

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Proyecto Fin de Carrera

**Desarrollo de un ensayo de lixiviación de
dependencia de pH con control continuo
para evaluar sedimentos contaminados**

**(Development of a pH dependence leaching
test with continuous pH control to assess
contaminated sediment)**

Para acceder al Título de

**INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL ESPECIALIDAD
EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

Autor: Lorena Valmaseda Rojo

Julio-2014

A mis padres por apoyarme siempre, darme buenos consejos y quererme tanto.

A mis amigos por hacerme pasar momentos inolvidables y demostrarme que siempre estarán ahí.

A Javier Viguri y Camino Martín por su gran ayuda en la elaboración de este proyecto.

ÍNDICE.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 CALENTAMIENTO GLOBAL	2
1.1.1 CAPTURA, TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE CO ₂	6
1.1.1.1 Posibles almacenamientos de CO ₂ en España	11
1.1.1.2 Posibles fugas de CO ₂	13
1.2 DEFINICIÓN Y TIPOS DE ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN DE MATERIALES SÓLIDOS	14
1.2.1 DESCRIPCIÓN DE LA OPERACIÓN BÁSICA DE LIXIVIACIÓN	14
1.2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN. ARMONIZACIÓN EN EUROPA	15
1.2.3 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN COMO HERRAMIENTA DE GESTIÓN MEDIOAMBIENTAL	16
1.3 ANTECEDENTES	21
2. OBJETIVOS	24
3. DESARROLLO. MÉTODO EXPERIMENTAL	26
3.1 NORMAS DE DEPENDENCIA DE pH UNE-CEN/TS 14429 y UNE-CEN/TS 14997	26
3.2 REVISIÓN DE ARTÍCULOS QUE APLICAN LAS NORMAS UNE-CEN/TS 14429 o UNE-CEN/TS 14997	26
3.3 ENSAYOS DE LABORATORIO	28
3.3.1 CARACTERIZACIÓN DEL SEDIMENTO	28
3.3.1.1 Zona de recogida de sedimento	28
3.3.1.2 Preparación de la muestra	30
3.3.1.3 Determinación de la humedad del sedimento	30
3.3.1.4 Determinación del carbono orgánico y contenido en metales del sedimento	31
3.3.2 ENSAYO SIGUIENDO LA NORMA UNE-CEN/TS 14997	31

3.3.3 ANALISIS QUIMICOS EN LOS LIXIVIADOS	37
4. RESULTADOS.....	39
4.1 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS ENSAYOS DE DEPENDENCIA DE pH 14429 y 14997	39
4.2 INFORMACIÓN OBTENIDA EN LA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	41
4.3 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DEL SEDIMENTO	46
4.3.1 HUMEDAD	46
4.3.2 DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO Y CONTENIDO TOTAL EN SEDIMENTO.....	46
4.4 PUESTA A PUNTO DEL ENSAYO DE LIXIVIACIÓN DE pH ESTÁTICO EN LABORATORIO	47
4.5 RESULTADOS DEL ENSAYO DE pH ESTÁTICO UNE-CEN/TS 14997 A pH 6.....	48
5. CONCLUSIONES	56
6. BIBLIOGRAFÍA.....	59

PLANTEAMIENTO.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 CALENTAMIENTO GLOBAL

El calentamiento global es un problema medioambiental universal producido por el aumento de temperaturas a consecuencia de la emisión de gases de efecto invernadero.

El aumento de temperaturas se produce cuando la radiación infrarroja del sol es absorbida por los gases de efecto invernadero en lugar de incidir sobre la tierra, reflejarse y pasar hacia el espacio exterior.

El gas invernadero que más contribuye al cambio climático es el dióxido de carbono (CO₂), producido primordialmente en la quema de combustibles fósiles. Este gas está siendo emitido en cantidades mucho mayores a las que el planeta puede reabsorber, siendo esta elevada cantidad y no tanto su toxicidad la principal contribución al cambio climático.

El quinto informe de evaluación (AR5) del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), ofrece una visión clara del estado actual de ciencia en el ámbito del cambio climático (AR5, 2013). Las concentraciones atmosféricas de dióxido de carbono, metano y óxido nitroso han aumentado a niveles sin precedentes en al menos los últimos 800.000 años. Las concentraciones de CO₂ han aumentado en un 40% desde la época preindustrial, principalmente por las emisiones de combustibles fósiles y en segundo lugar, por las emisiones netas debido a los cambios de uso del suelo (Figura 1).

Los océanos han absorbido aproximadamente 155 PgC de la atmósfera durante los últimos dos siglos y medio, lo que supone cerca de 30% de las emisiones antropogénicas de dióxido de carbono. Este proceso natural de absorción ha beneficiado a la humanidad mediante la reducción significativa de las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera y mitigando algunos de los efectos del calentamiento global. Sin embargo, la absorción de dióxido de carbono por el océano está teniendo un impacto significativo en la composición química del agua de mar, provocando la acidificación de los océanos. La acidificación de los océanos se cuantifica por la disminución

de pH. El pH de la superficie oceánica del agua ha disminuido en 0,1 unidades, de 8,2 a 8,1, desde el inicio de la era industrial lo que corresponde a un aumento del 26% en la concentración de iones de hidrógeno (Figura 1).

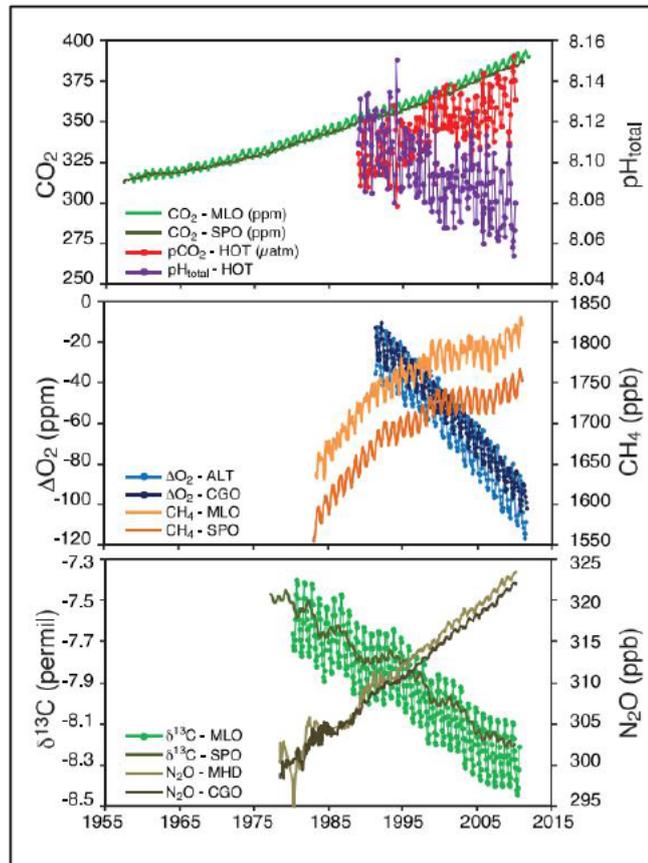


Figura 1. Concentraciones atmosféricas de CO₂, oxígeno, ratio de isotopos estables 13C/12C en CO₂, y observaciones en superficie oceánica de presión parcial de CO₂ (pCO₂) y pH, medidas en series temporales representativas en los Hemisferios Norte y Sur. MLO: Mauna Loa Observatory, Hawaii; SPO: South Pole; HOT: Hawaii Ocean Time-Series station; MHD: Mace Head, Ireland; CGO: Cape Grim, Tasmania; ALT: Alert, Northwest Territories, Canada.

La acidificación de los océanos (Ocean Acidification-OA) se refiere a una reducción en el pH del océano durante un período prolongado, normalmente décadas o incluso más, a causa, principalmente, de la absorción de dióxido de carbono de la atmósfera. La acidificación de los océanos también puede ser causada por adiciones o sustracciones naturales de otras sustancias

químicas (p.ej., una mayor actividad volcánica, liberación de hidrato de metano, cambios a largo plazo en la respiración neta), o inducido por la actividad humana (p. ej., liberación de compuestos de nitrógeno y de azufre a la atmósfera). La acidificación antropogénica de los océanos se refiere al componente de reducción de pH que es causada por la actividad humana (IPCC, 2011).

La estabilización de la temperatura mundial no implica la estabilización para todos los aspectos del sistema climático. La acidificación de los océanos es muy probable que continúe en el futuro, dado que los océanos continuarán captando CO₂ atmosférico.

Los modelos de Sistemas Planetarios (Earth System Models) estiman un incremento global de la acidificación de los océanos para todos los escenarios estudiados (Representative Concentration Pathway-RCP). La correspondiente disminución del pH en la superficie de los océanos a finales del siglo 21 se encuentra en el rango entre 0,06 a 0,07 para el escenario RCP 2.6, de 0,14 a 0,15 para RCP 4.5, entre 0,20 a 0,21 para RCP 6.0, y de 0,30 a 0,32 para RCP 8 (Figura 2).

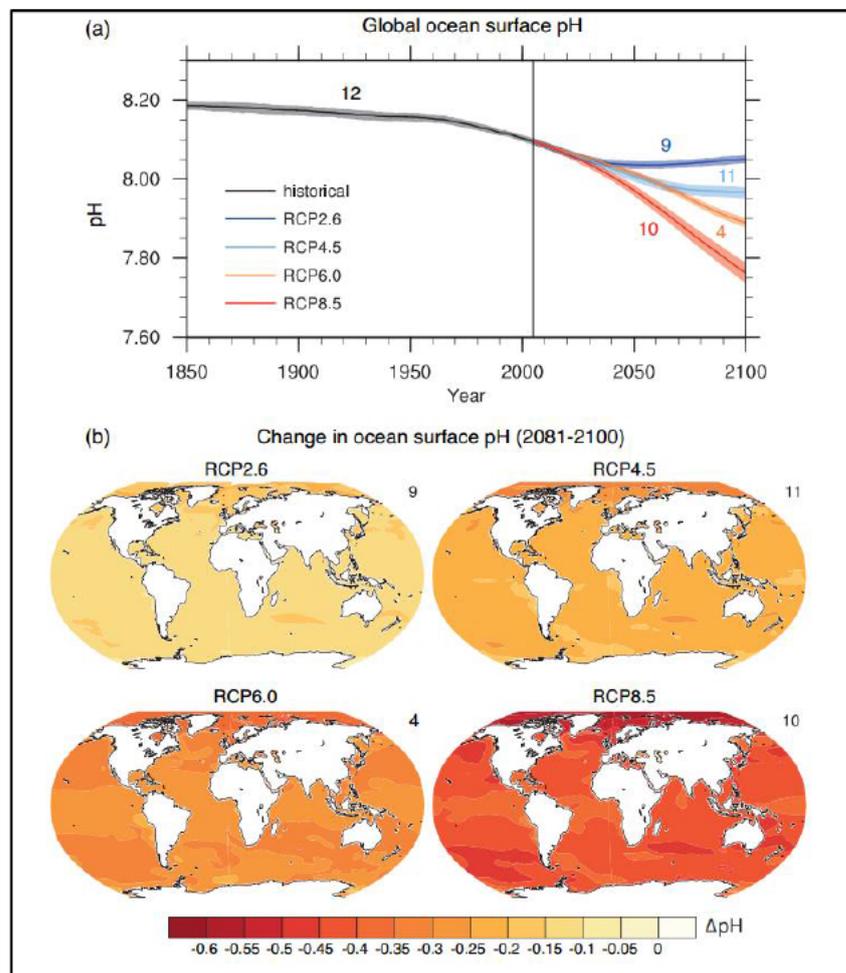


Figura 2. (a) Series temporales (medias y rangos mínimo a máximo del modelo), y (b) mapas del modelado del pH de la superficie oceánica para los escenarios RCP2.6, RCP4.5, RCP6.0 y RCP8.5 in 2081. 2100. Los mapas en (b) muestran el cambio en el pH en 2081. 2100 relativo a 1986. 2005.

Estos procesos representan un amplio conjunto de escenarios de mitigación y fueron seleccionados para tener diferentes objetivos en términos de forzamiento radiactivo en 2100 (alrededor de 2,6, 4,5, 6,0 y 8,5 W^{-2}).

En escenarios de emisiones medias a altas (RCP 4.5, 6.0 y 8.5), la acidificación de los océanos plantea riesgos considerables a los ecosistemas marinos, especialmente los ecosistemas polares y los arrecifes de coral, asociados con los impactos sobre la fisiología, el comportamiento y la dinámica de la población desde el fitoplancton a las especies individuales de animales. Los efectos de la acidificación de los océanos van desde cambios en la fisiología de los organismos hasta cambios en la dinámica poblacional y afectará a los ecosistemas marinos a lo largo de los siglos si las emisiones continúan. Moluscos, equinodermos y los corales, altamente calcificados son más sensibles que los crustáceos y los peces, con consecuencias perjudiciales para la pesca y los medios de vida. La acidificación de los océanos actúa junto con otros cambios globales (p.ej., calentamiento de la atmósfera, disminución de los niveles de oxígeno) y con cambios locales (p.ej., contaminación, eutrofización). La existencia simultánea de impulsores como el calentamiento y la acidificación de los océanos, puede conducir a impactos interactivos, complejos y amplificados sobre las especies y los ecosistemas.

Los principales controladores del pH del agua de mar son el intercambio de CO_2 con la atmósfera, la producción y la respiración de la materia orgánica en disolución y particulada en la columna de agua, y la formación y la disolución de minerales de carbonato de calcio. La oxidación de la materia orgánica reduce concentraciones de oxígeno disuelto, agrega CO_2 a la disolución, reduce el pH y los estados de saturación del ion carbonato (CO_3^{2-}) y el carbonato de calcio ($CaCO_3$), y reduce el pH del agua de mar en aguas profundas. Como resultado de estos procesos, el pH mínimo en la columna de agua oceánica se encuentra generalmente en capas cercanas a

la capa con mínimo oxígeno. Cuando el CO₂ reacciona con el agua de mar, se forma ácido carbónico (H₂CO₃) que es altamente reactivo y reduce la concentración de iones carbonato y puede afectar a la formación de las conchas de animales marinos, tales como los corales, el plancton y los mariscos. Este proceso puede afectar a los procesos biológicos y químicos del mar en las próximas décadas. Así mismo la acidificación oceánica alterará la disponibilidad de los metales traza en el medio marino (AR5, 2014).

1.1.1 CAPTURA, TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE CO₂

Debido a la irreversibilidad de los impactos producidos por el cambio climático (pérdida de hábitats y aumento del nivel del mar a consecuencia del deshielo, entre otros) se hace necesaria la toma de decisiones que contemplen medidas de reducción de emisiones de este tipo de gases. Así, se ha dado lugar a distintos protocolos internacionales que evalúan tanto la problemática actual como posibles soluciones. En el Protocolo de Londres (www.londonprotocol.imo.org) sobre la prevención de la contaminación marina, así como el Convenio sobre Protección del Medio Marino del Nordeste Atlántico (Convenio OSPAR), se contemplan distintas posibles técnicas de mitigación, presentándose la captura y almacenamiento de CO₂ (CAC), en formaciones geológicas estables especialmente en acuíferos salinos, como una de las tecnologías más prometedoras.

Asimismo en el marco de la Estrategia Española de Cambio Climático y Energía Limpia, la captura y almacenamiento de CO₂ se destaca como una de las opciones más significativas para lograr que España alcance los objetivos internacionales suscritos en materia de limitación de emisiones de gases de efecto invernadero (Directiva Europea 2003/87/CE). En este contexto se distingue el CO₂ procedente de grandes fuentes puntuales y fijas, así como el transporte y el almacenamiento en un lugar que permita aislarlo de la atmósfera por un largo periodo de tiempo (IPCC, 2005).

El proceso CAC comienza con la captura y separación de CO₂ de los demás gases resultantes de la combustión o del tratamiento. Posteriormente

se debe de comprimir y purificar para facilitar su transporte y almacenamiento. En las Figuras 3 y 4 se muestra esquemáticamente el proceso CAC.

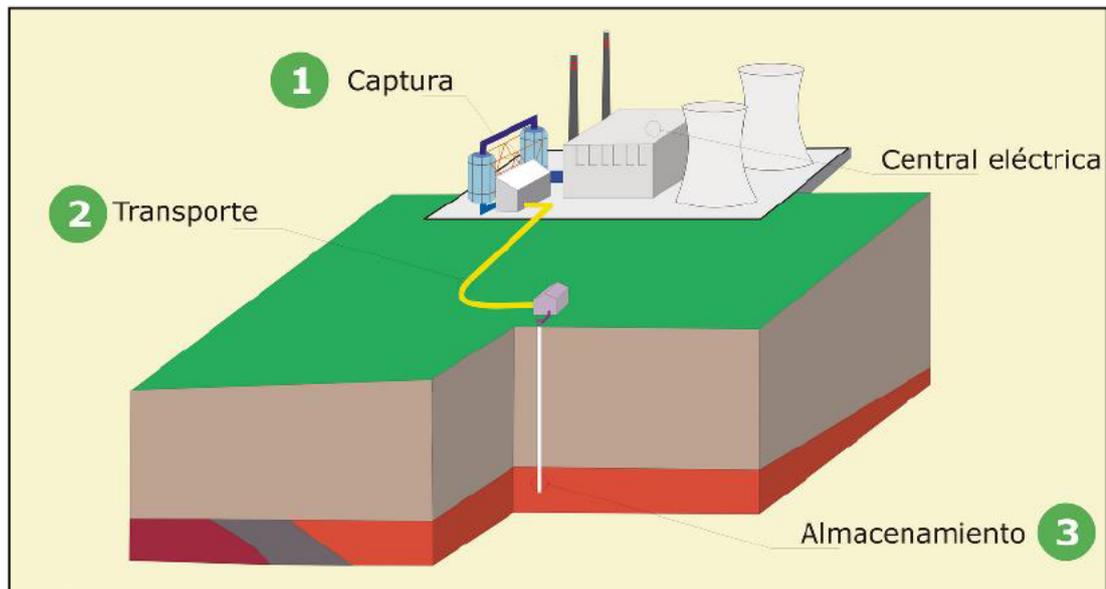


Figura 3. Representación de la tecnología CAC: Captura, transporte y Almacenamiento geológico de CO₂ (www.minas.upm.es/investigación/co2/cac).

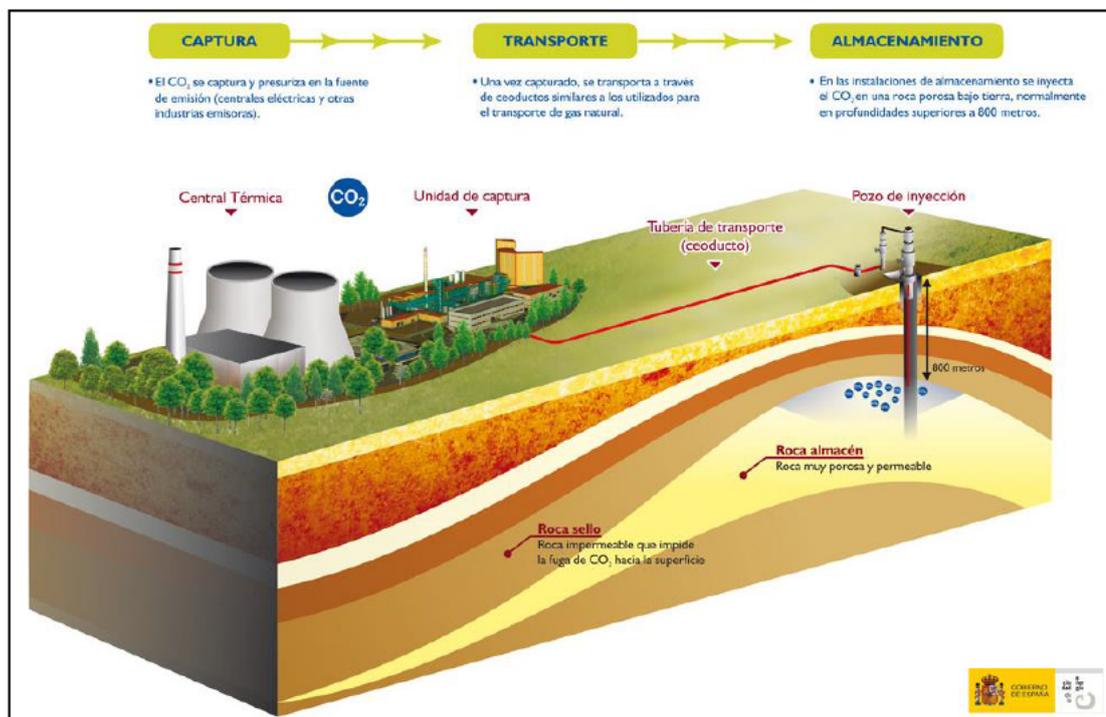


Figura 4. Etapas de la tecnología CAC (http://www.ciuden.es/images/tecnologias/cac_g.jpg)

Los procesos de captura consisten en la separación de CO₂ de la corriente gaseosa y su compresión a líquido o a estado supercrítico. En muchos casos la concentración de CO₂ resultante es mayor al 99%, aunque pueden aceptarse para el proceso global CAC concentraciones menores (Payan, 2013). Para el caso de grandes fuentes puntuales existen tres procesos disponibles para captura de CO₂: captura post-combustion, captura pre-combustión y combustión oxyfuel.

Las corrientes de CO₂ procedentes de la captura y que posteriormente se inyectaran, pueden contener otras sustancias en pequeña cantidad, procedente de los combustibles fósiles que originaron la corriente gaseosa. En la actualidad no existe regulación a nivel Europeo sobre límites cuantitativos en la composición de la corriente capturada de CO₂. Las impurezas pueden ser nitrógeno (N₂), oxígeno (O₂) y agua (H₂O), pero también contaminantes atmosféricos como óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno (SO_x and NO_x), partículas, ácido clorhídrico (HCl), fluorhídrico (HF), mercurio, y otros metales y contaminantes orgánicos e inorgánicos traza. Los tipos de impureza que pueden estar presentes en la corriente de CO₂ destinada a almacenamiento dependen del tipo de combustible, la naturaleza del proceso y las tecnologías de captura y separación aplicada. En la Figura 5 se muestran los principales procesos y sistemas de captura y separación del CO₂ de fuentes de generación de energía y de procesos industriales.

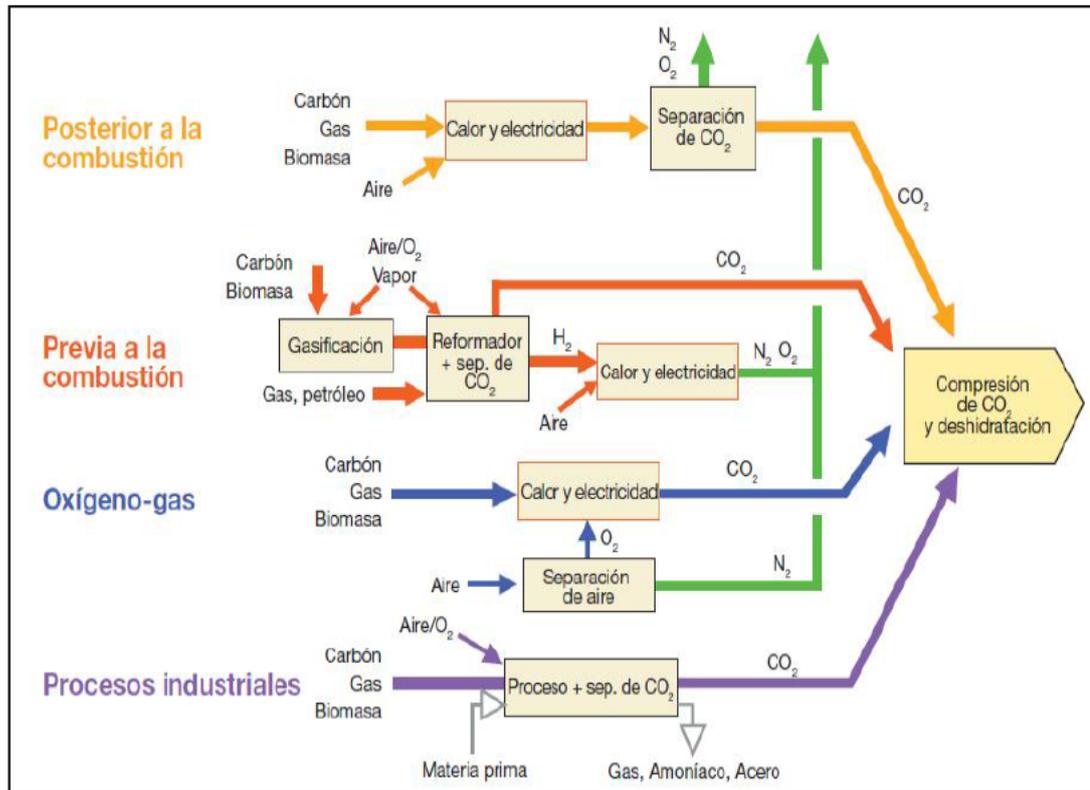


Figura 5. Principales procesos y sistemas de captura del CO₂ (www.ipcc.ch).

El proceso de transporte de CO₂ puede ser en continuo o en discontinuo. En caso de que el gas sea transportado en continuo (por tubería) éste debe estar en forma de fluido supercrítico; en caso de ser transportado en discontinuo (transporte por medio de buques o barcos), el CO₂ ha de encontrarse en forma de líquido refrigerado (Morales y Torres, 2008). En la figura 6 se muestra un gaseoducto similar al utilizado para transporte de CO₂.



Figura 6. Ejemplo de transporte de Gas Natural mediante gaseoducto. Situación del transporte de CO₂ para fines comerciales en Estados Unidos (aplicación de la técnica EOR).

Existen diferentes tipos de formaciones geológicas para proceder al almacenamiento del CO₂ siendo las petrolíferas una de la opciones más favorables ya que han sido almacenes naturales de petróleo, gases e incluso CO₂, durante millones de años. Otras posibles formaciones geológicas de almacenamiento son los acuíferos salinos y el subsuelo marino así como minas de carbón agotadas o capas de basalto, como se indica en la Figura 7.

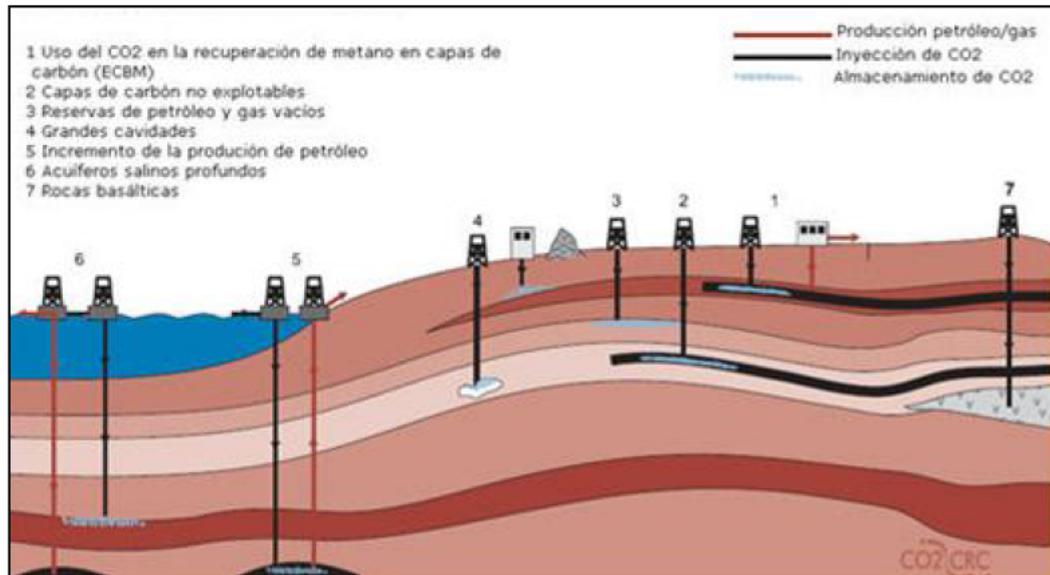


Figura 7. Opciones de almacenamiento de CO₂ (CO₂ CRC).

1.1.1.1 Posibles almacenamientos de CO₂ en España

España tiene una capacidad teórica para almacenar CO₂ de 50 Gt (Pérez-Estaún et al 2009). En el marco de la Estrategia Española de Cambio Climático y Energía Limpia, la captura y Almacenamiento de CO₂ se destaca como una de las opciones más significativas para lograr alcanzar los objetivos internacionales suscritos en materia de limitación de emisiones de Gases de Efecto Invernadero (Directiva Europea 2003/87/CE).

Así, por medio de dos resoluciones publicadas en el Boletín Oficial del Estado (BOE), el 28 de noviembre de 2007 (BOE nº34 de 2008) y el 4 marzo de 2008 (BOE nº81 de 2008) se elabora una propuesta de posibles estructuras subterráneas como efectivos almacenamientos de CO₂. Los lugares propuestos (Figura 8) están distribuidos por almacenes en diversas provincias de comunidades autónomas:

- Almacén 1: provincias de Zaragoza y Tarragona.
- Almacén 2: provincias de Teruel y Castellón.
- Almacén 3: provincia de Palencia.
- Almacén 4: provincia de Madrid.
- Almacén 5: provincias de Ciudad Real y Albacete.

- Almacén 6: provincias de Alicante y Murcia.
- Almacén 7: plataforma continental frente a la provincia de Vizcaya.
- Almacén 8: provincia de Cantabria y parte de la plataforma continental
- Almacén 9: plataforma continental frente a la provincia de Cantabria.
- Almacén 10: comprendida en la provincia de Huelva.
- Asturias Centro: comprendida en la provincia de Asturias y parte de la plataforma continental costera.

Cuatro de estos almacenamientos están localizados en la plataforma continental; algunos de ellos abarcan zonas costeras y de estuario que están altamente contaminadas debido a que son áreas con alta influencia antrópica (urbana e industrial) con altas concentraciones de una gran variedad de contaminantes en los sedimentos.

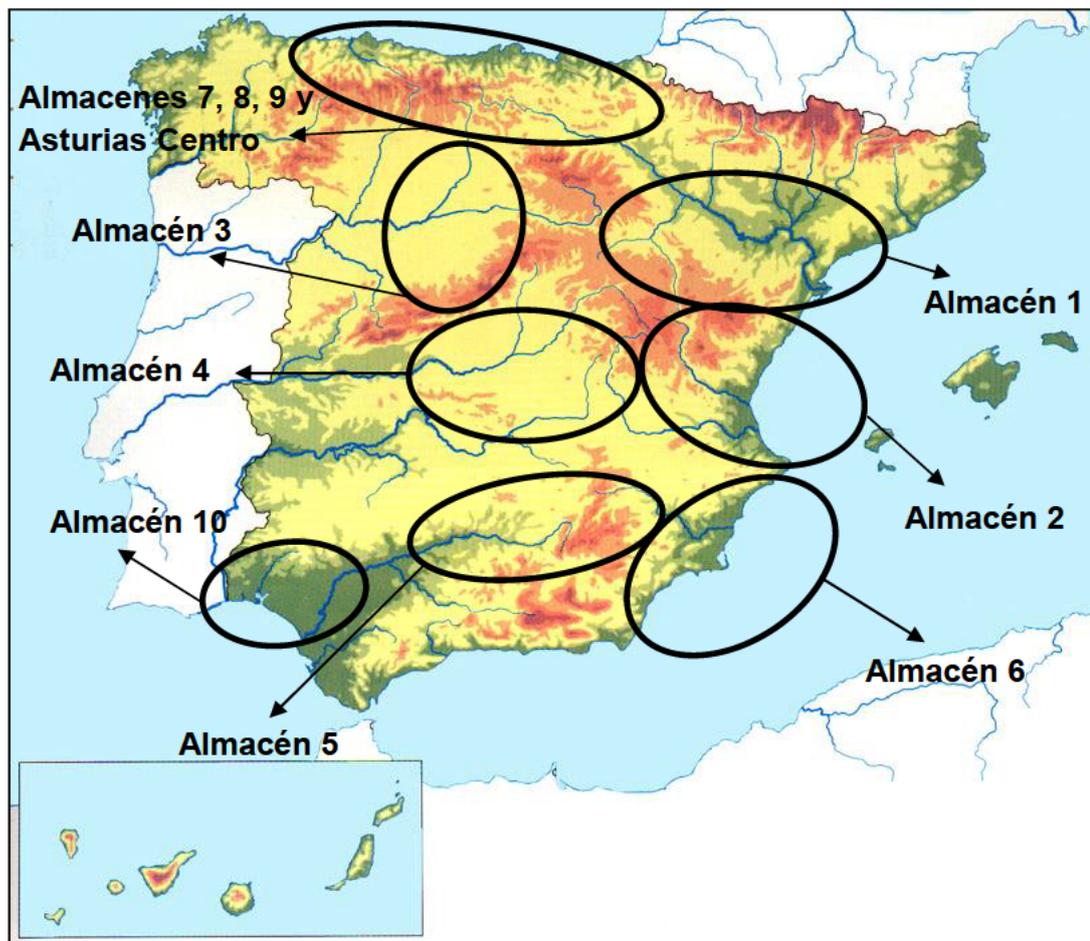


Figura 8. Mapa geológico de la Península Ibérica con la localización de las principales cuencas sedimentarias de almacén de CO₂.

1.1.1.2 Posibles fugas de CO₂

El tipo de formación geológica en la que se almacenará el gas es fundamental para identificar y evaluar los riesgos, incluyendo la posibilidad de fugas durante la inyección así como durante su almacenamiento a corto y largo plazo.

En el caso de fugas al medio marino, se presentan distintos posibles escenarios (FRAM, 2007; DelValls, 2007):

- Grandes fugas a corto plazo: este tipo de fugas alteran los sedimentos no consolidados debido a la expansión del CO₂, causando efectos dañinos para el medio marino y la salud humana.

- Pequeñas fugas a largo plazo: éstas producen una alteración del equilibrio físico-químico del sedimento. En este caso, el grado de impacto en el medio marino dependerá de la escala espacio-temporal de las fugas.

En cualquier tipo de fugas, la disolución de CO₂ en el medio líquido produce una acidificación en el mismo que conlleva efectos adversos tanto en el medio como en los organismos que lo habitan (Basallote et al. 2012, L. de Lary et al 2012).

La disolución de CO₂ en una fase fluida, bien en el acuífero salino de almacenamiento o en el agua de mar, genera fluidos ácidos que pueden estar en contacto con diferentes capas, incluyendo sedimentos contaminados (Chadwick et al. 2004; Zheng et al., 2012; Zhang et al., 2011).

Las fugas de CO₂, además de provocar una disminución del pH del medio, pueden ser el origen de efectos en cascada en el ecosistema, incluyendo distintos procesos químicos, ecológicos y fisiológicos. Por lo tanto, no sólo los efectos primarios (incremento de CO₂ y disminución del pH) sino también los efectos secundarios como cambios en la especiación, movilidad y biodisponibilidad de los contaminantes presentes en los sedimentos así como la persistencia, bioacumulación y toxicidad en los organismos, han de ser estudiados (Ardelan et al 2009, Widdicombie et al 2009, Riba et al 2010, Payán et al 2012, Kalman et al 2012).

Las fugas de CO₂ pueden causar reducciones puntuales de corta duración en el pH del agua de mar; en zonas adyacentes a las fugas se puede reducir el pH natural hasta valores de pH=3, mostrando no obstante alta variabilidad espacial y temporal en los valores de pH.

1.2 DEFINICIÓN Y TIPOS DE ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN DE MATERIALES SÓLIDOS

1.2.1 DESCRIPCIÓN DE LA OPERACIÓN BÁSICA DE LIXIVIACIÓN

La lixiviación es un proceso en el cual se produce el contacto entre un sólido y un disolvente líquido, produciéndose la separación de uno o varios solutos. Este proceso está afectado, entre otros, por el pH, potencial redox, materia orgánica disuelta y actividad biológica.

La lixiviación es una operación unitaria de ingeniería química en la que el material sólido expuesto al contacto con un disolvente libera, mediante diferentes mecanismos, los componentes de su superficie o su interior, dependiendo de la porosidad del material considerado.

Todos los ensayos de lixiviación, en los que se lleva a cabo la operación unitaria, tienen unas variables comunes como son la relación líquido-sólido (L/S), las propiedades físicas del material, el líquido lixivante y las condiciones de operación; todas ellas influyen en la cinética y equilibrio de la operación y en los resultados de movilidad de especies desde el sólido hasta la fase líquida.

1.2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN. ARMONIZACIÓN EN EUROPA

Dado que los ensayos de lixiviación han demostrado ser una herramienta esencial en la caracterización de matrices sólidas tanto naturales (sedimentos, suelos) como artificiales (materiales de construcción, residuos), muchos países han desarrollado ensayos de lixiviación. En algunos casos, la legislación sobre el uso de algunas de estas matrices, está basada en ellos.

Debido a la importancia de este proceso como herramienta medioambiental el Comité Europeo de Normalización (CEN), comenzó a mitad de la década de 1990 un proyecto de armonización, en el cual se están desarrollando nuevos ensayos europeos de lixiviación, parcialmente basados en los ya existentes. Fruto de este interés, y con objeto de unificar criterios, cabe mencionar la creación en 1995 de la Red de armonización de Ensayos de Lixiviación / extracción (Network on Harmonization of Leaching/ Extraction Test), auspiciada por el programa de Ensayos y Medidas de la DGXII de la UE, y que a fecha de febrero de 1998 contaba con miembros de más de 30 países (www.leaching.net) (Van der Sloot et al. 2003 a, Kosson et al. 2002).

La complejidad del proceso de lixiviación ha llevado al desarrollo y utilización de numerosos y variados ensayos complementarios entre sí; dichos ensayos se diseñan con el objeto de suministrar información relevante para ciertos aspectos de interés. En particular, los ensayos para caracterizar el comportamiento de los materiales que van a vertido, frente a la lixiviación, pueden ser divididos en tres categorías:

Ensayos de caracterización básica: son ensayos utilizados para obtener información del comportamiento a corto y largo plazo en la lixiviación, y las propiedades características de los residuos (L/S, composición del medio lixivante, pH, potencial redox, envejecimiento de los materiales)

Ensayos de conformidad: se usan para determinar si el material cumple con un comportamiento específico o con valores de referencia específicos. Los ensayos se centran en una serie de variables y el comportamiento

frente a la lixiviación, identificados previamente en los ensayos de caracterización básica.

Ensayos de verificación in situ: no necesariamente de lixiviación. Se usan como un chequeo rápido (10 minutos) para confirmar que un residuo se comporta del mismo modo que en los ensayos de conformidad.

1.2.3 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN COMO HERRAMIENTA DE GESTIÓN MEDIOAMBIENTAL

El proceso de lixiviación, al permitir simular, cuantificar y analizar los mecanismos de movilidad de los contaminantes de un residuo al medio natural, ha sido ampliamente utilizado como herramienta de gestión ambiental.

Tradicionalmente, numerosos ensayos de lixiviación han sido utilizados para estudiar el impacto producido por los lixiviados de los residuos almacenados en los vertederos tanto en su etapa de vida útil como en la posterior a su sellado (Pastor et al. 1994; Guevara et al. 2001; Espinosa Lloréns et al 2010).

Asimismo, la lixiviación es usada en la evaluación de la posible utilización de materias alternativas en productos de construcción (Santurde et al. 2008; Hassan et al. 2013) y en la evaluación de los efectos de las fugas de CO₂ almacenado geológicamente (Payán et al. 2012; Riba et al 2009).

La Figura 9 muestra, a modo de esquema, diferentes aplicaciones de los estándares de lixiviación:

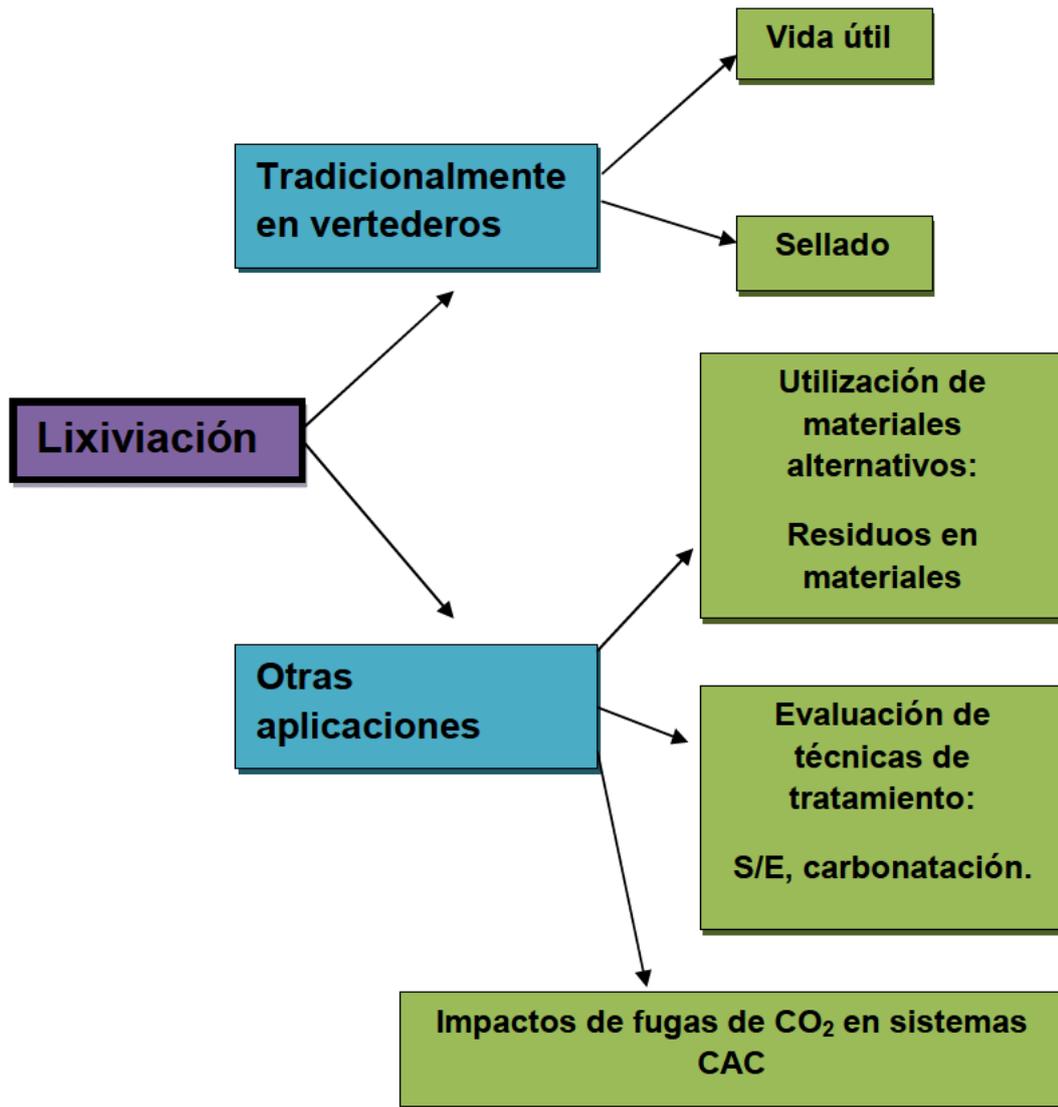


Figura 9. Potenciales usos de los ensayos de lixiviación.

Los ensayos de lixiviación permiten reproducir a escala de laboratorio diferentes escenarios reales. Así, cada estándar reproducirá unas condiciones diferentes, siendo, en ocasiones, necesaria la realización de distintos ensayos para obtener resultados los más próximos a la realidad.

En la bibliografía se han encontrado autores que agrupan en cinco categorías todas las pruebas de extracción y lixiviación existentes para la evaluación de la movilidad de los metales pesados a largo plazo desde matrices sólidas (Cappuyns, Swennen, 2007 y 2008):

1. Extracciones lote único (Single batch extractions).
2. Extracciones de lotes secuenciales (Sequential batch extractions).
3. Pruebas de lixiviación de columnas (Column leaching tests).
4. Métodos de intercambio de isótopos (Isotope exchange methods).
5. Gradientes difusivos en películas finas (Diffusive gradients in thin films).

Los ensayos de lixiviación que permiten hacer predicciones del comportamiento a largo plazo, son aquellos que están basados en dos tipos de procesos:

- Proceso de reacción: son ensayos de lixiviación de equilibrio como el NEN 7341 (1995) utilizado por Cappuyns and Swennen 2008 y Payán et al 2012b.
- Proceso de transporte + reacción son ensayos de transferencia de masa como el NEN 7343 (1995) o el NEN 7345 (2005):

1. Los ensayos de lixiviación de equilibrio se realizan sobre muestras de tamaño de partícula reducido y su principal objetivo es la medición de la liberación de un contaminante relacionada con condiciones químicas específicas (por ejemplo pH, L/S) (Equilibrio).

2. Los ensayos de lixiviación basados en transferencia de masa se realizan en materiales monolíticos o granulares y su objetivo fundamental es la determinación de las velocidades de liberación de contaminantes, considerando las propiedades físicas y químicas del material (Cinética).

A continuación (Figura 10) se muestran equipos experimentales de los principales métodos de lixiviación.

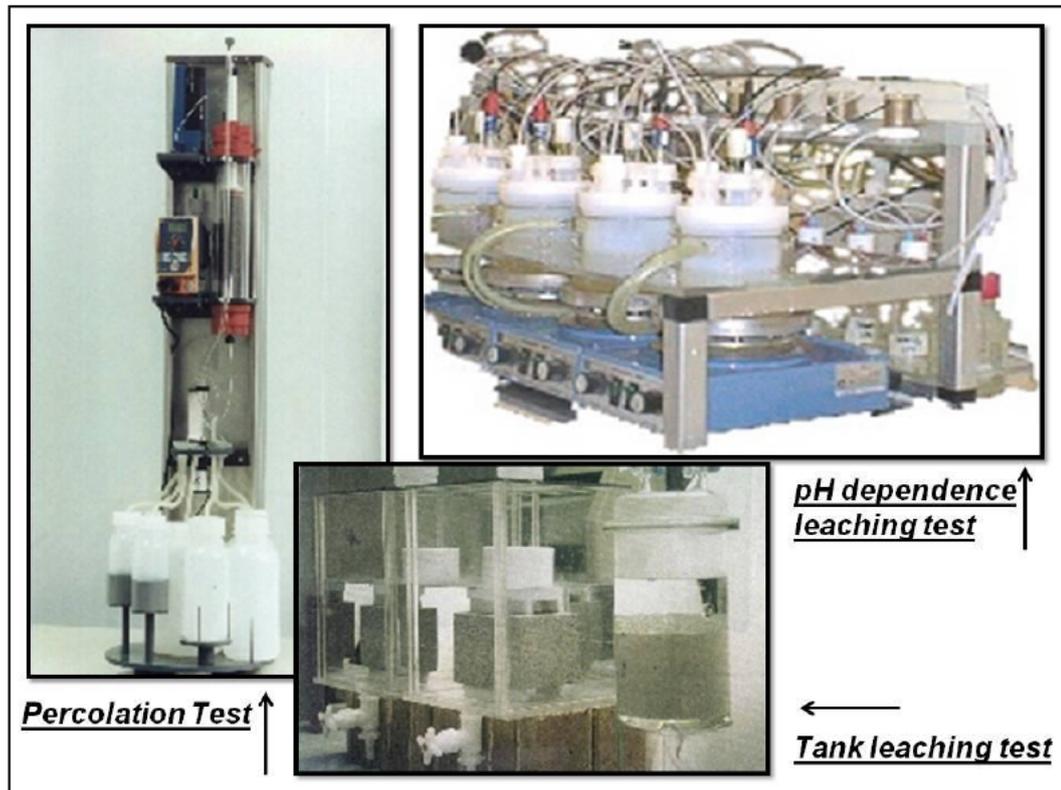


Figura 10. Equipamiento experimental de algunos de los principales tipos de ensayos de lixiviación (www.leaching.net).

Los ensayos de lixiviación más utilizados para la determinación de la movilidad de contaminantes de materiales sólidos son:

- Ensayo de disponibilidad NEN 7341: utilizado para la determinación del máximo potencial de lixiviación de componentes inorgánicos en muestras sólidas. Su objetivo es indicar qué cantidad de un componente puede lixiviar de un material sólido granular en condiciones extremas de pH.
- Ensayo estático de equilibrio: Aquí se incluyen los ensayos estáticos de equilibrio EN 12457- 1,2,3 y 4 que se distinguen unos de otros por la relación L/S y por el tamaño de partícula. Son ensayos cortos y de bajo coste pero deben complementarse con otros ensayos para una caracterización más completa.
- Ensayo de lixiviación dinámico: Los ensayos de lixiviación dinámicos pueden ser de columna (NEN 7343) o de cascada (NEN 7349) diferenciándose entre ellos por el líquido lixivante. Mientras que en el

ensayo en columna el líquido se regenera continuamente, en el ensayo en cascada se renueva periódicamente.

- Ensayos de lixiviación de dependencia de pH: El objetivo de éstos es la evaluación de la lixiviación a distintos valores de pH. Puede ser con adición inicial de ácido o base (CEN/TS 14429) o con control continuo de la variable pH (CEN/TS 14997). Asimismo, ambos ensayos proporcionan una medida de la capacidad de neutralización de ácido (ANC) / base (BNC).

En la Figura 11 se observan las pruebas de lixiviación estandarizadas europeas más utilizadas:

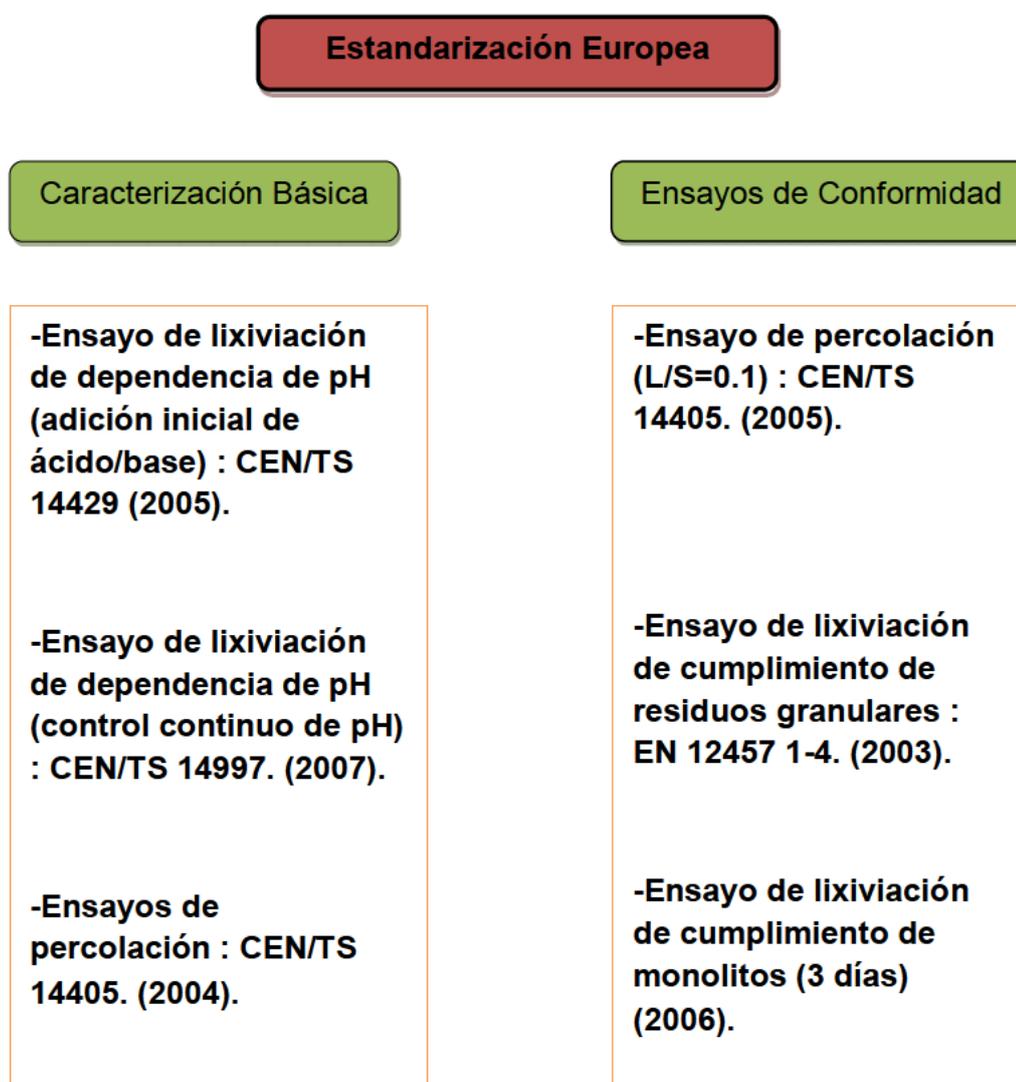
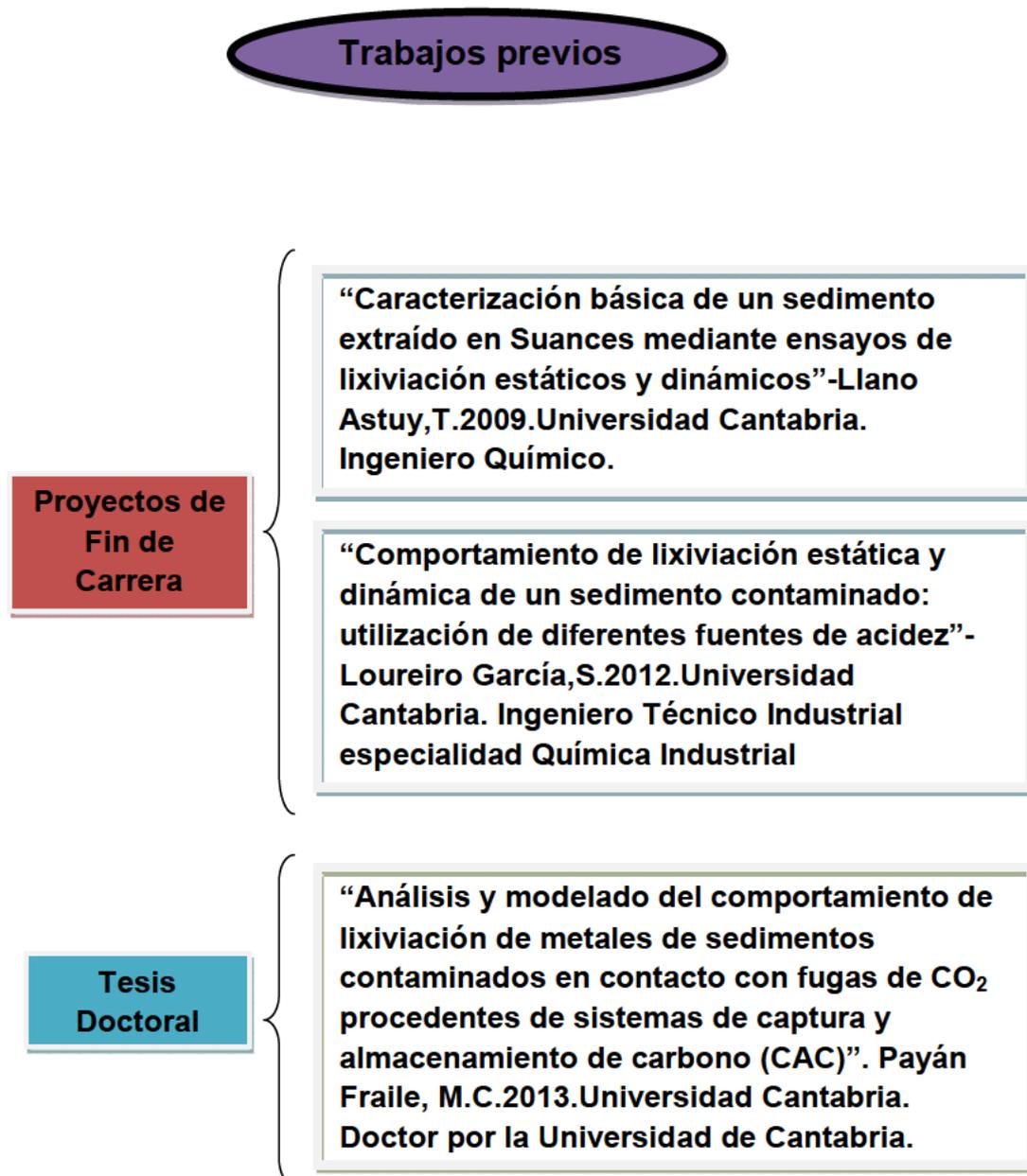


Figura 11 . Estandarización europea de las pruebas de lixiviación (Payán , 2013).

1.3 ANTECEDENTES

Los trabajos previos relacionados con los efectos que las potenciales fugas de CO₂ de sistemas CAC pueden producir en la movilidad de metales realizados en el grupo de investigación GER (www.geruc.es), se muestran en la Figura 12 :



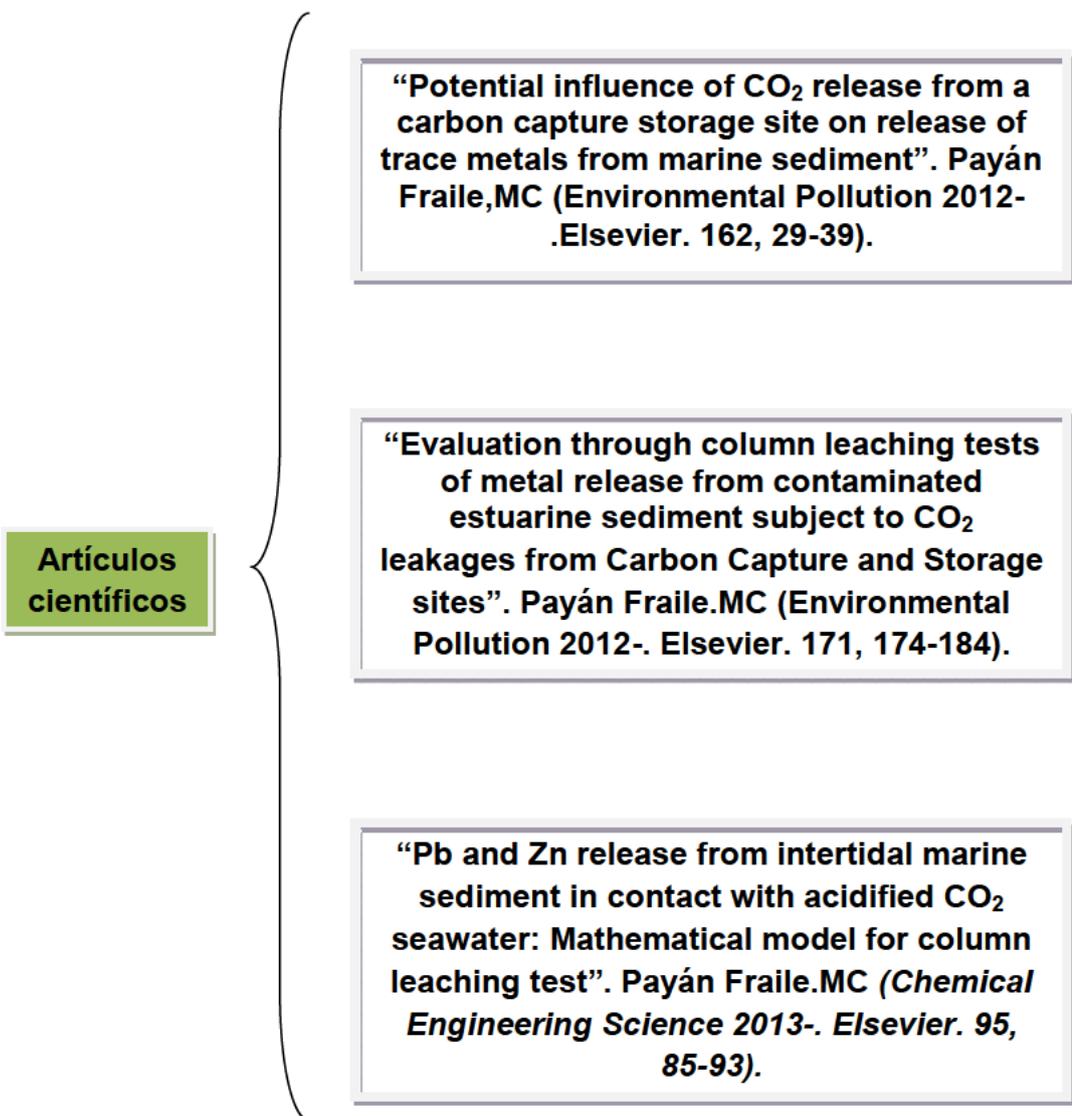


Figura 12. Trabajos previos realizados por el grupo GER, relacionados con los efectos de fugas de CO₂ en sistemas CAC

OBJETIVOS.

2. OBJETIVOS

El principal objetivo de este proyecto es el estudio de la movilidad de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn y Carbono Orgánico Disuelto de un sedimento de estuario contaminado ante potenciales fugas de CO₂ mediante el desarrollo de un ensayo de lixiviación de dependencia de pH.

Este objetivo está asociado a los siguientes objetivos particulares:

- Lectura exhaustiva y posterior comparación de las normas de lixiviación de dependencia de pH (CEN/TS 14429 con adición inicial de ácido/base y CEN/TS 14997 con control continuo de pH)
- Revisión bibliográfica de los trabajos que lleven a cabo alguno de los dos estándares, especialmente los que utilicen suelos y sedimentos como matrices sólidas.
- Desarrollo y puesta a punto del ensayo de laboratorio 14997 adaptado a evaluación de sedimentos contaminados a un pH determinado y posterior análisis de los resultados.

DESARROLLO.

3. DESARROLLO. MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 NORMAS DE DEPENDENCIA DE pH UNE-CEN/TS 14429 y UNE-CEN/TS 14997

Con el objetivo de llevar a cabo los estándares de lixiviación de dependencia del pH para la evaluación de la movilidad de determinados contaminantes desde un sedimento, se hace necesario realizar un estudio de las normas que evalúen la lixiviación en función de la variable pH.

Por ello, lo primero se realiza una lectura y posterior comparación entre las dos normas que evalúan la movilidad de elementos en función del pH:

- *UNE-CEN/TS 14429* %Caracterización de residuos. Ensayos de comportamiento de lixiviación. Influencia del pH en el lixiviado con adición inicial de ácido/base+(Octubre 2005).
- *UNE-CEN/TS 14997* %Caracterización de residuos. Ensayos de comportamiento durante la lixiviación. Influencia del pH en el lixiviado con control continuo de pH+ (Noviembre 2007).

A pesar de que ambas normas son ensayos de caracterización básica y tienen determinados aspectos similares, en el apartado de resultados del presente trabajo de fin de carrera se procederá a señalar los aspectos más relevantes de cada una de ellas.

3.2 REVISIÓN DE ARTÍCULOS QUE APLICAN LAS NORMAS UNE-CEN/TS 14429 O UNE-CEN/TS 14997

Se ha utilizado una metodología que ha incluido la revisión bibliográfica de artículos en diversas bases de datos, entre las que destacan:

- **Scopus** es una gran base de datos bibliográfica de literatura científica multidisciplinar e internacional que facilita análisis de citas desde 1996. Contiene más de 42 millones de referencias de documentos publicados en algunos casos desde el siglo XIX en unas 17.000 revistas científicas, que incluyen unos 1.200 títulos en acceso abierto,

600 publicaciones comerciales y 350 series monográficas, 3,7 millones de aportaciones a congresos y 24 millones de registros de patentes.

- **Web of Knowledge** es una plataforma web que da acceso a diversos contenidos y recursos de información científica de alta calidad, muy importantes para la investigación en todo tipo de organizaciones. Dado el campo de trabajo, la más utilizada ha sido Web of Science.

Para realizar una búsqueda exhaustiva en las citadas bases de datos, en primer lugar se identificaron los términos o palabras clave que permitan el acceso a los diferentes artículos. La elección de estas palabras es una etapa esencial en la búsqueda bibliográfica puesto que permitirá localizar las publicaciones de interés para la revisión. El término *palabra clave* está definido por la Real Academia de la Lengua Española como *de entre las palabras que forman un título o entran en un documento, las más significativas o informativas sobre su contenido*+(RAE, 2013).

Al tratarse de una base de datos internacional las palabras clave utilizadas para realizar la búsqueda bibliográfica fueron introducidas en inglés : *carbón capture storage (CCS), sediment, CEN/TS 14429, pH static, leaching, release, CEN/TS 14997, dependence pH, metals, organic matter, acid sea, acidification, waste, CO₂ leakage, saline aquifers, deep geological formations, contaminated sediment, landfills, marine pollution*+ y usadas tanto de forma aislada como combinada en la base de datos.

Finalmente, se han seleccionado los artículos que utilizan algunas de las dos normas de dependencia del pH, diferenciando los que utilizan residuos sólidos de los que estudian la lixiviación de suelos y sedimentos.

3.3 ENSAYOS DE LABORATORIO

3.3.1 CARACTERIZACIÓN DEL SEDIMENTO

3.3.1.1 Zona de recogida de sedimento

La ría de Suances o Ría de San Martín de la Arena se sitúa en la costa central de Cantabria, en la desembocadura del Río Saja-Besaya. Es una zona contemplada por el BOE (2008, nº81) para la captura y el almacenamiento geológico de CO₂ (CAC).

La cuenca Saja-Besaya es históricamente una zona industrializada con presencia de grandes plantas industriales como Sniace, Solvay, ASPLA o Asturiana de Zinc; es de destacar así mismo la explotación minera de Reocín (1850-2003) con beneficio de Pb y Zn. Asimismo, la zona de recogida del sedimento se encuentra en una zona con bastante actividad portuaria: el puerto de Suances, de tipo pesquero-recreativo, y el de Requejada, de tipo industrial.

Estos dos factores convierten a la ría de Suances en receptor de vertidos industriales y urbanos, lo que ha provocado la contaminación de sus aguas y sedimentos.

En las Figuras 13 y 14 se muestra en detalle la localización del sedimento estudiado.

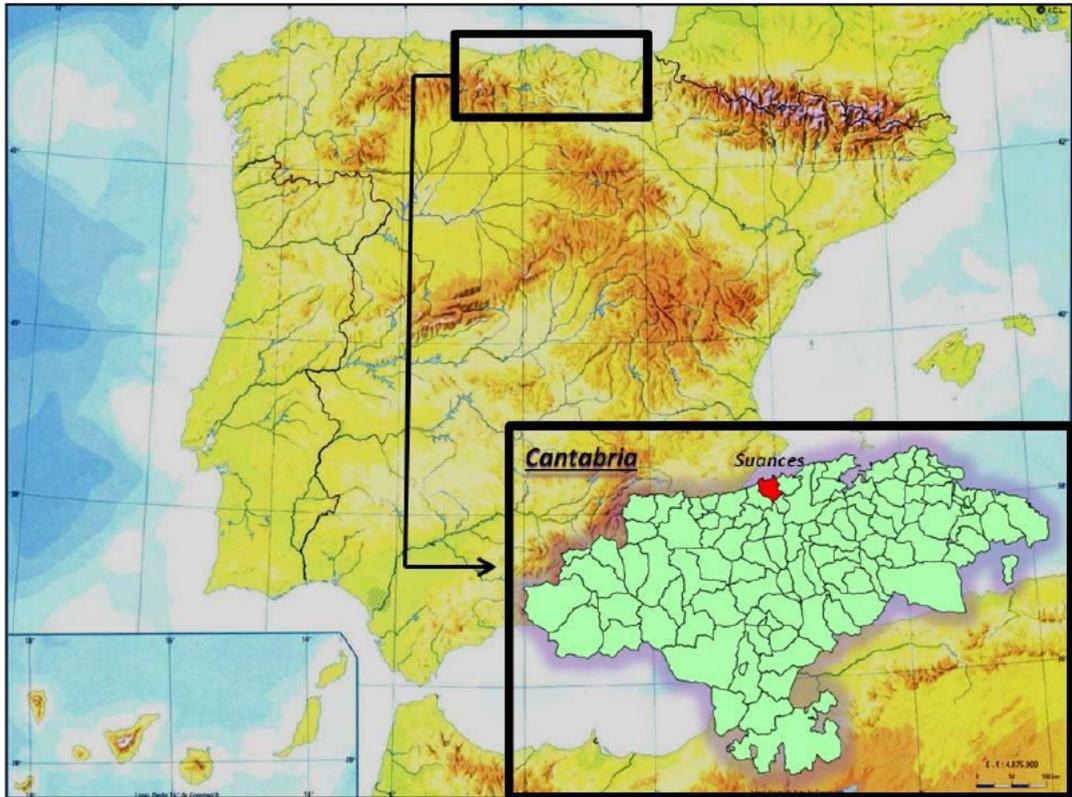


Figura 13. Mapa físico de España señalando la zona de recogida de sedimento.



Figura 14. Zona de recogida de sedimento (Suances - Cuchía).

3.3.1.2 Preparación de la muestra

El sedimento utilizado fue extraído, con su contenido de agua original, a orillas de la ría de Cuchía (Suances), con una espátula y un caldero convencional.

Posteriormente, se procedió al tamizado de dicho sedimento con tamices de acero inoxidable y diámetro de malla de 2mm. Finalmente, el sedimento fue homogeneizado (para que todo tuviera una humedad uniforme) y fue almacenado en bolsas de plástico desprovistas de aire y congelado para futuras utilidades.

3.3.1.3 Determinación de la humedad del sedimento

La determinación de la humedad es necesaria para llevar a cabo el posterior ensayo de lixiviación teniendo en cuenta el agua contenida en el sedimento.

Se seca el sedimento en una estufa a 100°C hasta que el peso del sólido sea constante y la muestra esté totalmente libre de humedad.

La tasa de contenido en humedad (MC) en % se calcula según la siguiente ecuación:

$$MC = \frac{M_W - M_D}{M_D} \cdot 100$$

donde :

- MC tasa contenido humedad (%)
- M_D masa de la porción de ensayo una vez seca (Kg)
- M_W masa de la porción de ensayo antes de secar (Kg)

La masa de la porción de ensayo antes de secar y el contenido en materia seca se calculan según las siguientes ecuaciones respectivamente:

$$M_D = \frac{M}{DR} \cdot 100 \qquad M_W = \frac{M}{MC} \cdot 100$$

donde :

- DR tasa de contenido en material seca (%)

3.3.1.4 Determinación del carbono orgánico y contenido en metales del sedimento

El carbono orgánico del sedimento se midió por duplicado como la diferencia entre el total de carbono y el carbono inorgánico medido por el analizador elemental ThermoQuest.

La determinación del contenido total del sedimento se llevó a cabo por un laboratorio externo (Activation Laboratories, Canadá) usando el método INNA (Hoffman, 1992), la fusión ICP / OES o la ICP / MS, dependiendo de cada elemento y su concentración. Los elementos estudiados en este ensayo han sido : As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn.

3.3.2 ENSAYO SIGUIENDO LA NORMA UNE-CEN/TS 14997

El procedimiento de la norma UNE-CEN/TS 14997 se ha llevado a cabo en el equipo mostrado en la Figura 15:

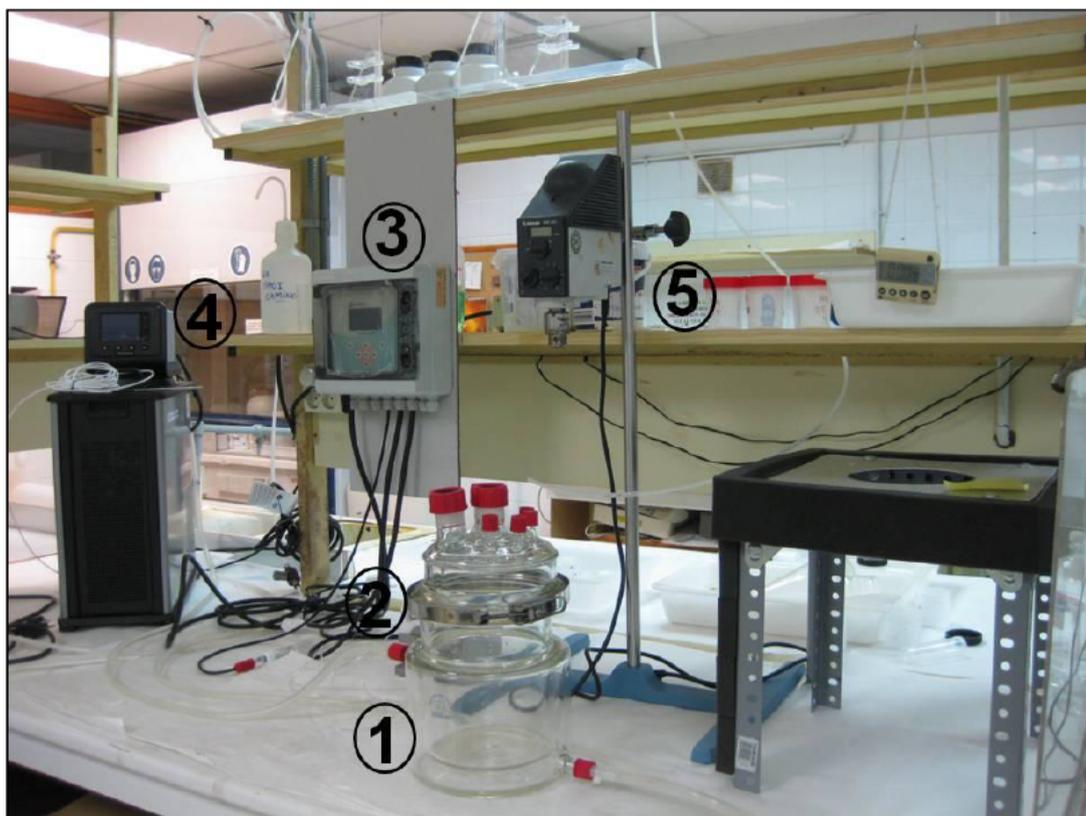


Figura 15. Equipo con el que se ha llevado a cabo el ensayo.

El equipo consta de cinco partes mostradas con detalle en las Figuras 16, 17 y 18, cada una de ellas con una función en el ensayo realizado.

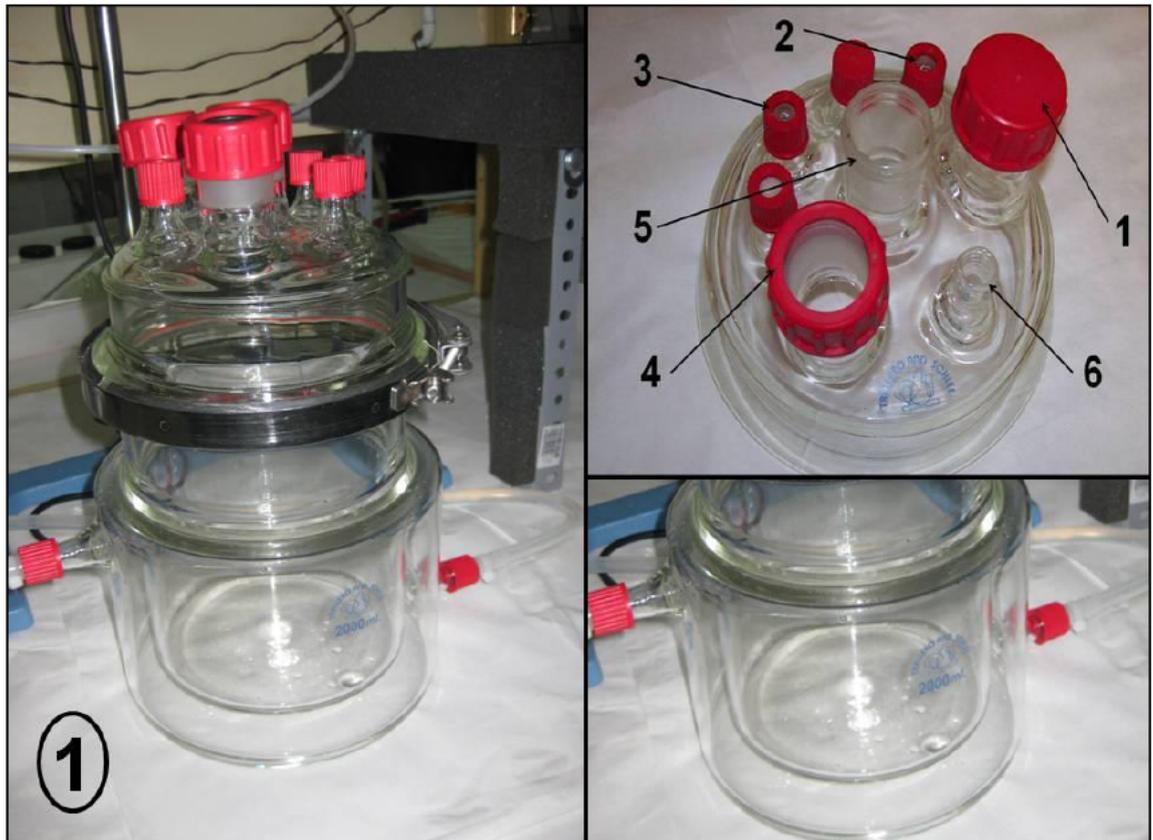


Figura 16. Reactor con tapa de ocho salidas y camisa de temperatura.

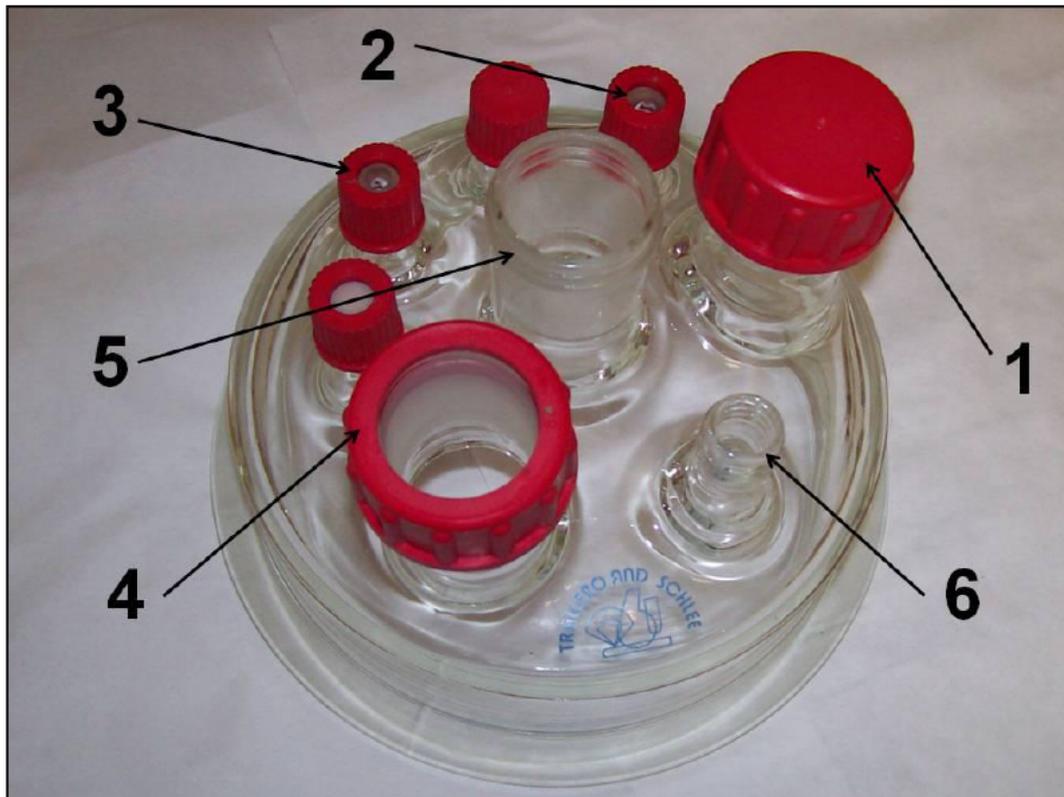


Figura 17. Tapa del reactor.

El reactor encamisado es de vidrio y tiene una capacidad de 2 litros (Figura 16). Tiene una tapa de ocho salidas (parte superior derecha de la figura 16 y con más detalle en la Figura 17) de diferentes tamaños y propósitos.

La salida central (Rosca GL-25) es la correspondiente a la agitación, ya que la varilla de la agitación mecánica (nº5 en la Figura 17) se introduce por medio de ella con el objetivo de mantener el sedimento en suspensión durante el tiempo de ensayo.

Por las bocas de números 1 y 4, ambas de tamaño de rosca GL-29 se toman las muestras y se coloca el electrodo de pH a fin de tener una medida continua de esta variable.

La boca número 6 es una rosca GL-18 que se utiliza para la salida de los gases producidos o introducidos durante el proceso de lixiviación.

Las cuatro salidas restantes son de diámetro GL-14. Una de ella (la nº 2) es por la que se introduce el tubo de adición de ácido, por la nº 3 se mete la

sonda de temperatura que está conectada al baño de circulación y las dos restantes permanecen cerradas.



Figura 18. Parte del equipo utilizado en el ensayo.

En la Figura 18 se muestra la bomba peristáltica (2) que controla la adición de ácido en función de la orden enviada por el controlador de pH (3). Este controlador de pH recibe la medida del electrodo y si ésta excede en 0.05 unidades de pH se da la orden de adición de ácido, acción que no para hasta que se alcanza el pH objetivo. El número 4 corresponde al baño de circulación, que mantiene la temperatura de la mezcla a 20 ± 0.5 °C tal y como indica el estándar 14997.

Con el objetivo de comprobar el funcionamiento del equipo y evaluar la movilidad de los metales a un posible pH resultado de fugas de CO₂, se lleva a cabo un ensayo 14997 con un pH objetivo igual a 6.

A continuación se muestran los pasos a seguir en la preparación del ensayo:

1. El ensayo se realiza a una temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.
2. La relación $L/S=10$. Considerando la capacidad del reactor, se ha decidido utilizar 1200 ml de líquido por cada 120 g de materia seca. Como el sedimento a utilizar tiene el contenido inicial de agua, es necesario tener en cuenta el cálculo de la humedad.
3. Para asegurar un $\text{pH}=6$ se utilizará ácido nítrico 2M.
4. Se fija el pH objetivo en el controlador ($\text{pH}=6$) con una histéresis de ± 0.05 de forma que el valor de pH no sea ni mayor que 6,05 ni menor que 5,95.
5. Se agita la suspensión durante 15 min para mantener en suspensión todo el sólido y se da por comenzado el ensayo.
6. El pH medido en continuo durante todo el tiempo de ensayo. El tiempo total será de 96 horas con el objetivo de asegurar el equilibrio en base a una nota contemplada en la norma así como a diversos autores (Cappuyens and Swennen et al 2005 y 2008, Horckmans et al 2007, Centioli et al 2008). Esta variación conlleva una modificación en la condición de equilibrio: el consumo de ácido menos al 2% se comprobará en los intervalos de tiempo de t_{0+44} a t_{0+48} , de t_{0+48} a t_{0+72} y de t_{0+72} a t_{0+96} . Otra modificación respecto a la norma es el tamaño de partícula, que en nuestro caso es de 2 mm.
7. A determinados tiempos de ensayo se toman muestras para el estudio de DOC y/o metales (Tabla 1):

Tabla 1. Secuenciación de la toma de muestras y análisis

Muestra	Tiempo	Metales	DOC
1	t_0	X	X
2	t_{0+30}	X	
3	t_{0+1h}	X	
4	t_{0+3h}	X	
5	t_{0+6h}	X	
6	t_{0+12h}	X	X
7	t_{0+24h}	X	X
8	t_{0+48h}	X	X
9	t_{0+72h}	X	X
10	t_{0+96h}	X	X

Las muestras se cogen con una jeringa, se filtran a 0.45 μm utilizando filtros de nitrocelulosa (Figura 19) y posteriormente son analizadas.



Figura 19. Filtro del sedimento húmedo.

Es importante remarcar que la desviación de pH a t_{0+4h} no debe exceder las 0.3 unidades respecto al valor de pH preestablecido. Si esto no se cumple, se debe abortar el procedimiento de lixiviación y volver a empezar con otra fuerza de ácido.

En la Figura 20 se muestra de forma esquemática las diferentes comprobaciones de equilibrio:

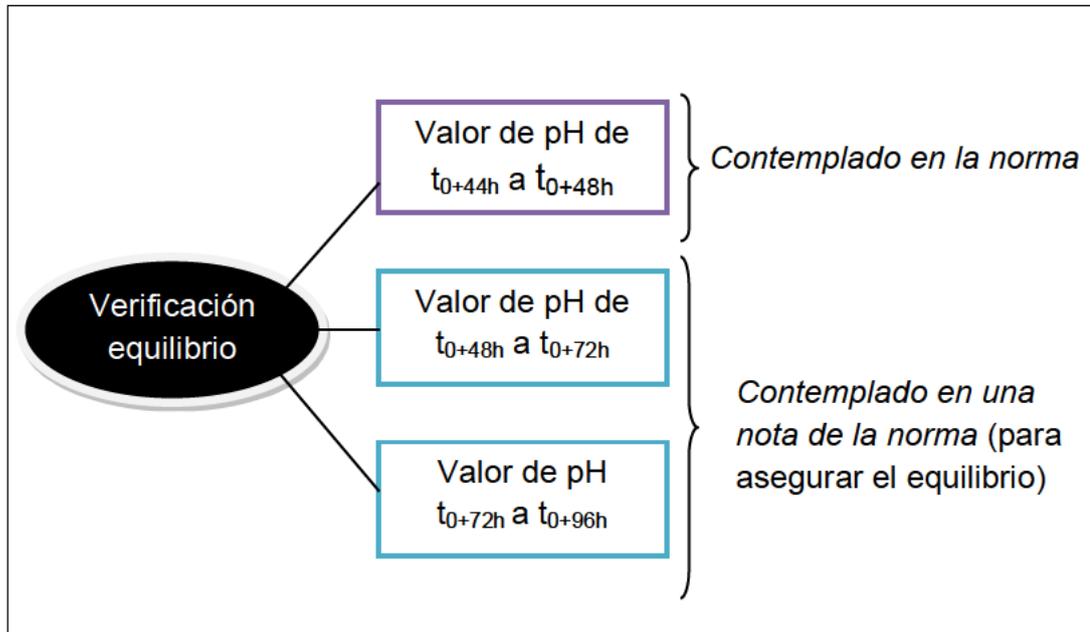


Figura 20. Verificación del equilibrio en el ensayo de pH estático.

3.3.3 ANALISIS QUIMICOS EN LOS LIXIVIADOS

La medida de COD (Carbono Orgánico Disuelto) se lleva a cabo en un laboratorio externo por método de la diferencia de Carbono Orgánico Total que es igual al Total de Carbono (TC) – Carbono Inorgánico Total (TIC) ($TOC = TC - TIC$) utilizando el “*Shimadzu TOC-V Analyzer*” y siguiendo la norma UNE-EN 1484.

La concentración de los diferentes elementos (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) en los lixiviados se realizó en un laboratorio externo por medio de los equipos “*Optima 3200RL IPC-OES Perkin Elmer*” y el “*Agilent 7500ce ICP-MS*”.

RESULTADOS.

4. RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS ENSAYOS DE DEPENDENCIA DE pH 14429 y 14997

Se llevó a cabo una lectura exhaustiva de ambas normas y a continuación se detallarán los aspectos más relevantes de cada una de ellas:

Ambas normas se utilizan para caracterizar el comportamiento de matrices sólidas y su objetivo es llegar al equilibrio al final del procedimiento.

El tamaño de partícula del sólido ha de ser de 1 mm con el objetivo de facilitar el equilibrio.

Se requieren ocho valores finales de pH y la máxima diferencia entre dos valores consecutivos de pH no debe exceder de 1,5 unidades.

La relación L/S es de 10 y la condición de equilibrio se verifica al final del procedimiento de lixiviación.

Los resultados se expresan en mg/l de los constituyentes para cada valor final de pH. Para cada valor final de pH también se obtiene la cantidad de ácido que se añade en mol H⁺/Kg de materia seca, y la cantidad de base como mol OH⁻/Kg de materia seca. También se determina la ANC o BNC del sólido.

En definitiva, la aplicación de estos métodos de ensayo por si solos no son suficientes para determinar el comportamiento detallado en la lixiviación de un residuo en condiciones específicas; sin embargo ambos ensayos si son útiles para :

1. Calificación y cuantificación de la resistencia de los materiales a los ataques ácido/base y la cantidad necesaria de ácido/base para alcanzar un nivel dado de pH final.
2. Identificación de las tendencias del comportamiento químico y la disponibilidad de los niveles de los componentes a distintos valores de pH bajo las condiciones experimentales de dichos ensayos.

3. Como base de referencia para los diferentes ensayos de lixiviación.

En cambio, no están destinados a la cuantificación de las concentraciones objetivas. Son aproximaciones, que corresponden a la situación próxima de equilibrio químico.

A la hora de comparar dichas normas se encuentran algunas diferencias que se resumen en la Tabla 2:

Tabla 2. Principales diferencias entre los ensayos UNE-CEN/TS 14429 y UNE-CEN/TS 14997

Ensayo UNE-CEN/TS 14429	Ensayo UNE-CEN/TS 14997
Adición inicial de ácido o base.	No adición inicial de ácido o base.
Para la medición del pH se detiene la agitación y se deja 5 min reposar.	No se para la agitación hasta final del procedimiento.
Adición de ácido o base a 30 min, 2 h y 4 h.	Adición ácido o base cuando se necesita durante todo el procedimiento hasta el final.
Medición pH a 30 min, 2 h, 4h, 44h y 48h.	Medición continua del pH.
Porciones de ensayo separadas se someten a lixiviación a una relación L/S fija con lixiviantes que contienen cantidades preseleccionadas de ácido o base con el fin de llegar a valores de pH estacionarios al final del periodo.	Porciones de ensayo separadas se someten a lixiviación a una relación L/S fija con lixiviantes donde el pH se ajusta y controla a unos valores pre-establecidos.
Tiene tres periodos: <ol style="list-style-type: none"> 1. Periodo A: de t_0 a t_0+4h adición de ácido/base 2. Periodo B: de t_0+4h a t_0+44h periodo de equilibrio 3. Periodo C: de t_0+44h a t_0+48h periodo de verificación de la condición de equilibrio 	Tiene dos periodos: <ol style="list-style-type: none"> 1. Periodo A (de equilibrado): de t_0 a t_0+44h a un pH continuamente controlado. Se registra cantidad de ácido o base añadidos. 2. Periodo B (de verificación): de t_0+44h a t_0+48h a un pH continuamente controlado. Se registra cantidad de ácido o base añadidos.
Condición de equilibrio: En las últimas 4h la $\Delta pH < 0.3$ unidades pH.	Condición de equilibrio: Consumo ácido/base en las últimas 4 h $< 2\%$ consumo ácido/base total

4.2 INFORMACIÓN OBTENIDA EN LA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A continuación se muestran en forma de tablas la información obtenida de los artículos seleccionados fruto de la revisión bibliográfica realizada, para cada uno de los ensayos estudiados (*UNE-CEN/TS 14429* y *UNE-CEN/TS 14997*).

Estas tablas están divididas en dos partes, una la parte en la que se aplica la norma *UNE-CEN/TS 14997* (Tabla 3) y otra en la que se aplica la norma *UNE-CEN/TS 14429* (Tabla 4). Ambas partes contienen información del autor o autores del trabajo (con más detalle en la bibliografía), los materiales que se usaron en el ensayo, los metales que se midieron, el diámetro de partícula (D_p), el tiempo que duró el ensayo y los distintos valores de pH que se estudiaron.

Tabla 3. Características de aplicación del ensayo normalizado UNE-CEN/TS 14997, sobre diferentes materiales

Autor	Residuo	Metales/elemento que mide	Dp (mm)	tiempo (h)	pH
NORMA 14997 (2007)	-		1	48	4 a 12
Dijkstra et al, 2006	IRSU cenizas de fondo	Al,Ca,SO4,Mg,Si,Fe,Na,Ni,Zn,Cd,Cu,Pb,Mo,Sb,DOC	2	168 h. Muestras: 3,6,24,48,168h	4, 6, 8, 10, 12
Dijkstra et al, 2006	IRSU cenizas de fondo	Al,Cu,Fe,Mo,DOC	4	48	2,4,6,7,8,9,10,12
Dijkstra et al, 2008	IRSU cenizas de fondo	Na,Al,Fe,Ca,Si,Mg,Cl,Ni,Cu,Zn,Cd,Pb,Mo	4	48	2 a 12
Ganne et al, 2006	escorias metálicas	Al,As,Ca,Cd,Cu,Fe,K,Mg,Mn,Na,Ni,Pb,Zn	2	96 h. Muestras: 0,30m,1,3,6,12,24,48,72,96h	2, 4, 6, 8, 10
Vitková et al, 2008	cenizas volantes	Pb,Cd,Zn,Na,Cu,TIC	-	48	3,4,5,6,7,8,9,10,11
Vitková et al, 2009	cenizas volantes	Pb,Cd,Zn,Sb,As,Na,K,Ca,Mg,Fe,Mn,Ni,Al,Si,Cr,Co,Ni,Cu,Se,Sr,Ba,S	-	48	3,4,5,6,7,8,9,10,11
Vitková et al, 2013	cenizas volantes	Al,As,Ba,Be,Bi,Ca,Cd,Co,Cr,Cu,Fe,K,Mg,Mn,Mo,Ni,P,Pb,S,Sb,Se,Si,Sn,Sr,Ti,V,Zn	-	48 h y 168 h (dos experimentos)	5 a 12
Vitková et al, 2011	polvo con cobre	Ni, Pb, Cd, Co, Si, Cu, Zn, DOC	-	48	3;4;4,5;5;5,5;6;7
Vitková et al, 2011	polvo con cobre	Na,K,Ca,Mg,Fe,Al,Si,Ba,Sr,S,Mn,Co,Ni,Cu,Zn,Se,Mo	varios	48	4,5,6,7,8,9,10,11,12

Tabla 3. Características de aplicación del ensayo normalizado UNE-CEN/TS 14997, sobre diferentes materiales (continuación)

Autor	Residuo	Metales/elemento que mide	Dp (mm)	Tiempo (h)	pH
NORMA 14997 (2007)	-		1	48	4 a 12
Cappuyns and Swennen (2008)	suelos y sedimentos	Al,As,Ba,Cd,Co,Cr,Cu, Ni,Pb,Zn,Fe,Mn,K,P, Ca,DOC	2	96 h. Muestras: 0,30min,1,3,6,12,24,48,72,96	2, 4, 6
Cappuyns and Swennen (2008)	suelos, sedimentos y materiales de desecho	Ca,Fe,K,Al,As,Cd,Cr, Cu,Mn,Ni,Pb,Zn,DOC, TOC	2	96 h. Muestras: 0,30min,1,3,6,12,24,48,72,96	2, 4, 6, 8, 10
Cappuyns et al, 2004	sedimentos dragados	Cd,Zn,Ni,Fe,DOC,Al, Ca,Cd,Cr,Cu,K,Mg,Mn, Pb	2	96 h. Muestras: 0,30min,1,3,6,12,24,48,72,96	2, 4, 6
Cappuyns and Swennen (2005)	sedimentos de río	Cd,Zn,As,Mg,Al,K,Ca, Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Ba, Pb,SO4-2	1	96 h. Muestras: 0,30min,1,3,6,12,24,48,72,96	4, 6
Centioli et al, 2008	sedimento contaminado	Cd,Cu,Ni,Pb,Zn	-	48	2 a 12
Horckmans et al, 2007	suelos contaminados	Cd,Zn,Al,Ca,Fe,Cu,D OC	2	96 h. Muestras: 0,30min,1,3,6,12,24,48,72,96	4, 7
Shitza et al, 2009	sedimento contaminado	Cr,Ca,Al,Fe,Mg,Ni,Na, Zn,Cu,Co,Mn	2	96 h. Muestras: 1,3,6,12,24,48,72,96	2 a 10
Van Herreweghe (2002)	suelos contaminados	Mg,Al,Ca,V,Cr,Mn,Fe, Co,Ni,Cu,Zn,As,Se,Cd, Pb	2	96 h. Muestras: 0,30min,1,3,6,12,24,48,72,96	1, 3, 5, 7, 9, 11
Ensayo (2013-2014)	sedimento	As,Cd,Cr,Cu,Ni,Pb,Zn	2	96 h. Muestras : 0,30min,1,3,6,12,24,48,72,96 h	0 a 14

Tabla 4. Características de aplicación del ensayo normalizado UNE- UNE-CEN/TS 14429, sobre diferentes materiales

Autor	Residuo	Metales/elemento que mide	Dp (mm)	Tiempo (h)	pH
NORMA 14429 (2005)	-		1	48	4 a 12
Carter et al, 2009	suelos	Mg,Ba,Ca,K,Sr,Al,Zn, Cu,Mn,Si,P,Ni,Fe,Cl,S	-	48	4 a 12
Palumbo-Roe (2009)	restos mineros zinc y plomo	Pb,Zn,DOC	2	48	4 a 12
Quina et al, 2009	residuos sólidos municipales	Pb,Cd,Zn,Cr,Ni,Cu,Na ,K,Ca,Cl,DOC	125 micras (Quina et al, 2008a)	48	4 a 12
Rigol et al, 2009	lodos, diferentes suelos	Ca,Mg,Al,Fe,Mn,Cd,Zn ,Cu,Pb,As,DOC	2	168	0 a 12
Van der Sloot et al, 2007	residuos estabilizados	DOC,Cu,Mo,Pb,Zn	-	48	2 a 13
Van der Sloot et al, 2012	residuos de extracción	Al,As,Ba,Be,Bi,Ca,Cd, Co,Cr,Cu,Fe,K,Mg,Mn ,Mo,Ni,P,Pb,S,Sb,Se, Si,Sn,Sr,Ti,V,Zn,DOC, TOC,TIC	-	6 años (experimento a largo plazo)	3 a 13
Cappuyns and swennen (2013)	sedimentos y suelos	As,Cr,Ni,Pb,Zn,Cu,Al, Ca,Fe,K,Mg,P,S,Cd,C o,Cr,Cu,Mn	<1 y <125 μm	168 h. Muestras: 0,1,3,6,12,24,48,72,96,120/168	4
Cappuyns and Swennen (2012)	sedimento de río	Cd,Cu,Mn,Pb,Zn,As,Al ,Fe,P,Ca,DOC,DIC	-	96 h. Muestras: 0,30 min,1,3,6,12,24,48,72,	2,4,6,8,9,11

La Tabla 3, correspondiente a la norma UNE-CEN/TS 14997 contiene artículos en relación a residuos sólidos urbanos incinerados (*MSWI bottom ash*), escoria de metales (*metallic slags*), cenizas volantes (*fly ash*), polvo con cobre, suelos y sedimento (*soils and sediment*), suelos, sedimento y material de desecho (*soils, sediment and waste materials*), sedimento

dragado (*land-disposed dredged sediment*), sedimentos del río (*river sediment*), sedimento contaminado (*polluted sediment*) y suelo contaminado (*contaminated soils*). Mientras, la parte en la que se aplica la norma UNE-CEN/TS 14429 (Tabla 4) contiene artículos en relación con suelos (*soils*), restos mineros Zn y Pb, residuos sólidos municipales (*municipal solid waste*), lodos (*sludges*), residuos estabilizados (*stabilised wastes*), residuos de extracción (*extractive wastes*), sedimento y suelos (*sediment and soils*), sedimentos de río (*river sediment*), sedimento (*sediment*).

La mayoría de los autores no suelen cumplir la norma del ensayo en cuanto al tamaño de partícula, utilizándose mayoritariamente tamaños de 2 mm, ni en cuanto al tiempo de ensayo de 48 horas (Shitza et al, 2009 96 horas, Cappuyns and Swennen 2013 168 horas), especialmente en sedimentos; estos autores indican la necesidad de aumentar el tiempo de ensayo respecto a la norma con objeto de llegar a las condiciones de equilibrio. Se observa también que la norma más utilizada es la UNE-CEN/TS 14997 midiendo mayoritariamente metales como As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn.

El rango de pH estudiado mayoritariamente es de entre 4-12, siendo escasos los estudios que abordan pH menores (hasta pH=0) ó pH mayores (pH=14).

La motivación para realizar estas tablas fue conocer el grado de uso de las normas de dependencia de pH, los sólidos a los que se aplica así como las condiciones utilizadas por otros equipos de investigación.

4.3 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DEL SEDIMENTO

4.3.1 HUMEDAD

El sedimento estudiado en el ensayo presenta una humedad del 51.26% a tener en cuenta en los cálculos previos al ensayo experimental. La tasa de contenido en humedad se ha calculado tal y como se explicó en el desarrollo experimental del presente proyecto:

$$\left. \begin{array}{l} \text{MD} = 14.63 \text{ g} \\ \text{MW} = 30.01 \text{ g} \end{array} \right\} \text{H} = \frac{(11.1111)}{11} \cdot 100 = \frac{(11.11111111)}{11.11} \cdot 100 = 51.26\%$$

4.3.2 DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO Y CONTENIDO TOTAL EN SEDIMENTO

El Carbono Orgánico que tiene el sedimento estudiado es del 4,83% (peso / peso), es decir :

$$\frac{4.83 \text{ g Carbono Orgánico}}{100 \text{ g sedimento}}$$

En la Tabla 5 se muestran los valores de contenidos de metales y óxidos del sedimento estudiado:

Tabla 5. Resultados del análisis de contenido del sedimento estudiado.

<u>Elementos</u>	<u>Ppm (mg/kg)</u>	<u>Óxidos</u>	<u>%</u>
As	59	SiO ₂	52.05
Cd	13	Al ₂ O ₃	8.61
Cr	72	Fe ₂ O ₃	4.60
Cu	48	MnO	0.03
Ni	36	MgO	2.15
Pb	564	CaO	7.71
Zn	5220	Na ₂ O	1.58
-	-	K ₂ O	1.89
-	-	TiO ₂	0.60
-	-	P ₂ O ₅	0.16

Se puede observar que la mayor concentración de elementos minoritarios es de Pb y Zn siendo la del resto menor que 80 ppm. Asimismo el óxido

mayoritario es el SiO_2 con un 52,05% con mucho menores contenidos de Al_2O_3 y de CaO con 8,61% y 7,71% respectivamente.

4.4 PUESTA A PUNTO DEL ENSAYO DE LIXIVIACIÓN DE pH ESTÁTICO EN LABORATORIO

Se han realizado pruebas de funcionamiento del sistema experimental para determinar las condiciones óptimas de funcionamiento. La relación líquido/sólido utilizada ha sido de 1200 ml / 120 g, tal y como establece la norma utilizada.

Tanto la varilla como la pala de agitación utilizadas son de teflón (PTFE) ya que el agua de mar corroe los aceros inoxidable comerciales. La pala es una media luna de 7,5 centímetros de diámetro que asegura una agitación homogénea en todo el reactor. La agitación se ha mantenido constante a valores de 235 rpm, obteniéndose la suspensión homogénea del sólido en el líquido durante todo el periodo de funcionamiento del ensayo. Esta constante homogeneización, unido al continuo control de la temperatura (20°C), asegura el cumplimiento de los requisitos de la norma CEN/TS 14997.

El control de los valores de pH ha sido efectivo con unas desviaciones máximas de 0.05 unidades de pH en todo el rango de pH objeto de estudio en estas pruebas (5; 5,5; 6; 6,5, 7).

La toma de muestras ha sido realizada mediante una jeringuilla de 20 ml a la que se le ha unido un tubo de teflón para poder muestrear sin parar el ensayo. Tras el proceso de filtrado, la torta es devuelta a la suspensión para que la cantidad de sólido en el reactor no se vea modificada. Ambos procesos se han podido realizar sin problemas operacionales.

Al finalizar el ensayo, la limpieza del reactor se realiza mediante el paso de varias tandas de agua con jabón, agua de arrastre, agua acidulada y agua desionizada.

El sistema experimental puesto en marcha en el laboratorio ha resultado fiable y relativamente sencillo de operar.

4.5 RESULTADOS DEL ENSAYO DE pH ESTÁTICO UNE-CEN/TS 14997 A pH 6

En la Tabla 6 se muestran los resultados de los metales analizados a lo largo del ensayo de pH estático

Tabla 6. Resultados de metales (ppb) con el tiempo (horas) en el ensayo de pH estático a pH=6

<i>Muestra</i>	<i>t (h)</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>
1	0	0,89	4,23	2,17	85,79	5,51	0,24	7,50
2	0,5	1,01	11,79	1,50	61,02	8,51	0,43	4,89
3	1	0,97	18,35	0,79	87,10	9,13	0,16	3,80
4	3	1,01	38,30	1,18	273,84	8,80	0,15	5,54
5	6	1,15	40,30	2,41	407,13	9,93	0,35	8,73
6	12	0,77	50,16	0,82	758,84	12,31	0,21	13,40
7	24	1,12	69,30	1,02	1.565,67	13,00	0,28	22,42
8	48	1,91	95,81	3,50	4.468,53	8,12	3,71	76,75
9	72	3,12	137,81	5,95	12.941	6,51	3,84	140,14
10	96	1,00	137,20	1,71	16.666	3,94	4,32	135,54

El comportamiento de lixiviación con el tiempo a pH 6 del As y de los metales estudiados se muestra en las Figuras 21-25. Los resultados de metales se muestran en forma de gráfica conjunta en escala logarítmica, así como en gráficas individualizadas agrupando los metales en función de la cantidad máxima liberada; así se muestran la evolución del As, la evolución conjunta de Cd, Cr y Cu, la evolución conjunta de Pb y Ni; y finalmente la evolución del Zn que llega a valores cercanos a 17.000 ppb.

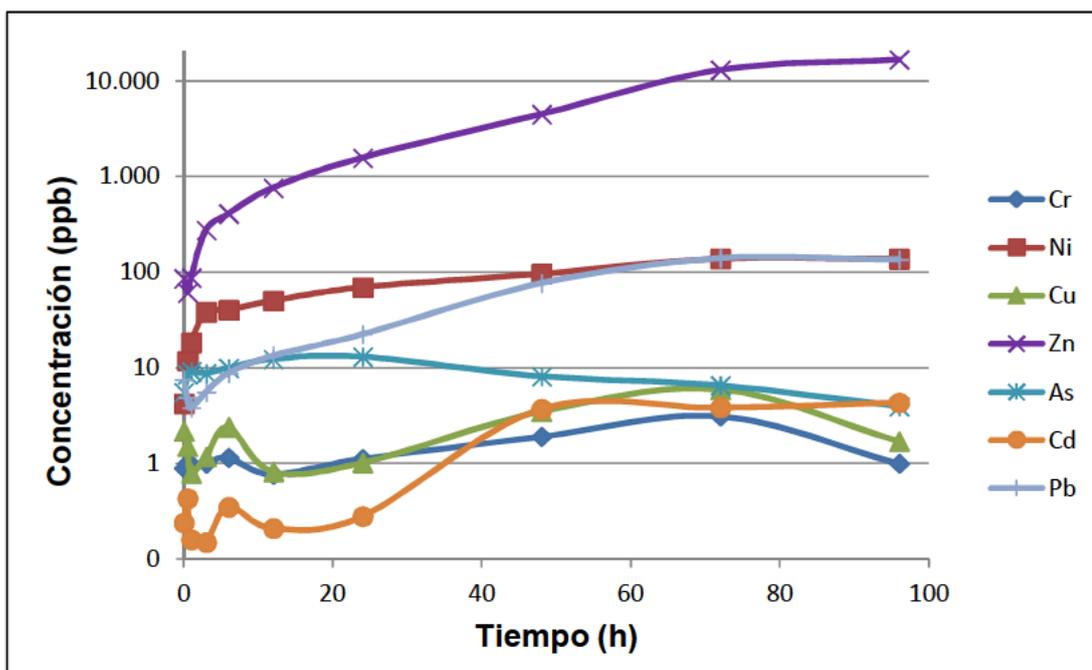


Figura 21. Evolución de la concentración de As, Cr, Cu, Cd, Ni, Pb y Zn

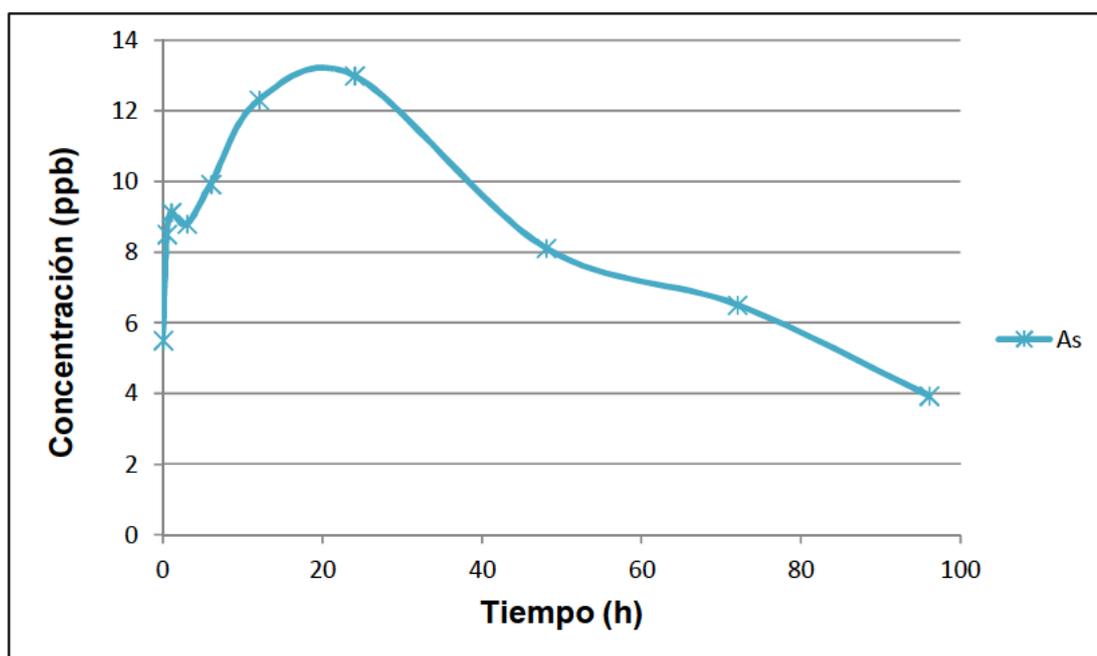


Figura 22. Evolución temporal de la concentración de As

Al pH de trabajo de 6, contrariamente a los metales estudiados, el Arsénico presenta un máximo de lixiviación a las 20 horas de ensayo y posteriormente disminuye casi exponencialmente con el tiempo. Este comportamiento para el As a pH ácidos-neutros (2-8) ha sido observado

previamente por otros autores (Ganne et al., 2006; Cappuyns and Swennen 2008b; Cappuyns et al., 2013) y ha sido interpretado en términos de readsorción de arsenato o arsenito sobre la superficie de sedimento cargada positivamente, debido a su naturaleza anionica. Este comportamiento también ha sido previamente referenciado para Ba y P que lixivian de sedimentos a pH ácido, y en los que tiene lugar una precipitación o readsorción en minerales de arcilla, oxohidróxidos de hierro o materia orgánica (Cappuyns et al., 2004a).

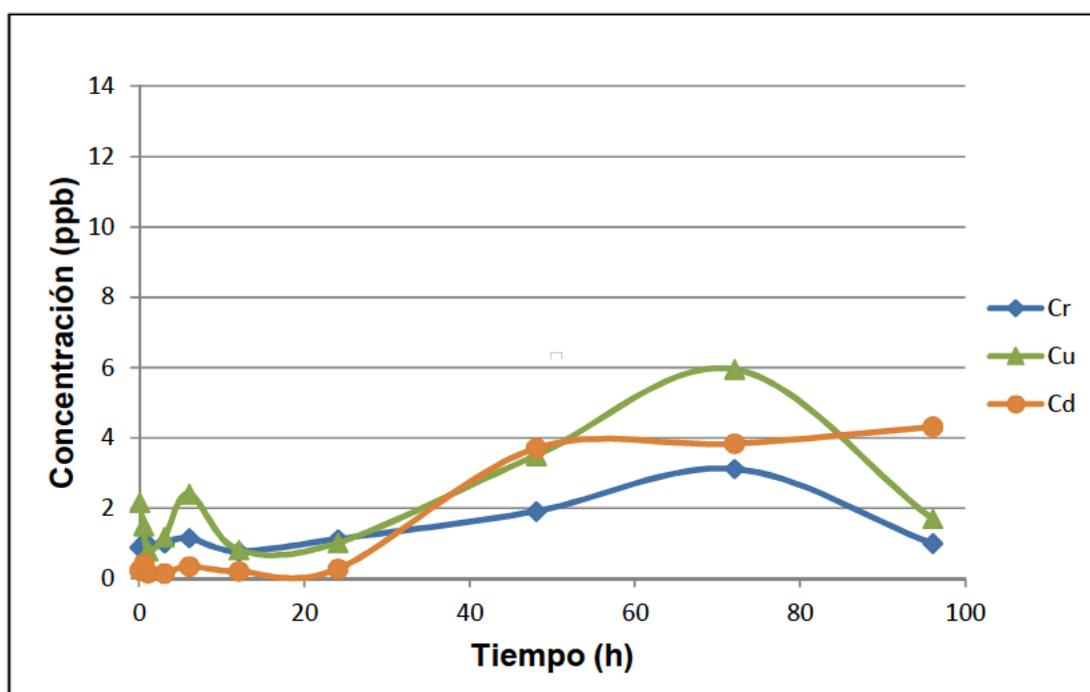


Figura 23. Evolución temporal de la concentración de Cr, Cu y Cd

Las concentraciones de Cr y Cd aumentan ligeramente desde valores de 1 ppb hasta valores de 2 ppb y 4 ppb manteniéndose constantes a partir de las 48 h de experimentación. Los valores de Cu, aunque con un máximo de 6 ppb a las 70 horas de experimentación, oscilan en un valor medio de $2,1 \pm 1,6$ ppb. En los tres metales existe una primera etapa de unas 30 h donde la lixiviación de los metales fuertemente unidos a la matriz sólida, es lenta y a partir de este momento la lixiviación se acelera hasta los valores finales. Las fluctuaciones que tienen lugar pueden ser debidas a reacciones de precipitación, aunque el estrecho margen de concentraciones puede hacer pensar en que se está dentro del error de medida analítico.

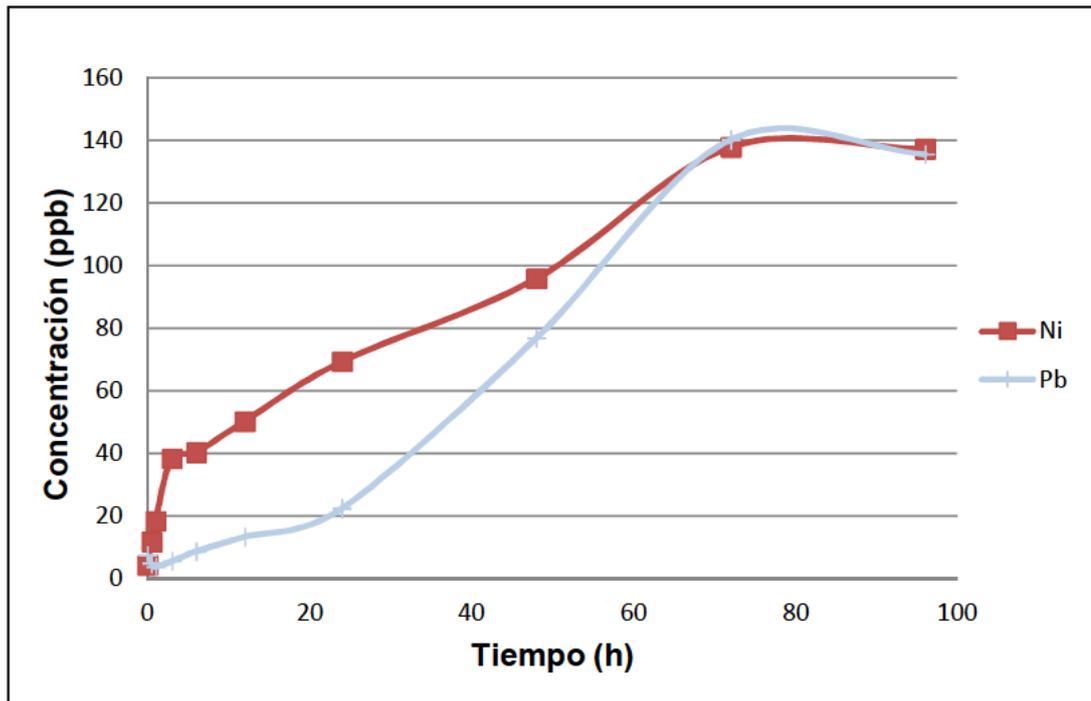


Figura 24. Evolución temporal de la concentración de Ni y Pb

La lixiviación de Ni y Pb aumenta progresivamente con formatos de evolución diferentes (exponencial y lineal para el Ni y exponencial para el Pb), llegándose al equilibrio a las 70 horas de ensayo.

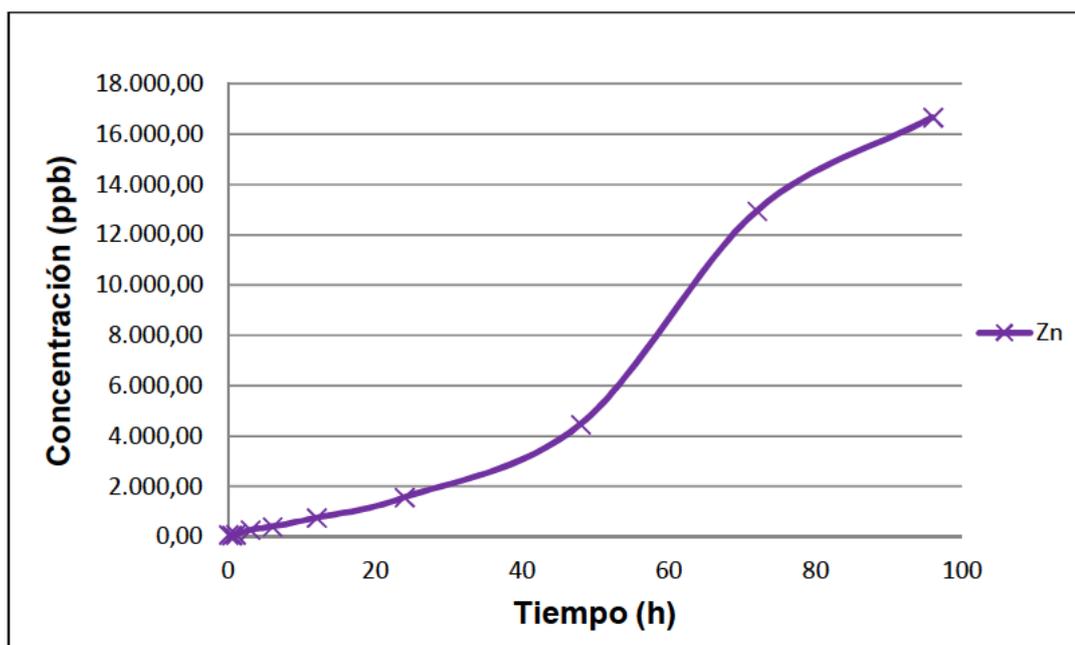


Figura 25. Evolución temporal de la concentración de Zn

Los resultados observados para el Zn muestran una lixiviación inicial lenta y un posterior aumento exponencial de la cantidad de Zn liberada no llegándose al equilibrio al final del ensayo (96 h). Este comportamiento ha sido previamente relacionado con la oxidación lenta de sulfuros metálicos durante la lixiviación en ensayos de pH estático de sedimentos subóxicos (Ho et al., 2012).

Se puede observar que la mayoría de las concentraciones aumentan considerablemente en las dos últimas muestras (a las 72 y 96 horas), excepto el As que tiene su mayor concentración en la séptima muestra (a las 24 horas de ensayo).

Según el análisis, destaca notablemente el Zn por su elevada concentración al final del ensayo, por lo que es el metal más abundante que hay. El Pb y Ni le siguen el paso pero con cantidades notoriamente menores (en torno a 16.500 ppb menos que el Zn), llegando a este valor máximo a las 72 horas de ensayo. El As en cambio llega a su máxima concentración a las 24 horas de ensayo con 13 ppb. Finalmente el Cr, Cu y Cd son los metales con menor concentración a las 72 y 96 horas respectivamente.

A continuación se exponen los resultados del análisis de COD en forma de gráfica (Figura 26) y tabla (Tabla 7).

Tabla 7. Resultados de Carbono orgánico Disuelto (COD) con el tiempo (h) en el ensayo de pH estático a pH=6

Muestra	t (h)	COD (mg/l)
1	0	2,34
2	12	7,71
3	24	10,01
4	48	8,96
5	72	10,21
6	96	10,30

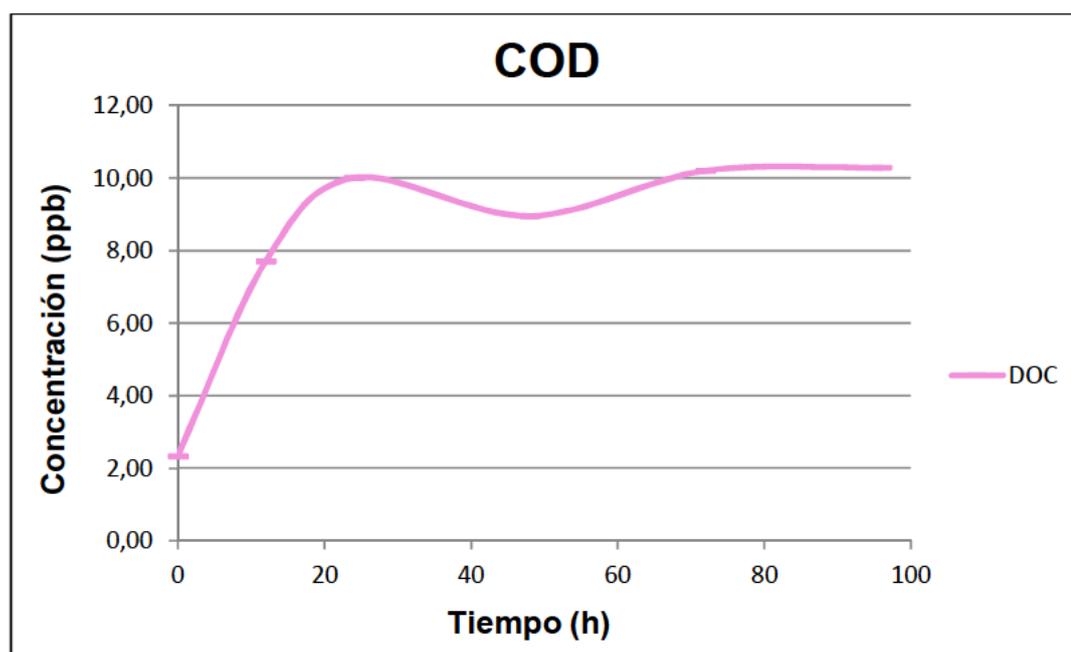


Figura 26. Evolución temporal de la concentración de COD lixiviada

En cuanto al COD se puede observar que inicialmente la concentración aumenta en función del tiempo hasta que se alcanza un valor constante de equilibrio de $9,87 \pm 0,9$ mg/l a las 24 horas de ensayo. El valor máximo alcanzado coincide con el aumento de la concentración de Cr, Cd y

especialmente Cu, metales a los que se ha asociado una movilidad dependiente de la materia orgánica disuelta.

CONCLUSIONES.

5. CONCLUSIONES

El análisis de la revisión bibliográfica de los ensayos de pH estático (pHstat) CEN/TS 14429 con adición inicial de ácido/base y CEN/TS 14997 con control continuo de pH pone de manifiesto:

- Los ensayos de lixiviación de pH estático proporcionan información útil sobre la cinética de liberación de metales de un sedimento.
- El ensayo con control continuo de pH permite una mejor estimación de la influencia del pH en la liberación de metales, siendo el ensayo más utilizado.
- Los ensayos pHstat, aplicados a sedimentos utilizan mayoritariamente tamaños de 2 mm, rangos de pH de entre 4-12 y tiempos de ensayo de 96h o 168 h, con objeto de llegar a las condiciones de equilibrio.

Respecto de la puesta a punto del sistema experimental de laboratorio para el ensayo de pH estático con control continuo de pH:

- Se han establecido las condiciones óptimas de funcionamiento en relación líquido/sólido de 1200 ml / 120 g, sistema de agitación a 235 rpm con material de teflón y control de la temperatura a 20°C
- El sistema experimental es fiable y sencillo de operar, con desviaciones máximas de 0.05 unidades de pH en todo el rango de pH objeto de estudio en estas pruebas (5; 5,5; 6; 6,5, 7).

Se ha obtenido el comportamiento de lixiviación de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn y DOC con el tiempo a pH 6, observándose:

- El As presenta un máximo de lixiviación a las 20 h y posteriormente disminuye exponencialmente con el tiempo debido a la readsorción de arsenato o arsenito sobre la superficie de sedimento.
- Cr, Cu, Cd, Ni y Pb aumentan con el tiempo llegando a valores de equilibrio. Zn no llega al equilibrio al final del ensayo (96 h).

Se plantea como trabajo futuro el ajuste matemático de los datos de concentraciones de metales obtenidos con expresiones que incorporen la capacidad de neutralización del sedimento; así mismo se plantea la realización de experimentos en un mayor rango de pH de interés (5-12) para simulación de fugas de CO₂ o vertidos ácidos/básicos por accidentes.

BIBLIOGRAFÍA.

6. BIBLIOGRAFÍA

- ACTLABS: Activation Laboratories, Canadá. [Consulta:24 octubre 2013]. Disponible en www.actlabs.com.
- ALONSO-SANTURDE, R.; COZ, A.; RODRÍGUEZ-OBESO, O.; ÁLVAREZ-GUERRA, M.; ANDRÉS, A.; VIGURI, J.R.; MANTZAVINOS, D.; KALOGERAKIS, N., 2008. Toxicity bioassays in core sediments from the Bay of Santander, northern Spain. *Environmental Research*, 106, 304-312.
- ALVAREZ-GUERRA, M.; VIGURI, JR.; CASADO-MARTÍNEZ, MC.; DELVALLS, TA., 2007. Sediment quality assessment and dredged material management in Spain: Part II, analysis of action levels for dredged material management and application to the Bay of Cádiz. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 3, 539-551.
- ARDELAN, MV.; STEINNES, E.; LIERHAGEN, S.; LINDE, SO., 2009. Effects of experimental CO₂ leakage on solubility and transport of seven trace metals in seawater and sediment. *Science of the Total Environment*, 407, 6255-6266.
- AVANZA CO₂. Captura y almacenamiento de CO₂. [Consulta: 27 enero2014]. Disponible en <http://www.minas.upm.es/investigacion/co2/cac.1.htm>
- BASALLOTE, M.D.; RODRIGUEZ-ROMERO, A.; BLASCO, J.; DELVALLS, A., RIBA, I., 2012. Lethal effects on different marine organisms, associated with sediment-seawater acidification deriving from CO₂ leakage. *Environmental Science and Pollution Research International*, 19, 2550-2560.
- BOE, 2008a, Resolución de 28 de noviembre de 2007. Boletín Oficial del Estado, N°34 de 2008. 08/02/2008 [en línea]. Disponible en : <https://www.boe.es>

- BOE 2008b, Resolución de 4 de marzo de 2008. Boletín Oficial del Estado, Nº81 de 2008. 03/04/2008 [en línea]. Disponible en : <https://www.boe.es>
- CAPPUYNS, V.; SWENNEN, R.; VERHULST, J., 2004a. Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilisation of trace metals from land-disposed dredged sediments. *Science of the Total Environment*, 333, 233-247.
- CAPPUYNS, V.; SWENNEN, R.; DEVIVIER, A., 2004b. Influence of ripening on pHstat leaching behaviour of heavy metals from dredged sediments. *Science of the Total Environment*, 333, 233. 247.
- CAPPUYNS, V.; SWENNEN, R., 2005. Kinetics of element release during combined oxidation and pHstat leaching of anoxic river sediments. *Applied Geochemistry*, 20, 1169. 1179.
- CAPPUYNS, V.; SWENNEN, R., 2008a. The application of pHstat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 185. 195
- CAPPUYNS, V.; SWENNEN, R., 2008b. The Use of Leaching Tests to Study the Potential Mobilization of Heavy Metals from Soils and Sediments: A Comparison. *Water, Air, Soil Pollut*, 191, 95-111.
- CAPPUYNS, V.; SWENNEN, R.; VASSILIEVA, E.; THI, T.; KY, N., 2013. Leachability of arsenic and heavy metals from blasted copper slag and contamination of marine sediment and soil in Ninh Hoa district, south central of Vietnam. *Applied Geochemistry*, 44, 80-92.
- CAPPUYNS, V.; ALIAN, V.; VASSILIEVA, E.; SWENNEN, R., 2013. pH dependent leaching behavior of Zn, Cd, Pb, Cu and As from mining wastes and slags: kinetics and mineralogical control. *Waste and Biomass valorization*. Published on line 20 October 2013.

- CARTER, C.M.; VAN DER SLOOT, H.A.; COOLING, D., 2009. pH-dependent extraction of soil and soil amendments to understand the factors controlling element mobility. *European Journal of Soil Science*, 60, 622-637.
- CEN : *Comité Europeo de Normalización*. European Committee for Standardization. [Consulta 8 octubre 2013]. Disponible en <http://www.cen.eu/you/Pages/default.aspx>
- CENTIOLI, D.; COMANS, R.; GAUDINO, S.; GALAS, CH.; BELLI, M., 2008. Leaching tests: useful tools for the risk assessment of contaminated sediments. *Ann Ist Super Sanità*, 44, 252-257.
- CHADWICK, R.A.; ZWEIGEL, P.; GREGERSEN, U.; KIRBY, G.A.; HOLLOWAY, S.; JOHANNESSEN, P.N., 2004. Geological reservoir characterization of a CO₂ storage site: The Utsira Sand, Sleipner, northern North Sea. *Energy*, 29, 1371-1381.
- CO₂ CRC : The Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies (CO₂CRC). [Consulta : 14 noviembre 2013]. Disponible en <http://www.co2crc.com.au/about/>
- Cuiden. Tecnología para combatir el cambio climático. [Consulta: 15 abril 2014]. Disponible en http://www.ciuden.es/images/documentos/castellano/captura_transporte_almacenamiento.pdf
- DE LARY, L.; LOSCHETTER, A.; BOUC, O.; ROHMER, J.; OLDENBURG. C.M., 2012. *E. Assessing health impacts of CO₂ leakage from a geological storage site into buildings : role of attenuation in the unsaturated zone and building foundation*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 9, 322-333.
- DIJKSTRA, J.; VAN DER SLOOT, A.; COMANS, N.J., 2006. The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. *Applied Geochemistry*, 21, 335-351

- DIJKSTRA, J.; VANZOMEREN, A.; MEEUSSEN, C.L.; COMANS, N.J., 2006. Effect of Accelerated Aging of MSWI Bottom Ash on the Leaching Mechanisms of Copper and Molybdenum. *Environ. Sci. Technol*, 40, 4481-4487
- DIJKSTRA, J.; MEEUSSEN, C.L.; VAN DER SLOOT, A.; COMANS, N.J., 2008. A consistent geochemical modelling approach for the leaching and reactive transport of major and trace elements in MSWI bottom ash. *Applied Geochemistry*, 23, 1544. 1562.
- *DIRECTIVA 2003/87/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 13 de octubre de 2003 [en línea]. Disponible en <http://www.fomento.gob.es>*
- ESMF: Earth System Models. [Consulta: 6 marzo 2014]. Disponible en <http://www.earthsystemmodeling.org/>
- FRAM, 2007. Framework for Risk Assessment and Management of Storage of CO₂ Streams in Geological Formations. Annex 1 to the OSPAR Guidelines for Risk Assessment and Management of Storage of CO₂ Streams in Geological Formations. *OSPAR Convention*.
- GANNE, P.; CAPPUYNS, V.; VERVOORT, A.; BUVÉ, L.; SWENNEN, R., 2006. Leachability of heavy metals and arsenic from slags of metal extraction industry at Angleur (eastern Belgium). *Science of the Total Environment*, 356, 69. 85.
- GER. Green Engineering and Resources Research Group. [Consulta: 11 diciembre 2013]. Disponible en <http://www.geruc.es>
- GUEVARA, E.; POLO, M., 2001. Contaminación de acuíferos por efecto de los lixiviados en el área adyacente al vertedero de desechos sólidos la Guásima, Municipio Libertador, Estado Carabobo. *Revista INGENIERÍA UC* [en línea] 2001, 8 (diciembre). [Consulta: 2 marzo 2014]. Disponible en <http://www.redalyc.org/comocitar.oa?id=70780202>

- HARMONISATION OF LEACHING TEST. [Consulta: 12 febrero 2014]. Disponible en www.leaching.net
- HASSAN, K.; FUKUSHI, K.; TURIKUZZAMAN, K.; MONIRUZZAMAN, S.M., 2013. *Effects of using arsenic iron sludge wastes in brick making*. Article in press. Available online 13 October 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.09.022>. Waste Management.
- Ho, H., Swennen, R., Cappuyns, V., Vassilieva, E., Van Gerven, T., Van Tran, T., 2012, Potential release of selected trace elements (As, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn) from sediments in Cam River-mouth (Vietnam) under influence of pH and oxidation. *Science of the Total Environment*. 435-436, 487-498. HOFFMAN, E.L., 1992. Instrumental neutron activation in geoanalysis. *J geochem explor*, 44, 297-319.
- HORCKMANS, L.; SWENNEN, R.; DECKERS, J., 2007. Retention and release of Zn and Cd in spodic horizons as determined by pHstat analysis and single extractions. *Science of the Total Environment*, 376, 86. 99.
- IPCC, 2013. Fifth Assessment Report (AR5). [Consulta: 19 marzo 2014]. Disponible en <http://www.ipcc.ch/report/ar5/>
- IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change. [Consulta: 29 octubre 2013]. Disponible en <http://www.ipcc.ch/index.htm>
- KALMAN, J.; RIBA, I.; DELVALLS, A.; BLASCO, J., 2012. Bioaccumulation and Effects of Metals Bound to Sediments Collected from Gulf of Cádiz (SW Spain) Using the Polychaete *Arenicola marina*. *Arch Environ Contam Toxicol*, 62, 22. 28.
- KOSSON, D.S.; VAN DER SLOOT, H.A.; SANCHEZ, F.; GARRABRANTS, A.C., 2002. An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science*, 19, 159-2004.
- LLANO ASTUY, T. 2009. *Caracterización básica de un sedimento extraído en Suances mediante ensayos de lixiviación estáticos y*

dinámicos+ Universidad Cantabria. Proyecto Fin de Carrera. Ingeniero Químico.

- LLORENS, M.C.; LÓPEZ, M.; PELLÓN, A.; ROBERT, M.; DIAZ, S.; GONZÁLEZ, A.; RODRÍGUEZ, N.; FERNÁNDEZ, A., 2010. Análisis del comportamiento de los lixiviados generados en un vertedero de residuos sólidos municipales de la ciudad de la Havana. Rev. Int. Contam. Ambient, 26(4), 313-325.
- LOUREIRO GARCÍA, S., 2012. *Comportamiento de lixiviación estática y dinámica de un sedimento contaminado: utilización de diferentes fuentes de acidez*+ Universidad Cantabria. Proyecto Fin de Carrera. Ingeniero Técnico Industrial especialidad Química Industrial.
- MIT CC&ST Program: Carbon Capture and Sequestration Technologies Program at MIT. [Consulta: 10 marzo 2014]. Disponible en <http://sequestration.mit.edu>
- MLO: Mauna Loa Observatory : [Consulta: 11 septiembre 2013]. Disponible en www.esrl.noaa.gov/gmd/obop/mlo.
- MORALES Y TORRES, 2008. Tecnologías de captura y secuestro de CO₂. C.M.Muñoz, director. 25 de mayo de 2008. Universidad de Chile. [Consulta: 14 enero 2014]. Disponible en <http://web.ing.puc.cl/~power/alumno08/co2capture/Informe%20captura%20y%20secuestro%20de%20CO2.pdf>
- MORENO, J.M., 2013. Materia : Un nuevo récord en las emisiones de CO₂ que ya no podemos ignorar. [Consulta: 10 enero 2014]. Disponible en <http://www.esmateria.com>.
- OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the north-east atlantic. London : OSPAR Commission. [Consulta: 12 abril 2014]. Disponible en <http://www.ospar.org/>
- PALUMBO-ROE, B.; KLINCK, B.; BANKS, V.; QUIGLEY, S., 2009. Prediction of the long-term performance of abandoned lead zinc mine

tailings in a Welsh catchment. *Journal of Geochemical Exploration* 100, 169. 181.

- PASTOR, J., 1994. *Vertederos controlados. Problemática de los lixiviados*. CSIC. [Consulta: 12 marzo 2014]. Disponible en <http://digital.csic.es/handle/10261/46985>
- PAYÁN, M.C.; GALAN, B.; COZ, A.; VANDECASTEELE, C.; R. VIGURI, J., 2012a. Evaluation through column leaching tests of metal release from contaminated estuarine sediment subject to CO₂ leakages from Carbon Capture and Storage sites. *Environmental Pollution*, 171, 174e184.
- PAYÁN, M.C.; VERBINNEN, B.; GALAN, B.; COZ, A.; VANDECASTEELE, C.; VIGURI, J., 2012b. Potential influence of CO₂ release from a carbon capture storage site on release of trace metals from marine sediment. *Environmental Pollution*, 162, 29-39.
- PAYÁN, M.C., 2013. *Análisis y modelado del comportamiento de lixiviación de metales de sedimentos contaminados en contacto con fugas de CO₂ procedentes de sistemas de captura y almacenamiento de carbono (CAC)*, tesis doctoral, Cantabria: Universidad de Cantabria.
- PAYÁN, M.C., 2013. Pb and Zn release from intertidal marine sediment in contact with acidified CO₂ seawater: Mathematical model for column leaching test. *Chemical Engineering Science*. 95, 85-93.
- PÉREZ-ESTAÚN, A.; GÓMEZ, M.; CARRERA, J., 2009. El almacenamiento geológico de CO₂, una de las soluciones al efecto invernadero. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 17.2, 179-189.
- PROTOCOLO DE LONDRES. The London convention and protocol: their role and contribution to protection of the marine environment. *International maritime organization*. [Consulta: 8 abril 2014]. Disponible en www.londonprotocol.imo.org

- QUINA, M.J.; BORDADO, J.; QUINTA-FERREIRA, R.M., 2009. *The influence of pH on the leaching behaviour of inorganic components from municipal solid waste APC residues*. *Waste Management* 29, 2483. 2493.
- RAE: Real Academia Española. [Consulta: 16 enero 2014]. Disponible en www.rae.es
- RIBA, I.; REGUERA, D.; FORJA, J.M.; DELVALLS, A., 2009. An integrated approach to determine sediment quality in areas above CO₂ injection and storage in agreement with the requirements of the international conventions on the protection of the marine environment. *Ecotoxicology*, 18, 1123. 1129
- RIBA, I.; KALMAN, J.; VALE, C.; BLASCO, J., 2010 : Influence of sediment acidification on the bioaccumulation of metals in *Ruditapes philippinarum*. *Environ Sci Pollut Res*, 17, 1519. 1528
- RIGOL, A.; MATEU, J.; GONZÁLEZ-NÚÑEZ, R.; RAURET, G.; VIDAL, M., 2009 .pHstat vs. single extraction tests to evaluate heavy metals and arsenic leachability in environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, 632, 69. 79.
- SHTIZA, A.; SWENNEN, R.; CAPPUYNS, V.; TASHKO, A., 2009., ANC, BNC and mobilization of Cr from polluted sediments in function of pH changes. *Environ Geol*, 56, 1663. 1678.
- *UNE-CEN/TS 14429 Normativa Caracterización de residuos. Ensayos de comportamiento de lixiviación. Influencia del pH en el lixiviado con adición inicial de ácido/base* (Octubre 2005).
- *UNE-CEN/TS 14997 Normativa Caracterización de residuos. Ensayos de comportamiento durante la lixiviación. Influencia del pH en el lixiviado con control continuo de pH* (Noviembre 2007).

- VAN DER SLOOT, H.A.; ESSER, P.M.; SUITELA, W.L.D., 2001. Harmonization of leaching test : leaching behaviour of Wood. *Heron*, 46 (4), pag. 239.
- VAN DER SLOOT, H.A.; MEEUSSEN, H.; KOSSON, D.S.; SANCHEZ, F., 2003. An overview of leaching assessment for waste disposal and material use. *Departament of Civil and Environmental Engineering [en línea]*. Vanderbilt University. [Consulta: 16 enero 2014]. Disponible en <http://www.leaching.net/leaching/downloads/>
- VAN DER SLOOT, H.A.; VAN ZOMERENA, A.; MEEUSSEN, J.; SEIGNETTE, P.; BLEIJERVELD, R., 2007. Test method selection, validation against field data, and predictive modelling for impact evaluation of stabilised waste disposal. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 354. 369.
- VAN DER SLOOT, H.A.; VAN ZOMEREN, A., 2012. Characterisation Leaching Tests and Associated Geochemical Speciation Modelling to Assess Long Term Release Behaviour from Extractive Wastes. *Mine Water Environ*, 31, 92. 103.
- VAN HERREWEGHE, S.; SWENNEN, R.; CAPPUYNS, V.; VANDECASTEELE, C., 2002. Chemical associations of heavy metals and metalloids in contaminated soils near former ore treatment plants: a differentiated approach with emphasis on pHstat-leaching. *Journal of Geochemical Exploration*, 76, 113. 138.
- VITKOVA, M.; ETTLER, V.; SEBEK, O.; MIHALJEVIC, M., 2008. Metal-contaminant leaching from lead smelter fly ash using pH-stat experiments. *Mineralogical Magazine*, 72, 521. 524.
- VITKOVA, M.; ETTLER, V.; ONDREJ, S.; MIHALJEVICA, M.; GRYGARC, T.; ROHOVEC, J., 2009. The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 427. 433.

- VITKOVA, M.; ETTLER, V.; HYKS, J.; ASTRUP, T.; KRIBEK, B., 2011. Leaching of metals from copper smelter flue dust (Mufulira, Zambian Copperbelt). *Applied Geochemistry*, 26, 263. 266
- VITKOVA, M.; ETTLER, V.; MIHALJEVIC, M.; SEBEK, O., 2011. Effect of sample preparation on contaminant leaching from copper smelting slag. *Journal of Hazardous Materials*, 197, 417. 423.
- VITKOVA, M.; HYKS, J.; ETTLER, V.; ASTRUP, T., 2013. Stability and leaching of cobalt smelter fly ash. *Applied Geochemistry*, 29, 117. 125
- WIDDICOMBE, S.; DASHFIELD, S.L.; MCNEILL, C.L.; A BEESLEY, H.R.; MCEVOY, A.; OXNEVAD, S.; CLARKE, K.R.; BERGE, J.A., 2009. Effects of CO₂ induced seawater acidification on in faunal diversity and sediment nutrient fluxes. *Marine Ecology Progress Series*, 379, 59-75.
- ZHANG, Y.; VOUZIS, P.; SAHINIDIS, N., 2011. GPU Simulations for Risk Assessment in CO₂ Geologic Sequestration. *Computers & Chemical Engineering*, 35 (8), 1631-1644.
- ZHENG, L.; APPS, J.A.; SPYCHER, N.; BIRKHOLZER, J.T.; KHARAKA, Y.K.; THORDSEN, J.; BEERS, S.; HERKELRATH, W.N.; KAKOUIROS, E.; TRAUTZ, R.C., 2012. Geochemical modeling of changes in shallow groundwater chemistry observed during the MSU-ZERT CO₂ injection experiment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 7, 202-217.