industria del cemento.

⁶⁰ Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea para el sector de la Química inorgánica de gran volumen de producción -sólidos y otros productos. 2013.*

⁶¹ Gázquez, M.J., Bolívar, J. Vaca, F. García-Tenorio, R. *Caracterización y Valorización de Residuos Generados en la Industria de Producción de Dióxido de Titanio. Universidad de Huelva. Departamento de Física Aplicada. 2011.*

Respecto a esta última aplicación, se indica que el sulfato ferroso en cualquiera de sus formas hidratadas resulta ser un reductor efectivo para tratar cementos comerciales y eliminar el cromo (VI) presente en ellos, dependiendo dicha efectividad del exceso molar de hierro (II) añadido con respecto al estequiométrico. Razones molares de exceso por encima de 100, equivalente a 4.858 mg de sulfato ferroso monohidratado y 3.140 mg de sulfato ferroso heptahidratado por kg de cemento, reducen prácticamente en su totalidad el cromo (VI) presente en el cemento tipo (CEMII/B-M(P-V-L)32,5N) y, presumiblemente, en los demás⁶².

Por último, en las autorizaciones ambientales integradas y otras referencias que se han podido consultar de otras plantas de producción de pigmentos de dióxido de titanio por el proceso del sulfato existentes en Europa, se ha podido constatar que el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) se comercializa en Alemania, para distintas aplicaciones como en el cemento, fertilizante y alimentación animal; en Eslovenia como fertilizante, en Polonia como coagulante, fertilizante, en plantas de tratamiento de aguas y para la producción de sulfato de hierro (II) y en Italia para su transformación en productos comerciales más demandados como sulfato ferroso anhidro y sulfato férrico. También se ha identificado la comercialización de sulfatos ferrosos en la República Checa, no pudiendo distinguir si se trata del sulfato ferroso monohidratado o heptahidratado (Caparrosa) o de ambos.

2.1.5 Consideraciones ambientales y para la salud humana

El informe justificativo argumenta que el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa), puede ser utilizado sin riesgo para el medio ambiente o para la salud humana, siempre que se empleen de forma responsable y segura siguiendo las dosis recomendadas por el fabricante y tomando las medidas de protección que se recogen en la ficha de datos de seguridad.

Según la composición de la Caparrosa facilitada en el informe justificativo, este residuo de producción presenta un contenido poco significativo de metales pesados, siendo los mayoritarios el manganeso, magnesio y zinc, que se encuentran presentes en la materia prima empleada en el proceso de producción de pigmentos de dióxido de titanio. Asimismo, según bibliografía consultada, la mayoría de los metales pesados identificados en la Caparrosa muestran valores menores que la media de la corteza terrestre, salvo el zinc y el cadmio.

Por otra parte, el proceso productivo de los pigmentos de dióxido de titanio requiere la adición de chatarra en la etapa de reducción, aspecto que puede generar determinados impactos ambientales debido a la posible composición heterogénea de la chatarra que puede añadir metales pesados, como el cromo o el níquel, y contaminantes que inicialmente podrían no presentarse en la materia prima.

La respuesta al requerimiento realizado cita dos fuentes de chatarra de hierro diferenciadas:

- Chatarra denominada internamente “chapa”: Se trata de descartes de la fabricación de piezas de automoción.

⁶² J.L. Valverde, J. Lobato, I. Fernández, L. Marijuan, S. Pérez-Mohedano, R. Talero. *Reducción de Cromo Hexavalente en Cementos usando Sulfato Ferroso Mono y Heptahidratado: eficacia y almacenabilidad. Universidad de Castilla y La Mancha. CSIC. 2004.*

- Chatarra denominada internamente “hojalata”: Descartes de la fabricación de las latas de pintura y de las latas de leche en polvo. Ocasionalmente también pueden proceder de descartes de piezas de corte mecánico o planchas de piezas de electrodomésticos.

En ambos casos la chatarra utilizada dispone de certificados de acuerdo al *Reglamento (UE) nº 333/2011, de 31 de marzo*⁶³, que garantiza la calidad de la misma y que han sido facilitados en la presente solicitud.

Este aspecto es confirmado en el documento *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea para el sector de la Química inorgánica de gran volumen de producción de 2014*, que señala que la calidad de la chatarra de hierro en la fabricación de TiO₂ se debe controlar para evitar que la solución se contamine con metales pesados como el cromo o el níquel, por lo que únicamente se utiliza chatarra limpia de polvo, aceite, grasa y otros contaminantes.

Planes de aprobación de uso (Venator)

En el informe justificativo se señala la realización de una **evaluación previa** de los residuos de producción para los que se solicita la declaración de subproducto antes de su utilización, con el objetivo de asegurar un correcto uso de dichos residuos, que permita manejarlos de forma segura para la salud de las personas y el medio ambiente, preservando la calidad de los productos finales en los que se pretenden emplear como materia prima. Esta evaluación, que se realiza para todos los residuos y productos del Grupo Venator, forma parte del sistema de gestión de Tutela de Producto que la empresa tiene implantado.

Esta evaluación previa a la aprobación de los residuos y productos es llevada a cabo por Venator y en ella se estudian, según se indica en el informe justificativo, las características de las materias primas y residuos de producción (composición, estado, etc.), cuestiones legales (registros, permisos), riesgos ambientales y sobre la salud humana, **asociadas al uso final de las materias primas y residuos de producción y la elaboración y uso de los nuevos productos**, medidas de control de estos riesgos, clasificación y etiquetado, formas de envasado posibles, etc. Como resultado de la evaluación, se determina la aprobación o denegación de la comercialización de un nuevo producto para los usos evaluados y las restricciones aplicables, caso de ser necesario, todo lo cual se refleja en los correspondientes Planes de Aprobación de Uso (PUAs).

Venator asegura que el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) se emplea y vende únicamente para aquellos usos previamente evaluados y aprobados, y que reconoce como seguros. En la respuesta al último requerimiento, Venator presentó el PUA asociado a la presente solicitud de declaración de subproducto, con fecha del 2 de marzo de 2011, adjuntándose además dos actualizaciones, del 9 y 17 de marzo de ese mismo año. En estos PUA no se establece ningún requisito de tipo ambiental.

Finalmente, es importante destacar que, según se indica en el PUA de otro de los residuos generados (Tionite), si los niveles de actividad de las materias primas empleadas en la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio se modifican, la evaluación y la aprobación de uso del producto deberán ser revisadas.

⁶³ *Reglamento (UE) nº 333/2011, de 31 de marzo, por el que se establecen criterios para determinar cuándo determinados tipos de chatarra dejan de ser residuos con arreglo a la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo.*

En ese sentido, cabe señalar que en la Estrategia para la gestión de residuos NORM en el Reino Unido⁶⁴, se señala que la cada vez mayor demanda de materias primas con menor cantidad de impurezas por determinadas industrias como la del dióxido de titanio, afecta a las características de los residuos generados por dichas industrias. A medida que la competencia aumenta, es probable que aumente el contenido de radionucleidos naturales en la materia prima, lo cual podría generar en el futuro residuos con altos contenidos de radionucleidos. Según se indica, el mayor impacto podría producirse en la industria del dióxido de titanio, teniendo como resultado que todos los residuos generados sean clasificados y, por tanto, deban ser regulados bajo la normativa de sustancias radioactivas.

Análisis radiométrico (Venator)

En el análisis radiométrico presentado en respuesta al requerimiento realizado⁶⁵, se señala que los resultados encontrados en las muestras de ilmenita analizadas en 2019 destacan por ser inusuales en comparación a los encontrados en radiometrías de años previos. Lo habitual es que las ilmenitas analizadas, estén enriquecidas en radionucleidos pertenecientes a la serie del ²³²Th (²³²Th, ²²⁸Ra y ²²⁸Th) frente a los pertenecientes a la serie del ²³⁸U (²³⁸U, ²³⁴Th, ²³⁴U, ²³⁰Th, ²²⁶Ra, ²¹⁰Pb y ²¹⁰Po), mientras que en 2019 es justo al revés. Según se indica, este hecho, aunque inusual, sí que ha sido observado en alguna otra muestra de ilmenita determinada en el periodo 2018-2019.

Estos aspectos confirman la existencia de cierta variabilidad en las materias primas, aunque los niveles radiométricos obtenidos en el sulfato ferroso heptahidratado se mantienen en valores similares a los de estudios realizados en el pasado.

En el citado análisis radiométrico, también se incluye la comparación entre los resultados radiológicos obtenidos en las muestras del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) analizadas, con los valores límite de exención/desclasificación de materiales, indicados en la *Orden Ministerial IET/1946/2013, de 17 de octubre*⁶⁶:

Tabla 2.1.5-1. Valores de concentración de actividad (kBq/kg). Sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa).

Muestra	Espectrometría GAMMA (Muestra seca)	Espectrometría GAMMA (Muestra húmeda)	Espectrometría ALFA (Muestra seca)	Espectrometría ALFA (Muestra húmeda).	Orden IET/1946/2013 (Todos los materiales)
²²⁶ Ra	0,003 ± 0,001	0,002 ± 0,001	-	-	0,5*
²²⁸ Ra	0,009 ± 0,001	0,006 ± 0,001	-	-	1
²²⁸ Th	0,014 ± 0,001	0,008 ± 0,001	-	-	0,5
⁴⁰ K	0,040 ± 0,005	0,024 ± 0,003	-	-	5
²¹⁰ Pb	0,007 ± 0,002	0,004 ± 0,002	-	-	5
²³⁴ Th	<0,010	<0,006	-	-	0,5*

⁶⁴ *Strategy for the management of Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) waste in the United Kingdom. Department of Energy & Climate Change, the Scottish Government, the Welsh Government and the Northern Ireland Department of the Environment. July 2014.*

⁶⁵ *Análisis radiométrico de muestras involucradas en el proceso de producción de dióxido de titanio y producciones de Oligo. Radiometría 2019. Elaborado por NORM Technology Consulting, S.L. para Venator P&A, S.L.U.*

⁶⁶ *Orden Ministerial IET/1946/2013, de 17 de octubre, por la que se regula la gestión de los residuos generados en las actividades que utilizan materiales que contienen radionucleidos naturales.*

Muestra	Espectrometría GAMMA (Muestra seca)	Espectrometría GAMMA (Muestra húmeda)	Espectrometría ALFA (Muestra seca)	Espectrometría ALFA (Muestra húmeda).	Orden IET/1946/2013 (Todos los materiales)
²³⁸ U	-	-	0,001 ± 0,001	0,001 ± 0,001	0,5
²³⁴ U	-	-	0,001 ± 0,001	0,001 ± 0,001	0,5*
²¹⁰ Po	-	-	0,001 ± 0,001	0,001 ± 0,001	5
²³⁵ U	-	-	<0,0001	<0,0001	1 (sec)/5(+)
²³² Th	-	-	0,012 ± 0,001	0,007 ± 0,001	5
²³⁰ Th	-	-	0,006 ± 0,001	0,004 ± 0,001	10

1 Bq= 0,001 kBq

* Descendiente radiactivo.

(Sec): radionucleido en equilibrio secular con todos sus descendientes.

(+): radionucleido en equilibrio secular con sus descendientes de vida corta

Tal y como puede apreciarse en la tabla anterior, los valores de concentración del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) se encuentran alejados de los valores límite indicados en la orden.

Sin embargo, en caso de mezcla de radionucleidos, y tal y como se refleja en la *Orden Ministerial IET/1946/2013, de 17 de octubre*, para determinar si la mezcla cumple el nivel indicado, hay que aplicar la regla de la suma de los cocientes entre la concentración del radionucleido presente (Ci) y el nivel de exención aplicable (Cli) de manera que se verifique la expresión siguiente:

$$\sum_{i=1, n} \frac{C_i}{C_{li}} \leq 1$$

Los valores de la suma de los cocientes para los residuos generados en Venator indicados en el análisis radiométrico de 2019 adjuntado se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2.1.5-2. Sumatorio muestras (nivel de confianza del 95%). Venator.

Muestra	M.Prima	Residuos Venator			
	Ilmenita	Tionite	Sulfafer	Caparrosa	Yesos Rojos
Húmeda	0,82	4,19	1,04	0,035	0,27
Seca	0,82	5,47	1,07	0,048	0,35

Como puede apreciarse, el sumatorio del **sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa)** se encuentra alejado de la unidad, por lo que la gestión de este residuo no requiere estudio de impacto radiológico citado por el artículo 62 del *Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes*⁶⁷.

Respecto a su utilización, el estudio de impacto radiológico de diferentes industrias del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN)⁶⁸ señala que atendiendo a los contenidos radioactivos presentes en el sulfato ferroso

⁶⁷ Real Decreto 783/2001, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes.

⁶⁸ Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). Estudio y evaluación del impacto radiológico producido por las actividades de diversas industrias no nucleares del sur de España. Industrias de dióxido de titanio. 2010.

heptahidratado (Caparrosa) se puede afirmar, desde un punto de vista radiológico, que el impacto que puede ocasionar tanto a los trabajadores como al público en general y al medio ambiente es prácticamente nulo.

Consideración acorde con el documento BREF⁶⁹ de referencia que señala la producción de sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) como un proceso benigno para el medio ambiente dado que por cada tonelada producida y utilizada se reduce la necesidad de un tratamiento posterior del principal efluente de la planta de TiO₂.

Estudio sobre la posible clasificación como mezcla cancerígena por inhalación (Venator)

En relación a la aplicación del *Reglamento Delegado (UE) 2020/217 de la Comisión, de 4 de octubre de 2019*⁷⁰, cabe señalar que, como los PUA presentados son anteriores al año 2020, en la evaluación de usos no se tuvo en consideración la clasificación como cancerígenas de las mezclas en polvo que contengan un 1 % o más de dióxido de titanio, en forma de partículas o incorporado a partículas con un diámetro aerodinámico ≤ 10 µm

Como respuesta al último requerimiento, se adjunta un informe desarrollado por Venator en junio de 2021⁷¹, en el que se ha analizado la aplicación de dicho reglamento sobre los distintos residuos de producción generados en sus instalaciones, así como para la mayor parte de los productos obtenidos a partir de estos residuos, teniendo en cuenta que la clasificación de peligro del TiO₂ sólo se aplica cuando el polvo del pigmento está en forma inhalable, conteniendo un 1% o más de partículas de TiO₂ y con un diámetro aerodinámico ≤10 µm.

En la siguiente tabla se resumen los resultados del estudio para los residuos generados en Venator:

Tabla 2.1.5-3. Resultados del estudio para los residuos generados en Venator.

Residuo de producción	Humedad (%)	TiO ₂ (%)	Diámetro partícula (µm)
Tionite	22-40	33,33	>10
Yesos Rojos	35-52	3,3	-
Sulfato ferroso monohidrato (Sulfafer)	Sales solubles en agua (formación polvo no probable)	2,8	-
Sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa)	Sales solubles en agua (formación polvo no probable)	0,10	-

Como se puede apreciar en la tabla anterior, no se detecta un contenido apreciable de TiO₂ en el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa), siendo inferior al contenido máximo del 1% establecido en el reglamento.

⁶⁹ Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea para el sector de la Química inorgánica de gran volumen de producción -sólidos y otros productos. 2013.*

⁷⁰ *Reglamento Delegado (UE) 2020/217 de la Comisión de 4 de octubre de 2019 que modifica, a efectos de su adaptación al progreso técnico y científico, el Reglamento (CE) n.o 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y que corrige dicho Reglamento (Texto pertinente a efectos del EEE).*

⁷¹ Robert Bird, Maurits Van den Berg, Ruth Wintersgill. *Request for information from Spanish authorities on by-product Classification. 2021.*

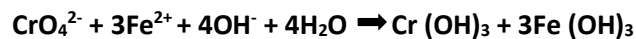
En dicho estudio también se explica que la Caparrosa (al igual que el Sulfafer) no se va a encontrar como polvo inhalable, debido a que son sales solubles en agua, que implica que la superficie de los cristales de la sal está cubierta por una capa líquida superficial adhesiva. En consecuencia, se puede considerar que este reglamento no resulta de aplicación a la Caparrosa.

2.2 MATERIA PRIMA A LA QUE SUSTITUYE Y PROCESO EN EL QUE SE UTILIZA

2.2.1 Materia prima sustituida

Según el informe justificativo, el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa), como reductor de cromo en cemento, no sustituye a ningún producto anteriormente utilizado, ya que se emplea directamente como tal, comenzando su utilización a raíz de la publicación de la *Directiva 2003/53/CE*, que limita el contenido en cromo (VI) de los cementos.

La reacción de reducción que tiene lugar al utilizar el residuo como reductor de Cr (VI) es la siguiente:



Si bien se indica que existen sustancias similares en el mercado que realizan esta función reductora, como el sulfato de estaño o el sulfato sódico, el sulfato ferroso es el más utilizado por la industria.

El uso del sulfato ferroso heptahidratado, como reductor químico del Cromo (VI), tiene un coste unitario más bajo que el sulfato de estaño, y la cantidad requerida para conseguir la reducción es pequeña (entre 0,1-0,5% del total de cemento).

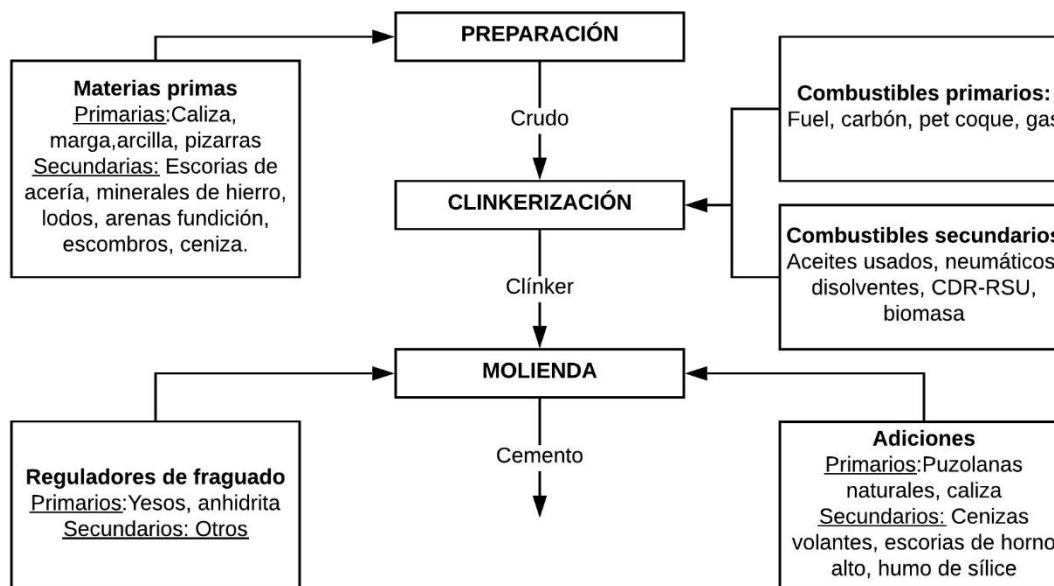
2.2.2 Proceso en el que se va a emplear el residuo de producción

Tal y como indica el informe justificativo, el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) se utiliza como agente reductor en la eliminación química del cromo (VI) en las fábricas de cemento.

En el informe justificativo se indica que la Caparrosa se transporta mediante camiones tipo bañera y se descargan a granel en las plantas de cemento. Su manejo se realiza mediante pala cargadora, mediante la carga en tolvas y con sistemas de dosificación con cintas transportadoras.

El punto de adición del residuo de producción es en el molino de la planta cementera (etapa de molienda), lugar donde se añaden al clínker otras materias primas necesarias para la fabricación del cemento, como por ejemplo el yeso, y donde la temperatura no es tan elevada como para que el residuo pierda su eficacia.

Figura 2.2.2-1. Proceso de fabricación del cemento.



2.2.3 Requisitos normativos o estándares

Real Decreto 256/2016, de 10 de junio

El Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos (RC-16), en su Anejo III. Componentes del cemento, contempla las siguientes consideraciones respecto a los aditivos:

Los aditivos son componentes que se añaden para mejorar la fabricación o las propiedades del cemento. La cantidad total de aditivos no excederá del 1% en masa del cemento (a excepción de los pigmentos).

- AIII.5.1 Aditivos en cementos de la norma UNE-EN 197-1⁷².
Cuando en un cemento común de la norma UNE-EN 197-1 se incorporen aditivos para el hormigón, mortero o lechadas conformes a las normas de la serie EN 934⁷³, deberá indicarse tal circunstancia declarando la designación normalizada del aditivo utilizado en los sacos y/o albaranes.
- AIII.5.2 Aditivos de los cementos de albañilería de la norma UNE-EN 413-1⁷⁴.

En los cementos de albañilería se permite la incorporación de pigmentos inorgánicos, conformes con la norma UNE-EN 12878⁷⁵, con la excepción de negro de carbono, quedando expresamente prohibida la utilización de pigmentos orgánicos.

⁷²UNE-EN 197-1:2011: Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.

⁷³Serie de normas relativa a los aditivos para hormigones, morteros y pastas.

⁷⁴UNE-EN 413-1:2011: Cementos de albañilería. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad.

⁷⁵ UNE-EN 12878:2014: Pigmentos para la coloración de materiales de construcción fabricados a partir de cemento y/o cal. Especificaciones y métodos de ensayo.

UNE-EN 197-1:2011

La especificación del cemento está regulada por la norma *UNE-EN 197-1: 2011: Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes* y por los documentos regulatorios en donde se encuentran los requisitos reglamentarios que le atañen. En su punto 5.5 Aditivos indica las siguientes consideraciones:

Los aditivos, para el propósito de la Norma EN 197-1, son componentes no contemplados en los apartados del 5.2 al 5.4, que se añaden para mejorar la fabricación o las propiedades del cemento.

La cantidad total de aditivos no debe superar el 1,0% en masa del cemento (a excepción de los pigmentos). Se puede añadir una cantidad mayor en los cementos siempre y cuando se declare la cantidad máxima, en %, en el envase y/o albarán.

Estos aditivos no deben causar la corrosión de las armaduras ni perjudicar las propiedades del cemento ni de los morteros y hormigones con él fabricados.

Cuando se usan en el cemento aditivos para hormigones, morteros o pastas conformes con la serie de Normas EN 934, debe declararse la designación normalizada del aditivo en los sacos o en los albaranes.

Reglamento Delegado (UE) 2020/217 de la Comisión, de 4 de octubre de 2019⁷⁶

Como ya se ha indicado en el apartado 2.1.5. del presente estudio, en función del bajo contenido en dióxido de titanio presente en la Caparrosa y que se trata de una sal higroscópica que no se va a encontrar como polvo inhalable, se considera que este reglamento no resulta de aplicación a este residuo.

2.2.4 Requisitos de calidad

La respuesta al requerimiento realizado indica que no se realiza ningún tipo de control de calidad de los residuos de producción utilizados como materia prima en las instalaciones del receptor. Es el productor, Venator, quien controla la calidad de estos, de manera que se ajusten a las especificaciones técnicas indicadas en las fichas técnicas presentadas, especialmente del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa), ya que se vende directamente a los clientes y cuenta con su propia especificación comercial.

La especificación comercial de la Caparrosa para su uso como aditivo de cemento establece un límite de humedad total no superior al 6%, con objeto de garantizar una correcta carga, manejo y descarga del mismo, así como evitar problemas como la adherencia del material a la bañera del camión o la pala por una lixiviación excesiva. Esta humedad en el residuo objeto de estudio es menor al 6%, según indica la ficha técnica adjuntada.

Tal y como se ha expuesto anteriormente, tanto los residuos y productos que se elaboran a partir de los residuos de dichos residuos de producción, como los usos a los que se destinan, son previamente aprobados por el Grupo Venator de acuerdo con una serie de procedimientos internos dirigidos a garantizar la

⁷⁶ *Reglamento Delegado (UE) 2020/217 de la Comisión de 4 de octubre de 2019 que modifica, a efectos de su adaptación al progreso técnico y científico, el Reglamento (CE) n.º 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y que corrige dicho Reglamento (Texto pertinente a efectos del EEE).*

idoneidad, el uso seguro del mismo y por tanto la protección de la salud humana y del medio ambiente, y que se refleja en los Planes de Aprobación de Uso (PUA).

En la respuesta al último requerimiento, Venator presentó el PUA asociado a la presente solicitud de declaración de subproducto, con fecha del 2 de marzo de 2011 adjuntándose además dos actualizaciones, del 9 y 17 de marzo de ese mismo año.

La evaluación realizada señala que el sulfato ferroso heptahidratado seco (Caparrosa) cumple con la legislación de la *Directiva Europea 76/769/CEE, relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados Miembros que limitan la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos*, directiva derogada desde el 31 de mayo de 2009 por el Reglamento REACH adoptado a finales de 2006, concluyendo que puede utilizarse de forma **provisional** en la industria cementera como agente reductor de cromo VI.

Se citan dos razones por las que la evaluación es provisional y que requiere de un análisis posterior antes de que su uso sea aprobado. En primer lugar, los ensayos internos de laboratorio mostraron una pérdida de un 15,8% de material a temperatura ambiente, que puede implicar un problema a la hora de su comercialización, ya que se transporta a granel por vía marítima de forma que el cliente recibiría un 15% menos de la cantidad solicitada.

La segunda razón es debida a las regulaciones de envío en graneleros por la Organización Marítima internacional (IMO), ya que el sulfato ferroso heptahidratado seco no se encuentra en el listado de la organización y no cumple con la descripción para ser considerado como sulfato ferroso heptahidratado estándar. Por el contrario, sí encaja en la descripción del sulfato ferroso heptahidratado granular en el que el ángulo de reposo debe ser de 30-45°. Es por tanto que se recomienda que en su ficha de seguridad química (FDS) el nombre del producto incluya el término granular, aunque el nombre comercial no lo requiera.

Según lo anterior, la provisionalidad es debido a problemas en el transporte de la Caparrosa vía marítima, no debiendo ser aplicable cuando el transporte se hace por otro medio.

Finalmente, dentro del control interno de calidad se establecen valores límite para metales pesados y otras sustancias: Fe, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Be, Mn, Cu, Zn, Co, Ba, Ti, Ag y fluoruros y cianuros, aunque sin especificar valores máximos admisibles, tal y como se requiere en los correspondientes PUA del resto de los residuos generados en Venator y productos elaborados a partir de estos.

2.3 TRATAMIENTO DEL RESIDUO DE PRODUCCIÓN EN EL RESTO DE EEMM DE LA UE

Tal y como indica el informe justificativo, la Caparrosa se comercializa, tanto a nivel nacional como fuera del territorio nacional (Italia, Grecia, EEUU y Latinoamérica), aunque para el uso concreto como aditivo de cemento reductor de cromo solo se prevé su comercialización dentro del territorio nacional, por lo que no se ha solicitado la declaración como subproducto ni tienen conocimiento de su consideración legal en otros países cuando se utiliza en cementeras.

En el supuesto de querer exportar el residuo como subproducto en el futuro, Venator indica que contactará con la autoridad competente en materia de traslado de residuos para consultar su aceptación. En caso negativo, la exportación se realizará dentro del ámbito *del Reglamento 1013/2006, de 14 de junio, relativo a los traslados de residuos*.

No obstante, la Caparrosa exportada por Venator para otros usos distintos al uso como reductor de cromo (VI) en cementos, los cuales no se especifican, se podría considerar que se realiza con la consideración de producto, ya que está siendo aceptada normalmente por parte de los EEMM, según indica el solicitante en la documentación presentada.

Por otra parte, no se ha identificado ningún estado miembro que haya desarrollado alguna norma relativa a la consideración de subproducto de alguno de los residuos generados en las instalaciones de fabricación de pigmentos de dióxido de titanio.

Por ello, y con el fin de conocer cómo se están gestionando en otras plantas similares los residuos para los que Venator ha presentado la solicitud como subproducto, se ha llevado a cabo una revisión de las autorizaciones ambientales que se han podido identificar y, en caso de no disponer de ellas, de la información contenida en las páginas web de estas empresas u otras páginas de referencia que se ha considerado relevante para la redacción de este estudio y del resto de solicitudes.

En Europa⁷⁷, la producción de pigmentos de dióxido de titanio se realiza en 16 plantas, 14 de ellas en la Unión Europea.

- Tronox dispone de tres instalaciones: en Thann (Francia), mediante el proceso del sulfato, en Stallingborough (Reino Unido) y en Botlek-Rotterdam (Países Bajos), mediante el proceso del cloro.
- Venator, una escisión del Grupo Huntsman en 2017, dispone de seis instalaciones en Europa: en Greatham (Reino Unido), mediante el proceso de cloro, y las restantes, en Duisburgo y en Uergingen (Alemania), en Pori (Finlandia), en Huelva (España) y en Scarlino (Italia), mediante el proceso de sulfato.
- Kronos dispone de cuatro instalaciones: en Leverkusen (Alemania), mediante el proceso del sulfato y de cloro en Nordenham (Alemania) y en Fredrikstad (Noruega), mediante el proceso del sulfato y en Langerbrugge (Bélgica), mediante el proceso de cloro.
- Cinkarna Celje, Mozirje (Eslovenia), mediante el procedimiento del sulfato.
- Precheza, en Prerov (República Checa), mediante el proceso del sulfato.
- Zakłady Chemiczne Police, una empresa del Grupo Azoty, en Czczecin (Polonia), utilizando el proceso del sulfato.
- Grupo DF, en Armyansk (Ucrania), mediante el proceso del sulfato

Kronos Echochem, división dentro de KRONOS INTERNATIONAL, Leverkusen, Alemania.

Según su página web, se trata de un proveedor de sales de hierro en forma líquida y sólida. En función de las fichas técnicas publicadas, comercializa dos tipos de sulfato ferroso:

- Sulfato ferroso heptahidratado (cuyas denominaciones comerciales son Quickflock y Ferrogranul 20). En el segundo caso se trata de un sulfato ferroso secado de manera parcial, con un contenido de agua de cristalización de entre 6-7 moléculas.

⁷⁷ [Dioxyde de titane - L'Éléментарium \(lelementarium.fr\)](https://www.lelementarium.fr/)

- Sulfato ferroso monohidrato (para su uso como aditivo en el cemento)
 - o (Ferrogranul 30 y Ferropowder 30), sulfato ferroso monohidrato obtenido a partir del secado de la Caparrosa.
 - o Kronochrome, sulfato ferroso obtenido a partir del reciclado del efluente ácido del proceso, por lo que se correspondería con el obtenido así en Venator (denominado Sulfafer).

En la siguiente tabla se presenta un resumen de la información contenida en las fichas técnicas de cada uno de estos productos comercializados:

Tabla 2.3-1. Contenido fichas técnicas Kronos (Alemania).

Parámetros	Ud	Kronochrome	Ferrogranul 30	Ferropowder 30	Ferrogranul 20	Quickfloc S
Usos	-	Reductor de cromo en cementos	Reductor cromo cementos Alimentación animal	Reductor cromo cementos Fertilizante Alimentación	Tratamiento aguas Control clorosis plantas Reductor cromo cementos Fertilizante	Tratamiento aguas Control clorosis plantas Reductor cromo cementos
Forma	-	Sulfato de hierro monohidratado polvo beige	Sulfato de hierro monohidratado gránulos gris verdosos	Sulfato de hierro monohidratado polvo gris	Sulfato de hierro heptahidratado Gránulos finos verde pálido	Sal, color verde pálido
pH	-	-	-	-	-	2
Contenido típico iones hierro Fe +2	%	14,4	30,3	30,9	19,5	17,6
Contenido de azufre	%	59 (como SO4)	57 (como SO4)	57	12,1	11,3
Contenido típico Mg	%	2,4	1,3	0,8	0,7	1
Contenido típico Ca	%	10,5	-	-	0,3	-
Metales pesados valores límite						
As	ppm	-	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Tl	ppm	-	<0,2	-	-	-
Cr	ppm	-	10	9	8	<13
Cu	ppm	-	0,5	0,5	0,9	0,9
Cd	ppm	<0,5	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Hg	ppm	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ni	ppm	-	91	53	38	56
Pb	ppm	-	<0,1	0,6	0,6	0,2
Zn	ppm	<150	37	30	19	29
Sb/Se	ppm	-	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cloruros/Fluoruros	ppm	<10/<100	<10	<10	-	-

Parámetros	Ud	Kronochrome	Ferrogranul 30	Ferropowder 30	Ferrogranul 20	Quickfloc S
P	ppm	<100	<5	<5	-	-
AOX (compuestos orgánicos halogenados)	ppm	-	<2	<2	<2	<2

En relación con los usos de cada producto, el sulfato de hierro monohidrato obtenido a partir de la concentración del efluente ácido neutralizado con cal, solo se puede emplear como reductor de cemento. Mientras que el sulfato ferroso monohidrato obtenido a partir del secado de la Caparrosa sí se puede emplear como fertilizante o en otros usos, como el tratamiento de aguas residuales.

Como puede apreciarse en la tabla, para todos los productos comercializados se han establecido valores límite para ciertos metales pesados y, en el caso de los sulfatos ferrosos monohidrato, también para cloruros, fluoruros y fósforo. Además, para todos los productos excepto para el Kronochrome, se requiere también un contenido máximo de compuestos orgánicos halogenados.

Aunque en las fichas técnicas de los productos elaborados a partir de los residuos de producción generados en Venator no se establecen valores límite para metales pesados u otros compuestos, en los planes de aprobación de uso sí se contempla la medición de alguno de estos parámetros dentro de su control interno de calidad. En este sentido, los valores límite definidos por Venator para la Caparrosa con destino alimentación animal dentro de su control interno de calidad, objeto de otra solicitud de subproducto, son superiores a los establecidos por Alemania, en algún caso, con una diferencia de hasta dos órdenes de magnitud.

Finalmente, cabe mencionar que todas las sales de hierro comercializadas por la instalación Kronos se han registrado en el REACH como sustancias independientes, con los nombres comerciales correspondientes, no mediante el registro de sus componentes mayoritarios, como ha hecho Venator.

Alemania. Notas técnicas sobre la industria del dióxido de titanio

Además de la información sobre la instalación de Kronos, la Agencia Federal de Medio Ambiente en Alemania ha publicado unas notas técnicas⁷⁸ relativas a la industria del titanio.

En relación al sulfato de hierro heptahidratado (Caparrosa), se indica que puede utilizarse para el tratamiento de aguas residuales, o bien se deshidrata y se introduce en la planta de división de sal, donde tiene lugar la división térmica a Fe_2O_3 y SO_2 . Según lo anterior, en Alemania no se obtiene sulfato ferroso monohidrato a partir del secado de la Caparrosa, sino que se tuesta para obtener óxido férrico.

Según lo expuesto, en Alemania no se contempla la producción de sulfato ferroso monohidrato a partir del secado de la Caparrosa, aunque en instalaciones como la de Kronos sí se ha optado por su generación.

⁷⁸ [Notas alemanas sobre las MTD de la producción de | Agencia Federal de Medio Ambiente \(umweltbundesamt.de\)](#)

Tronox. Thann (Francia)

Según la página web⁷⁹ de esta compañía, entre otros productos, se comercializa el sulfato de hierro heptahidratado (Caparrosa), para su empleo en tratamiento de aguas residuales y efluentes industriales. También se utiliza para la reducción de cromatos en el cemento y la recuperación de suelos, como aditivo para fertilizantes y en la fabricación de pigmentos de óxido de hierro.

Italia. Venator. Scarlino.

Se ha revisado la autorización ambiental integrada⁸⁰ de la instalación de Venator en Italia emitida con fecha de 23 de marzo de 2013. Según lo indicado, al igual que en Venator España, el único residuo considerado como tal son los yesos rojos.

Con el fin de reducir la cantidad de estos residuos de producción, en 2015 se puso en marcha un proyecto para desarrollar un nuevo proceso que permitiera obtener, a partir del efluente altamente ácido del proceso de dióxido de titanio, un material que puede venderse en el mercado, al Sulfato Ferroso Heptahidratado húmedo (*Copperas*) para ser transformado en sulfato ferroso anhidro y sulfato férrico.

Las consideraciones anteriores han llevado a la definición de un proceso de producción integrado que implica tanto el uso del efluente ácido débil (para reducir el yeso y producir sulfato ferroso) como el uso de los lodos de ilmenita (para producir sulfato ferroso y reducir los costes de producción de TiO₂) en una planta de producción compuesta por:

- Línea de efluentes: se caracteriza por el ataque de los óxidos de hierro con el efluente procedente del filtrado (filtrado de hidrólisis) y del que se producirán 30.000 t/año de Caparrosa.
- Línea de ilmenita: se caracteriza por la cristalización de una solución rica en Titanio y Hierro procedente del ataque de ilmenita y de la que se producirán 50.000 t/año de Caparrosa.
- Secado de Caparrosa: para la producción de 27.000 t/año de sulfato ferroso sulfato monohidratado (FeSO₄*H₂O).
- Oxidación de Caparrosa: para la producción de 50.000 t/año de solución de sulfato férrico.

Según lo anterior, la instalación de Venator en Italia ha modificado el proceso productivo para reducir la cantidad generada de yesos rojos y obtener mayor cantidad de sulfato ferroso heptahidratado, a partir del cual se pretende producir sulfato ferroso monohidrato y sulfato férrico.

Zakłady Chemiczne Police. Polonia.

De la revisión de la autorización ambiental emitida con fecha de 2013⁸¹ se identifican los siguientes residuos de producción:

- Sulfato de hierro heptahidratado, utilizado como coagulante, para la producción de pigmentos, en instalaciones de fertilizantes, para la producción de sulfato de hierro (II) seco (monohidrato).
- Sulfato de hierro monohidrato, para su uso en la industria del cemento como reductor de iones Cr + 6 (sulfato de hierro **neutralizado**).

⁷⁹ [Other Products – Tronox](#)

⁸⁰ Autorizzazione Integrata Ambientale di HUNTSMAN TIOXIDE Stabilimento di Scarlino

⁸¹ <http://bip.wzp.pl/sites/bip.wzp.pl/files/articles/dwos.ii.7222.13.9.2013.mg20140109.pdf>

- Ácido post-hidrolisis (ácido sulfúrico en una concentración de aproximadamente 25%), que se utiliza en la producción de ácido fosfórico en la producción de sulfato de amonio, y su excedente se dirige a la planta de tratamiento de aguas residuales.

Entre los productos comercializados, se contemplan diferentes sulfatos ferrosos⁸² que se encuentran registrados como tal en el registro REACH⁸³ y son comercializados con la marca FESPOL. A continuación, se resume la información contenida en las fichas técnicas de producto, actualizadas a junio de 2021:

- Fespol 14. Sulfato ferroso monohidrato **neutralizado**. En su composición, el sulfato de hierro se encuentra en un porcentaje del 55% (mínimo 41%), indicando que los componentes de la mezcla que no afectan a su clasificación son el sulfato cálcico con un 30% y el sulfato de magnesio en un 13%. Se emplea como reductor de cromo VI en cementos (no para fertilizante) y se desaconseja su uso en alimentación y en fármacos.
- Fespol 28. Sulfato ferroso monohidrato secado para uso industrial. Se utiliza principalmente en la industria del cemento como agente reductor de cromo hexavalente. Por otro lado, en agricultura se utiliza como componente de mezclas de fertilizantes, y en forrajes es una valiosa fuente de micronutrientes.
- Fespol 17. Sulfato heptahidratado centrifugado para uso industrial. Se utiliza como materia prima para la producción de pigmentos de hierro, principalmente hierro negro y rojo, un aditivo de los fertilizantes para aumentar el contenido de hierro y controlar la clorosis de las plantas. También se puede utilizar como aditivo para la turba.
- Fespol 20. Sulfato heptahidratado para uso alimentario e industrial, y altamente recomendado como aditivo fertilizante⁸⁴. Se utiliza también en la producción de coagulantes de hierro destinados al tratamiento de aguas residuales. Por otro lado, en agricultura se utiliza como componente de mezclas de fertilizantes y en forrajes es una valiosa fuente de micronutrientes.

Según lo anterior, el Fespol 14 se trataría de un producto compuesto mayoritariamente por un sulfato ferroso monohidrato similar al Sulfafer generado en Venator. El Fespol 17 y el Fespol 20 serían similares a la Caparrosa generada en Venator.

En la siguiente tabla se resumen las especificaciones establecidas en las fichas técnicas de cada producto.

Tabla 2.3-2. Contenido fichas técnicas de los productos comercializados en Polonia.

Parámetros	Ud	Fespol 14	Fespol 17 industrial	Fespol 20 industrial	Fespol 20 alimentación	Fespol 28 industrial	Fespol 28 aditivo animal
Forma	-	Polvo cristalino, color crema	Polvo cristalino, color verde	Polvo cristalino, color verde	Polvo cristalino, color verde	Polvo cristalino, color crema	Polvo cristalino, color crema
pH	-	<3	2,5-4	2,5-4	2,5-4	2-3,5	2-3,5
Contenido hierro Fe+2	% m/m	13,5	17	19,5	19,5	28,2	28,2

⁸² [Technical Data Sheet – Fespol](#)

⁸³ [Registration Dossier - ECHA \(europa.eu\)](#)

⁸⁴ [Fespol® - Iron \(II\) sulphate \(grupaaazoty.com\)](#)

Parámetros	Ud	Fespol 14	Fespol 17 industrial	Fespol 20 industrial	Fespol 20 alimentación	Fespol 28 industrial	Fespol 28 aditivo animal
Contenido de FeSO ₄	% m/m	>41	84,6	97	97	85,8	85,8
Contenido máx. en ácido libre	% m/m	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3
Contenido máx. de MgSO ₄	% m/m	13	6	6	6	10	10
Contenido máx. de TiO ₂	% m/m	7	0,5	0,5	0,5	0,9	0,9
Contenido máx CaSO ₄	% m/m	<30	-	-	-	-	-
Metales pesados valores límite							
As	ppm	-	30	30	30*	30	30*
Ba	ppm	-	500	1.000	600	1.000	1.000
Cd	ppm	-	10	10	10*	10	10*
Hg	ppm	-	0,3	0,3	0,1	0,5	0,1
Mn	ppm	-	600	1.000	600	1.000	1.000
Pb	ppm	-	100	100	100*	100	100*
Otros	ppm	-	-	-	Contenido de dioxinas y PCB	-	Contenido de dioxinas y PCB

*Acorde a la Directiva 2002/32/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 7 de mayo de 2002, sobre sustancias indeseables en alimentación animal.

Como se puede apreciar en la tabla anterior, al igual que en la instalación de Kronos en Alemania, también se establecen valores límite para ciertos parámetros y para todos los productos, excepto para el sulfato ferroso monohidrato neutralizado.

Los valores límite establecidos por Polonia son mucho menos restrictivos que los de la instalación de Kronos en Alemania, siendo la diferencia existente entre ambos países, en algún caso, de hasta dos órdenes de magnitud. Sin embargo, se encuentran en un orden de magnitud similar al de los valores límite definidos por Venator para la Caparrosa con destino alimentación animal dentro de su control interno de calidad, objeto de otra solicitud de subproducto. En concreto, los valores límite para arsénico, plomo y cadmio establecidos por Venator son ligeramente más bajos y, por tanto, más restrictivos que los definidos por Polonia; mientras que los del manganeso y mercurio son más altos (menos restrictivos) en Venator, especialmente en el caso del primero.

Por otra parte, cabe señalar que, mientras en ambos países se han establecido valores límite para la Caparrosa para todos sus posibles usos, Venator solo los ha establecido para el uso en alimentación animal, no definiendo valores límite específicos para el uso de la Caparrosa como aditivo reductor de Cr VI en cementos, objeto de la presente solicitud.

Finalmente, en las fichas técnicas se indica que, a petición del cliente, se puede entregar una declaración de conformidad respecto a los parámetros declarados y su contenido.

Cinkarna. Eslovenia

Según la página web⁸⁵ de la instalación, venden la Caparrosa (vitriolo verde) como fertilizante.

Kemira Pigments Oy:n: Finlandia

Esta planta fue adquirida por Venator. De acuerdo con la información publicada en la página web de Venator, está previsto su cierre a finales de 2021 debido a que sufrió un incendio en 2017 y no van a repararla.

Según la autorización ambiental⁸⁶ emitida con fecha de 2007, en relación al sulfato ferroso heptahidratado, se trata de un producto comercializable y se considera un subproducto de la operación y no un residuo. El excedente se elimina en el vertedero de ferrosulfato. El sulfato ferroso se utiliza en el tratamiento del agua como coagulante.

Precheza (República Checa)

Según la actualización de la autorización ambiental integrada emitida con fecha del 2017, el sulfato ferroso monohidratado procede del secado del sulfato ferroso heptahidratado.

Según la página web⁸⁷ de la instalación checa, el sulfato ferroso monohidrato, cuya denominación comercial es MONOSAL 30 y así está registrado en el REACH, se utiliza como aditivo para la alimentación animal y como reductor de cromo VI en cementos.

No se han podido consultar las fichas técnicas de los productos, ya que no se encuentran disponibles al público.

Conclusión

Sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa)

En todas las autorizaciones revisadas, la Caparrosa se considera un producto o un subproducto y es comercializada para diversos usos como el tratamiento de aguas residuales, aditivo en alimentación animal, reductor de cromo VI, fertilizante, etc.

Tanto la instalación de Kronos en Alemania como la ubicada en Polonia, para el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa), han establecido para ciertos parámetros, como metales pesados, así como dioxinas y PCB (en el caso de que el destino sea la alimentación animal), distintos valores límite en función del uso al que vaya destinado, que pueden consultarse en las correspondientes fichas técnicas de estos productos.

Finalmente, como ya se ha indicado, según la información contenida en las fichas técnicas y en las autorizaciones ambientales, los productos comercializados se corresponden con el residuo tal cual se genera y así son registrados en el REACH.

⁸⁵ <https://www.cinkarna.si/en/products>

⁸⁶ <https://www.ymparisto.fi/download/noname/%7B460A284A-2377-489A-A53E-7D89026AB6CC%7D/83962>

⁸⁷ <https://www.precheza.cz/en/>

3 ANÁLISIS DE SU CONSIDERACIÓN COMO SUBPRODUCTO

3.1 AUTORIZACIÓN AMBIENTAL INTEGRADA

La Autorización Ambiental Integrada otorgada a Venator (AAI/HU/036)⁸⁸ indica que, como consecuencia del proceso productivo, se generan otros “productos” en forma de sales de hierro, citando de manera concreta a los sulfatos metálicos (sulfato ferroso heptahidratado).

Del mismo modo, indica para los residuos peligrosos producidos por la actividad, entre los que se encuentra el sulfato ferroso heptahidratado o Caparrosa (LER 060313 Sales sólidas y soluciones que contienen metales pesados), lo siguiente:

“en relación con aquellas sustancias que la empresa pudiera considerar como subproductos o coproductos de reacción, su empleo en cualquier ciclo productivo no podrá suponer la transmisión de la contaminación a otro medio, ni un aumento de la potencialidad contaminante de la actividad. En el caso de que dichas materias se destinen a operaciones incluidas en la parte A (operaciones de eliminación), o en la parte B (operaciones de valorización) del Anexo I de la Orden MAM 304/2002, de 8 de febrero, estos tendrán la consideración de residuos peligrosos”.

Cabe señalar que la planta de Huelva es la única instalación dedicada a la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio en España⁸⁹, por lo que no ha sido posible cotejar la citada autorización con la de otras instalaciones similares.

En Europa existen varias instalaciones de fabricación de pigmentos de dióxido de titanio por el proceso al sulfato. En las autorizaciones ambientales integradas que se han podido consultar (de Italia, Eslovenia, Finlandia y Polonia) se ha identificado la siguiente información:

- Planta del Grupo Venator en Italia (antes Huntsman Tioxide): el sulfato ferroso heptahidratado se utiliza para su transformación en productos comerciales más demandados como sulfato ferroso anhidro y sulfato férrico.
- Planta de Cinkarna Celje en Eslovenia: se comercializa como fertilizante.
- Planta Kemira Pigments Oy de Pori (Finlandia): el sulfato ferroso heptahidratado se considera un subproducto comercializable. Las aplicaciones más significativas son el tratamiento de aguas, la producción de pigmento de óxido de hierro y como materia prima en la fabricación de piensos y cemento; este último se considera como un destino en crecimiento y un reductor efectivo de cromo (VI). También se citan aplicaciones menores como su uso en fertilizantes, desodorantes y en la industria minera.
- Planta del Grupo Azoty Zakłady Chemiczne (POLICE) S.A., en Polonia: se comercializa como coagulante, en la producción de pigmento de hierro, como fertilizante, en plantas de tratamiento de aguas y para la producción de sulfato de hierro (II).

⁸⁸ Resolución de 28 de abril de 2008 de la Delegada Provincial de la Consejería de Medio Ambiente de Huelva por la que se otorga la Autorización Ambiental Integrada a la empresa Tioxide Europe, S.L, para el ejercicio de la actividad de una fábrica de pigmentos de dióxido de titanio en el término municipal de Palos de la Frontera, provincia de Huelva (AAI/HU/036).

http://www.prtr-es.es/Informes/download.aspx?Document_id=3213/2882

⁸⁹ <https://www.venatorcorp.com/>

3.2 ANÁLISIS DEL CUMPLIMIENTO DE LAS CUATRO CONDICIONES

Se ha llevado a cabo la verificación del cumplimiento de las condiciones establecidas en el artículo 4.1 de la Ley 22/2011, de 28 de julio, para que un residuo de producción pueda ser declarado subproducto.

¿La sustancia u objeto va a ser utilizado ulteriormente?

Tal y como indica el informe justificativo, la tasa de utilización del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) generada en Venator es total. La cantidad generada de sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) en 2017 fue de 164.136 toneladas.

Considerando como base de cálculo la cantidad total de 170.000 toneladas, aproximadamente entre 10.000 y 20.000 toneladas (5,9%-11,8%), se pretenden destinar para su uso como aditivo de cemento, objeto de la presente solicitud; entre 20.000 y 30.000 toneladas (11,8% -17,6%) como materia prima destinada a alimentación animal, y alrededor de 40.000 toneladas (23,5%) se destinan a la fabricación de sulfato férrico, aplicación para la que no se ha solicitado su declaración como subproducto, siendo el resto, unas 80.000 toneladas (47,1%), exportadas (se desconoce su uso final).

La Caparrosa se comercializa tanto a clientes finales como a distribuidores del mercado nacional y de exportación, con especial presencia en España, Italia, Grecia, EE. UU. y Latinoamérica.

Tal y como indica el documento BREF para el sector de la química inorgánica de gran volumen de producción de 2014, el mercado del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) debe ir en consonancia con el mercado de TiO₂, lo que no siempre sucede, provocando que la sustancia pueda quedar almacenada cierto tiempo. Esto genera precios bajos que impiden que exista una competencia significativa de la Caparrosa fuera de Europa.

No obstante, todas las plantas de producción de dióxido de titanio en Europa analizadas comercializan la Caparrosa obtenida en el proceso, bien directamente, o bien como sulfato ferroso monohidrato, para diversas aplicaciones como el tratamiento de aguas residuales, para la fabricación de aditivo para alimentación animal, como aditivo reductor de cromo VI, como fertilizante, etc.

En consecuencia, teniendo en cuenta lo anterior, se puede concluir que el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) se comercializa tanto a clientes nacionales como internacionales para multitud de aplicaciones y se **cumple, por tanto, la primera condición**, siendo destinada al uso como aditivo reductor de cromo VI en cementos entre el 5,9% y el 11,8%.

¿La sustancia u objeto se puede utilizar directamente sin tener que someterse a una transformación ulterior distinta de la práctica industrial habitual?

El informe justificativo afirma que el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) no requiere de ningún tratamiento posterior tras salir de la fábrica de dióxido de titanio, siendo utilizado directamente en la planta cementera.

El punto de adición del residuo en cementera es en el molino (etapa de molienda), lugar donde se añaden al clínker otras materias primas necesarias para la fabricación del cemento, como por ejemplo el yeso, y donde la temperatura no es tan elevada como para que el residuo pierda su eficacia.

Por tanto, se **cumple la segunda condición**.

¿La sustancia u objeto se produce como parte integrante de un proceso de producción?

El residuo objeto de estudio se genera en el proceso de producción principal realizado por Venator, la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio, [REDACTED]

Este procedimiento se recoge en el documento BREF de referencia que indica que, la producción de Caparrosa forma parte integral del proceso de producción del dióxido de titanio mediante el procedimiento del sulfato a partir de ilmenita como materia prima.

Por su parte, la Autorización Ambiental Integrada otorgada a Venator (AAI/HU/036) señala que, como consecuencia del proceso productivo llevado a cabo en las instalaciones, se generan otros “productos” en forma de sales de hierro, citando de manera concreta el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa).

Por ello, se considera que el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) se produce como parte integrante del proceso productivo descrito y se **cumpliría la tercera condición**.

¿El uso ulterior cumple todos los requisitos pertinentes relativos a los productos, así como a la protección de la salud humana y del medio ambiente, sin que se produzca impactos generales adversos?

Requisitos relativos a los productos

La respuesta al requerimiento realizado indica que no se realiza ningún tipo de control de calidad de los residuos de producción utilizados como materia prima en las instalaciones del receptor. Es el productor, Venator, quien controla la calidad de estos, de manera que se ajusten a las especificaciones técnicas indicadas en las fichas técnicas presentadas, especialmente del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa), ya que se vende directamente a los clientes y cuenta con su propia especificación comercial.

El informe justificativo indica que la especificación comercial de la Caparrosa para su uso como aditivo de cemento establece un límite de humedad total no superior al 6%, con objeto de garantizar una correcta carga, manejo y descarga del mismo, así como evitar problemas como la adherencia del material a la bañera del camión o la pala por una lixiviación excesiva. Esta humedad es menor al 6% según la ficha técnica adjuntada del residuo de producción.

Según la bibliografía consultada⁹⁰, el desarrollo tecnológico existente en la actualidad ha posibilitado aplicaciones para el sulfato ferroso monohidratado y el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) en el campo de la agricultura, la alimentación animal o en la industria del cemento.

Respecto a esta última aplicación, el sulfato ferroso en cualquiera de sus formas hidratadas resulta ser un reductor efectivo para tratar cementos comerciales y eliminar el cromo (VI) presente en ellos. Razones molares de exceso por encima de 100, equivalente a 4.858 mg de sulfato ferroso monohidratado y 3.140 mg

⁹⁰ Gázquez, M.J., Bolívar, J. Vaca, F. García-Tenorio, R. Caracterización y Valorización de Residuos Generados en la Industria de Producción de Dióxido de Titanio. Universidad de Huelva. Departamento de Física Aplicada. 2011.

de sulfato ferroso heptahidratado por kg de cemento, reduce prácticamente en su totalidad el cromo (VI) presente en el cemento tipo (CEMII/B-M(P-V-L)32,5N) y, presumiblemente, en los demás.

Así mismo, el documento BREF consultado⁹¹ señala el uso del sulfato ferroso heptahidratado procedente del reciclado de ácidos en la producción de TiO₂, específicamente para el tratamiento de cemento para reducir todo tipo de cromo del estado de oxidación 6⁺ al 3⁺, evitando así el riesgo de dermatitis por cromo en los usuarios.

Por otra parte, el aditivo deberá cumplir los requisitos establecidos en el anejo III relativo a los componentes del cemento del *Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, (RC-16)*, así como lo estipulado en la norma *UNE-EN 197-1: 2011: Cemento, punto 5.5 Aditivos*.

En cuanto al reglamento REACH, el grupo Venator ha procedido a registrar el sulfato ferroso monohidrato (ya que, según el anexo V del citado reglamento, los hidratos de una sustancia o iones hidratados, pueden quedar exentos del registro obligatorio) con nº de registro 01-2119513203-57-0005, dossier en el que están incluidos los nombres comerciales tanto de los sulfatos de hierro monohidratos como los heptahidratos comercializados por las distintas industrias europeas de fabricación de pigmentos de dióxido de titanio u otras.

En consecuencia, teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente, se considera que el sulfato ferroso heptahidratado o Caparrosa para su uso como aditivo reductor de cromo VI en cementos **cumple la cuarta condición en relación con el cumplimiento de requisitos de producto.**

Requisitos relativos a la protección humana y el medio ambiente

Según la información aportada por el solicitante, el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa), puede ser utilizado sin riesgo para el medio ambiente o la salud humana, siempre que se emplee de forma responsable y segura, siguiendo las dosis recomendadas por el fabricante y en aquellos usos previamente evaluados y aprobados.

Las analíticas del residuo de producción aportadas indican contenidos máximos de azufre (16,2%) y de hierro (19%), así como otros componentes como manganeso (2.400 ppm), magnesio (1.300 ppm) o zinc (400 ppm). Según la bibliografía consultada la mayoría de los metales pesados y elementos traza identificados en el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) muestran valores muy bajos debido a que la Caparrosa se origina a través de un proceso de cristalización, donde todas las impurezas tienden a quedarse disueltas en la fase líquida. Según la bibliografía consultada, la mayoría de los metales pesados identificados en la Caparrosa muestran valores menores que la media de la corteza terrestre, salvo el zinc y el cadmio.

La presencia de estos elementos podría deberse en parte a la adición de chatarra en la etapa de reducción del proceso, si bien, la chatarra utilizada por Venator dispone de certificados conforme al *Reglamento (UE) nº 333/2011, de 31 de marzo*⁹², que garantiza la calidad de la misma, tal y como confirma la bibliografía consultada, que indica que únicamente se utiliza chatarra limpia, ausente de polvo, aceite, grasa y/u otros contaminantes. No obstante, se entiende que la mayor parte de los metales detectados en el residuo

⁹¹ *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea para el sector de la Química inorgánica de gran volumen de producción – sólidos y otros productos. Madrid, 2014.*

⁹² *Reglamento (UE) nº 333/2011, de 31 de marzo, por el que se establecen criterios para determinar cuándo determinados tipos de chatarra dejan de ser residuos con arreglo a la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo.*

proceden de la materia prima empleada en el proceso de producción de pigmentos de dióxido de titanio, la ilmenita y la escoria de titanio.

Además del bajo contenido metálico detectado en la Caparrosa, cuando ésta se emplea como aditivo en cementos, es probable que los metales que pudieran existir se queden retenidos en la matriz cementante y, por tanto, no supongan un riesgo por lixiviación para el medio ambiente. [REDACTED]

Por otra parte, el mineral de ilmenita utilizado como materia prima para la producción de TiO_2 , presenta radionucleidos naturales de la serie del torio, del radio y del uranio, que podrían estar presentes en los residuos generados. Sin embargo, según el análisis radiométrico de 2019, facilitado por Venator, los valores de concentración de actividad se encuentran alejados de los valores límite indicados en la *Orden Ministerial IET/1946/2013, de 17 de octubre*.

En el caso de mezcla de radionucleidos, y tal y como se refleja en la citada orden, para determinar si la mezcla cumple el nivel indicado hay que aplicar la regla de la suma de los cocientes entre la concentración del radio nucleido presente y el nivel de exención aplicable, debiendo ser el valor obtenido menor que uno. Este sumatorio para el **sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) se encuentra alejado de la unidad**, por lo que la gestión de este residuo no requiere estudio de impacto radiológico citado por el artículo 62 del *Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes*.

La ausencia de elementos radiactivos se confirma con la bibliografía consultada, que indica que el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) se encuentra prácticamente libre de elementos radiactivos, con concentraciones en la gran mayoría de las muestras y para la casi totalidad de los radioisótopos inferiores a 10 bq/kg, por lo que las implicaciones radiológicas asociadas a la manipulación, comercialización y utilización de este residuo de producción son nulas.

Respecto a su utilización, el estudio de impacto radiológico de diferentes industrias del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN)⁹³ señala que atendiendo a los contenidos radioactivos presentes en el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) se puede afirmar, desde un punto de vista radiológico, que el impacto que puede ocasionar tanto a los trabajadores como al público en general y al medio ambiente es prácticamente nulo.

El estudio es acorde con el documento BREF para el sector de la química inorgánica de gran volumen de producción de 2014, que señala la producción de sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) como un proceso benigno para el medio ambiente.

Por todo lo anterior, **no son esperables impactos adversos a la salud humana y al medio ambiente del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa)** cuando se utiliza como aditivo de cemento reductor de cromo VI, por lo que se **cumple la cuarta condición**.

⁹³ Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). *Estudio y evaluación del impacto radiológico producido por las actividades de diversas industrias no nucleares del sur de España. Industrias de dióxido de titanio. 2010.*

4 CONCLUSIONES

El presente estudio ha tenido como objeto evaluar la consideración como subproducto del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa), generado en el proceso de producción de los pigmentos de dióxido de titanio para su uso como aditivo de cemento reductor de cromo, solicitada de manera conjunta por la empresa productora del residuo de producción Venator P&A Spain, S.A. y la empresa receptora Aditivos del Cemento S.L. (ADICE), ambas ubicadas en Huelva

Venator, empresa productora del residuo de producción, ha procedido a solicitar sendas declaraciones de subproducto para los cuatro residuos de producción generados en sus instalaciones. En el caso del Tionite, yesos rojos y sulfato ferroso monohidrato se ha solicitado la declaración como subproducto para su empleo como materia prima en la fabricación de fertilizantes y como aditivo de cemento, mientras que en el caso del sulfato ferroso heptahidrato (Caparrosa) se ha solicitado la declaración para su empleo como reductor de cromo VI en cementos y como materia prima para la obtención de sulfato ferroso monohidrato (a partir de su secado o deshidratación) para su empleo como aditivo en alimentación animal.

La industria de la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio ha estado regulada por distintas directivas desde los años 70 con objeto de prevenir y reducir la contaminación provocada por los residuos generados en esta. En la actualidad, la *Directiva 2010/75/UE, de 24 de noviembre, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación)* ha revisado la legislación sobre instalaciones industriales a fin de simplificar y esclarecer las disposiciones existentes, refundiendo las directivas anteriores.

Por otra parte, aquellas industrias que tienen asociadas actividades laborales que implican el almacenamiento, la manipulación de materiales o la generación de residuos que habitualmente no se consideran radiactivos, pero que contienen radionucleidos naturales que podrían provocar un incremento significativo de la exposición de los trabajadores y, en su caso, de los miembros del público, se denominan industrias NORM, de conformidad con lo dispuesto en el artículo 62.1.b) del *Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes*, aprobado por *Real Decreto 783/2001, de 6 de julio*, y modificado por *Real Decreto 1439/2010, de 5 de noviembre*. En los listados de diversa regulación en esta materia se contempla la industria del dióxido de titanio.

Adicionalmente, debido a la presencia de radionucleidos naturales en la materia prima empleada en la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio, la gestión de los residuos generados en esta actividad (denominados residuos NORM), se encuentra también regulada en España por la *Orden IET/1946/2013, de 17 de octubre*⁹⁴, en la que se recogen los valores de las concentraciones de actividad (niveles de exención/desclasificación) que, en caso de no superarse, permiten abordar directamente la gestión convencional de los residuos procedentes de estas actividades sin ninguna restricción de tipo radiológico.

Finalmente, en 2020 se publicó el Reglamento Delegado (UE) 2020/217 de la Comisión, de 4 de octubre de 2019⁹⁵, según el cual las mezclas en polvo que contengan un 1 % o más de dióxido de titanio, en forma de

⁹⁴ Orden IET/1946/2013, de 17 de octubre, por la que se regula la gestión de los residuos generados en las actividades que utilizan materiales que contienen radionucleidos naturales.

⁹⁵ Reglamento Delegado (UE) 2020/217 de la Comisión de 4 de octubre de 2019 que modifica, a efectos de su adaptación al progreso técnico y científico, el Reglamento (CE) n.º 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y que corrige dicho Reglamento (Texto pertinente a efectos del EEE).

partículas o incorporado a partículas con un diámetro aerodinámico $\leq 10 \mu\text{m}$, se clasificarán como carcinógenas.

En último término, señalar que en el documento BREF⁹⁶ (*“Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large volume Inorganic Chemicals - Solids and Others industry”*) formalmente adoptado en 2007 y traducido⁹⁷ al castellano en 2013, se contempla un capítulo exclusivamente para la industria del dióxido de titanio, aunque el diagrama de proceso presentado por Venator no coincide exactamente con el esquema general del proceso del sulfato recogido en este documento.

En Europa existen varias instalaciones de fabricación de pigmentos de dióxido de titanio por el proceso al sulfato. En las autorizaciones ambientales integradas que se han podido consultar (Italia, Eslovenia, Finlandia y Polonia) la Caparrosa se considera un producto y es comercializada para diversos usos como el tratamiento de aguas residuales, aditivo en alimentación animal, reductor de cromo VI, fertilizante, etc.

En la Autorización Ambiental Integrada otorgada a Venator (AAI/HU/036) la Caparrosa se incluye dentro de los productos que se generan dentro del proceso productivo.

Tanto los productos que se elaboran a partir de los residuos de producción como los usos a los que se destinan, son previamente aprobados por el Grupo Venator de acuerdo con una serie de procedimientos internos dirigidos a garantizar la idoneidad y el uso seguro del mismo, y que se refleja en los Planes de Aprobación de Uso (PUA).

Según la información suministrada, el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) se trata de un sólido cristalino de color verde claro con un pH en torno a 4,65, compuesto por sulfato de hierro con una riqueza comprendida entre el 90-100%. También presenta una baja concentración de ciertos metales pesados como manganeso, magnesio y zinc ya que la mayoría de los elementos traza se incorporan a la corriente ácida que fluye hacia la zona de cristalización para la obtención de las dos sales de hierro, quedando retenidos la mayor parte de ellos en el sulfato ferroso monohidratado, permaneciendo el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) con unos valores muy inferiores de metales y elementos traza.

El sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) se encuentra prácticamente libre de elementos radiactivos, con concentraciones en la gran mayoría de las muestras y para la casi totalidad de los radioisótopos inferiores a 10 Bq/kg, por lo que las implicaciones radiológicas asociadas a la manipulación, comercialización y utilización de este residuo de producción son nulas.

En relación con el cumplimiento de las cuatro condiciones para ser declarado subproducto, considerando como base de cálculo 170.000 toneladas anuales, entre 10.000 y 20.000 toneladas (5,9%-11,8%), se pretenden destinar para su uso como aditivo de cemento, objeto de la presente solicitud; entre 20.000 y 30.000 toneladas (11,8% -17,6%) como materia prima destinada a alimentación animal, y alrededor de 40.000 toneladas (23,5%) se destinan a la fabricación de sulfato férrico, aplicación para la que no se ha solicitado su declaración como subproducto, siendo el resto, unas 80.000 toneladas (47,1%), exportadas (se desconoce su uso final).

⁹⁶ European Commission. 2007. *Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals- Solids and Others industry*.

⁹⁷ Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea para el sector de la Química inorgánica de gran volumen de producción -sólidos y otros productos*. 2013.

Según el documento BREF, el mercado de TiO_2 y de sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) puede no ir en consonancia, por lo que puede quedar almacenado cierto tiempo, generando precios bajos. No obstante, tal y como se ha indicado anteriormente, todas las plantas de fabricación de pigmentos de dióxido de titanio comercializan la caparrosa obtenida para diferentes usos, vendiéndola como un producto secundario de su proceso productivo.

En cuanto a su destino en cementera, según la información facilitada por el solicitante, la cantidad se reparte entre cinco plantas cementeras ubicadas en Andalucía, Valencia, País Vasco (dos) y Castilla y León. La operativa se realiza diariamente mediante pedidos semanales de 250-300 toneladas.

En consecuencia, teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, se considera que **se cumple la primera condición.**

En cuanto a la segunda condición, el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) no requiere de ningún tratamiento posterior tras salir de la fábrica de dióxido de titanio, siendo utilizado directamente en la planta cementera, concretamente como adición en la etapa de molienda en la fabricación del cemento, por lo que **se cumple la segunda condición.**

En relación con la tercera condición, el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) se genera en el proceso de producción principal realizado por el solicitante, la fabricación de pigmentos de TiO_2 , concretamente cuando el efluente de ácido fuerte procedente de la etapa de lixiviación de la pulpa de dióxido de titanio se bombea al enfriador/cristalizador para eliminar los sulfatos de hierro que pueda contener bajo la forma de sulfato de hierro heptahidratado o Caparrosa.

Este procedimiento se recoge tanto en la Autorización Ambiental Integrada otorgada a Venator como en el documento BREF para el sector de la química inorgánica de gran volumen de producción de 2014, que indica que, la producción de Caparrosa forma parte integral del proceso de producción de dióxido de titanio mediante el procedimiento del sulfato y con ilmenita como materia prima, **cumpliéndose por tanto la tercera condición.**

En cuanto al cumplimiento de los requisitos relativos a los productos, la respuesta al requerimiento realizado indica que no se efectúa ningún tipo de control de calidad de los residuos utilizados como materia prima en las instalaciones del receptor. Es el productor, Venator, quien controla la calidad de estos, de manera que se ajusten a las especificaciones técnicas indicadas en las fichas técnicas presentadas, especialmente del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa), ya que se vende directamente a los clientes y cuenta con su propia especificación comercial.

La especificación comercial de la Caparrosa para el uso como aditivo de cemento establece un límite de humedad total no superior al 6%, humedad que cumpliría el residuo de producción según la ficha técnica adjuntada.

Así mismo, según la bibliografía consultada, el sulfato ferroso en cualquiera de sus formas hidratadas resulta ser un reductor efectivo para tratar cementos comerciales y eliminar el cromo (VI) presente en ellos. El documento BREF de referencia señala el uso del sulfato ferroso heptahidratado procedente del reciclado de ácidos en la producción de TiO_2 , específicamente para el tratamiento de cemento para reducir todo tipo de cromo del estado de oxidación 6^+ al 3^+ , evitando así el riesgo de dermatitis por cromo en los usuarios.

Así mismo, el aditivo deberá cumplir las especificaciones del anejo III del *Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, (RC-16)*, relativo a los componentes del cemento, así como lo estipulado en la norma *UNE-EN 197-1: 2011: Cemento, punto 5.5 Aditivos*.

En cuanto a su afección ambiental y a la salud de las personas, según la información aportada por el solicitante, todos los usos a los que se destina el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) son previamente evaluados y aprobados de acuerdo con procedimientos internos que garantizan la idoneidad y el uso seguro respecto a la protección de la salud humana y el medioambiente, reflejado en los Planes de Aprobación de Uso (PUAs). En el PUA facilitado para la Caparrosa como aditivo reductor de cromo VI, así como en sus actualizaciones, no se establece ningún requisito de tipo ambiental.

Las analíticas internas del residuo indican contenidos apreciables de azufre, manganeso, magnesio o zinc, aunque según la bibliografía consultada la mayoría de los metales pesados y elementos traza identificados en el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) muestran valores muy bajos debido al proceso de cristalización en el que se genera el residuo, salvo el zinc y el cadmio.

Además del bajo contenido metálico detectado en la Caparrosa, cuando ésta se emplea como aditivo en cementos, es probable que los metales que pudieran existir se queden retenidos en la matriz cementante y, por tanto, no supongan un riesgo por lixiviación para el medio ambiente. [REDACTED]

Así mismo, la bibliografía coincide en que el residuo se encuentra prácticamente libre de elementos radiactivos, con concentraciones en la gran mayoría de las muestras y para la casi totalidad de los radioisótopos inferiores a 10 Bq/kg, por lo que las implicaciones radiológicas asociadas a la manipulación, comercialización y utilización de este residuo de producción son nulas, con valores de concentración alejados de los valores límite de desclasificación indicados en la *Directiva 2013/59, de 6 de diciembre*.

Por tanto, no son esperables impactos adversos a la salud humana y al medio ambiente del sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) cuando es utilizado como aditivo de cemento, **y se cumple la cuarta condición.**

En consecuencia, **se puede determinar que el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa) generado en el proceso de fabricación de pigmentos de dióxido de titanio puede ser considerado subproducto para su uso como aditivo reductor de cromo (VI) en cementos.**

5 REFERENCIAS

- *Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA). Radiation Protection and NORM Residue Management in the Titanium Dioxide and Related Industries. Safety Reports Series No.76. 2012.*
- *Análisis radiométrico de muestras involucradas en el proceso de producción de dióxido de titanio y producciones de Oligo. Radiometría 2019. Elaborado por NORM Technology Consulting, S.L. para Venator P&A, S.L.U.*
- *Chemical Safety Facts: <https://www.chemicalsafetyfacts.org/es/dioxido-de-titanio>*
- *Chylinski, F., Bobrowicz, J. and Lukowski, P. Undissolved Ilmenite Mud from TiO₂ Production- Waste or a Valuable Addition to Portland Cement Composites?. Faculty of Civil Engineering, Warsaw University of Technology. Materials 2020, 23, 3555. 2020.*
- *Comisión de las Comunidades Europeas. Comunicación de la Comisión al Consejo y al Parlamento Europeo (COM). Comunicación interpretativa sobre residuos y subproductos. 2007.*
- *Comisión Europea. Draft Guidelines on the interpretation of key provisions of Directive 2008/98/CE on waste. 2012.*
- *Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). Estudio y evaluación del impacto radiológico producido por las actividades de diversas industrias no nucleares del sur de España. Industrias de dióxido de titanio. 2010.*
- *Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). Guía de Seguridad 11.2: Control de la exposición a fuentes naturales de radiación. 2012.*
- *Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). Guía de Seguridad 11.3: Metodología para la evaluación del impacto radiológico de las industrias NORM. 2012.*
- *Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). Instrucción IS/05, de 26 de febrero de 2003, del Consejo de Seguridad Nuclear, por la que se definen los valores de exención para nucleidos según se establece en las tablas A y B del anexo I del Real Decreto 1936/1999.*
- *Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). Instrucción IS-33, de 21 de diciembre de 2011, del Consejo de Seguridad Nuclear, sobre criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural.*
- *Directiva 78/176/CEE del Consejo, de 20 de febrero de 1978, relativa a los residuos procedentes de la industria del dióxido de titanio.*
- *Directiva 82/883/CEE Consejo, de 3 de diciembre de 1982, relativa a las modalidades de supervisión y de control de los medios afectados por los residuos procedentes de la industrial del dióxido de titanio.*
- *Directiva 83/29/CEE del Consejo, de 24 de enero de 1983, por la que se modifica la Directiva 78/176/CEE relativa a los residuos procedentes de la industria del dióxido de titanio.*
- *Directiva 92/112/CEE del Consejo, de 15 de diciembre de 1992, por la que se fija el régimen de armonización de los programas de reducción de la contaminación producida por los residuos de la industria del dióxido de titanio, a fin de eliminar dicha contaminación.*

- *Directiva 2008/98/CE del Parlamento y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas.*
- *Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación).*
- *Directiva 2013/59/Euratom del Consejo, de 5 de diciembre de 2013, por la que se establecen normas de seguridad básicas para la protección contra los peligros derivados de la exposición a radiaciones ionizantes, y se derogan las Directivas 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom y 2003/122/Euratom.*
- *EPA United States Environmental Protection Agency: <https://www.epa.gov/radiation/radionuclide>*
- *European Chemical Agency (ECHA Europa): <https://echa.europa.eu/es/information-on-chemicals/registered-substances>*
- *European Commission. Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals-Solids and Others Industry. 2007.*
- *Gázquez, M.J., Bolívar, J.P., García-Tenorio, R. and Vaca, F. Physicochemical characterization of raw materials and co-products from the titanium dioxide industry. Journal of Hazardous Materials; nº 166 (2009); 1429–1440. 2009.*
- *Gázquez, M.J., Bolívar, J.P., García-Tenorio, R. and Vaca, F. A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. Materials Sciences and Applications, 5, 441-458. 2014.*
- *Gázquez, M., Bolivar, J., Vaca, F. y García-Tenorio, R. Caracterización físico-química y radiactiva del inatacado de ilmenita para su valoración. Revista de la sociedad española de mineralogía. (Pág. 63-64). 2015.*
- *Gázquez, M.J., Bolivar, J., Vaca, F., y García-Tenorio, R. Caracterización y Valorización de Residuos Generados en la Industria de Producción de Dióxido de Titanio. Universidad de Huelva. Departamento de Física Aplicada. 2011.*
- *Gázquez, M.J., Mantero J., Bolívar, J.P., García-Tenorio, R. y Vaca, F. Caracterización físico-química y radiactiva de los sub-productos provenientes de la industria de dióxido de titanio para su valoración en la industria del cemento: implicaciones radiológicas. Radioprotección, Nº 66, Vol XVIII. 2011.*
- *J.L. Valverde, J. Lobato, I. Fernández, L. Marijuan, S. Pérez-Mohedano, R. Talero. Reducción de Cromo Hexavalente en Cementos usando Sulfato Ferroso Mono y Heptahidratado: eficacia y almacenabilidad. Universidad de Castilla y La Mancha. CSIC. 2004.*
- *Junta de Andalucía. Información a la población Venator P&A Spain, S.A. Huelva. 2018.*
- *Junta de Andalucía. Informe de Inspección Ambiental. Programa 2018. Empresa Venator P&A Spain S.L. AAI/HU/036.*
- *Mantero, J., Gazquez, M.J., Bolivar, J.P., Garcia-Tenorio, R. y Vaca, F. Radioactive characterization of the main materials involved in the titanium dioxide production process and their environmental radiological impact. Journal of Environmental Radioactivity, Vol. 120, Pages 26-32. 2013.*
- *Martín Matarranz, J.L. Riesgo Radiológico de las Industrias no Nucleares. Universidad de Cantabria. 2013.*

- McNulty G.S. "Production of titanium dioxide". Plenary lecture. (Norm V). International Conference Sevilla, Spain. 2007.
- Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea para el sector de la Química inorgánica de gran volumen de producción – sólidos y otros productos. Madrid. 2014.
- Orden Ministerial IET/1946/2013, de 17 de octubre de 2013, por la que se regula la gestión de los residuos generados en las actividades que utilizan materiales que contienen radionucleidos naturales.
- Real Decreto 783/2001, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes, modificado por Real Decreto 1439/2010, de 5 de noviembre.
- Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos (RC-16).
- Reglamento (CE) nº 1272/2008, de 16 de diciembre de 2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas.
- Reglamento Delegado (UE) 2020/217 de la Comisión de 4 de octubre de 2019 que modifica, a efectos de su adaptación al progreso técnico y científico, el Reglamento (CE) n.º 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y que corrige dicho Reglamento (Texto pertinente a efectos del EEE).
- Reglamento (UE) nº 333/2011, de 31 de marzo, por el que se establecen criterios para determinar cuándo determinados tipos de chatarra dejan de ser residuos con arreglo a la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo.
- Resolución de 28 de abril de 2008 de la Delegada Provincial de la Consejería de Medio Ambiente de Huelva por la que se otorga la Autorización Ambiental Integrada a la empresa Tioxide Europe, S.L, para el ejercicio de la actividad de una fábrica de pigmentos de dióxido de titanio en el término municipal de Palos de la Frontera, provincia de Huelva (AAI/HU/036).
- Strategy for the management of Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) waste in the United Kingdom. Department of Energy & Climate Change, the Scottish Government, the Welsh Government and the Northern Ireland Department of the Environment. July 2014.
- Venator: www.venatorcorp.com

En Madrid, 07 de marzo de 2022.

En su compromiso de mejora del medio ambiente y al amparo del art.35 de la Ley 2/2011, de 4 de marzo, de Economía Sostenible, EMGRISA ha editado este documento minimizando los consumos de papel y tinta