



Escola de Camins

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports
UPC BARCELONATECH

ESTUDIO DE LA EMISIÓN DE CONTAMINANTES DE LA ESCORIA NEGRA DE ACERÍA EN SUELOS NATURALES

Trabajo realizado por:

Alejandro Morales Caparros

Dirigido por:

Marilda Barra

Lucila Candela

Tutora externa:

Karmele Otegi Aldai

Grado en:

Ingeniería de la Construcción

Barcelona, **JUNIO 2014**

Departamento Ingeniería de la Construcción

TRABAJO FINAL DE GRADO

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar mi más sincero agradecimiento a Marilda Barra y Lucila Candela por confiar en mí y darme la oportunidad de realizar este trabajo.

A Karnele Otegi por haberme guiado durante todo el proyecto. Por todas las atenciones, por el tiempo que ha perdido conmigo y sobre todo por su apoyo.

También a todo el equipo del laboratorio del Departamento de Ingeniería de la Construcción, porque sin ellos las horas de laboratorio no hubiesen sido lo mismo.

RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo estudiar la posibilidad de utilizar un residuo procedente de la industria siderúrgica (escoria negra) como capa de subbalasto en tramo ferroviario, desde una perspectiva ambiental. Actualmente existe un marco legislativo como es el caso de la directiva de residuos, Directiva 2008/98/CE (1) que da la posibilidad de valorizar las escorias de acería para que dejen de ser residuos y pasen a ser materias primas de nuevo. En cuanto a la valorización de escorias siderúrgicas en Catalunya, existe el Decreto 32/2009 (2). Este Decreto da los parámetros y valores límites de lixiviación para declarar una escoria siderúrgica como valorizable para su uso en obra civil. Nuestros resultados han sido analizados y comparados con los valores de la legislación catalana.

Con el objetivo de determinar el impacto ambiental por lixiviación de las escorias siderúrgicas de horno de arco eléctrico, también conocidas como escorias negras, se han realizado ensayos de lixiviación. Estos ensayos se han realizado para una mezcla (MASA) formada por escoria negra i caliza con una proporción del 75 y 25 % en peso respectivamente. También se han realizado ensayos de lixiviación para el caso de la MASA en contacto con el suelo. En estos ensayos se ha experimentado con el tamaño de partícula y el sentido del flujo, para estudiar de qué manera influyen estos parámetros en los resultados de lixiviación.

Se ha estudiado el fenómeno de lixiviación del material mediante ensayos de conformidad y de percolación. El primero da información que puede servir de control de emisión de elementos contaminantes y el segundo permite simular de una manera más real el comportamiento de la lixiviación según el escenario en el cual se utilizará el material, en nuestro caso como capa de sub-balasto.

Antes de realizar los ensayos de lixiviación, se han llevado a cabo un seguido de ensayos de caracterización física, química y mineralógica de los materiales utilizados. También se ha determinado el contenido total de metales pesados potencialmente contaminantes de los distintos materiales.

También se estudia, de qué manera influye la superficie específica de partícula en la liberación de los distintos metales pesados, así como la posible retención por el suelo de algunos metales pesados al estar en contacto con la muestra MASA. A partir de los resultados obtenidos se llega a la conclusión de que la aplicación de la escoria siderúrgica, como material para capas de sub-balasto, desde una perspectiva ambiental, es correcta.

ABSTRACT

This investigation has as its aim the possibility to valorize wastes from the steel industry (black slag) as sub-ballast layer on a section of railway, from an environmental point of view. Nowadays, there is a legislative framework such as the waste directive, Directive 2008/98/CE that gives the chance to valorize steel slag so that it ceases to be wastes and instead, becomes raw material again. Regarding the valuation of steel slag in Catalunya, there is the Decree 32/2009. This Decree gives the parameters and leaching limit values to declare a steel slag as value for its use in civil engineering. Our results have been compared according to Catalan legislation.

With the aim of being able to value steel slag from an electric arc oven, also known as black slag, leaching tests have been carried out. These tests were carried out for a mixture (MASA) made up of black slag and limestone with a weight proportion of 75 and 25% respectively. The tests have also been conducted for the case of MASA being in contact with the ground. In these tests we have experimented with the particle size and flow direction to study how these parameters affect the leaching results.

The material leaching phenomenon has been studied through conformance and percolation tests. The first gives information that can serve as a control on the emission of pollutants and the second enables us to, simulate more realistically the behavior of the leaching according to the scenario in which the material will be used, in our case as sub-ballast layer.

Before conducting the leaching tests, a series of tests into the physical, chemical and mineralogical characteristics of the materials used have been carried out. In addition the total content of heavy metals which are potentially pollutant from the different materials has been determined.

Also studied is how the particle surface area affects the release of the different heavy metals, as well as the possible retention of some heavy metals by the ground when in contact with the MASA. From the results obtained one comes to the conclusion of the possibility of valorizing the steel slag, from an environmental perspective, as material for sub-ballast layers.

AGRADECIMIENTOS	i
RESUMEN.....	iii
ABSTRACT	v
ÍNDICE.....	vii
ÍNDICE DE TABLAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS.....	3
1. Objetivo principal.....	3
2. Objetivos específicos.....	3
ESTADO DEL CONOCIMIENTO.....	5
1. Escorias de acería.....	5
1.1. Origen y producción	5
1.1.1. Oxidación.....	5
1.1.2. Defosforación	6
1.1.3. Tratamiento de escorias de acería	6
1.2. Propiedades químicas, físicas, y mecánicas.....	7
1.2.1. Propiedades físicas y mecánicas	7
1.2.2. Propiedades químicas.....	7
1.2.3. Composición mineralógica.....	8
1.3. Aplicaciones.....	9
1.3.1. Utilización de árido siderúrgico en firmes de carretera	9
1.3.2. Utilización de árido siderúrgico en capas bituminosas.....	9
1.3.3. Utilización de árido siderúrgico en cementera.....	9
1.3.4. Utilización de árido siderúrgico como árido para morteros.....	10
1.3.5. Utilización de árido siderúrgico como árido para hormigón.....	10
1.3.6. Utilización de árido siderúrgico en gaviones.....	10
2. Suelo.....	11
3. Impacto ambiental por lixiviación de las escorias de acería.....	11
3.1. Generalidades	11
3.2. Definición de lixiviación.....	13
3.2.1. Tipo de material.....	13
3.2.1.1. Monolítico	13
3.2.1.2. Granular.....	13
3.3. Mecanismos de lixiviación.....	14
3.3.1. Advección	14
3.3.2. Lavado.....	14
3.3.3. Difusión	14
3.3.4. Percolación	14
3.3.5. Disolución-Erosión.....	15
3.4. Factores que influyen en la lixiviación	15

3.4.1. Factores químicos.....	15
3.4.2. Factores físicos.....	17
3.4.3. Factores externos.....	18
4. Los metales pesados (MP) y los iones (I) (cloruros, fluoruros y sulfatos) en el Medio Ambiente .	20
4.1. Origen de los MP e I.....	20
4.2. Propiedades químicas y físicas MP e I	21
4.3. Cómo afectan a la salud humana MP e I	21
5. Normativa y reglamentación.....	23
5.1. Ley de residuos y suelos contaminados	23
5.2. Legislación en Cataluña	23
5.2.1. Valorización de escorias	23
5.2.2. Niveles genéricos de referencia de suelos contaminados.....	25
MATERIALES USADOS Y METODOLOGÍA.....	27
6. Materiales	27
6.1. Árido Siderúrgico.....	27
6.2. Suelo	28
7. Procedimientos y ensayos.....	28
7.1. Obtención de muestras.....	28
7.2. Caracterización física.....	28
7.2.1. Granulometría (sedimentación- fracción fina aparte).....	28
7.2.2. Densidad de partícula (por fracción fina y grande).....	29
7.2.3. Proctor Normal del Suelo	29
7.3. Caracterización química.....	29
7.3.1. Fluorescencia de Rayos X.....	29
7.3.2. Difracción de Rayos X.....	29
7.3.3. Ataque por agua Regia.....	29
7.3.4. Contenido total de Cromo, Fusión Alcalina	30
7.3.5. Contenido de Cloruros	30
7.3.6. Contenido de Sulfatos	30
7.3.7. Contenido de Materia Orgánica del suelo	31
7.3.8. pH y Conductividad del suelo	31
7.4. Caracterización por Lixiviación:.....	31
7.4.1. Obtención de muestras de lixiviados.....	31
7.4.2. Ensayo de Conformidad:	32
7.4.2.1. Equipo necesario	32
7.4.2.2. Procedimiento.....	33
7.4.3. Ensayos de caracterización: Ensayo de Percolación.....	33
7.4.3.1. Columna de diámetro 5cm y 10 cm. con flujo ascendente.....	33
7.4.3.1.1. Instrumentación	34
7.4.3.1.2. Blancos.....	34
7.4.3.1.3. Llenado de columnas.....	34
7.4.3.1.4. Recogida de fracciones de eluato.....	35
7.4.3.2. Ensayos en columna grande, con flujo descendente	36
7.4.3.2.1. Características de la columna grande	36
7.4.3.2.2. Procedimiento.....	39
7.4.4. Descripción y caracterización química y física del lixiviado	41
7.4.4.1. ICP-MS	41

7.4.4.2. HPLC	41
7.4.4.3. Conductividad.....	41
7.4.4.4. Medición pH	42
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
1. Generalidades	43
2. Caracterización Física.....	43
2.1. Ensayo de granulometría.....	43
2.2. Densidad	44
2.3. Proctor.....	44
3. Caracterización química.....	47
3.1. Fluorescencia de Rayos X	47
3.2. Difracción de Rayos X.....	47
3.3. Extracción de metales traza solubles en agua regia.....	50
3.4. Fusión Alcalina.....	51
3.5. Contenido de Cloruros y Sulfatos.....	51
3.6. Materia orgánica.....	52
3.7. pH y Conductividad	52
4. Ensayos de lixiviación.....	52
4.1. Ensayos de conformidad.....	52
4.2. Ensayos de percolación	54
4.2.1. pH y Conductividad.....	54
4.2.2. Concentración de elementos en los lixiviados	57
CONCLUSIONES	67
FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	69
REFERENCIAS.....	71

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1: Composición de las escorias de acería Españolas. Fuente (10).</i>	8
<i>Tabla 2: Residuos del proceso de fabricación del acero: kg/ tonelada de acero</i>	12
<i>Tabla 3: Valores límite de lixiviación que han de cumplir los siguientes componentes de las escorias siderúrgicas. Fuente (2)</i>	24
<i>Tabla 4: Niveles genéricos de referencia para metales y protección de la salud humana aplicables a Catalunya. Fuente (2)</i>	25
<i>Tabla 5: Materiales utilizados en los ensayos</i>	27
<i>Tabla 6: Volumen de eluato de las diferentes fracciones del ensayo de percolación</i>	36
<i>Tabla 7: Resumen de las características de la columna (Rodríguez 2002)</i>	38
<i>Tabla 8: Sensores colocados a lo largo de la columna (Rodríguez 2002)</i>	39
<i>Tabla 9: Tamices empleados en el ensayo de granulometría de las muestras MASA y SUELO y el material que pasa por cada uno de ellos en %.</i>	43
<i>Tabla 10: Diferentes densidades de las muestras FCA 0/16 y ASA 0/40</i>	44
<i>Tabla 11: Resultados obtenidos del ensayo de densidad relativa del suelo.</i>	44
<i>Tabla 12: Datos para la determinación de la densidad seca máxima del suelo y su humedad óptima</i>	45
<i>Tabla 13: Aspecto del suelo durante la compactación</i>	46
<i>Tabla 14: Componentes mayoritarios en porcentaje en el ensayo de FRX para cada material</i>	47
<i>Tabla 15: Componentes mineralógicos de la FCA 0/16, ASA 0/40 y el SUELO</i>	47
<i>Tabla 16: Cantidades en mg/kg de los constituyentes analizados en los diferentes materiales utilizados mediante el ensayo ataque por agua regia</i>	50
<i>Tabla 17: Contenido de cromo (mg/kg de muestra) de las muestras FCA 0/16, SUELO y ASA 0/40</i>	51
<i>Tabla 18: Contenido de sulfatos solubles en agua y en ácido (expresados en % SO₃ en peso de la muestra) de los distintos materiales y de sulfatos solubles del SUELO</i>	51
<i>Tabla 19: Contenido de cloruros (% en peso de la muestra) de los distintos materiales</i>	51
<i>Tabla 20: Contenido de materia orgánica (% en peso de la muestra) del SUELO y la FCA 0/16</i>	52
<i>Tabla 21: Valor del pH y conductividad (μs/cm) del SUELO</i>	52
<i>Tabla 22: Promedios de pH y Conductividad de las muestras MASA, SUELO Y SUELO+MASA tras el ensayo de conformidad.</i>	53
<i>Tabla 23: Promedios de resultados, mg de elemento/kg de muestra del ensayo UNE EN-12457-2 para las muestras SUELO, MASA y SUELO+MASA; valores límite de lixiviación para escoria siderúrgica valorizable (Decreto 32/2009)</i>	53
<i>Tabla 24: Valores del pH y Conductividad (μs/cm) del suelo tras finalizar los ensayos de percolación MASA+SUELO</i>	56
<i>Tabla 25: Cantidad de contaminante lixiviado acumulado total (mg de elemento/kg de muestra) de la MASA en columna de 5 cm de diámetro y la MASA + SUELO en columna de 10 y 30 cm de diámetro.</i>	57

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Liberación de diferentes grupos de constituyentes en función del pH. Fuente (17).....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 2: Diferencia entre los valores de composición total, potencialmente lixiviable, y realmente lixiviado. Valores en función del pH. Fuente (17).....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 3: Factores físicos y químicos que influyen en la lixiviación en material monolítico. Fuente(17) ...</i>	<i>19</i>
<i>Figura 4: Factores físicos y químicos que influyen en la lixiviación de material granular. Fuente(17)</i>	<i>19</i>
<i>Figura 5: Ensayo de conformidad dónde puede apreciarse los botes en el gira-botellas. Estos contienen el material junto con el agua destilada.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 6: Ensayo de percolación en columnas de 10 cm de diámetro, dónde puede apreciarse el sistema de bombeo responsable del flujo ascendente, el detalle de las columnas y la recogida del eluato.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 7: Esquema de la columna. a) Desarrollo del cilindro que muestra la ubicación de cada uno de los sensores; b) representación de la columna en 3-D; c) Sistema de adquisición de datos y d) depósitos de agua y soluto (Rodríguez 2004)</i>	<i>38</i>
<i>Figura 8: Aspecto de la columna ya preparada para el inicio del ensayo donde puede apreciarse el bidón que suministra el agua desionizada, el bidón que recoge los lixiviados y el montaje final de la columna junto con los sensores que a su vez están conectados al ordenador mediante un código programado en Visual Basic.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 9: Detalle del sistema de goteo junto con los sensores (higrómetros y termómetros) colocados en la superficie de la MASA en la columna grande.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 10: Granulometría de la MASA y el SUELO.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 11: Gráfica obtenida tras realizar en ensayo proctor del suelo; Densidad seca (g/cm^3) en función de la humedad (%).....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 12: Difracción de Rayos X de la FCA 0/16.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 13: Difracción de Rayos X de la ASA 0/40 con portlandita.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 14: Difracción de Rayos X del SUELO.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 15: pH de los lixiviados de la MASA y MASA+SUELO según el diámetro de la columna en función de la relación L/S</i>	<i>55</i>
<i>Figura 16: Conductividad de los lixiviados de la MASA y MASA+SUELO según el diámetro de la columna en función de la relación L/S</i>	<i>56</i>
<i>Figura 17: Concentraciones acumuladas del Ba expresadas en mg/kg de material seco de la MASA y MASA+SUELO en las distintas columnas de diámetro 5,10 y 30 cm.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 18: Concentraciones acumuladas del As expresadas en mg/kg de material seco de la MASA y MASA+SUELO en las distintas columnas de diámetro 5,10 y 30 cm.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 19: Concentraciones acumuladas del Zn expresadas en mg/kg de material seco de la MASA en las distintas columnas de diámetro 5,10 y 30 cm.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 20: Concentraciones acumuladas de F- expresadas en mg/kg de material seco de la MASA y MASA+SUELO en las distintas columnas de diámetro 5,10 y 30 cm.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 21: Concentraciones acumuladas de Mo expresadas en mg/kg de material seco de la MASA en las distintas columnas de diámetro 5,10 y 30 cm.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 22: Concentraciones acumuladas del Pb expresadas en mg/kg de material seco de la MASA en la columna de 5cm. de diámetro.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 23: Concentraciones acumuladas del Hg expresadas en mg/kg de material seco de la MASA en la columna de 5cm. de diámetro.....</i>	<i>62</i>

<i>Figura 24: Concentraciones acumuladas de Ni expresadas en mg/kg de material seco de la MASA en la columna de 5cm. de diámetro.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 25: Concentraciones acumuladas de Cu expresadas en mg/kg de material seco de la MASA en las distintas columnas de diámetro 5,10 y 30 cm.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 26: Concentraciones acumuladas de Cr expresadas en mg/kg de material seco de la MASA en las distintas columnas de diámetro 5,10 y 30 cm.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 27: Concentraciones acumuladas de Cl expresadas en mg/kg de material seco de la MASA y MASA+SUELO en las distintas columnas de diámetro 5,10 y 30 cm.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 28: Concentraciones acumuladas de SO_4^{-2} expresadas en mg/kg de material seco de la MASA y MASA+SUELO en las distintas columnas de diámetro 5,10 y 30 cm.</i>	<i>66</i>

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

La generación y gestión de los residuos constituye un problema ambiental grave de las sociedades modernas, y de ahí la existencia de una política europea y nacional en materia de residuos. El abandono o la gestión inadecuada de los residuos producen impactos notables en los medios receptores, y pueden provocar contaminación en el agua, en el suelo, en el aire, contribuir al cambio climático y afectar a los ecosistemas y a la salud humana. Sin embargo cuando los residuos se gestionan de forma adecuada se convierten en recursos que contribuyen al ahorro de materias primas, a la conservación de los recursos naturales, del clima y al desarrollo sostenible.

La producción de acero a lo largo del mundo conlleva la generación anual de miles de toneladas de residuos. En Catalunya, se producen anualmente 2,5 millones de toneladas de acero, las cuales generan entre 350.000 y 400.000 toneladas de escorias procedentes de hornos de arco eléctrico (3) (4) .

Estos residuos se deben separar y acopiar en un lugar de la planta. Por lo tanto, debido al gran volumen de los residuos, son necesarias grandes extensiones de acopios, dando como resultado un sobrecoste para la acería. Este subproducto del proceso de fabricación del acero es conocido como escoria siderúrgica.

Ante esta problemática, de la gestión de las escorias siderúrgicas, se ha planteado desde hace ya unos años, valorizar este material. De hecho, la experiencia de estos últimos años, ha confirmado la posibilidad real de aprovechamiento de las mismas como material de construcción en obra civil, en sustitución de áridos naturales y como materia prima para otras producciones.

La experiencia de estos últimos años en la valorización de las escorias siderúrgicas, su composición química, las características técnicas y el comportamiento ante el test de lixiviación de las escorias siderúrgicas justifican la existencia de una regulación medioambiental específica que posibilite el aprovechamiento de este material.

Desde el punto de vista medioambiental, el árido siderúrgico procedente de horno de arco eléctrico se puede utilizar en capas granulares (como base, sub-bases y coronación de explanadas) siempre y cuando los resultados del ensayo de su lixiviación sobre las escorias permanezcan por debajo de los límites fijados por el Decreto 32/2009 (2).

Esta tesina se centra en el uso de escoria siderúrgica procedente de horno de arco eléctrico como capa granular de sub-balasto. La escoria siderúrgica por sí sola no cumple con el huso granulométrico ni la permeabilidad que se exige para una capa granular de sub-balasto por lo que el material objeto de este estudio es una mezcla de árido siderúrgico y árido calizo cuyos porcentaje en peso es del 75 y 25% respectivamente.

A lo largo de la tesina algunos ensayos se realizan con el material que será efectivamente utilizado como sub-balasto (MASA), pero también con cada uno de los áridos que lo componen (árido siderúrgico y árido calizo) por separado.

El mayor impacto que puede generar la muestra MASA en el medioambiente es debido al fenómeno de lixiviación. El objetivo de estos ensayos es determinar las concentraciones de los contaminantes en los lixiviados, bajo los parámetros determinados por cada ensayo. Finalmente se sacarán conclusiones tras la presentación y discusión de los resultados obtenidos de los ensayos.

Capítulo 2

OBJETIVOS

1. Objetivos principales

Estudiar la posibilidad de utilizar la mezcla de árido siderúrgico con material calizo (MASA) en capas granulares, más en concreto como capa de sub-balasto.

Estudiar mediante ensayos de lixiviación la emisión de contaminantes de la mezcla de árido siderúrgico, y cómo influyen algunos parámetros, como el tamaño de partícula o el sentido del flujo, en dicha emisión.

Evaluar la variación de la composición del suelo al estar en contacto con la MASA, y cuantificar, si se da el caso, la cantidad de contaminantes, procedentes de la MASA, absorbida por el suelo.

2. Objetivos específicos

Determinar las características químicas, físicas y mineralógicas del árido siderúrgico (ASA 0/40), el árido calizo (FCA 0/16), la mezcla de árido siderúrgico y árido calizo (MASA) y el SUELO.

Cuantificar las concentraciones totales de los elementos potencialmente peligrosos para el medio ambiente y la salud humana del árido siderúrgico, del árido calizo y del SUELO.

Determinar las cantidades liberadas de los elementos potencialmente peligrosos mediante el ensayo de conformidad de las muestras: SUELO, MASA y SUELO empleando como lixivante el lixiviado obtenido de la MASA.

Comparar los resultados obtenidos del ensayo de conformidad con los valores límites máximos permitidos para la valorización del árido siderúrgico según el Decreto 32/2009 (2).

Determinar las cantidades liberadas de los elementos potencialmente peligrosos mediante el ensayo de percolación de la muestra MASA.

Analizar el mecanismo de liberación de cada uno de los elementos liberados en los ensayos de percolación de la muestra MASA.

Estudiar la influencia del tamaño de partícula y del sentido del flujo del lixivante en la liberación de los elementos en los ensayos de percolación de la muestra MASA.

Analizar el comportamiento de los elementos críticos en los ensayos de lixiviación por percolación de la muestra MASA en contacto con el SUELO y determinar si se produce retención de algún elemento por parte del SUELO, o bien, si la liberación de alguno de ellos aumenta.

Capítulo3

ESTADO DEL CONOCIMIENTO

1. Escorias de acería

1.1. Origen y producción

La escoria siderúrgica se genera en el proceso de producción del acero, y existen básicamente tres procesos de fabricación, que se distinguen según el tipo de horno utilizado, el Siemens-Martin, el Convertidor al oxígeno y el Horno de Arco Eléctrico (5).

Los procesos mundialmente más utilizados son el de fusión de chatarra en hornos de arco eléctrico, y el de afino en convertidores al oxígeno (5). La utilización de hornos Siemens-Martin está actualmente en desuso, ya que en ellos se inyecta aire en lugar de oxígeno y con eso el rendimiento energético es mucho menor. En esta tesina nos centraremos en la producción de acero en horno de arco eléctrico.

Tanto la fabricación del acero común como del especial (donde se incluyen los aceros inoxidables) se compone de dos etapas: una primera denominada metalurgia primaria o fusión que se realiza en hornos de arco eléctrico y la segunda denominada metalurgia secundaria o afino, que se inicia en el horno de arco eléctrico y finaliza en el horno-cuchara.

El horno de arco eléctrico es cilíndrico y está recubierto de refractario, dispone de una bóveda por donde se alimentan las diferentes materias primas con la ayuda de una cesta, una compuerta utilizada durante la fusión y para desescoriar, y una piqueta en el fondo o en un costado del horno que se utiliza para colar el acero.

La materia prima fundamental es la chatarra junto con pequeñas cantidades de mineral de hierro, prerreducidos, ferroaleaciones, cal, espatoflúor, coque y oxígeno.

El prerreducido es la carga virgen que se utiliza para diluir los metales indeseables que pueda contener la chatarra utilizada para la fabricación de acero.

Cuando los electrodos entran en contacto con la chatarra y se hace saltar el arco eléctrico, se producen saltos entre los electrodos del horno y la chatarra, que empieza a fundirse. La aparición de líquido fundido hace que el trabajo sea más regular.

La etapa de fusión incluye una serie de fases como la oxidación, dirigida a eliminar las impurezas de manganeso y silicio, la defosforación y la formación de escoria espumante en la que se acumulan todas las impurezas.

A continuación se explica más detalladamente estas fases ya que es después de la etapa de oxidación y defosforación que se procede a la extracción de la escoria negra por una de las puertas del horno.

1.1.1. Oxidación

En esta fase se produce la oxidación de parte del metal contenido en el líquido fundido.

Esta oxidación es la primera en producirse debido a la gran cantidad de hierro presente en la chatarra. A continuación el óxido de hierro oxida al silicio y manganeso.

Las reacciones de oxidación de hierro, manganeso y silicio son fuertemente exotérmicas, por lo que producen un aumento brusco de la temperatura de fusión, con la consiguiente reducción del consumo energético.

Los óxidos de hierro, manganeso y silicio pasan a formar parte de la escoria que cubre el líquido fundido.

Finalmente, cuando se ha oxidado prácticamente todo el silicio y gran parte del manganeso, y la escoria tiene suficiente porcentaje de FeO libre, se introduce carbón en polvo que permite la reducción del FeO presente.

El monóxido de carbono (CO), gas generado al desprenderse del acero líquido produce lo que se conoce como hervido del baño. El hervido del baño es necesario para uniformizar la composición y temperatura del baño y facilitar la eliminación de gases.

El paso de monóxido de carbono (CO) a través de la escoria produce lo que se conoce como escoria espumante y que facilita la penetración en la misma de los electrodos, incrementándose la eficiencia energética del horno (6).

La reducción de la ebullición del líquido fundido es un indicador de que la mayor parte del carbono se ha oxidado.

1.1.2. Defosforación

La presencia de fósforo es perjudicial porque se presenta disuelto en el líquido fundido y se manifiesta por una gran fragilidad del acero en frío.

El fósforo oxidado desaparece del líquido fundido para pasar a formar parte de la escoria.

Una vez que el acero líquido pasa al horno cuchara, por diferencia de densidades, se separa la escoria negra del acero líquido. Esta escoria es la conocida como escoria negra.

El acero líquido sigue con su proceso en el horno cuchara, donde se hace el afino que incluye la desoxidación, que permite eliminar los óxidos metálicos del baño, la desulfuración, el control de Nitrógeno, Hidrógeno y Oxígeno, la descarburación y finalmente la metalurgia de inclusiones. De esta fase se extrae la llamada escoria blanca (7).

1.1.3. Tratamiento de escorias de acería

A lo largo de los años se han ido desarrollando diversos métodos de tratamiento de la escoria de acería de horno de arco eléctrico para promover su estabilización volumétrica. Los métodos más usados son los siguientes:

- Envejecimiento de la escoria estocada en pilas, expuesta a la intemperie durante un cierto periodo de tiempo, con el objetivo de hidratar el CaO y el MgO libres, formando hidróxidos. En algunos casos se esparce agua sobre las pilas con el fin de acelerar la hidratación del MgO.

- Envejecimiento acelerado de la escoria a través de la cura al vapor. Este tipo de aceleración del proceso de envejecimiento está siendo muy usado con éxito por algunas siderúrgicas japonesas (5), aunque supone un aumento muy significativo de los costes del curado.
- Tratamiento de la escoria líquida a través de la adición de materiales silíceos e inyección de oxígeno, en una cuba separada del proceso de fabricación de acero, de modo que este tratamiento no influya para nada en la calidad del acero. Adicionando arena y oxígeno a la escoria líquida se genera un calor adicional que mantiene la escoria líquida y disuelve la arena. En consecuencia la relación CaO/SiO_2 se reduce y la cal libre reacciona químicamente estabilizándose. La composición química de la escoria también puede ser alterada a través de la adición de fragmentos de vidrio en combinación con la inyección de oxígeno (8).

1.2. Propiedades químicas, físicas, y mecánicas

1.2.1. Propiedades físicas y mecánicas

De modo general, las escorias de acería presentan elevada masa específica, forma angular, textura superficial áspera, gran dureza y absorción de agua media. En relación a su uso como árido, presentan buena resistencia a la abrasión, fragmentación y compresión.

De hecho, al comparar el árido siderúrgico con el convencional se observa que el primero tiene un comportamiento semejante o superior a los áridos de roca granítica (9).

Los áridos procedentes de las escorias negras tienen una elevada densidad relativa, entre 3,3 y 3,8 muy por encima de la de los áridos naturales (10).

La absorción de agua de la escoria presenta en general valores entre 1% y 4% en volumen y en algunos casos próximos al 7%. Esta absorción puede influir en la durabilidad si el árido va a estar sometido a ciclos de hielo-deshielo o humedad-sequedad (10).

Las partículas son duras, con coeficientes de desgaste Los Ángeles entre 17% y 25%, e inferiores.

El coeficiente de pulimento acelerado varía en general entre 0,5 y 0,60, cumpliendo los valores exigidos para áridos de mezclas bituminosas en capas de rodadura.

1.2.2. Propiedades químicas

La composición de la escoria puede depender del tipo de acero que se esté fabricando. Las escorias siderúrgicas procedentes de distintas acerías de horno de arco eléctrico poseen características comparables en lo que se refiere a la caracterización química y mineralógica, a pesar de sus heterogeneidades. Las principales diferencias vienen dadas por la utilización de dolomita frente a cal, lo que produce un aumento del valor de MgO en la escoria (5).

Mientras que los valores de CaO dependen básicamente de la cantidad de cal adicionada en el proceso, los valores de MgO dependen fundamentalmente de la utilización de dolomita y de las interacciones entre la escoria y el revestimiento refractario del horno, hecho de un material rico en MgO . La disolución de refractario en la escoria lleva a un aumento del contenido de MgO , perjudicando su calidad. Esta tasa de disolución depende básicamente

de las características químicas de la escoria, la composición química y porosidad del refractario y de la temperatura de operación. En cuanto a las características químicas de la escoria se ha observado que cuanto mayor es la relación CaO/SiO_2 mayor es la tasa de disolución de MgO (5).

A continuación, en la *Tabla 1*, se presentan los valores típicos de la composición química de un árido siderúrgico de horno de arco eléctrico en España.

Tabla 1: Composición de las escorias de acería Españolas. Fuente (10).

Composición química	Rango (%)	Valor medio (%)
FeO	7,0-35,0	25
Fe₂O₃	11,0-40,0	25
CaO	23,0-32,0	25
CaOlibre	0-4,0	2
SiO₂	8,0-15,0	11
Al₂O₃	3,5-7,5	5
MgO	4,8-6,6	5
MnO	2,5-4,5	4

Debido a la presencia de óxidos de cal y magnesio libre en su composición, las escorias negras de acería tienen naturaleza expansiva. La cal libre se hidrata rápidamente y puede originar grandes cambios de volumen en pocas semanas, mientras que la hidratación de magnesio se produce mucha más lentamente (10).

Los lixiviados de estas escorias pueden tener un pH superior a 11, y por tanto, presentar problemas de corrosión en las tuberías de aluminio y acero que se coloquen en contacto directo con ellas (11).

Se han registrado casos de obturación de los sistemas de drenaje con los carbonatos precipitados por la reacción del hidróxido de cálcico de los lixiviados con el dióxido de carbono de la atmósfera (12).

1.2.3. Composición mineralógica

La composición mineralógica también puede ser bastante variable. Las fases presentes en la escoria enfriada y la cantidad relativa entre las mismas dependen básicamente del proceso de producción de acero y del sistema de enfriamiento a que se somete la escoria. Además, dentro de una misma factoría también puede darse cierta heterogeneidad en la escoria resultante según la colada de acero que se produzca en ese momento.

Mineralógicamente, las escorias de acería consisten principalmente en silicatos de calcio, ferritas y óxidos metálicos. En general las principales fases mineralógicas presentes en las escorias de acería son el silicato dicálcico (larnita – $\beta\text{-C}_2\text{S}$), la ferrita dicálcica (C_2F), y la wusita (óxido de hierro – FeO). Además de estas fases, también son minerales comunes la olivina (Mg_2SiO_4), mervinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$), silicato tricálcico (C_3S), millerita marrón (Ca_4AF), óxido de calcio libre (CaO) y óxido de magnesio libre (MgO) (5).

1.3. Aplicaciones

1.3.1. Utilización de árido siderúrgico en firmes de carretera

Las escorias negras, adecuadamente tratadas, cumplen con creces, generalmente, las especificaciones técnicas que exigen los pliegos de carreteras para áridos de capas granulares en coronación de explanadas, sub-bases y bases de carreteras. Tienen latente el riesgo de expansión y de hinchamiento, por lo que es muy importante evaluar su potencial expansivo y limitar su uso cuando sobrepase los valores establecidos. Debido a su porosidad, su angulosidad, y a la falta de finos, las escorias pueden resultar incómodas de extender y compactar, por lo que suelen combinarse con otros áridos para mejorar estos aspectos (10).

No deben utilizarse nunca en capas estabilizadas con cemento o junto a obra de fábrica u otros elementos que restrinjan las posibles expansiones (10).

1.3.2. Utilización de árido siderúrgico en capas bituminosas

Se ha comprobado que un adecuado tratamiento, y una clasificación y selección de las escorias en la planta, pueden proporcionar sin problemas áridos de calidad para ser utilizados en mezclas bituminosas. Estos áridos poseen un buen coeficiente de Los Ángeles y un excelente coeficiente de pulimiento acelerado, que los hace especialmente utilizables en capas de rodadura. La composición química y el carácter básico de las escorias garantizan una buena adhesividad con los betunes convencionales. El principal problema que se plantea en la fabricación de mezclas con estos áridos es la falta de finos en la fracción más pequeña. Una dosificación de áridos adecuada, desde un punto de vista técnico, es la que combina árido grueso escoria y árido fino calizo (10).

1.3.3. Utilización de árido siderúrgico en cementera

En España, se ha realizado como experiencia piloto, el reciclaje de las escorias negras introduciéndolas en cementeras como aporte de hierro, silicio y cal al horno rotativo en el proceso de fabricación del clinker. La conclusión del estudio es que esta aplicación parece no presentar ninguna limitación desde el punto de vista técnico ni medioambiental (6). El control de la calidad medioambiental de las escorias en esta aplicación, se realiza mediante la determinación de metales presentes en el clinker elaborado y en las partículas en suspensión emitidas por chimenea.

En la composición química del clinker con escorias, los únicos elementos que sufren cambios son el cromo y el manganeso (que aumentan considerablemente su porcentaje). No obstante, y dado que la legislación española no recoge limitaciones para dichos elementos y que su presencia en el cemento no representa problemas para la calidad técnica de dicho material, no se precisa tenerlos en cuenta (10).

La dosificación adecuada del material, en base a la composición química, con objeto de obtener un producto final de características iguales al obtenido con la utilización de materia prima convencional, se estima aproximadamente en un 4% de escoria, sin aparecer problemas de calidad técnica del producto final (6).

1.3.4. Utilización de árido siderúrgico como árido para morteros.

Algunos estudios realizados por la Empresa de Gestión Medioambiental de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía (EGMASA) (13) han investigado la posibilidad de utilizar las escorias de acería en la fabricación de morteros.

Para ello, el material necesita una molienda previa para obtener una granulometría similar a la de una arena convencional. Con este tratamiento, se puede conseguir un material con un huso granulométrico dentro del especificado en los límites que recoge la Norma Básica de Edificación NBE FL-90 (14) y que presenta un contenido de finos muy reducido, inferior al 3%.

Según este estudio, los morteros estudiados (con distintos porcentajes de escorias), presentan una buena resistencia a compresión, siendo los porcentajes óptimos de escorias, los situados entorno al 30-40% en peso de los áridos.

1.3.5. Utilización de árido siderúrgico como árido para hormigón

De forma experimental se está estudiando la posibilidad de utilizar este tipo de residuo como árido grueso o fino para hormigón. En ambos casos, las escorias se deben triturar y tamizar, obteniendo una granulometría similar a la de los áridos naturales. Además, se debe proceder a la estabilización y envejecimiento de las escorias para evitar su expansión.

En los ensayos realizados, en los que se reemplazó la totalidad de la arena por escorias negras de horno eléctrico, se obtuvieron hormigones de mayor densidad (2.770 kg/m^3), con una resistencia a compresión y carga de rotura similares a los de un hormigón con arena natural.

Según estos estudios, el fenómeno de lixiviación en un hormigón normal y en un hormigón con escorias es similar para todos los metales excepto para el cloro, debido a que este no es un metal, sino un anión.

La resistencia del hormigón con escorias suele ser inferior a la de un hormigón convencional a edades tempranas (hasta 3 días), aunque posteriormente, se puede obtener una resistencia similar o incluso ligeramente superior a la del hormigón convencional. Este tipo de hormigones suele presentar además una menor retracción (10).

1.3.6. Utilización de árido siderúrgico en gaviones

En ingeniería, los gaviones consisten en cestas de malla de alambre rellenas de roca que se usan para la estabilización de suelos, como muros de contención, en la construcción de carreteras, entre otros.

Un estudio realizado un Tanya Richter (15) concluye que la escoria siderúrgica procedente de horno de arco eléctrico puede ser usada como material de relleno en lugar de roca natural en jaulas de gaviones, ya que cumple con las especificaciones técnicas y ambientales definidas en la legislación. En particular, la escoria siderúrgica es durable y puede resistir condiciones climáticas extremas. También cumple con los límites de lixiviación establecidos por el Decreto 32/2009 (2) del Gobierno Catalán.

2. Suelo

El suelo es una mezcla heterogénea de aire, agua, sólidos orgánicos e inorgánicos, y microorganismos. Constituye la interfase entre la atmósfera y la corteza terrestre, y posee una gran complejidad bioquímica y geoquímica.

La formación del suelo depende de la interacción de diferentes factores: el desgaste del material geológico primario, el clima, la vegetación, el tiempo transcurrido, entre otros. Este proceso de formación es dinámico y cambios importantes en cualquiera de estos factores provocará cambios en la naturaleza de los suelos.

Como consecuencia de la gran diversidad de tipos de partículas y condiciones ambientales a lo largo del tiempo, los suelos pueden presentar grandes diferencias entre sí. A pesar de ello, existen una serie de características comunes en lo que respecta a su composición:

Materia orgánica:

El componente orgánico principal de los suelos es el humus (material orgánico altamente polimerizado sintetizado a partir de la descomposición de material vegetal), así como biomasa y residuos orgánicos de animales y plantas. El contenido en materia orgánica se sitúa entre el 0,1% y el 10% en la mayoría de suelos. Pero incluso cuando esté presente en pequeña proporción, su efecto en las reacciones químicas es considerable.

Materia inorgánica:

Los contaminantes inorgánicos del suelo representan más del 90% de los componentes sólidos. Sus propiedades (tamaño, área superficial, carga...) afectan de manera muy importante a muchas de las reacciones y procesos que tienen lugar en los suelos.

Los componentes inorgánicos incluyen minerales primarios y secundarios, cuyos rangos de diámetro de partícula van desde arcillas ($<0,002$ mm) hasta gravas (>2 mm).

Los minerales primarios son aquellos que no han sido alterados químicamente desde su deposición y cristalización. Se encuentran principalmente en arenas (0,05 – 2 mm) y limos (0,002 – 0,05 mm). Un mineral secundario es el resultado de la degradación de uno primario, ya sea por alteración de su estructura, o por reprecipitación de sus productos de disolución. Los minerales secundarios se encuentran principalmente en la fracción arcillosa del suelo ($<0,002$ mm). Entre los minerales secundarios más comunes se encuentran óxidos de Fe, Al y Mn, y minerales arcillosos (aluminio silicatos). Estos minerales secundarios y el humus forman la fracción coloidal que proporciona al suelo las propiedades de sorción, muy importantes en el transporte de contaminantes. Otros minerales secundarios como el carbonato de calcio pueden estar presentes.

3. Impacto ambiental por lixiviación de las escorias de acería

3.1. Generalidades

Los residuos generados como consecuencia del proceso productivo del acero son los siguientes según el Libro Blanco IHOBE (6):

Gases: Generados como consecuencia de los procesos de fusión y afino. Los gases son depurados, normalmente, en instalaciones de filtración por vía seca que retienen las partículas arrastradas con los gases. Los gases una vez depurados son emitidos a la atmósfera, mientras que las partículas retenidas en los sistemas de filtración por vía sea, conocidas como polvos de acería, son almacenadas para su posterior gestión.

Sólidos: Entre los que se pueden distinguir las escorias (escorias negras procedentes del proceso de fusión y escorias blancas procedentes de afino), los refractarios procedentes de la rotura del refractario o de la reconstrucción y reparaciones del horno y los electrodos como consecuencia de la degradación o rotura de los mismos.

La generación de residuos por tonelada de acero fabricado es la siguiente:

Tabla 2: Residuos del proceso de fabricación del acero: kg/ tonelada de acero

Residuo	Cantidad (Kg)
Escoria Negra	110-150
Escoria Blanca	20-30
Polvo de Acería	18-28
Refractarios	4-10
Electrodos	1,3-2

El correcto tratamiento de estos materiales supone una serie de beneficios de carácter global, tanto desde el punto de vista de los generadores de los mismos como desde el punto de vista social:

- Una disminución de los costes de vertido, a la vez de un ahorro de materia prima natural derivado de la reutilización de los subproductos de acería, escorias.
- Reducción del impacto medioambiental y un beneficio espacial al mantener los vertederos sin ocupar, no depositando los residuos en vertedero.
- Incremento de la calidad de vida en los alrededores de este tipo de industrias.

La generación de escorias no se puede evitar, llegando a ser beneficiosa para el proceso de fusión, puesto que incrementa la eficiencia energética del proceso. No obstante pueden tomarse medidas con el fin de reducir la generación de residuos y aprovechar el máximo las materias primas. Algunas de estas medidas son: el cribado de la chatarra, analizar los prerreducidos y optimizar el proceso de formación de escoria negra.

Desde el punto de vista medioambiental, las escorias negras de acería de horno de arco eléctrico se pueden utilizar en ingeniería civil, como se menciona en el apartado de Aplicaciones, siempre y cuando los resultados de los ensayos de lixiviación sobre las escorias permanezcan por debajo de los límites fijados. Estos límites dicen que si el uso de las escorias en contacto con el suelo no supone un aporte de contaminantes tal que produzca un cambio en la composición del primer metro de un suelo de referencia superior

a un 1% en 100 años, se considera que la utilización de escorias en contacto con el suelo supone un riesgo aceptable para el medio ambiente. Estos límites impuestos se basan en el decreto holandés “The building materials decree” (16).

3.2. Definición de lixiviación

La lixiviación es el proceso por el cual los componentes de un material sólido se liberan en contacto con el agua, aunque algunas especies pueden ser de mayor o menor problema ambiental que otros. El proceso en sí es universal, ya que cualquier material expuesto al contacto con el agua filtrará los componentes de su superficie o de su interior en función de la porosidad del material considerado. El proceso de lixiviación es indiscriminado, de tal manera que todos los componentes (por ejemplo, mayores o menores componentes de la matriz, así como inorgánicos o contaminantes orgánicos) se liberan bajo un conjunto común de fenómenos químicos, incluyendo disolución de minerales, desorción y procesos complejos.

A su vez, estos fenómenos se ven afectados por la química interna y los factores físicos, agresiones externas del medio ambiente circundante, y la degradación por erosión, grietas o pérdida de los componentes de la matriz por el proceso de lixiviación en sí. El proceso de lixiviación incluye el reparto de los contaminantes entre una fase sólida y una líquida y el transporte de masa de contaminantes acuosos a través de la estructura porosa del material al medio ambiente. Los factores químicos son aquellos que influyen en la partición de sólido-líquido (LSP) de un componente como el pH, redox, materia orgánica disuelta y la actividad biológica, mientras que los factores físicos como la relación de conductividad, porosidad y la geometría juegan un papel importante en la determinación de la tasa en que los componentes se transportan en una fase líquida que pasa a través de un sólido.

Los materiales de la construcción pueden contener componentes tóxicos solubles. Cuando los materiales son aplicados en el exterior, el agua de lluvia, el agua superficial o las aguas subterráneas, pueden ser responsables de que ocurran procesos de lixiviación. Si la concentración de un componente tóxico lixiviado es muy elevada, se produce una amenaza potencial en el medioambiente.

3.2.1. Tipo de material

En términos del comportamiento frente a la lixiviación, debemos distinguir dos tipos de productos:

3.2.1.1. Monolítico

El “Thebuildingmaterialsdecree” (16) de los Países Bajos define como material monolítico o consolidado, aquel cuya menor unidad volumétrica tiene como mínimo 50 cm^3 y tiene una forma fija y durable en condiciones normales. Se considera consolidado estable aquel en que la pérdida de finos en el ensayo de difusión (NEN 7345) no es superior a 30 g/m^2 , en caso de hormigones a 28 días se tolera hasta una pérdida de 1500 g/m^2 , y a los 91 días 500 g/m^2 . Consolidado no durable sería aquel que pierde el monolitismo por acción del medio.

3.2.1.2. Granular

Se considera un material no consolidado o granular aquel que está formado por granos sueltos, la mayoría de partículas de tamaño inferior a 40 mm, sin forma fija permanente o

duradera. La superficie considerada es muy grande en relación al volumen. En algunos casos, un material granular puede estar compacto o cubierto con otro material adicional de baja permeabilidad, de tal forma que el comportamiento del material granular se asemeja más al de un monolítico.

3.3. Mecanismos de lixiviación

La lixiviación implica la liberación y transporte de los componentes solubles de un material, por lo tanto los mecanismos de lixiviación estarán íntimamente ligados a los mecanismos de transporte que presente el material. Los mecanismos de transporte del líquido en el interior de un material monolítico están relacionados con la naturaleza y distribución de poros. Los mecanismos de lixiviación que se dan en un material dependen de la zona de contacto entre el material sólido y líquido.

3.3.1. Advección

Este proceso es debido al movimiento del fluido (agua de lluvia) a través del producto. Un elemento químico presente en el agua será llevado por este movimiento advectivo de masas.

3.3.2. Lavado

Es similar al mecanismo de advección. Las partículas de la superficie de un material en contacto con el agua se van disolviendo. El material disuelto es lavado y se diluye en el agua en circulación. No hay límite para la saturación de dicha disolución por renovación constante del líquido. El lavado es rápido. Si la superficie del material carece de poros, como por ejemplo el vidrio o acero, el lavado es el único mecanismo de lixiviación a considerar.

3.3.3. Difusión

Si la partícula tiene poros accesibles, el material interno también puede ser disuelto por el agua (en forma líquida o vapor) que penetra en ellos. En este tipo de fenómeno de transporte, el sentido de circulación del transporte tiene lugar por gradiente de concentraciones, de mayor a menor concentración, con tendencia al equilibrio. El material disuelto será transportado a través de los poros comunicados hacia la superficie. La fuerza motriz será la diferencia de concentraciones entre el agua de los poros y la que fluye libremente. Como el agua no fluye libremente, en este caso, pueden presentarse altas concentraciones de lo disuelto y reducirse fuertemente la velocidad de disolución. En los materiales granulares la longitud de los poros se considera despreciable y la difusión no se tiene en cuenta. En cambio en materiales monolíticos la longitud de los poros es considerable y el mecanismo de difusión existirá y será un proceso lento.

3.3.4. Percolación

Después de infiltrarse el agua en el material, ésta se mueve a través o rodeando las partículas del material por diferencia de presiones, arrastrando o disolviendo sustancias a su paso. Este movimiento puede ocurrir a nivel interno de la matriz, y está íntimamente ligado al grado de porosidad del material y longitud de los mismos. Los materiales granulares suelen presentar éste mecanismo de lixiviación.

3.3.5. Disolución-Erosión

Si el material considerado consta mayoritariamente de compuestos solubles, la matriz del material no frenará la entrada, ni la salida del líquido lixiviante, y el proceso será muy rápido y continuará hasta el total desmoronamiento. La erosión superficial favorecerá la constante renovación de la superficie de ataque.

3.4. Factores que influyen en la lixiviación

Generalmente, en la práctica, una combinación de fenómenos químicos (disolución de minerales, adsorción/desorción, disponibilidad) y físicos de transporte (advección, dispersión, lavado, difusión) son los que causan la liberación de los constituyentes de los materiales a la fase acuosa. A continuación se describen éstos procesos y los factores que afectan a cada tipo de proceso general.

3.4.1. Factores químicos

- Mecanismos básicos químicos: Tres mecanismos químicos diferentes controlan la liberación de contaminantes: disolución de un mineral (solubilidad), por procesos de adsorción/desorción o por disponibilidad (contenido total) en el producto.
- pH: El pH, tanto del material como de su entorno, es un factor imprescindible para determinar la liberación de muchos constituyentes. Esto es válido para todo tipo de materiales (monolíticos, granulares, cementos, suelos, residuos, sedimentos, etc.). El valor de pH del fluido del entorno determina la máxima concentración de cada elemento en la fase acuosa para ese concreto valor de pH; y cada material tiene su propia curva de liberación dependiente del valor del pH del entorno. Estas curvas son similares y sistemáticas para diferentes grupos de elementos, tan solo el valor absoluto varía entre diferentes materiales. Esto implica que el mecanismo de solubilidad es igual en todos los materiales, aunque podría diferir de un material a otro por la relativa importancia de otros factores (17). La fuerte influencia del pH en la liberación es debida a que la disolución de la mayoría de materiales y los procesos de adsorción son pH dependientes.

A continuación la *Figura 1* muestra el comportamiento general de lixiviación de tres grupos de constituyentes en función del pH. Cationes, aniones y sales solubles tienen diferentes patrones de lixiviación, causados por sus diferencias químicas.

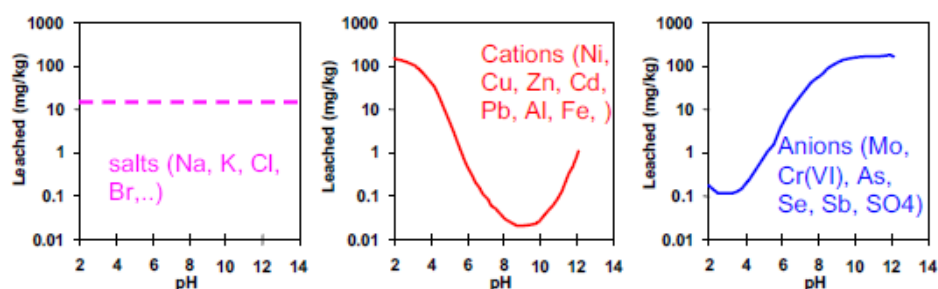


Figura 1: Liberación de diferentes grupos de constituyentes en función del pH. Fuente (17)

- Forma química del constituyente en el producto: aparte de los mecanismos básicos químicos, la forma química en la que se encuentra el constituyente determina su comportamiento de lixiviación. Los contaminantes pueden ser oxidados o reducidos (como por ejemplo el cromo que puede estar presente de la forma CrO_4^{-2} o Cr^{+3}). Los metales pesados tienden a unirse fuertemente con sustancias húmicas presentes en aguas naturales, suelos y edificios naturales construidos por ejemplo con madera. Las formas complejas de metales pesados generalmente son altamente solubles y son liberadas mucho más rápido que aquellos que se encuentran en forma no compleja (17).
- Composición total del producto: la composición total (mg de un elemento/ kg de producto) tan solo tiene una limitada influencia en la cantidad máxima lixiviada que puede producirse en la mayoría de elementos. Una excepción son las sales solubles no reactivas ya que la cantidad máxima lixiviada a lo largo del tiempo es habitualmente similar al contenido total presente en el producto. La liberación de otros elementos es causada principalmente por mecanismos geoquímicos y factores físicos, por lo que las cantidades lixiviadas raramente corresponden con su contenido total.

La Figura 2 muestra los 3 niveles a tener en cuenta cuando se estudia la lixiviación de un material. Por una parte, tenemos la composición total del elemento en el producto. Por otra parte, tenemos la fracción movilizable. La diferencia entre ambas debe atribuirse a la fracción de la partícula en cuestión que se encuentra inmovilizada por la matriz mineralógica del material. El tercer nivel corresponde a la fracción realmente lixiviada en un escenario determinado, esto es bajo unas condiciones específicas.

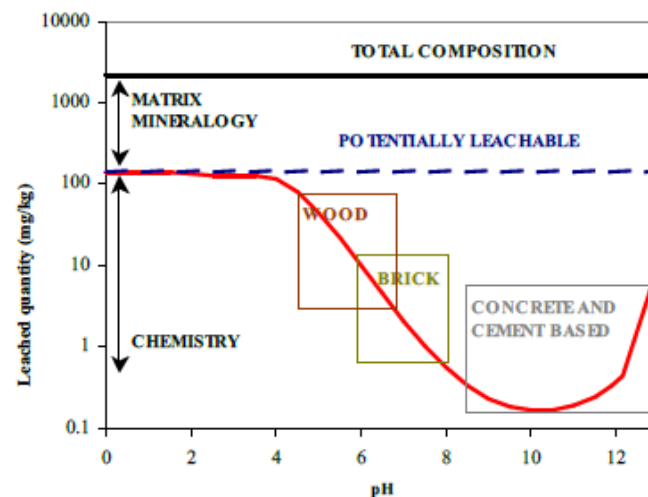


Figura 2: Diferencia entre los valores de composición total, potencialmente lixiviable, y realmente lixiviado. Valores en función del pH. Fuente (17)

- Redox: el estado de oxidación/reducción de un material o de su entorno influye la forma química de un contaminante. En cuanto a los metales pesados, la oxidación de un material inicialmente reducido favorece la cantidad lixiviada, mientras que un estado de reducción tendrá el efecto contrario (17).

- Capacidad de Buffer ácido-básico. Determina como el pH evoluciona con el paso del tiempo bajo la influencia de factores externos. Capacidad de neutralización del pH del entorno por el material.
- Materia orgánica y DOC. La materia orgánica, sólida o disuelta, o las sustancias húmicas (también llamadas “DOC”, dissolved organic carbon) tienen como componentes moléculas complejas que tienen una gran afinidad para enlazar los metales pesados. La presencia de DOC puede aumentar la cantidad lixiviada en varias órdenes de magnitud. Podemos encontrar sustancias DOC en productos naturales de construcción, como la madera. La materia orgánica normalmente se encuentra presente en la mayoría de entornos orgánicos (suelos, sedimentos) y en algunos residuos.
- Composición de la fase acuosa y fuerza iónica. La presencia de sales en el producto o en su entorno influye en la solubilidad de otros componentes (generalmente, una alta cantidad de sales aumenta la lixiviación de contaminantes). Las formas complejas de los metales también favorecen la cantidad lixiviada, como metales complejos con cloruros o carbonatos.
- Temperatura. El aumento de esta generalmente lleva a un aumento de la solubilidad. De hecho, un incremento en la temperatura causa aumento de reacciones químicas e incremento de transporte por difusión.

3.4.2. Factores físicos

- Tamaño de partícula: Para materiales granulares, el tamaño de partícula determina la distancia que debe recorrer un contaminante desde el centro de la partícula hasta la fase acuosa. La reacción y el transporte será más rápido para materiales granulares con un tamaño de partícula pequeño. A menor tamaño de partícula, mayor será la superficie específica, mayor será la exposición del material al líquido, y por lo tanto mayor será el transporte.
- Porosidad: Es un factor que influye en la velocidad de transporte de los contaminantes a través de la fase acuosa tanto en materiales monolíticos como granulares. El transporte de agua es más fácil en un medio con alta porosidad que en uno con menor porosidad; por lo tanto, una elevada porosidad conectada a la parte exterior generalmente conduce a una elevada liberación.
- Permeabilidad: La permeabilidad o conductividad hidráulica determina como de fácil el agua entre en el producto, y como consecuencia la facilidad con la que los contaminantes serán liberados a lo largo del tiempo. La permeabilidad puede ser un problema para los materiales arcillosos densos o para materiales monolíticos. El agua tiende a fluir alrededor del material en lugar de penetrar en él en los casos en que el material presenta una baja permeabilidad, es por este motivo por el que los materiales con baja permeabilidad tienden a lixiviar mediante difusión o lavado.
- Tortuosidad: En materiales monolíticos, donde la liberación de contaminantes viene controlada por procesos de difusión, el factor que determina el grado de difusión es la tortuosidad. Se define como el ratio entre la longitud de la trayectoria real que recorre un constituyente al ser transportado internamente y la distancia en línea recta entre los dos puntos. Los materiales con una estructura interna porosa

en forma de canalización presentar una mayor tortuosidad. Esto conlleva en una disminución de la liberación de contaminantes.

- Forma y tamaño monolítico: La cantidad de sustancia lixiviada de un material mediante difusión depende principalmente del tamaño y la geometría del producto. Estos factores se relacionan directamente con la cantidad de área de superficie expuesta del producto, así la superficie específica es un parámetro de gran relevancia para la difusión. El proceso de difusión es más rápido en materiales con mayor superficie específica.

Las pruebas de difusión se basan principalmente en materiales monolíticos que son lo suficientemente gruesos como para mantener la concentración de las sustancias disponibles en el centro de la muestra a su nivel original. Tan pronto como en el núcleo de la muestra el nivel de disponibilidad disminuye, aparecen en los resultados efectos derivados del “agotamiento”. Para productos finos o con gran cantidad de poros esto puede aparecer muy pronto, a veces incluso en las pruebas en sí.

- Sensibilidad a la erosión: En materiales monolíticos la erosión/abrasión física tiene un efecto positivo en cuanto a la liberación debido a dos factores. Primero, la erosión puede conducir a un aumento del área superficial. En segundo lugar, debido a la erosión, una nueva capa superficial “fresca” es expuesta, por lo que conduce a un mayor gradiente de concentraciones de contaminantes y por lo tanto a una mayor liberación. En Suecia se ha investigado que sólo el transporte y la colocación de todo tipo de agregados en una base de carretera puede conducir a más que duplicar la superficie activa de los agregado debido a la formación de finos en el manejo (17).
- Intrusión de sales: La intrusión, por ejemplo de cloruros, en estructuras de hormigón armado puede causar daños severos, debido al proceso de oxidación del armado. En estados avanzados del proceso de oxidación, el hormigón puede llegar a fisurar. El área superficial “fresca” queda expuesta y el área total aumenta. Esto produce una mayor liberación o lixiviación.

3.4.3. Factores externos

Algunos factores externos son importantes para el comportamiento de la liberación bajo condiciones de campo. Muchos de ellos están relacionados con la cantidad de agua con la cual el producto es expuesto en un cierto intervalo de tiempo, como la velocidad de flujo y la aparición de vías preferentes de flujo en materiales granulares. Esos factores externos dependen del escenario de aplicación. A continuación se exponen los factores externos a tener en cuenta:

- El tiempo es un factor importante a tener en cuenta para la cantidad liberada cuando:
 - a) En términos generales, el tiempo que estará en contacto el material con el medio acuoso (lixiviante).
 - b) La velocidad a la que proceden los procesos, la cual puede limitar la liberación en los casos de baja reacción cinética (baja disolución de minerales) o difusión.

Puede ser factible que dichas reacciones no lleguen a completarse, ya que el tiempo para alcanzar puede ser demasiado largo.

- c) El cambio de las propiedades del material o las condiciones del entorno con el paso del tiempo. Algunos ejemplos son la carbonatación de materiales alcalinos o el aumento de la superficie en un material monolítico debido a la erosión.
- Hidrología de la aplicación.
- Especificaciones geotécnicas de la aplicación y materiales utilizados en la misma.

Los ensayos de lixiviación deben ser capaces de proveer una visión de la lixiviación a corto y largo plazo. Además deben dar información para la interpolación o extrapolación de los resultados a periodos de lixiviación más o menos largos.

En la *Figura 3* y *Figura 4* se muestran los factores que influyen en la lixiviación tanto para materiales monolíticos como granulares.

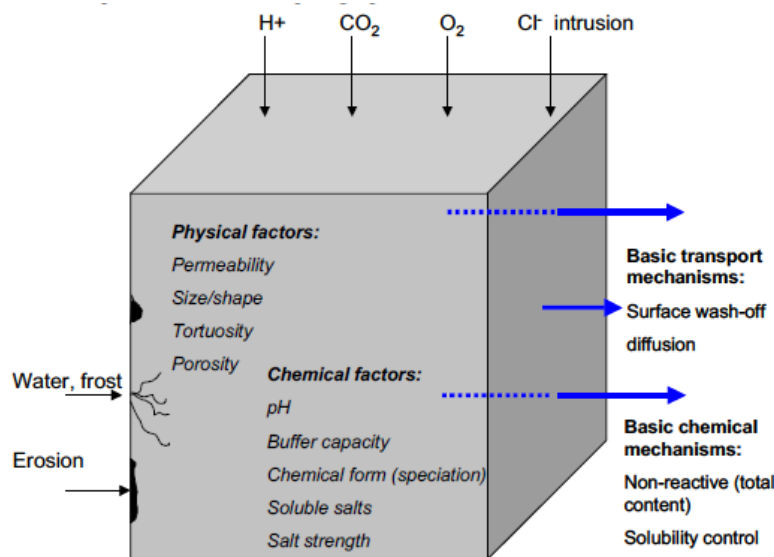


Figura 3: Factores físicos y químicos que influyen en la lixiviación en material monolítico. Fuente (17)

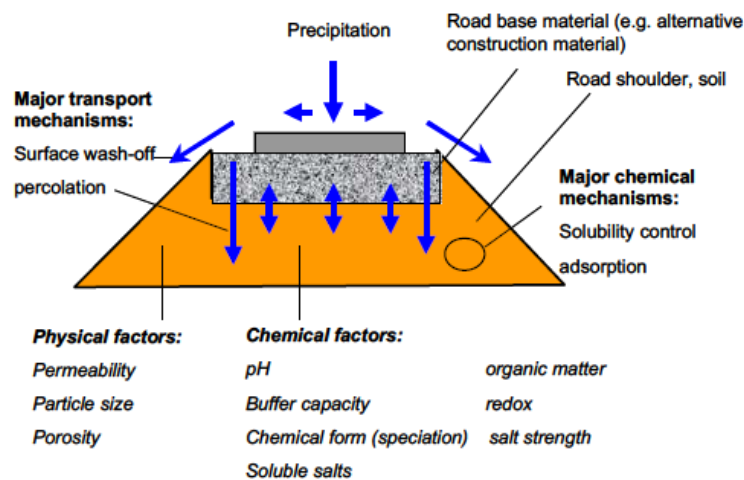


Figura 4: Factores físicos y químicos que influyen en la lixiviación de material granular. Fuente (17)

4. Los metales pesados (MP) y los iones (I) (cloruros, fluoruros y sulfatos) en el Medio Ambiente

Hoy en día los suelos contaminados son un asunto prioritario en las agendas ambientales de los países desarrollados. Por ello, existe una clara necesidad de desarrollar instrumentos y herramientas de decisión que permitan, estimar el riesgo para la salud humana debido a la presencia de contaminantes en el suelo.

A pesar de la evidente vulnerabilidad ecológica de los suelos, la legislación europea y la española han carecido de instrumentos normativos para promover su protección, y hasta la promulgación de la Ley 10/1998 (18) de Residuos, en España no se disponía de ninguna norma legal que permitiera proteger eficazmente los suelos contra la contaminación y, en el caso de los ya contaminados, identificarlos y caracterizarlos utilizando para ello una metodología normalizada y técnicamente rigurosa Real Decreto 9/2005 (19).

El suelo ha sufrido un compartimiento ambiental cuya calidad no ha sido reconocida hasta fechas muy recientes. Este retraso tiene probablemente mucho que ver con la dinámica intrínsecamente lenta de los contaminantes en el suelo, debido a la cual las relaciones causa-efecto no son tan evidentes como en el agua o el aire. Así, el suelo era considerado como un medio con capacidad prácticamente ilimitada para almacenar residuos contaminantes sin generar efectos nocivos, al menos inmediatos. Sin embargo, algunos episodios trágicos para la población, vinieron a poner en evidencia lo erróneo de tal suposición y la relativa facilidad con la que la carga contaminante de un suelo puede ser transferida a otros medios, con un elevado potencial de efectos negativos sobre la salud de las personas (20).

4.1. Origen de los MP e I

Los metales traza son aquellos elementos minoritarios que se encuentran en el suelo en muy bajas concentraciones ($<0,1\%$) por encima de las cuales resultan tóxicos para los organismos vivos. Dentro de este grupo se encuentran los denominados metales pesados. El término de metal pesado es un término ambiguo. Son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad elevada (se suele tomar como referencia densidades mayores a 5g/cm^3) y cierta toxicidad para los seres vivos. Otros criterios empleados son el número atómico o el peso atómico. Además, se suelen incluir en este grupo otros elementos químicos que, a pesar de ser metales ligeros, semimetales o no metales, presentan orígenes y comportamientos asociados; es este el caso del As y Se (21).

Dentro de los metales pesados hay dos grupos:

- Oligoelementos o micronutrientes, que son requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas y animales y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. Pasado cierto umbral se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo se encuentran: Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn.
- Metales pesados sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos lleva aparejadas disfunciones en el funcionamiento de sus

organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Son principalmente: As, Cd, Hg, Pb, Sb y Ti.

El contenido de metales pesados en suelos debería depender únicamente de la composición del material original y de los procesos edafogenéticos de formación de estos. Pero la actividad humana incrementa el contenido de estos metales en el suelo, siendo esta la causa más frecuente de las concentraciones tóxicas. Algunas de las actividades humanas fuente de metales pesados son: actividades de minería, de fundición, industria metalúrgica, electrónica, pinturas y pigmentos, industria plástica, industria química, eliminación de residuos, agricultura y combustibles fósiles (21).

4.2. Propiedades químicas y físicas MP e I

En cuanto a las propiedades físicas de los metales pesados, podemos destacar las siguientes características:

- Son duros.
- Al hacerlos reaccionar con no metales pierden electrones.
- Son dúctiles y maleables.
- Son buenos conductores del calor y la electricidad.
- Todos excepto el mercurio son sólidos a temperaturas ambiente.
- Tienen un punto de fusión alto.
- Tienen una densidad superior a la media de la corteza terrestre ($> 5 \text{ g/cm}^3$)

Desde el punto de vista químico, los metales pesados están constituidos por elementos de transición y pos transición, incluyendo algunos metaloides como el arsénico y selenio. Estos elementos tienen una gravedad específica significativamente superior a la del sodio, calcio y otros metales ligeros. Por otro lado, estos elementos se presentan en diferentes estados de oxidación en agua, aire y suelo y presentan diversos grados de reactividad, carga iónica y solubilidad en agua (21).

Los metales pesados en los suelos interactúan con las arcillas, los oxi-hidróxidos, la materia orgánica, carbonatos, sulfatos y demás con los que se presentan procesos de adsorción, precipitación, oxidación, reducción, entre otros, que dependiendo de las propiedades particulares del suelo, pueden ser beneficiosos, dañinos o no presentar efecto.

En general, en los suelos con elevada capacidad de intercambio catiónico (ricos en materia orgánica y con altos contenidos de arcilla) se asegura una cierta inmovilización de los metales pesados por quedar estos retenidos por adsorción al complejo coloidal del suelo.

4.3. Cómo afectan a la salud humana MP e I (22)

- Mercurio: La exposición a nivel local ocasiona irritación de la piel. En caso de intoxicaciones agudas fuertes produce una intensa irritación de las vías respiratorias. En casos de exposición a altas dosis en forma oral, colapsa el aparato digestivo siendo mortal en horas.
- Cadmio: Este metal es sumamente tóxico, además de cancerígeno. También produce serias afecciones con lesiones para el embarazo. La intoxicación crónica causa severos daños renales.

- Plomo: Los síntomas precoces son fatiga, dolor de cabeza, dolor óseo, dolor abdominal, y otros. Los síntomas avanzados pueden ser anemia, cólicos intestinales, delirios, daños en el feto, hipertensión arterial, problemas de cáncer y muerte.
- Cromo: Sobre la piel causa dermatitis, es irritable. Produce tos, bronquitis crónica, dolores respiratorios y de cabeza y hemorragia nasal.
- Cobre: Es una sustancia esencial para la vida humana, pero en altas dosis puede causar anemia, daño del hígado e irritación del estómago e intestino.
- Arsénico: Los síntomas por envenenamiento crónico son diarrea, pigmentación cutánea, lagrimeo, alopecia. El hígado puede dilatarse. Al avanzar la intoxicación puede desarrollarse una encefalopatía. La médula ósea sufre serios daños. Muerte.
- Níquel: Las cantidades pequeñas de níquel son necesarias por el cuerpo humano para producir las células de sangre roja, sin embargo, en cantidades excesivas, pueden llegar a ser suavemente tóxicas. La sobre exposición a corto plazo al níquel no se sabe que pueda causar ningún problema de salud, pero a largo plazo puede causar pérdida de peso corporal, daño al corazón e hígado, e irritación de piel.
- Antimonio: La exposición a altos niveles por períodos de tiempo cortos causa náusea, vómitos y diarrea. Hay poca información sobre los efectos de la exposición a largo plazo, pero se sabe que es un agente cancerígeno y que la mayoría de los compuestos del antimonio son bioacumulables en la vida acuática.
- Selenio: Es necesario por los seres humanos y otros animales en cantidades pequeñas, pero en cantidades más grandes puede causar daño al sistema, o causar fatiga e irritabilidad nerviosa.
- Cinc: Tiene valor alimenticio como elemento traza. El cuerpo humano contiene aproximadamente 2,3 g de cinc. Sus funciones incluyen principalmente procesos enzimáticos y réplica de ADN. Puede darse que las personas absorban sobredosis de cinc pero esto no suele ser muy frecuente. Los síntomas incluyen náuseas, vómitos, cólicos y fiebre.
- Bario: Pequeñas cantidades de bario soluble en agua puede causar en las personas dificultad al respirar, incremento de la presión sanguínea, arritmia, dolor de estómago, etc. La toma de gran cantidad de bario puede causar parálisis en algunos casos e incluso la muerte.
- Molibdeno: Puede producir dolores de la articulación de las rodillas, manos, pies, deformidades en las articulaciones. También se han encontrado signos de gota en habitantes de zonas de América ricas en molibdeno.
- Cloruros: Los efectos van desde tos y dolor pectoral hasta retención de agua en los pulmones. El cloro irrita la piel, los ojos y el sistema respiratorio. No es probable que estos efectos tengan lugar a niveles de cloro encontrados normalmente en la naturaleza. Se desconocen los efectos en la salud humana asociados al consumo de pequeñas cantidades de cloro durante periodos prolongados de tiempo. El cloro no permanece en el cuerpo al ser respirado o ingerido, debido a su reactividad.
- Fluoruros: El flúor es esencial para mantener la solidez del sistema óseo. También nos protege del decaimiento dental. Si se absorbe con demasiada frecuencia, puede provocar caries, osteoporosis y daños en riñones, huesos, nervios y músculos.

- Sulfatos: Las personas que no están acostumbradas a beber agua con niveles elevados de sulfato pueden experimentar diarrea y deshidratación. Los niños son más sensibles. Los adultos se acostumbran a los niveles altos de sulfato después de unos días.

5. Normativa y reglamentación

5.1. Ley de residuos y suelos contaminados

La ley 22/2011 (23), 28 de julio de residuos y suelos contaminados es a nivel estatal (Española). Su implementación se realizó mediante la Directiva 2008/98/CE (1) del parlamento Europeo y del Consejo de 19 de noviembre de 2008 que sustituye a la anteriormente vigente Directiva 1999/31 CE (24) del Consejo de 26 de abril de 1999 relativa al vertido de residuos.

La presente Ley 22/2011 (23) expone los principios básicos de protección de la salud humana y del medio ambiente, orienta la política de residuos conforme al principio de jerarquía en la producción y gestión de los mismos, maximizando el aprovechamiento de los recursos y minimizando los impactos de la producción y gestión de residuos. La nueva Ley promueve la implantación de medidas de prevención, la reutilización y el reciclado de los residuos, y aspira a aumentar la transparencia y la eficacia ambiental y económica de las actividades de gestión de residuos. Finalmente, forma parte del objetivo de la ley, desarrollar soluciones con mayor valor para la sociedad, lo que sin duda incidirá en la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a este sector y contribuirá a la conservación del clima.

En España, la ley 22/2011 (23) de residuos y suelos contaminados establece en su artículo 6 que la determinación de los residuos que han de considerarse como residuos peligrosos y no peligrosos se hará de conformidad con la Lista Europea de Residuos (LER) establecida en la decisión 2000/532/CE (25) de la Comisión, de 3 de mayo de 2000.

Las escorias de acería de horno de arco eléctrico vienen incluidos en la Lista Europea de Residuos en el Capítulo 10 correspondiente a “Residuos de procesos térmico” con los siguientes códigos:

- 10 02 01 Residuos de tratamiento de escorias.
- 10 02 02 Escorias no tratadas.

5.2. Legislación en Cataluña

5.2.1. Valorización de escorias

La Orden de 15 de febrero de 1996 sobre valorización de escorias (26), constituye el marco jurídico que ha permitido a Cataluña la valorización de una importante cantidad de escorias procedente de instalaciones de incineración de residuos municipales y de escorias producidas en procesos termometalúrgicos a través del Decreto 32/2009 (2), de 24 de febrero, sobre la valorización de escorias siderúrgicas.

La experiencia de estos años en la valorización de las escorias siderúrgicas ha confirmado la posibilidad real de aprovechamiento de las mismas como material de construcción en obra civil, en sustitución de áridos naturales y como materia prima para otras producciones.

El artículo 5 de este decreto exige para la declaración de la escoria siderúrgica como valorizable para su uso en obra civil que se deben realizar previamente los análisis conforme a lo que establecen los anexos II y III del presente Decreto.

Si los resultados de los análisis realizados superan los valores del anexo II se permite el almacenamiento durante un plazo no superior a 12 meses a contar desde la fecha de su producción.

Transcurrido este plazo se tiene que realizar un nuevo análisis. Si cumplen los límites del anexo II, se considerarán escorias siderúrgicas valorizables. En caso contrario, se considerarán escorias siderúrgicas no valorizables y tendrán que ser gestionadas como tales, de acuerdo con la normativa de gestión de residuos vigente.

El anexo II del Decreto define los parámetros y los valores límite de lixiviación que han de cumplir las escorias siderúrgicas valorizables. Estos pueden verse en la *Tabla 3*.

Tabla 3: Valores límite de lixiviación que han de cumplir los siguientes componentes de las escorias siderúrgicas.
Fuente (2)

Parámetros	Unidad	Valor límite
Arsénico	mg/Kg	0,5
Bario	mg/Kg	20
Cadmio	mg/Kg	0,04
Cromo	mg/Kg	0,50
Cobre	mg/Kg	2,00
Mercurio	mg/Kg	0,01
Molibdeno	mg/Kg	0,50
Níquel	mg/Kg	0,40
Plomo	mg/Kg	0,50
Antimonio	mg/Kg	0,06
Selenio	mg/Kg	0,10
Cinc	mg/Kg	4,00
Cloruros	mg/Kg	800
Fluoruros	mg/Kg	18
Sulfatos	mg/Kg	1000

El artículo 7 del anexo III destaca que las escorias siderúrgicas valorizables no se pueden utilizar como áridos en obra civil en los siguientes casos, salvo autorización expresa de la Agencia de Residuos de Cataluña:

- En las zonas inundables por un periodo de retorno de 100 años.
- En terrenos que tengan el nivel freático a menos de 2,5 metros de la superficie en la que se tengan que aplicar las escorias siderúrgicas valorizables.

- En terrenos situados a menos de 100 metros de distancia de pozos de abastecimiento de agua potable a poblaciones.

El anexo IV hace referencia sobre los usos admisibles de las escorias siderúrgicas valorizables como árido en obra civil. En cuanto a la utilización como sub-balasto de vías férreas sobre suelos arcillosos o poco permeables con una capa de escoria siderúrgica valorizable, se exige que no supere los 50 cm de grueso, siempre que ésta esté confinada, disponga de un cubrimiento superficial impermeable, y que esté recubierta por una capa superior de balasto.

5.2.2. Niveles genéricos de referencia de suelos contaminados

El concepto de nivel genérico de referencia (NGR) corresponde al a concentración de una sustancia contaminantes que no conlleva a un riesgo superior al máximo aceptable para la salud humana o los ecosistemas (Real Decreto, 2005). En el caso de los contaminantes metálicos, el Real Decreto 9/2005 (19) deja en manos de las comunidades autónomas el establecimiento de los niveles de referencia, estableciendo criterios para su cálculo.

En Catalunya se disponía desde 1997 de los llamados Criteris de Qualitat del Sòl (CQS). Estos criterios son niveles de concentración de sustancias en el suelo establecidos de manera que la superación de los mismos implica llevar a cabo acciones para evaluar la situación o emprender acciones correctivas (Junta de Residus, 1997). Se definen criterios para uso industrial y no industrial. Estos criterios se han utilizado durante estos años como referente técnico, pero actualmente no tienen carácter legislativo (27).

Se entiende por suelo contaminado aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso de origen humano, en concentraciones tal que comporte un riesgo inaceptables para la salud humana o el medio ambiente (Real Decreto, 2005) (19).

A partir de la publicación del Real Decreto 9/2005 (19), se han establecido unos niveles de referencia para metales y protección de la salud humana aplicable a Catalunya. Estos valores se muestran en la

Tabla 4.

Tabla 4: Niveles genéricos de referencia para metales y protección de la salud humana aplicables a Catalunya. Fuente (2)

	Uso industrial (mg/kg)	Uso urbano (mg/kg)	Otros usos (mg/kg)
Antimonio	30	6	6
Arsénico	30	30	30
Bario	1000	880	500
Cadmio	55	5,5	2,5
Cobre	1000	310	90
Cromo (III)	1000	1000	400
Cromo (VI)	25	10	1
Mercurio	30	3	2
Molibdeno	70	7	3,5
Níquel	1000	470	45

Plomo	550	60	60
Selenio	70	7	0,7
Zinc	1000	650	170

Capítulo 4

MATERIALES USADOS Y METODOLOGÍA

6. Materiales

A lo largo de este capítulo se presentarán los resultados de la caracterización de los materiales utilizados y a la explicación de todos los ensayos empleados, tanto de caracterización básica de materiales como los de lixiviación.

6.1. Árido Siderúrgico

El árido siderúrgico empleado para la realización de esta tesina procede de la siderurgia de horno de arco eléctrico CELSA BARCELONA, una empresa de CELSA GROUP, situada en el Polígono Industrial San Vicente – Castellbisbal (Barcelona).

La empresa CELSA BARCELONA tiene una capacidad de producción de 2,5 toneladas anuales de acero, que generan alrededor de 400.000 toneladas (18 % en peso) de escoria (3). La siderurgia consta de dos hornos eléctricos de fusión de 140 toneladas de capacidad cada uno, y dos coladas continuas, una de sección cuadrada y la segunda de sección en forma de “hueso de perro” (beambank). Los hornos de fusión tienen un diámetro de 6,5 m y capacidad de 125 t de acero líquido, 20 a 25 t de acero remanente más una cantidad de escoria variable (3).

El tratamiento que se le da a la escoria siderúrgica procedente de CELSA BARCELONA lo hace la empresa ADEC GLOBAL (4) que se dedica a la valorización de dichas escorias. El tratamiento que se les realiza consiste en el siguiente: Se machaca, se criba, se clasifica según granulometría y se le quitan todos los elementos férricos aún presentes mediante separadores magnéticos. Finalmente se deja secar al aire libre en pilas.

Técnicamente es inviable la utilización de escoria negra de acería como único componente para la construcción de capas de sub-balasto ya que esta por sí sola no cumple con el huso granulométrico ni con la permeabilidad que requieren dichas capas. Es por este motivo que el material objeto de este estudio es una mezcla en peso de 75% de árido siderúrgico (ASA 0/40) y 25% de árido calizo (FCA 0/16), ver *Tabla 5*. Así pues, con esta mezclas consigue la porción de finos necesaria para que la capa de sub-balasto cumpla con los requisitos tanto de densidad de compactación como de permeabilidad. El árido calizo con el que se ha trabajado en esta tesina es un rechazo de cantera y es aportado por ADEC GLOBAL. El tamaño de partícula del árido siderúrgico, tal y como lo recibimos por parte de ADEC GLOBAL, está comprendido entre 0 y 25 mm.

Tabla 5: Materiales utilizados en los ensayos

Material	Nomenclatura	
Árido Siderúrgico	ASA 0/40	Producto de la valorización de la escoria de acería de arco eléctrico
Árido calizo	FCA 0/16	Rechazo de cantera caliza
Suelo Hospitalet	SUELO	Suelo natural procedente del tramo experimental ejecutado en

		Hospitalet
Árido siderúrgico (75%) +Árido calizo (25%)	MASA	Material objeto del estudio de su impacto ambiental por lixiviación en el suelo natural

6.2. Suelo

El suelo que se ha utilizado para la realización de esta tesina procede del tramo experimental realizado en la estación de tren de Hospitalet, tramo construido para comprobar la viabilidad del uso de árido siderúrgico en capa de sub-balasto.

7. Procedimientos y ensayos

Todos los ensayos han sido realizados en los laboratorios B1-004 y B1-S1 de Materiales de Construcción, del departamento de Ingeniería de la Construcción de la UPC, salvo los ensayos de Columna de 30 m. de diámetro con flujo descendente que han sido realizados en el laboratorio de Hidráulica del edificio D2. Todos ellos situados en el Campus Nord de la UPC.

7.1. Obtención de muestras

Una vez estudiados todos los ensayos previstos para la campaña experimental, se ha calculado la cantidad de material total que se requiere para la ejecución de los mismos.

Los materiales se muestrearon según la norma UNE-EN 932-1 (28), de los cuales se obtuvieron muestras representativas por técnicas de reducción de muestras.

La reducción de muestras se basa en dividir una muestra inicial, tantas veces como sea necesario para obtener la cantidad de material deseada para un ensayo determinado. Esta división debe hacerse teóricamente en divisiones iguales. Los equipos que hemos utilizado para realizar dicho procedimiento han sido los cuarteadores manuales de árido para tamaños menores de 31,5 mm y para áridos menores de 10 mm.

7.2. Caracterización física

7.2.1. Granulometría de los áridos

Se ha realizado el ensayo por tamizado según la norma UNE 103 101:1995 (29). El objetivo de este ensayo es determinar los diferentes tamaños de los materiales empleados y obtener la cantidad, expresada en tanto por ciento de estos, que pasan por los distintos tamices de la serie empleada en el ensayo.

Los tamices empleados en la granulometría han sido: 31.5, 16, 8, 4, 2, 1, 1.25, 0.5, 0.4, 0.315, 0.25, 0.125, 0,063 y un fondo donde se acumulará el material inferior a 0,063 mm. Los tamices se colocan en orden descendente y sobre un agitador automático. Después se pone la muestra de material y se realiza el ensayo. Una vez ha acabado, se pesan las fracciones acumuladas en los distintos tamices por separado, y finalmente se hacen los cálculos pertinentes.

El ensayo se hace por duplicado.

7.2.2. Densidad de partícula

La densidad relativa de partículas del suelo ha sido determinada de acuerdo con la norma UNE 103 302:1994 (30).

Las densidades aparente, seca y saturada superficie seca del árido siderúrgico y árido calizo han sido determinadas de acuerdo a la norma UNE-EN 1097-6 (31).

7.2.3. Ensayo Proctor Normal del Suelo

Este ensayo se ha realizado según la norma UNE 103 500:1994 (32) y cuyo objetivo es determinar la relación entre la densidad seca y la humedad, para una energía de compactación de unos $0,583 \text{ J/cm}^3$, y así definir la densidad seca máxima y su humedad correspondiente, denominada óptima.

7.3. Caracterización química

7.3.1. Composición química elemental por Fluorescencia de Rayos X

El ensayo de FRX tiene como objetivo principal determinar los elementos químicos mayoritarios del material.

El equipo empleado ha sido un espectrómetro secuencial de rayos X (PHILIPS MAGIC PRO, PW 2400). El conjunto del sistema es controlado por un ordenador externo, en el que se ejecuta un paquete de software analítico.

Para la realización de este ensayo, el material se muele y tamiza por el tamiz de luz de malla de $0,063 \text{ mm}$ y se calcina durante 1 hora a 1000°C

7.3.2. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X constituye un método rápido y preciso para identificar las diferentes fases cristalinas contenidas en un material.

Para la determinación de los constituyentes mineralógicos de las materias primas y el análisis de las fases cristalinas encontradas en las muestras, se utilizó el difractómetro de geometría Bragg-Brentano PAN alytical X'Pert PRO MPD Alpha1 (radio = 240 milímetros) de los Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona, el cual utiliza una radiación de $\text{K}\alpha_1$ del Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

El tamaño de partículas de las muestras para la realización de este ensayo ha sido inferior a $0,063 \text{ milímetros}$.

7.3.3. Determinación de contenido total de contaminantes

Los ensayos de extracción de metales por ataque de agua regia han sido realizados según la norma ISO/CD 11466 (33) y por duplicado para cada material. La cuantificación de los metales se realiza utilizando la técnica de ICP óptico e ICP masas.

El objetivo de este ensayo es cuantificar el contenido total de metales pesados de los materiales. De esta forma podremos evaluar los valores obtenidos en los análisis de lixiviación.

Para poder determinar las cantidades totales de metales pesados disueltos en el ataque por agua regia, la unidad a utilizar es mg de contaminante/kg de muestra, y para tal fin en éste ensayo la relación L/S es igual a 100 ml de disolución/3g de muestra.

7.3.4. Contenido total de Cromo, Fusión Alcalina

La realización de este ensayo se hace según un método normalizado de analítica química llamado “Fusión alcalina”. Los ensayos se realizan por duplicado para cada material.

Este ensayo consiste en colocar 0,1 g de muestra con tamaño de partícula inferior a 0,063 mm en un crisol de circonio y se añaden 5 ml de NaOH (5% en peso de la solución final). A continuación, la mezcla se hace evaporar en baño de arena. Después, se añade 1 g de peróxido de sodio, Na_2O_2 , y se lleva a 450 °C en la mufla, durante al menos 15 minutos, hasta obtener la fusión. Se extrae la masa fundida con agua caliente y se diluye con 15 ml de ácido clorhídrico, HCl, en un vaso de precipitados tapado con vidrio de reloj. La disolución se hace en baño de arena, calentado a ebullición durante más de una hora, hasta que se obtiene una disolución transparente. Finalmente se enrasa a 100 ml con agua destilada y se envía a analizar la disolución por ICP OES.

La relación líquido sólido, L/S, empleada en este ensayo es 1000 ml de disolución/g de material

7.3.5. Contenido de Cloruros

Para determinar el contenido total de cloruros en los materiales, se ha utilizado el método del potenciómetro.

Este consiste en atacar la muestra con ácido nítrico y calor. Se filtra la disolución y se diluye para la valorización de las concentraciones de cloruros. Esto se hace mediante un titrador, se analiza potenciométricamente la disolución. El reactivo que se utiliza es el nitrato de plata.

Los resultados obtenidos se expresan en porcentaje de cloruros sobre peso de la muestra.

7.3.6. Contenido de Sulfatos

Para determinar el contenido de sulfatos solubles en agua y ácido se ha empleado la norma UNE-EN 1744-1:2010 (34), ensayos para determinar las propiedades químicas de los áridos. Los resultados se expresan en % SO_3 en peso de la muestra.

Por un lado, para la determinación de sulfatos solubles en agua, se prepara una submuestra de material, 2 ± 3 kg en caso de árido grueso o 500 ± 75 g en caso de finos, que pase por el tamiz de 16 mm. Se coloca el material en botellas de Poliuretano junto con agua destilada, con una relación líquido sólido de 2. El contenido de la botella se mezcla en el gira-botellas durante 24h como mínimo. A continuación, mediante la técnica HPLC (High Performance Liquid Chromatography) se cuantifica la cantidad de sulfatos disueltos en la solución.

Por otro lado, el ensayo para determinar la cantidad de sulfatos solubles en ácido consiste en disolver 10 g de muestra que pasa por el tamiz 0,40 mm con 500 ml de agua destilada y se agita 45 minutos. A continuación se le añaden 2 gotas de ácido clorhídrico concentrado, se calienta a ebullición y se precipita añadiendo, poco a poco, una disolución de cloruro

bárico hasta que no se produzca más precipitado. Finalmente, se filtra empleando un filtro de cenizas conocidas y se calcina.

Para la determinación cualitativa del contenido de sulfatos solubles del SUELO se ha empleado la norma UNE 103202:1995 (35).

7.3.7. Contenido de Materia Orgánica del suelo

La norma UNE 103 204:1993 y UNE 103 204:1993 ERRATUM (36) especifica el método para determinar el contenido de materia orgánica oxidable de un suelo mediante permanganato potásico. En este método se determina el porcentaje de materia orgánica de la muestra como cociente entre los centímetros cúbicos de solución de permanganato 0.1 N gastados, multiplicados por el factor de normalidad, y los gramos de muestra ensayados.

7.3.8. pH y Conductividad del suelo

La realización de este ensayo se hizo basándonos en la norma EPA 9045D (37), pero modificando la relación líquido sólido que se indica en ella (1/1) debido a la imposibilidad de utilizar dicha relación para nuestro suelo. Para ello se preparó una fracción de 20 g de muestra (inferior a 0,063 mm) que se diluyó en un vaso con 100 ml de agua destilada (relación líquido sólido empleada (5/1)). A continuación se agitó magnéticamente durante una hora para conseguir homogeneidad en la disolución. Finalmente se procedió a filtrar la solución y a medir el pH y conductividad, con un medidor de pH y un conductímetro respectivamente, ambos equipos de marca Crison.

7.4. Caracterización por Lixiviación:

7.4.1. Obtención de muestras de lixiviados

En todos los ensayos de lixiviación realizados el material se ha puesto en contacto con un líquido (en nuestro caso agua destilada) en una relación líquido sólido, L/S, fijado por el ensayo en concreto. La cantidad de material y lixivante que va a ser necesaria será en función del contenido humedad del material y el valor del parámetro L/S. En esta tesina el parámetro L/S tiene un valor constante de 10, valor que será alcanzado al final del proceso de lixiviación, por acumulación de las diferentes fracciones, en el caso de los ensayos de percolación.

Conociendo la humedad del material, se ajusta la cantidad de líquido para determinada relación L/S. El procedimiento para obtener la humedad del material, consiste en pesar una fracción de muestra (unos 100 g), poner el material en la estufa a 105 °C durante el tiempo necesario hasta masa constante, para finalmente, dejarlo enfriar en un desecador y volverlo a pesar. En el caso de los suelo, la norma a seguir es la UNE 103 300:1993 (38).

El cálculo del % de residuo seco (W_{dr}) en la muestra sería:

$$W_{dr} = \frac{M_s * 100}{M_h} (\%)$$

Donde

W_{dr} es el % de residuo seco.

Ms es el peso de material seco.

Mh es el peso de material húmedo.

7.4.2. Ensayo de Conformidad:

El ensayo de conformidad tiene la finalidad de comprobar si un material cumple con las regulaciones o con el comportamiento de un material o grupo de materiales de referencia, es decir, es un ensayo de control. También sirven para clasificar el material en relación con los valores máximos de liberación permitidos por las Directivas (39).

El ensayo se ha realizado según la norma UNE EN 12457-2 (40) para residuos granulares o lodos, para una relación líquido sólido de 10 l/Kg y con un tamaño de partícula inferior a 4 mm (con o sin reducción).

Este ensayo se ha realizado por triplicado para cada material (MASA y SUELO) y por duplicado para el caso del SUELO utilizando como lixiviante el lixiviado obtenido del ensayo de la MASA. Este último se ha realizado para simular el fenómeno de lixiviación de la MASA al estar en contacto con el SUELO ya que es así como se encontrará en la realidad. Para ello se ha utilizado el lixiviado obtenido de los ensayos de conformidad de la MASA y se ha utilizado como lixiviante para el ensayo de conformidad del SUELO. Con esto se quiere observar si existe, o no, relación directa en las cantidades totales liberadas por los elementos, o si por lo contrario, el suelo retiene parte de los elementos liberados por la MASA.

7.4.2.1. Equipo necesario

El material necesario para la realización de este ensayo consiste en el siguiente: botes de plástico, los cuales se introducirán en un gira-botellas cuya velocidad será entre 5 y 10 rpm, y que serán los contenedores del material junto con el agua destilada, una balanza con precisión de 0,1 g, una bomba de vacío y papel de filtro de 0,45 μm . En la *Figura 5* puede observarse el ensayo.



Figura 5: Ensayo de conformidad dónde puede apreciarse los botes en el gira-botellas. Estos contienen el material junto con el agua destilada.

7.4.2.2. Procedimiento

Como ya se ha comentado anteriormente, la relación líquido sólido entre lixiviante y material (L/S), es de 10, por lo que se pesarán 90 g de material en una balanza de precisión sobre un papel tarado y por otro lado 900 g (0,9 l) de agua destilada en el bote de plástico. A continuación, se añadirán los 90 g de material en el bote de plástico, se cerrará, se agitará y finalmente se colocará en el gira-botellas donde estará dando vueltas un tiempo total de 24 horas.

Cuando finalice el tiempo de 24 horas se dejarán los botes unos 15 ± 5 minutos para que los sólidos suspendidos se asienten y finalmente se procederá al filtrado mediante el papel de filtro de $0,45 \mu\text{m}$ con ayuda de la bomba de vacío.

El lixiviado obtenido se deberá guardar en botes de 100 ml. En uno, se añadirá algo más de esta cantidad para medir el pH, la Conductividad y el análisis con el HPLC, en el otro se añadirán los 100 ml del lixiviado más un 1 ml de HNO_3 (1%) de concentración de ácido nítrico) para hacer el análisis con ICP-MS (Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo). Todos los botes se conservarán en la nevera hasta que sean enviados al laboratorio para determinar la concentración de los metales pesados.

7.4.3. Ensayo de Percolación

7.4.3.1. Columna de diámetro 5cm y 10 cm. con flujo ascendente

Los ensayos de percolación se han realizado según la norma CEN/TS 14405:2004 (41). Los ensayos que se han realizado según este procedimiento han sido tres réplicas para el caso de la MASA con tamaño de partícula inferior a 4 mm en columnas de 5cm de diámetro, dos réplicas para el caso de la MASA con tamaño de partícula tal cual procedía de ADEC GLOBAL en columnas de 10 cm de diámetro y dos réplicas para el caso de la MASA + SUELO también en columnas de 10 cm de diámetro.

7.4.3.1.1. Instrumentación

El material necesario para la realización del ensayo consiste en una bomba peristáltica conectada a un ordenador, la cual genera un flujo de agua constante y ascendente que pasa a través de las columnas. Las columnas son los elementos que contienen las muestras del material a ensayar. También es necesario disponer de unos recipientes de plástico cuyo objetivo será el de abastecer el agua destilada al sistema y el de recoger el líquido lixiviado de las fracciones. Finalmente cabe destacar que es importante que el ensayo se realice a una temperatura de 20 ± 5 °C.

7.4.3.1.2. Blancos

Antes de empezar con los ensayos es necesario comprobar que las columnas estén en las condiciones óptimas, para ello se realizan dos ensayos en blanco. Estos consisten en, primero, lavar bien la columna, incluyendo las partes inferior, superior, filtros y recipientes con ácido nítrico y agua. A continuación, rellenar las columnas con el agua desionizada y dejar que se equilibre durante un par de días, para finalmente, retirar el agua desionizada recogiendo una muestra de 100 ml para su posterior análisis. Repetir el proceso anterior para obtener un segundo blanco. Para asegurarnos que las columnas están en las condiciones óptimas y por consiguiente se pueda empezar con el ensayo, es necesario que el valor de la conductividad no difiera en más de 0,2 mS/m antes y después del equilibrio. El segundo blanco se envía a ICP-MS, ya que interesa que el segundo (y último) blanco nos confirme que las columnas están limpias.

7.4.3.1.3. Llenado de columnas

Primero se pesa la columna seca (en kg), incluyendo las secciones inferior, superior y filtros.

A continuación se llena la columna con la muestra hasta una altura de 30 ± 5 cm en, al menos, 5 capas consecutivas de entre 5 y 7 cm cada una. Para comprimir cada capa se usa un pistón que será de 125 o de 500 g en función de cuál sea el diámetro de dichas columnas. El primero será para diámetros de 5 cm y el segundo para diámetros de 10 cm. Golpear 3 veces cada capa con el pistón por caída libre desde una altura de 20 cm.

Llegados a este punto se coloca la parte superior de la columna juntamente con un filtro. Es importante dejar un espacio libre de aproximadamente un milímetro debido a la posibilidad de que se produzca expansión del material cuando entra en contacto con el agua.

Finalmente se pesa la columna llena (en kg), y se determina la masa seca (M_o , en kg) de muestra que hemos introducido en cada columna de la siguiente manera:

$$M_o = p \cdot (Wdr) / 100$$

Donde:

P: Peso de la columna llena menos peso de la columna seca

Wdr=% de residuo seco



Figura 6: Ensayo de percolación en columnas de 10 cm de diámetro, donde puede apreciarse el sistema de bombeo responsable del flujo ascendente, el detalle de las columnas y la recogida del eluato.

7.4.3.1.4. Recogida de fracciones de eluato

Las columnas están conectadas a las bombas mediante unos tubos capilares, por los cuales circula el agua destilada que entra en cada columna por la parte inferior y sale por la parte superior, creando así un flujo ascendente.

Primero se debe saturar la columna contenedora de material con agua destilada utilizando la bomba, después se apaga y se deja durante tres días mínimo para que se equilibre el sistema.

A continuación, se conectan los capilares de salida a un recipiente de 100 ml y se recolectan 15 ml, con el cual se mide el pH y la conductividad del eluato. Esta cantidad de líquido se guarda y se vuelve a repetir el procedimiento tomando nuevamente 15 ml. Si los valores de pH medidos en la primera y segunda porción no difieren en más de 0,5 unidades, se puede continuar el ensayo combinando las dos porciones iniciales. No obstante, si la diferencia entre ambas porciones es superior a 0,5 unidades se deja estabilizar el sistema un día más y se vuelve a recoger 15 ml con los que se comparará el pH con los últimos 15 ml. Ésta deberá juntarse a la primera fracción de eluato, que en total tendrá un volumen de 0.1*Mo, siguiendo la *Tabla 6*.

Una vez se ha llegado al equilibrio se vuelve a poner en marcha la bomba pero ya seleccionando un flujo tal que la velocidad lineal diaria será de 15 ± 2 cm. La velocidad de flujo se calculó de acuerdo a la siguiente formulación:

$$\Phi = V_L \cdot \pi \cdot d^2 \cdot 0,0104$$

Dónde:

Φ = Velocidad de flujo del lixiviante (ml/h)

V_L = Velocidad lineal del lixiviante a través de la columna vacía (cm/día), en éste caso es igual a 15 cm/día.

d = diámetro de la columna (cm), que será de 5, 10 o 29 cm según en ensayo.

Así pues, las velocidades del flujo para cada uno de los 3 casos serán:

- 12,25 ml/h, la cual se redondea a 13 ml/h, para las columnas cuyo diámetro de columna es 5cm.
- 49 ml/h para las columnas de diámetro igual a 10 cm.
- 412 ml/h para las columnas de 29 mm de diámetro.

Cada fracción de eluato debe ser filtrada por un filtro de 0.45 micras.

Una vez recogida la primera fracción, se recogerá la segunda, y así sucesivamente hasta un total de siete. El ensayo finaliza cuando la relación L/S acumulado es igual a 10. En el caso de la columna de MASA + SUELO la cantidad de sólido que se ha tenido en cuenta ha sido la de la MASA.

Tabla 6: Volumen de eluato de las diferentes fracciones del ensayo de percolación

Fracción	Volumen fracción	Relación L/S acumulada
1	$(0,1+0,02) \cdot Mo$	0,1+0,02
2	$(0,1+0,02) \cdot Mo$	0,2+0,04
3	$(0,3+0,05) \cdot Mo$	0,5+0,09
4	$(0,5+0,1) \cdot Mo$	1+0,19
5	$(1+0,2) \cdot Mo$	2+0,39
6	$(3+0,2) \cdot Mo$	5+0,59
7	$(5+0,2) \cdot Mo$	10+0,79

El eluato obtenido en cada fracción se guarda en dos botes de 100 ml cada uno con su correspondiente etiqueta. Uno será para el análisis de ICP-MS y el otro para el análisis con el HPLC.

7.4.3.2. Ensayos en columna grande, con flujo descendente

El objetivo de este ensayo es simular de la manera más real posible el fenómeno de lixiviación sobre MASA como capa de sub-balasto directamente sobre el suelo. La norma que se ha seguido ha sido la de los ensayos de percolación CEN/TS 14405:2004 (41). Este ensayo se ha realizado por duplicado en el caso de la MASA y Para el caso de MASA+SUELO sólo se puede hacer una réplica.

La base del ensayo es la misma que para los ensayos de percolación en columna de 5 y 10 cm. de diámetro, pero en este caso se ha variado el sentido del flujo, que pasa a ser descendente, y también se varía el diámetro de columna, que pasa a ser de 30 cm. En cuanto a la velocidad y a la relación L/S de las fracciones recogidas se mantendrán iguales, y en el caso de la MASA+SUELO solo se tendrá en cuenta como sólido la MASA.

7.4.3.2.1. Características de la columna grande

En resumen, el equipo consiste en una columna de metacrilato de 44 cm de alto por 30 cm de diámetro dotada de un sistema automatizado formado por un conjunto de sensores conectados a un código desarrollado en Visual Basic por Rodríguez (2002). Este código

permite visualizar por medio de la pantalla del ordenador la evolución en tiempo real de las medidas realizada y muestra el valor numérico de la última lectura realizada.

La columna se encuentra instrumentada, siendo posible por medio de diferentes sensores medir, en diferentes profundidades, la humedad, la succión y la temperatura y su evolución en el tiempo de realización del ensayo.

El humedecimiento de la muestra se realizará por el acoplamiento en la parte superior, de un simulador de lluvias.

La columna es montada sobre una base interior construida en PVC con ranuras concéntricas que permiten un drenaje uniforme en toda la base de la muestra. Sobre la base se coloca un disco poroso de acero sinterizado junto con un disco de papel de filtro.

La columna descansa sobre una base de acero que tiene la finalidad de mantener la estabilidad de la columna y sirve de soporte para fijar las barras de apoyo de los instrumentos de medición.

Entre la pared de metacrilato y la muestra de ensayo se coloca una membrana de látex que evita el flujo preferencial por las paredes de la columna y facilita el sellado de los diferentes sensores.

Los sensores son instalados a lo largo de la profundidad de la columna y fijados en la membrana de látex por medio de agujeros hasta alcanzar la muestra de suelo.

La *Figura 7* muestra un esquema de la columna con todos estos aparatos. Los símbolos presentados en la *Figura 7* corresponden a los siguientes elementos: CC: célula de carga; PP: placa porosa; M: membrana; TDR: medidor del contenido volumétrico de agua; T: termómetro; V: higrómetro; EV: electroválvula.

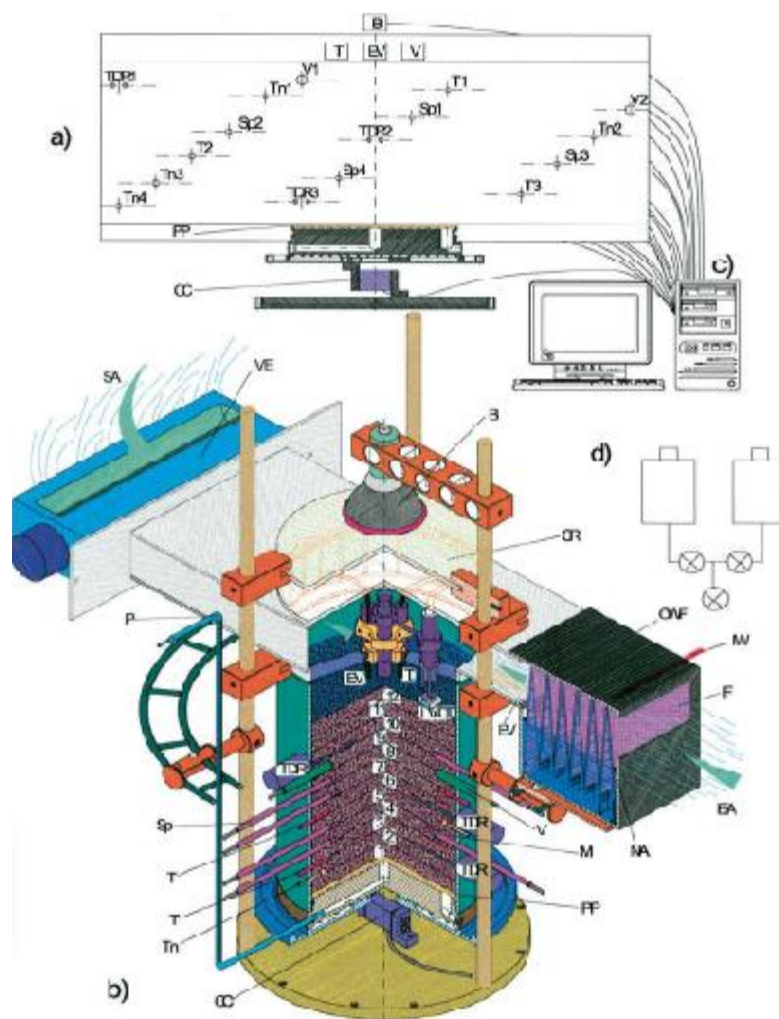


Figura 7: Esquema de la columna. a) Desarrollo del cilindro que muestra la ubicación de cada uno de los sensores; b) representación de la columna en 3-D; c) Sistema de adquisición de datos y d) depósitos de agua y soluto (Rodríguez, 2004)

La *Tabla 7* presenta un resumen de las características de la comuna empleada en el estudio de flujo y transporte de solutos y la *Tabla 8* muestra los sensores colocados en diferentes posiciones a lo largo de la muestra.

Tabla 7: Resumen de las características de la columna (Rodríguez 2002)

	Diámetro (cm)		Función
	Exterior	Interior	
Columna exterior	30	29	Garantizar la rigidez de la muestra
Membrana de látex	29	28,5	Evitar el flujo por las paredes
Placa porosa	29		Evitar el paso de las partículas sólidas
Base de la columna	30		Soporte de la muestra y de los sensores

Electroválvula			Controlar el caudal de agua para mantener el nivel de agua dentro de la columna.
-----------------------	--	--	--

Tabla 8: Sensores colocados a lo largo de la columna (Rodríguez 2002)

Sensores de medida	Diámetro (mm)	Longitud (mm)	Parámetro	Rango	Precisión
Higrómetros (Vaisala)	12	50	Humedad Temperatura	0-99% 0-100 °C	-% 0.5 °C
TDR- Time Domain Reflectometry	2.5	80	Contenido vol. de agua	0-44%	2%
Termómetro	5	50	Temperatura	0-100 °C	0.2 °C
Célula de carga	-	-	Peso	100 Kg	0.2 %

7.4.3.2.2. Procedimiento

Antes de proceder con el montaje de la columna fue necesaria la calibración de los higrómetros (Vaisala). Para ello se necesitó una disolución de LiCl primero, y después de NaCl. Dicha calibración fue realizada según la guía de uso HMP (42).

El montaje de la columna ha sido realizado según el manual de ensayo en columna de Lucila Candela Lledó y Luis Fernando Martins Ribeiro (43).

Después de poner el disco poroso y el papel de filtro sobre la base, se inicia el proceso de fijación de la membrana. Esta es fijada junto a la base con la ayuda de una brida. Fijada ya la membrana, se procede a la colocación del tubo de metacrilato.

A continuación se procede al relleno de la columna con el material. El material previamente se humedece con la cantidad de agua según la humedad óptima obtenida del ensayo proctor. El material se compacta en tres tongadas según los resultados del ensayo proctor. Durante el relleno de la columna son fijados los sensores.

A continuación se procederá a la saturación de la columna de abajo hacia arriba para la eliminación del aire ocluido y se dejará en equilibrio al menos 48 horas. En la *Figura 8* puede apreciarse el aspecto de la columna una vez preparada para el inicio del ensayo. Finalmente se empezará con la simulación de las lluvias, controlando la velocidad y recogiendo un total de 7 fracciones obteniendo una relación L/S de 10 por acumulación de todas ellas según la norma CEN/TS 14405:2004 (41).

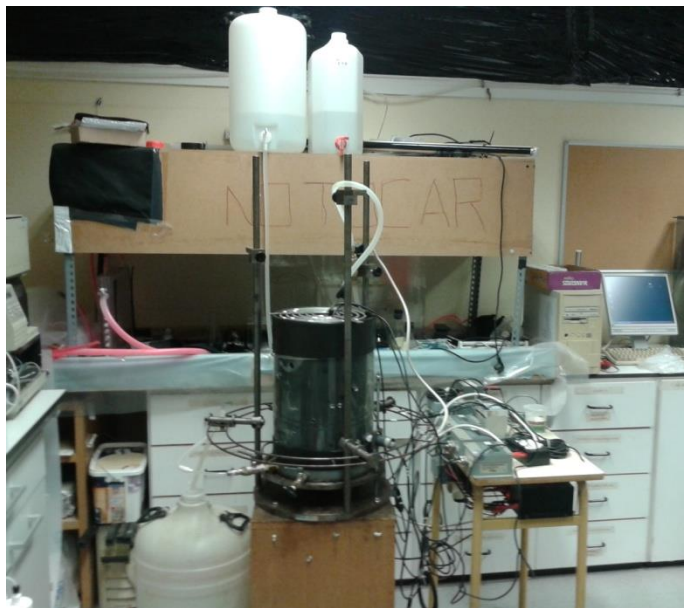


Figura 8: Aspecto de la columna ya preparada para el inicio del ensayo donde puede apreciarse el bidón que subministra el agua desionizada, el bidón que recoge los lixiviados y el montaje final de la columna junto con los sensores que a su vez están conectados al ordenador mediante un código programado en Visual Basic.

El suministro de agua se realiza mediante un depósito de 25 litros de volumen fijado a unos 2 metros de altura y conectado al simulador de lluvia (sistema de goteo) poniendo la cantidad justa de agua necesaria para cada fracción en él. En la *Figura 9* puede observarse al detalle el sistema de goteo.



Figura 9: Detalle del sistema de goteo junto con los sensores (higrómetros y termómetros) colocados en la superficie de la MASA en la columna grande.

La saturación del material en la columna será controlada durante todo el ensayo mediante los higrómetros que indican el porcentaje de humedad al que está sometido la muestra.

La recogida de las siete fracciones, para su posterior análisis, se realizó mediante un bidón cuya capacidad era de 55 litros debido a que el volumen de agua necesaria por la última fracción equivalía a esa capacidad. Finalizada cada una de las fracciones, se procedió a la homogeneización del lixiviado mezclando el contenido del bidón y se recogieron en 2 botes

distintos dos muestras de 100 ml cada una. Una para el análisis ICP-MS y la otra para el HPLC.

7.4.4. Descripción y caracterización ensayos químicos del lixiviado

7.4.4.1. ICP-MS

La espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) es una técnica de análisis inorgánico que es capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en un rango dinámico lineal de 8 órdenes de magnitud (ng/l – mg/l) por lo que se pueden llegar a conseguir límites de detección muy bajos. Esto hace que sea ideal para el análisis de elementos traza.

Esta técnica se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma. Los iones positivos generados en este proceso se separan en función de la relación masa-carga y, finalmente, son detectados y contados con un sistema multiplicador de iones. Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros e iones se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del ultravioleta visible. Estas características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad.

El equipo utilizado fue un Espectrómetro de ICP-MS Perkin Elmer, modelo Elan-6000.

Con este tipo de análisis se miden las concentraciones de bario, arsénico, cromo, cobre, molibdeno, níquel, plomo, selenio, zinc, cadmio, mercurio y antimonio en los lixiviados.

7.4.4.2. HPLC

La cromatografía líquida de alta presión, o High performance liquid chromatography (HPLC) es una técnica que se basa en separar los componentes de una mezcla basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y una fase estacionaria.

En la cromatografía de intercambio iónico, la retención se basa en la atracción electrostática entre los iones en solución y las cargas inmovilizadas en la fase estacionaria. Los iones de la misma carga son excluidos mientras que los de carga opuesta son retenidos por la columna. El equipo utilizado en este trabajo ha sido un Cromatógrafo de intercambio iónico Metrohm, modelo IC Compact 761.

Los elementos analizados con esta técnica son los iones fluoruro, cloruro y sulfato. Los resultados obtenidos se dan en unidades de mg de ion/l. de solución. A partir de la relación Líquido/Sólido del ensayo de lixiviación se determina la cantidad de iones lixiviado en mg por kg de muestra.

7.4.4.3. Conductividad

La conductividad es la capacidad de una disolución de conducir la corriente eléctrica. La conductividad en medios líquidos (disolución) está relacionada con la presencia de sales en solución, cuya disociación genera iones positivos y negativos capaces de transportar la energía eléctrica si se somete el líquido a un campo eléctrico. La medida de la

conductividad es una manera rápida y sencilla de determinar la fuerza iónica de una disolución. Para la determinación de ésta se ha utilizado un Conductímetro marca Crison.

7.4.4.4. Medición pH

El pH es la medida del grado de acidez o alcalinidad de una disolución y fue definido como el logaritmo negativo en base 10 de la concentración de iones H^+ por el químico danés Sørensen en 1909.

En disolución acuosa, la escala de pH varía, típicamente, de 0 a 14. Son ácidas las disoluciones con pH menores que 7 (el valor del exponente de la concentración es mayor, porque hay más iones en la disolución) y alcalinas las de pH superiores a 7. Si el disolvente es agua, el $pH = 7$ indica neutralidad de la disolución. Para la determinación de esta propiedad se ha utilizado un pH-metro marca Crison.

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Generalidades

El objetivo de este capítulo es mostrar los resultados obtenidos en los diferentes ensayos realizados durante la campaña experimental. Primero se mostrarán los resultados obtenidos correspondientes a la caracterización básica, tanto física como química, de los materiales empleados, y seguidamente se mostrarán los resultados correspondientes a los ensayos de lixiviación.

2. Caracterización Física

2.1. Ensayo de granulometría

En la *Tabla 9* se muestran los tamices empleados en el ensayo de granulometría de la muestra MASA y de la muestra SUELO y el material que pasa por cada uno de ellos en %. En la *Figura 10* se puede observar la distribución granulométrica de cada uno de los materiales.

Tabla 9: Tamices empleados en el ensayo de granulometría de las muestras MASA y SUELO y el material que pasa por cada uno de ellos en %.

Tamiz (mm)	MASA que pasa (%)	Tamiz (mm)	SUELO que pasa (%)
31,5	100	8	98
16	90	4	90
8	64	2	68
4	36	1	48
2	22	0,5	32
1,25	14	0,4	28
0,5	5	0,315	23
0,25	3	0,25	21
0,125	1	0,125	7
0,063	1	0,063	3

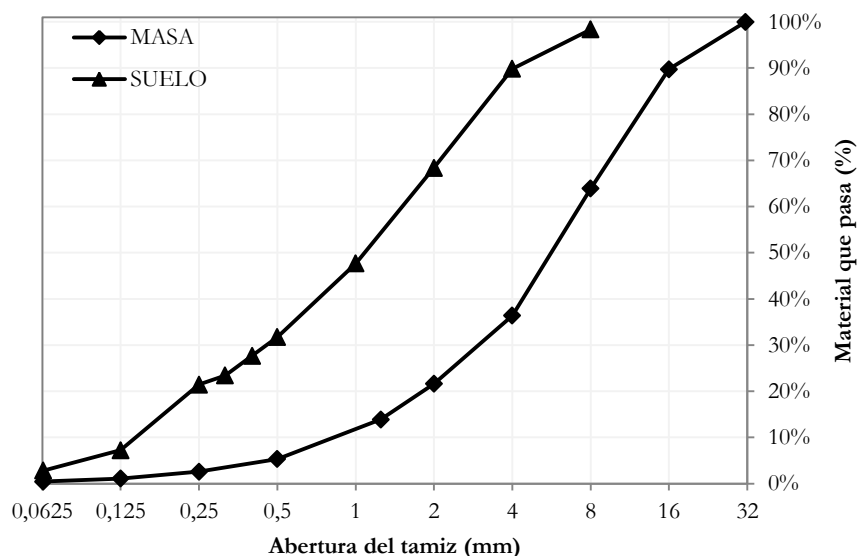


Figura 10: Granulometría de la MASA y el SUELO

2.2. Densidad

En la *Tabla 10* se muestran las diferentes densidades de las muestras ASA 0/40 y FCA 0/16 por separado. Cabe mencionar que la densidad del árido calizo es inferior a la densidad del árido siderúrgico.

Tabla 10: Diferentes densidades de las muestras FCA 0/16 y ASA 0/40

	FCA (0/16)		ASA 0/40
Densidad (Mg/m^3)	0,063 - 4 mm	4 - 16 mm	0-40 mm
Densidad aparente de partículas	2,76	2,72	3,87
Densidad seca	2,68	2,68	3,54
Densidad de partículas saturadas con la superficie seca	2,71	2,70	3,62

A continuación, en la *Tabla 11*, se muestran los resultados obtenidos del ensayo de densidad relativa del suelo.

Tabla 11: Resultados obtenidos del ensayo de densidad relativa del suelo.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
G (densidad relativa)	2,5424	2,5424	2,5424

La densidad relativa G del SUELO es igual a **2,54**.

2.3. Proctor

En la *Tabla 12* se recogen los diferentes datos que han sido necesarios para poder determinar la densidad seca máxima del suelo y su humedad óptima.

Tabla 12: Datos para la determinación de la densidad seca máxima del suelo y su humedad óptima

Humedad teórica	6%	9%	11%	13%	15%
Peso Molde (g)	3526,6	3526,6	3526,6	3526,6	3526,6
Peso Molde + suelo (g)	5271,9	5469,3	5517,7	5545	5488,4
Peso bandeja (humedad) (g)	590,7	538,1	580,8	971,5	1068,4
Peso bandeja + suelo húmedo (g)	753,6	735,2	830,5	1167,4	1346,7
Peso bandeja + suelo seco	741,9	715,6	800,5	1142,1	1304,6
Suelo + Agua	1745,3	1942,7	1991,1	2018,4	1961,8
Suelo	1619,95	1749,51	1751,88	1757,73	1665,03
Densidad seca	1,62	1,75	1,75	1,76	1,67

Suelo	151,2	177,5	219,7	170,6	236,2
Agua	11,7	19,6	30	25,3	42,1
Humedad (%)	7,74	11,04	13,65	14,83	17,82

En la *Figura 11* se muestra la gráfica densidad seca (g/cm^3) en función de la humedad (%) que se ha obtenido tras realizar el ensayo proctor del SUELO. Como se puede observar la densidad seca máxima del suelo ($1,77 \text{ g}/\text{cm}^3$) se obtiene con una humedad óptima del **13,31 %**.

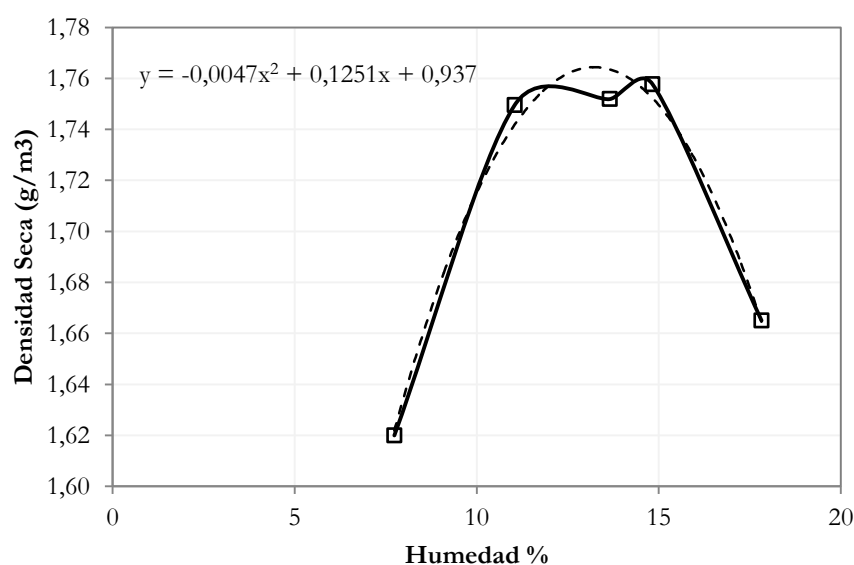




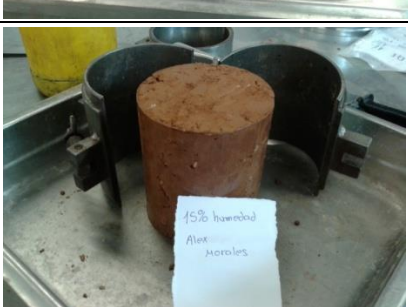


Figura 11: Gráfica obtenida tras realizar en ensayo proctor del suelo; Densidad seca (g/cm^3) en función de la humedad (%)

En la *Tabla 13* se muestra el aspecto del suelo durante la compactación al emplear distintas humedades.

Tabla 13: Aspecto del suelo durante la compactación

Suelo	
Humedad real(%)	Aspecto
7.74	 A cylindrical soil sample is shown in a metal mold. A small white label in front of it reads "7.74% humedad", "Alex", and "Morales".
11.04	 A cylindrical soil sample is shown in a metal mold. A small white label in front of it reads "11.04% humedad", "Alex", and "Morales".
13.65	 A cylindrical soil sample is shown in a metal mold. A small white label in front of it reads "13.65% humedad", "Alex", and "Morales".
14.83	 A cylindrical soil sample is shown in a metal mold. A small white label in front of it reads "14.83% humedad", "Alex", and "Morales".
17,82	 A cylindrical soil sample is shown in a metal mold. A small white label in front of it reads "17.82% humedad", "Alex", and "Morales".

3. Caracterización química

3.1. Composición química elemental por Fluorescencia de Rayos X

Los resultados obtenidos en el ensayo de Fluorescencia de Rayos X (FRX) de los diferentes materiales se recogen en la *Tabla 14*.

Tabla 14: Componentes mayoritarios en porcentaje en el ensayo de FRX para cada material

%	FCA 0/16	SUELO	ASA 0/40
PPC	45,2	12,8	--
Al ₂ O ₃	0,8	11,3	8,27
BaO	--	--	0,42
CaO	31,0	7,1	21,68
Cr ₂ O ₃	--	0,2	1,89
Fe ₂ O ₃	0,8	4,6	38,99
K ₂ O	0,1	2,0	0,06
MgO	19,34	1,6	2,76
MnO	0,1	0,1	4,60
Na ₂ O	--	0,7	0,07
P ₂ O ₅	--	0,1	0,38
SO ₃	--	0,1	3,77
SiO ₂	2,6	58,6	11,65
SrO	--	--	0,1
TiO ₂	--	0,7	0,6
ZnO	--	--	4,9

En cuanto a la pérdida por calcinación (PPC) cabe destacar el alto porcentaje del árido calizo, en torno al 45%, esto es debido a su alto contenido de calcita. Los elementos mayoritarios son el calcio y el magnesio.

El elemento mayoritario en el SUELO es el Silicio. Es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre.

Referente a la ASA 0/40 destacar los porcentajes de hierro, calcio, silicio y aluminio. En menor proporción contiene manganeso, cinc, magnesio, azufre y cromo. No presenta pérdida por calcinación alguna.

3.2. Difracción de Rayos X.

En la *Tabla 15* se muestran los componentes mineralógicos de los materiales analizados.

Tabla 15: Componentes mineralógicos de la FCA 0/16, ASA 0/40 y el SUELO

Material	Componente	Formulación química
FCA (0/16)-DRX	Calcita	CaCO ₃
	Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂
	Cuarzo	SiO ₂
ASA 0/40-DRX	Wuestite	FeO
	Gehenetite	Ca ₂ (Al(AlSi)O ₇)
	Magnetite	Fe ₃ O ₄

	CalciumSilicate	Ca_2SiO_4
	Lime	CaO
	Portlandite	Ca(OH)_2
	Periclase	MgO
	Brucite	Mg(OH)_2
SUELO-DRX	Cuarzo	SiO_2
	Calcita	CaCO_3
	Microcline	KAlSi_3O_8
	Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
	Biotite	$\text{K(Mg,Fe)}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$
	Mica	$\text{K-Mg-Fe-Al-Si-O-H}_2\text{O}$
	Clinochlore	$(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Los componentes mineralógicos que presenta la FCA 0/16 son la calcita (CaCO_3), Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) y Cuarzo (SiO_2).

En cuanto a los componentes mineralógicos detectados en la ASA 0/40 consisten principalmente de Silicatos de Calcio, ferritas y óxidos metálicos, tal y como se había comentado con anterioridad en el estado del conocimiento.

Los componentes mineralógicos detectados en el SUELO son Cuarzo, Calcita, Feldespatos (Microcline y Albite), Micas (Biotite y Mica) y clinochlore.

En la *Figura 12*, *Figura 13* y *Figura 14* se puede observar los espectros obtenidos de los ensayos DRX de las muestras FCA 0/16, ASA 0/40 y SUELO respectivamente.

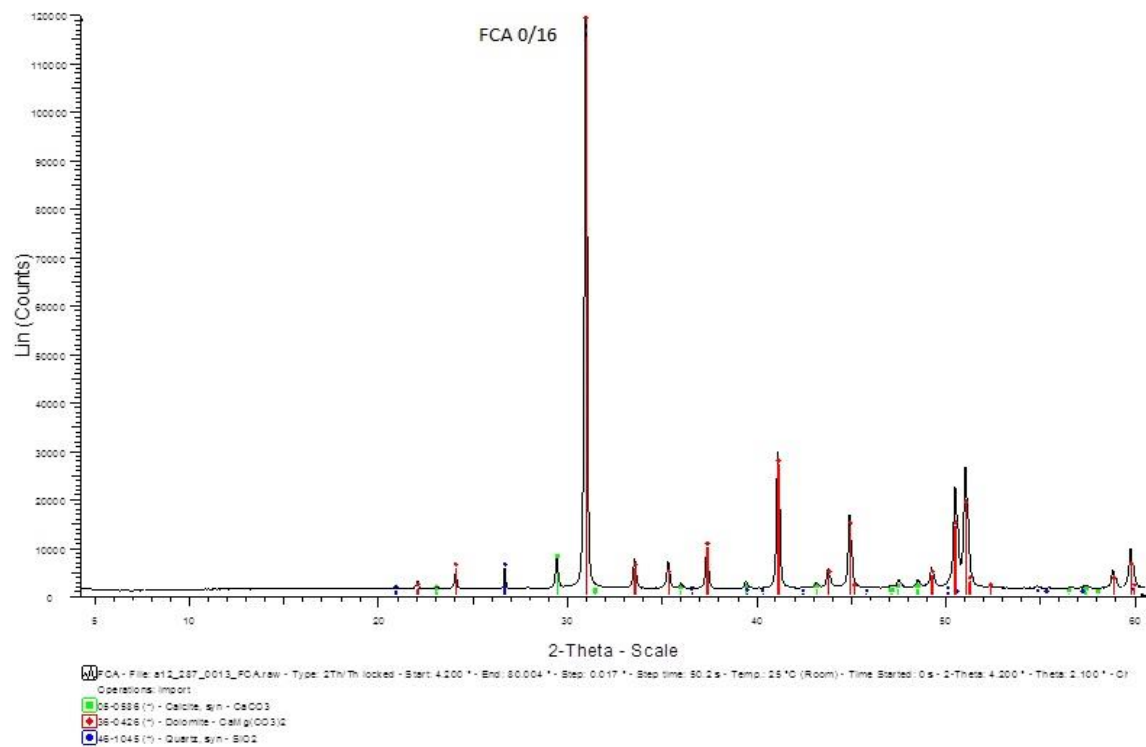


Figura 12: Difracción de Rayos X de la FCA 0/16

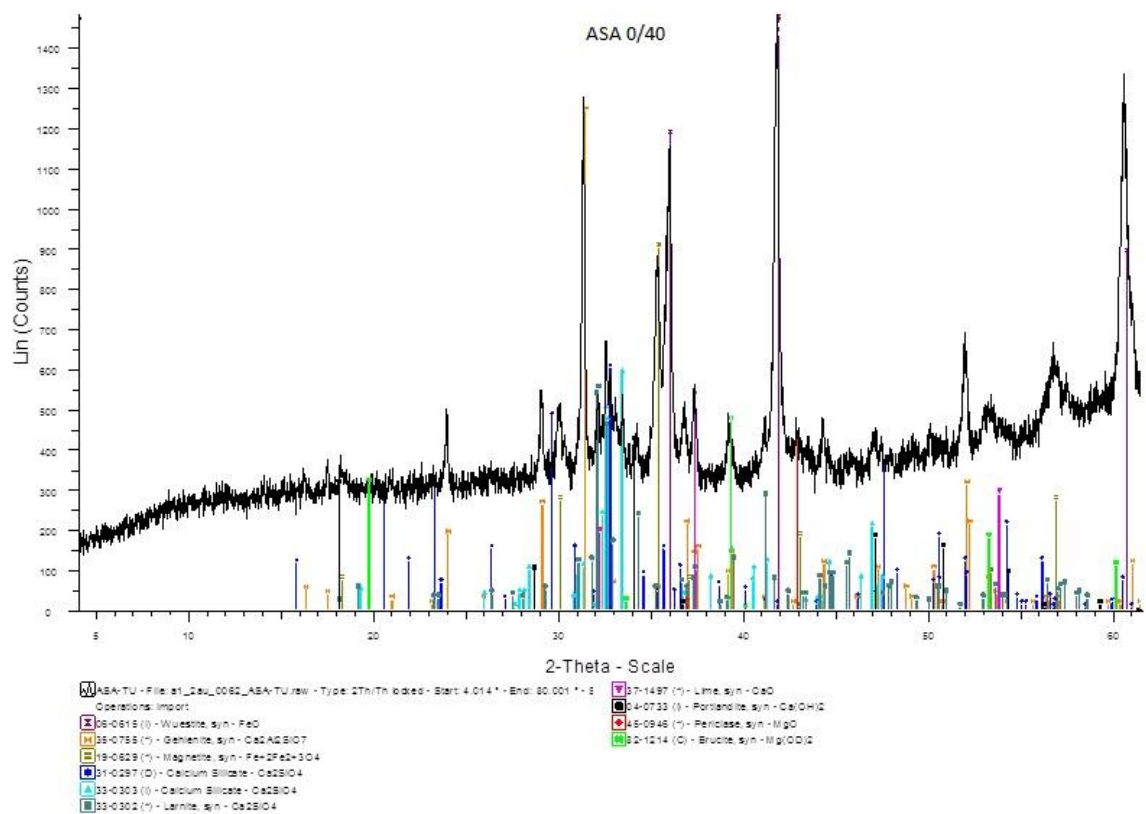


Figura 13: Difracción de Rayos X de la ASA 0/40 con portlandita

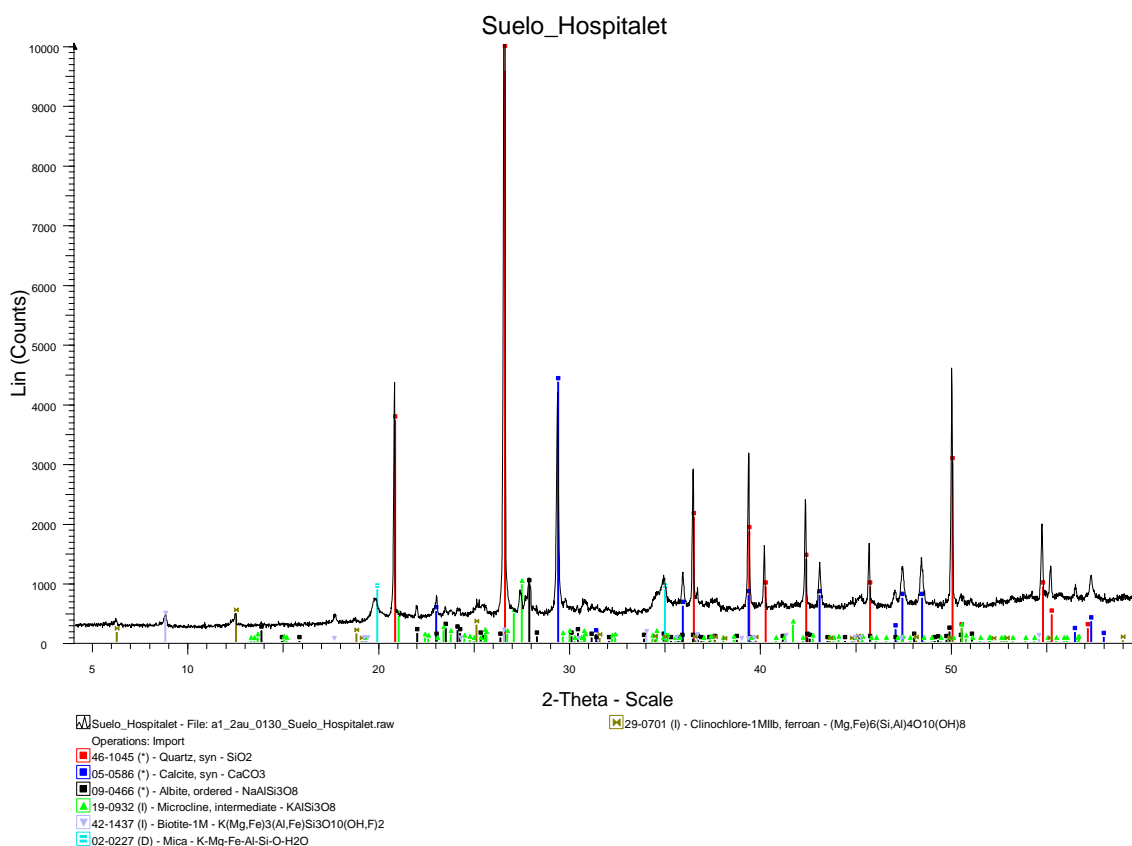


Figura 14: Difracción de Rayos X del SUELO

3.3. Extracción de metales traza solubles en agua regia

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la extracción de metales traza solubles en agua regia. La *Tabla 16* recoge las cantidades de cada elemento en mg/kg para cada material.

Tabla 16: Cantidades en mg/kg de los constituyentes analizados en los diferentes materiales utilizados mediante el ensayo ataque por agua regia

(mg/kg)	SUELO	FCA 0/16	ASA 0/40
As	16,86	--	--
Ba	307,98	1,43	110,76
Cd	0,23	--	--
Cr	39,36	2,05	133,07
Cu	23,19	0,26	11,24
Mo	0,12	--	0,92
Pb	26,29	0,1	1,39
Zn	91,09	--	48,67

Se puede observar, a partir de los resultados del ensayo de ataque por agua regia, que la caliza presenta bajos contenidos de metales en su composición total; las cantidades más altas son el cromo (2,05 mg/kg) y el bario (1,43 mg/kg).

En cuanto al suelo, el contenido de metales es considerablemente superior a la caliza, destacando como cantidades más altas las del bario (307,98 mg/kg) y zinc (91,09 mg/kg). No obstante, las cantidades de los metales del suelo están por debajo de los límites que indica el Decreto 9/2005 (19), por lo que se descarta que el suelo que va a estar en contacto con la capa de sub-balasto, sea peligroso para la salud humana antes de que se produzca lixiviación.

Referente al árido siderúrgico, los contenidos de metales obtenidos son superiores a los obtenidos en el suelo y la caliza, exceptuando el bario, que es superior en el suelo. Los metales presentes principalmente en la escoria siderúrgica son el cromo, el bario, el zinc y el cobre.

3.4. Fusión Alcalina

En la *Tabla 17* se muestra el contenido de cromo en mg/kg de las muestras FCA 0/16, SUELO y ASA 0/40.

Tabla 17: Contenido de cromo (mg/kg de muestra) de las muestras FCA 0/16, SUELO y ASA 0/40

	mg/kg		
	FCA 0/16	SUELO	ASA 0/40
Cr	150,7352	<100	11107,00

3.5. Contenido de Cloruros y Sulfatos

En la *Tabla 18* se pueden observar los resultados en porcentaje de los sulfatos solubles en agua y en ácido de los distintos materiales.

*En cuanto a la determinación cualitativa del contenido de sulfatos solubles del SUELO, el resultado obtenido ha sido ausencia de estos debido a que no se ha producido ningún precipitado.

Estos ensayos, como se ha explicado en el apartado 7.3.6. del capítulo 4, se han realizado siguiendo distintas normas. Una para áridos y otra para el SUELO.

Tabla 18: Contenido de sulfatos solubles en agua y en ácido (expresados en % SO₃ en peso de la muestra) de los distintos materiales y de sulfatos solubles del SUELO

	FCA 0/16	ASA 0/40	MASA	SUELO
Sulfatos solubles en agua (%SO₃)	0,0007	0,0070	0,0054	
Sulfatos solubles en ácido (%SO₃)	0,0151	0,0814	0,0741	0,0137
Sulfatos solubles de un suelo				(*)

En la *Tabla 19* se muestra el contenido de cloruros, % en peso de la muestra, de los distintos materiales, Suelo, FCA 0/16, ASA 0/40 y MASA.

Tabla 19: Contenido de cloruros (% en peso de la muestra) de los distintos materiales

	Suelo	FCA 0/16	ASA 0/40	MASA
% Cloruros	<0,01	0,02	0,02	0,02

3.6. Materia orgánica

Los resultados obtenidos en cuanto al contenido de materia orgánica del SUELO y la FCA 0/16 pueden observarse en la *Tabla 20* y se dan en porcentaje de materia orgánica sobre peso de la muestra.

Tabla 20: Contenido de materia orgánica (% en peso de la muestra) del SUELO y la FCA 0/16

	Suelo	FCA 0/16	ASA 0/40	MASA
% Materia Orgánica	0,3198	0,11	--	--

Este ensayo no pudo realizarse con materiales que contienen escoria (ASA 0/40 y MASA) porque esta sale de un horno que alcanza los 1600 °C y la materia orgánica se descompone a altas temperaturas.

3.7. pH y Conductividad

En la *Tabla 21* se muestra el valor del pH y la conductividad que presenta el SUELO.

Tabla 21: Valor del pH y conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$) del SUELO

	pH	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Suelo	7,93	147,3

4. Ensayos de lixiviación

A continuación se mostrarán los resultados obtenidos en los ensayos de lixiviación realizados. Por un lado se mostrarán los ensayos de conformidad comparando los valores obtenidos con la legislación existente, Decreto 32/2009 (2), y seguidamente se mostrarán los resultados obtenidos en los diferentes ensayos de percolación.

4.1. Ensayo de conformidad

Este ensayo se ha realizado según la norma UNE EN-12457-2 (40) para el caso del SUELO y la muestra MASA. También se ha realizado el ensayo con la muestra SUELO, sustituyendo el agua desionizada que se utiliza como eluato por los lixiviados obtenidos en el ensayo con muestra MASA. El lixiviado obtenido en este ensayo fue identificado como SUELO+MASA. El objetivo de este ensayo es aproximarse a la realidad del escenario: la lluvia entra en contacto con el sub-balasto, y genera el lixiviado MASA que entra en contacto con el suelo y genera el lixiviado SUELO+MASA.

Los ensayos se han realizado por triplicado excepto para el caso de SUELO + MASA que se han hecho dos réplicas debido a la cantidad insuficiente de lixiviado de MASA para realizar las 3 réplicas.

En la *Tabla 22* se muestran los valores del pH y Conductividad de las muestras MASA, SUELO y SUELO+MASA tras el ensayo de conformidad. Se observa claramente como disminuye tanto el pH como la Conductividad cuando la MASA es puesta en contacto con el SUELO.

Tabla 22: Promedios de pH y Conductividad de las muestras MASA, SUELO Y SUELO+MASA tras el ensayo de conformidad.

	Promedio pH	Desviación estándar	Promedio Conductividad ms/cm	Desviación estándar
MASA	11,47	0,06	0,53	0,02
SUELO	9,35	0,06	0,10	0,00
SUELO + MASA	9,66	0,44	0,14	0,00

En la *Tabla 23* se muestran los promedios de los resultados de los ensayos de conformidad realizados sobre los diferentes materiales, expresados en mg de elemento liberado por kg de material seco. En la tabla, cuando aparece “<LD” es porque las concentraciones liberadas han sido inferiores al límite de detección del equipo. También se muestran los valores límite de lixiviación que han de cumplir las escorias siderúrgicas valorizables según el Decreto 32/2009 (2).

Tabla 23: Promedios de resultados, mg de elemento/kg de muestra del ensayo UNE EN-12457-2 para las muestras SUELO, MASA y SUELO+MASA; valores límite de lixiviación para escoria siderúrgica valorizable (Decreto 32/2009)

Elemento	Suelo		Suelo + MASA		MASA		Límite 32/2009
	Promedio mg/kg	Desv. Est.	Promedio mg/kg	Desv. Est.	Promedio mg/kg	Desv. Est.	
As	< LD	--	< LD	--	< LD	--	0,50
Ba	3,11	0,85	4,33	3,15	2,60	0,21	20
Cd	< LD	--	< LD	--	< LD	--	0,04
Cr	< LD	--	< LD	--	< LD	--	0,50
Cu	0,07	0,06	0,12	0,16	< LD	--	2,00
Cl	5,28	1,07	92,33	2,66	88,18	1,15	800
F	12,34	0,94	15,03	0,89	3,70	0,04	18
Hg	< LD	--	< LD	--	< LD	--	0,01
Mo	0,01	0,003	0,02	0,01	0,13	0,005	0,50
Ni	< LD	--	< LD	--	< LD	--	0,40
Pb	0,20	0,05	0,34	0,27	< LD	--	0,50
Sb	< LD	--	< LD	--	< LD	--	0,06
Se	< LD	--	< LD	--	< LD	--	0,10
SO ₄ ²⁻	74,89	4,68	172,6	2,93	101,58	0,48	1000
Zn	0,37	0,12	0,46	0,19	0,19	0,04	4,00

Como se puede observar en *Tabla 23*, en cuanto a la MASA, los metales pesados cuyas concentraciones liberadas son mayores son el Ba, Zn y Mo. Las liberaciones están por debajo del límite de detección en el caso del As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb y Se. En cuanto a las concentraciones de Fluoruros, Cloruros y Sulfatos en los lixiviados de la MASA, los valores están por debajo de los límites para su uso en obra civil en Catalunya.

Comparando los resultados, se observa como el suelo libera más bario que la MASA. Lo mismo pasa con el Cu, Pb, Zn y Fluoruros. En cuanto a los sulfatos y cloruros la MASA libera más que el suelo.

En el caso del SUELO + MASA, no se observa ninguna fijación de contaminantes en el suelo. Parece ser que hay cierta relación en la suma de cantidades lixiviadas de SUELO y MASA.

Por los resultados obtenidos, se concluye que de acuerdo a la normativa actual para la valorización de escorias siderúrgicas, Decreto 32/2009 (2), no hay ningún elemento que sobrepase los valores límites y por lo tanto se podrá usar la MASA para la realización de capas de sub-balasto.

4.2. Ensayos de percolación

El objetivo de este apartado es mostrar los resultados obtenidos en los distintos ensayos de percolación realizados según la norma CEN/TS 14405 (41) y observar, de qué manera influye en la cantidad lixiviada de la muestra MASA el tamaño de partícula y el sentido de flujo aplicado.

En este apartado también se analizarán los resultados obtenidos en las distintas fracciones de los ensayos de percolación de la muestra MASA + SUELO y se estudiará el comportamiento de la lixiviación cuando estos materiales están en contacto. También se mostrarán los resultados obtenidos en cuanto al pH y Conductividad y su evolución a lo largo de todo el ensayo. Estas mediciones se han realizado al final de cada una de las distintas fracciones.

4.2.1. pH y Conductividad

Las gráficas que se adjuntan a continuación muestran las variaciones del pH y conductividad de los lixiviados de los distintos materiales empleados en los ensayos de percolación.

La *Figura 15* muestra las variaciones del pH de las muestras MASA y MASA+SUELO según el diámetro de la columna en función de la relación L/S. En el caso de la muestra MASA todos los valores del pH se mantienen altos, entre 11 y 12. En columna cerrada, para los diámetros de 5 y 10 cm se mantiene más constante. En el caso de la muestra MASA + SUELO puede apreciarse como en un principio el pH es muy similar al del SUELO (7,93), debido a la alta influencia de este. Pero a medida que avanza el ensayo, toma más peso la MASA y el pH aumenta ligeramente hasta valores comprendidos entre 9 y 10.

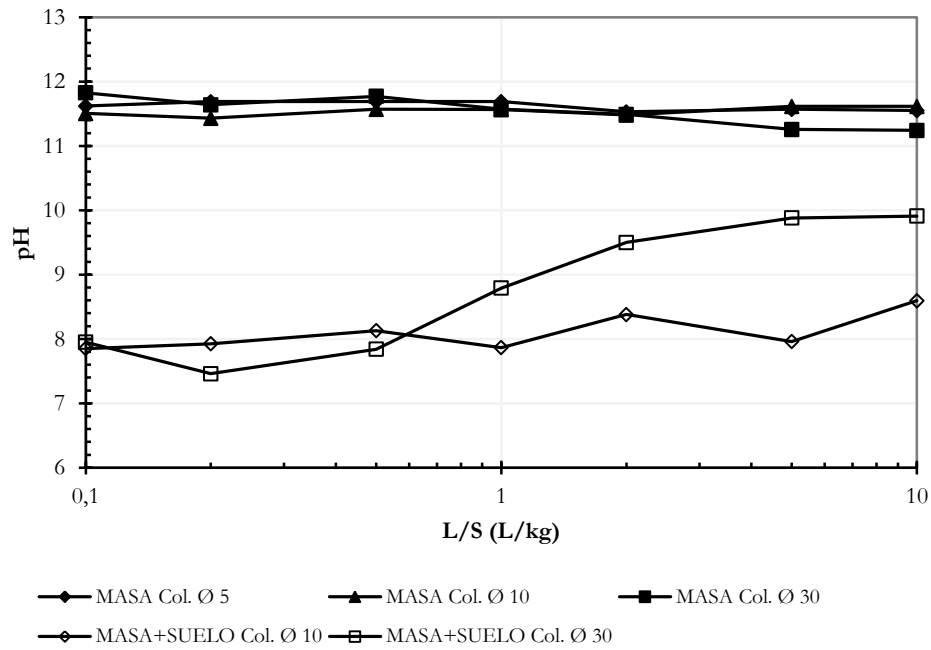


Figura 15: pH de los lixiviados de la MASA y MASA+SUELO según el diámetro de la columna en función de la relación L/S

La Figura 16 muestra la conductividad de los lixiviados de las muestras MASA y MASA+SUELO según el diámetro de la columna en función de la relación L/S. Puede observarse como en todos los casos la conductividad disminuye a medida que avanza el ensayo a excepción del caso de MASA+SUELO en columna de 30 cm de diámetro. En la segunda fracción se experimenta una ligera subida que puede ser debido a que el tiempo de contacto entre el lixiviante y el material fue mayor que en la primera fracción. Esto sucedió debido a la imposibilidad de controlar la velocidad del lixiviante en esta columna.

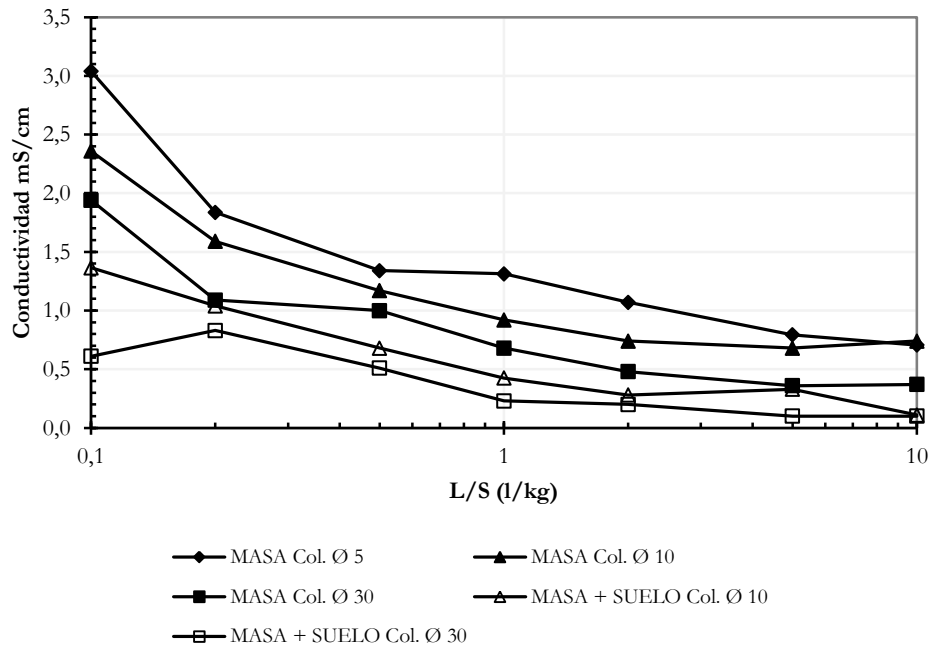


Figura 16: Conductividad de los lixiviados de la MASA y MASA+SUELO según el diámetro de la columna en función de la relación L/S

En la Tabla 24 se muestran los valores del pH y conductividad del suelo una vez ha finalizado el ensayo de percolación. Para el caso de columna de 30 cm de diámetro se tomó una muestra de suelo de la parte central de la columna, mientras que para el caso de las columnas de 10 cm de diámetro, se obtuvo una muestra de suelo en ambos extremos (arriba de la columna y contacto del suelo con la MASA) y también otra de la parte central.

Los valores del pH son muy similares en todos los casos, se mueven del orden de 7,5 a 8. En cuanto a la conductividad del suelo tras el ensayo de percolación, puede apreciarse como en la parte de arriba, la más alejada del contacto con la MASA, es prácticamente igual a la conductividad del SUELO (147,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Parece ser que en esta zona apenas llega la influencia de la MASA. La conductividad del suelo disminuye en contacto con la MASA.

Tabla 24: Valores del pH y Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$) del suelo tras finalizar los ensayos de percolación MASA+SUELO

	pH	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
SUELO original	7,93	147,3
Suelo Col_30	7,88	141,57
Suelo Col1_10_Contacto	7,65	87,03
Suelo Col1_10_Medio	8,04	96,10
Suelo Col1_10_Arriba	7,78	130,20
Suelo Col2_10_Contacto	7,87	94,10
Suelo Col2_10_Medio	7,52	118,30
Suelo Col2_10_Arriba	7,56	143,50

4.2.2. Concentración de elementos en los lixiviados

Los resultados de los ensayos de percolación realizados según la norma CEN/TS 14405 (41) se mostrarán en gráficas del tipo cantidad liberada acumulada (mg de elemento/kg de muestra) en función de la relación L/S.

En la *Tabla 25* puede observarse la cantidad total liberada acumulada de los distintos elementos de las muestras MASA y MASA+SUELO según el diámetro de la columna.

Tabla 25: Cantidad de contaminante lixiviado acumulado total (mg de elemento/kg de muestra) de la MASA en columna de 5 cm de diámetro y la MASA + SUELO en columna de 10 y 30 cm de diámetro.

Elemento	Ø 5 cm	Ø 10 cm		Ø 30 cm	
	MASA (mg/kg)	MASA (mg/kg)	MASA + Suelo (mg/kg)	MASA (mg/kg)	MASA + Suelo (mg/kg)
As	0,00055	0,00002	0,059	0,00002	0,04
Ba	6,38	3,17	0,44	1,94	0,68
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cr	0,34	0,02	0,01	0,08	0,02
Cu	0,13	0,01	0,001	0,25	0,20
Cl	83,33	74,21	82,40	68,27	86,59
F	1,03	2,28	24,14	1,19	6,84
Hg	0,003	<LD	<LD	<LD	<LD
Mo	0,25	0,09	0,21	0,08	0,12
Ni	0,24	0,00	0,00	0,00075	0,00
Pb	0,002	0,001	0,01	0,003	0,02
Sb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Se	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
SO₄²⁻	62,17	95,38	294,70	46,85	129,44
Zn	0,05	0,15	0,09	0,18	0,24

En este apartado se analizarán los mecanismos de liberación que se producen en cada uno de los diferentes constituyentes. Para determinar este aspecto se hará una comparación de las pendientes de las liberaciones de los elementos con una línea de pendiente 1:1 de referencia. Esta comparación se hará según Van der Sloot y otros (17). Ellos estudiaron que los mecanismos de liberación de los constituyentes en este tipo de ensayo son la solubilidad (disolución del elemento) y el lavado. Si la liberación del elemento se mantiene mínimamente constante en todas las fracciones, es decir con una pendiente aproximada de 1:1, diremos que el mecanismo de liberación producido será la solubilidad. En cambio, si la liberación del elemento en las primeras fracciones es mucho mayor a las posteriores, el mecanismo de liberación será por lavado.

En este apartado, también se hará un estudio de la influencia que tiene en el fenómeno de la lixiviación el tamaño de partícula y el sentido del flujo aplicado.

Por otro lado se analiza en qué medida varían las cantidades totales acumuladas liberadas de la MASA+SUELO respecto de la MASA sola. En este aspecto, tal y como se puede observar en la *Tabla 25*, los elementos que más destacan por su variación significativa en la

liberación total son 5 y son el arsénico, el bario, cloruros, fluoruros y sulfatos. Es por este motivo que para estos elementos también se realizará un análisis visual para el caso de MASA+SUELO.

Antes de empezar con el estudio de los distintos elementos liberados por la muestra MASA, comentar que en el caso del cadmio, antimonio y selenio la liberación ha sido por debajo del límite de detección del equipo.

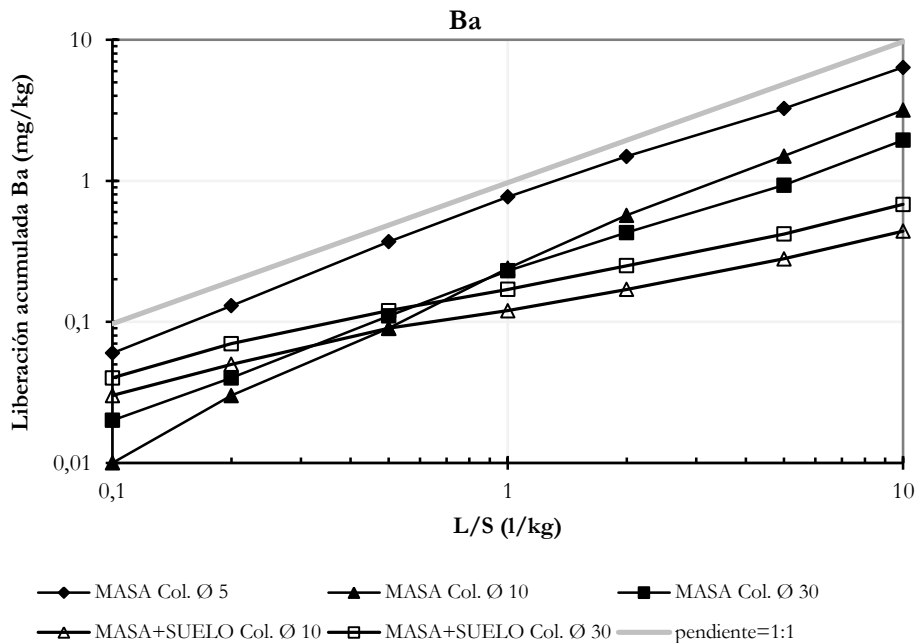


Figura 17: Concentraciones acumuladas del Ba expresadas en mg/kg de material seco de la MASA y MASA+SUELO en las distintas columnas de diámetro 5, 10 y 30 cm.

BARIO: Observando la pendiente de la curva de liberaciones podemos llegar a la conclusión que el mecanismo de liberación del bario en la muestra MASA es la disolución. También se observa que cuanto menor es el tamaño de partícula, y por lo tanto mayor superficie específica, mayor es la cantidad liberada. Si tomamos la variación entre muestras en cuenta, se puede decir que el sentido del flujo (ascendente en columnas de 10 cm de diámetro y descendente en columnas de 30 cm de diámetro) no influye. Al poner la muestra MASA en contacto con el SUELO, el mecanismo de liberación es el mismo. La cantidad acumulada total liberada de este elemento es considerablemente menor en el caso de MASA+SUELO. Como ya se pudo observar en el ensayo de ataque por agua regia, el suelo analizado tiene un alto contenido de Ba. Esto puede ocurrir por lo siguiente: el bario lixiviado se combina con algún anión procedente del suelo formando un compuesto menos soluble que precipita.

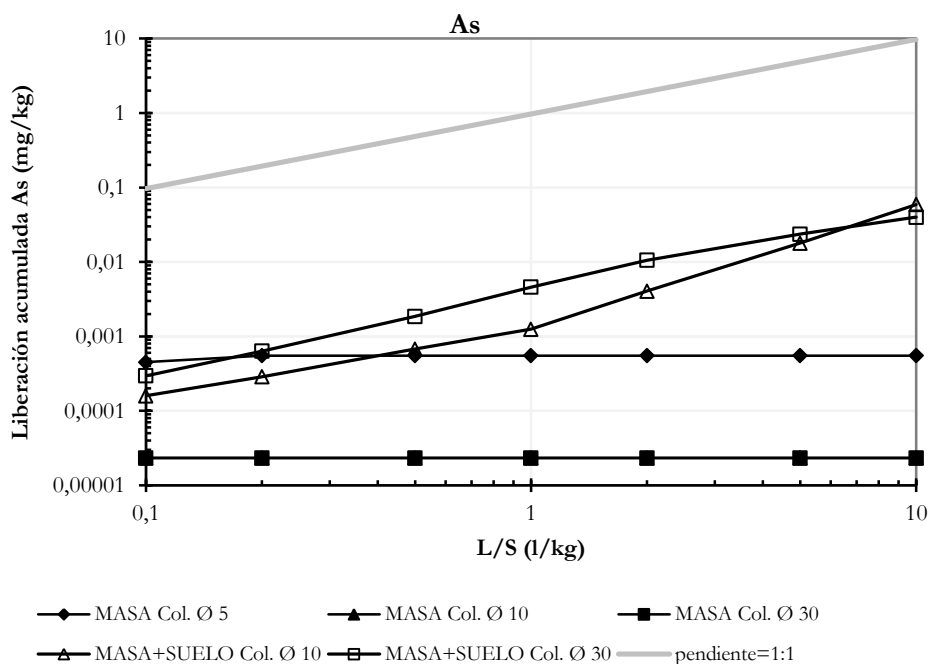


Figura 18: Concentraciones acumuladas del As expresadas en mg/kg de material seco de la MASA y MASA+SUELO en las distintas columnas de diámetro 5, 10 y 30 cm.

ARSÉNICO: Como puede observarse en la Figura 18, la muestra MASA en las distintas columnas, solo libera arsénico en la primera fracción, por lo que el mecanismo de liberación es por lavado. La liberación es mayor cuanto mayor es la superficie específica de la partícula. Para el caso de MASA+SUELO, la liberación producida es mayor. Del ensayo por ataque de agua regia se obtuvo que el SUELO contenía arsénico, por lo que se deduce que el SUELO es el responsable de dicha liberación. El mecanismo de liberación del arsénico en el caso de MASA+SUELO es por disolución.

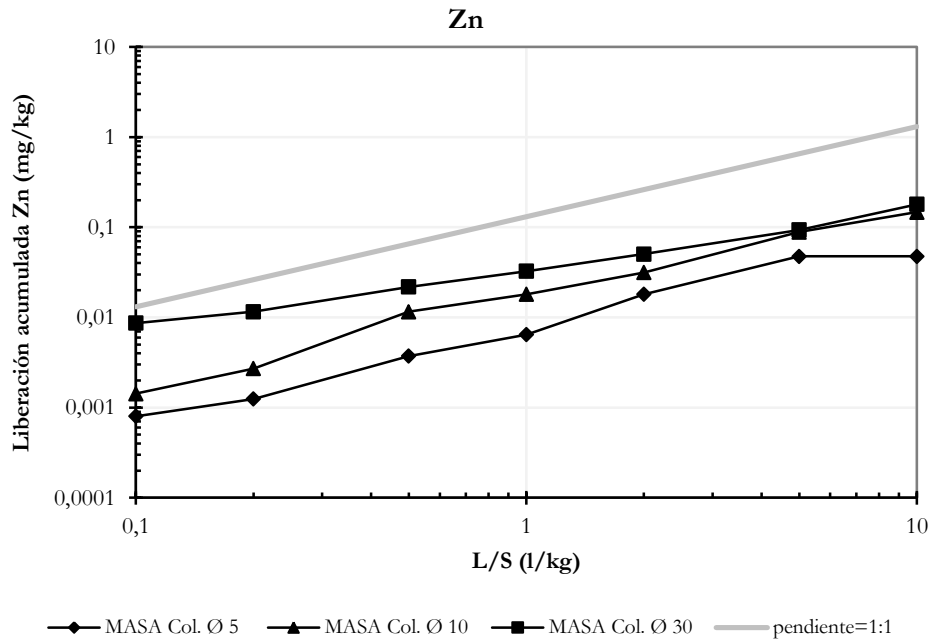


Figura 19: Concentraciones acumuladas del Zn expresadas en mg/kg de material seco de la MASA en las distintas columnas de diámetro 5,10 y 30 cm.

CINC: En la Figura 19 puede observarse como el mecanismo de liberación del zinc es el mismo que el bario, por disolución. Sin embargo, a diferencia de lo que pasa con el bario, la muestra MASA libera más cantidad de zinc cuanto mayor es el tamaño de partícula. Parece ser que el sentido del flujo aplicado en la MASA no influye en la liberación del zinc ya que las cantidades acumuladas liberadas son prácticamente iguales en ambos casos.

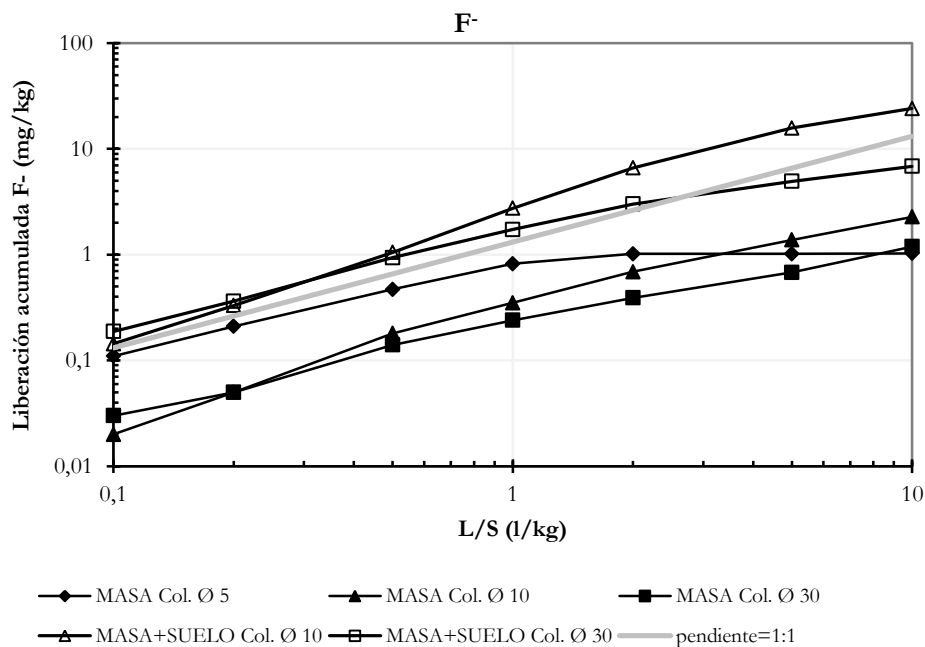


Figura 20: Concentraciones acumuladas de F- expresadas en mg/kg de material seco de la MASA y MASA+SUELO en las distintas columnas de diámetro 5,10 y 30 cm.

FLORUROS: En cuanto a los fluoruros, como puede observarse en la *Figura 20*, el mecanismo de liberación también es por disolución. En las columnas grandes, es más apreciable la disolución, mientras que en el caso de columna de 5 cm de diámetro, las primeras 4 fracciones es disolución y después no libera nada, “depletation” o no dispone. En el caso de la muestra MASA+SUELO en ambas columnas la liberación total acumulada es superior que en las columnas de MASA. También cabe mencionar que en las columnas de MASA+SUELO, la liberación se produce de forma similar en las 3 primeras fracciones. Sin embargo, a partir de la cuarta, ambas curvas empiezan a alejarse significativamente una de la otra. Esto puede ser debido a que en la columna de MASA+SUELO de 30 cm. de diámetro el pH empieza a aumentar considerablemente respecto a la columna de MASA+SUELO de 10 cm de diámetro. En la sexta fracción llega a haber una diferencia del pH del orden de 2. Esta variación del pH, puede observarse en la *Figura 15* del apartado 4.2.1

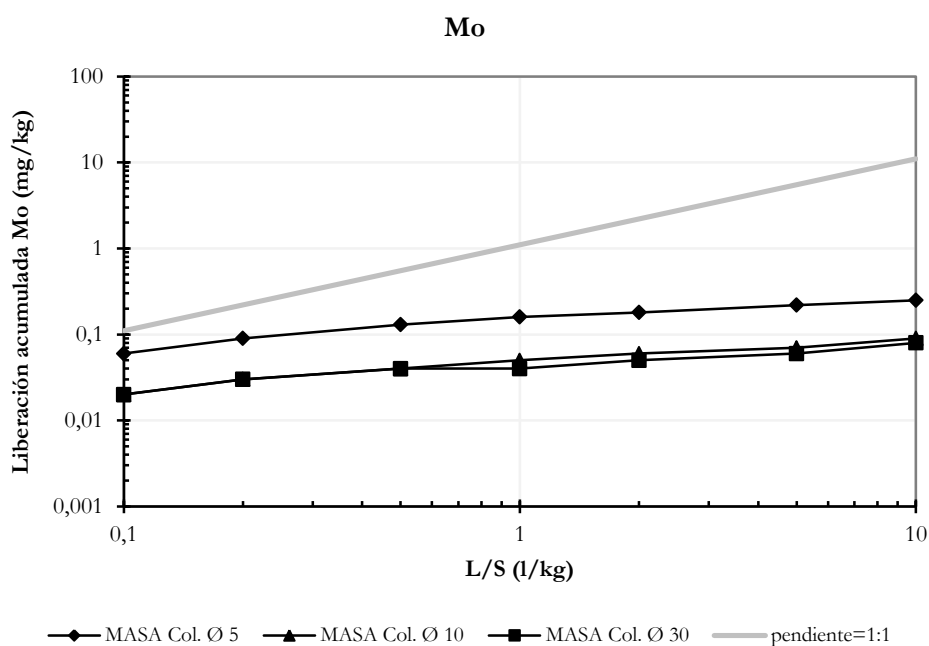


Figura 21: Concentraciones acumuladas de Mo expresadas en mg/kg de material seco de la MASA en las distintas columnas de diámetro 5,10 y 30 cm.

MOLIBDENO: La liberación del molibdeno es mayor en las primeras fracciones. A medida que va avanzando el ensayo, la liberación de este componente va disminuyendo respecto a las primeras fracciones. Este comportamiento es definido como “disponibilidad reducida” por Van der Sloot y otros (44) y puede ser provocado por la formación lenta del mineral o por reacciones de adsorción. La liberación del molibdeno es mayor cuanto mayor es la superficie específica de la partícula. El comportamiento de la liberación del molibdeno no parece verse influido por el sentido del flujo.

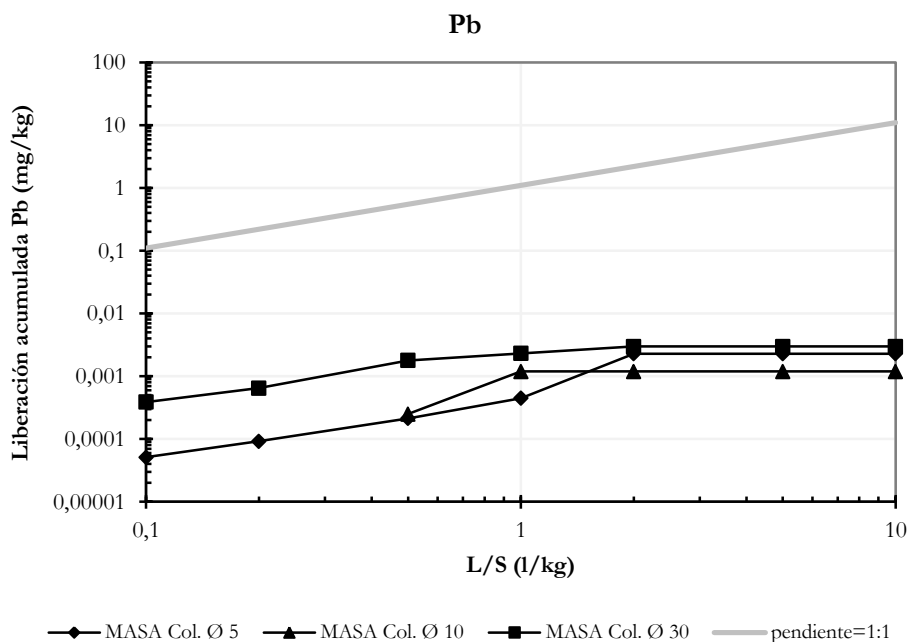


Figura 22: Concentraciones acumuladas del Pb expresadas en mg/kg de material seco de la MASA en la columna de 5cm. de diámetro.

PLOMO: Como puede verse en la Figura 22 el mecanismo de liberación del plomo parece ser por disolución en las primeras fracciones y luego no libera nada. Esto es conocido como “depletiación” o no dispone. Comparando el tamaño de partícula y el sentido del flujo en las cantidades totales acumuladas parece no influir ninguno de los parámetros.

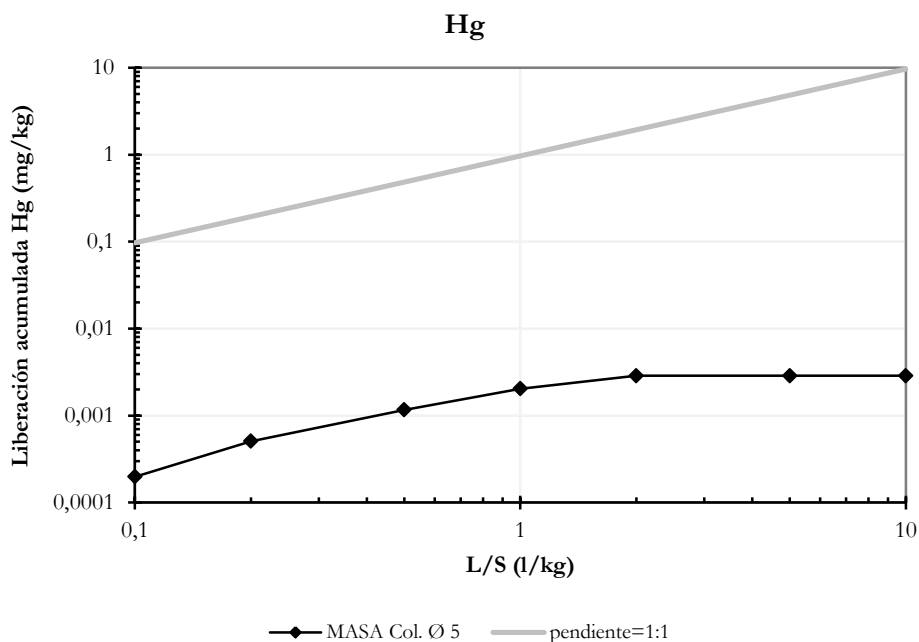


Figura 23: Concentraciones acumuladas del Hg expresadas en mg/kg de material seco de la MASA en la columna de 5cm. de diámetro.

MERCURIO: En el caso del mercurio, como puede verse en la *Figura 23*, tan solo se produce liberación en el caso de columna de 5 cm de diámetro, por lo que se concluye que la muestra MASA solo libera este elemento cuando la partícula es machacada. El mecanismo de liberación también es por “depletiation” o no dispone.

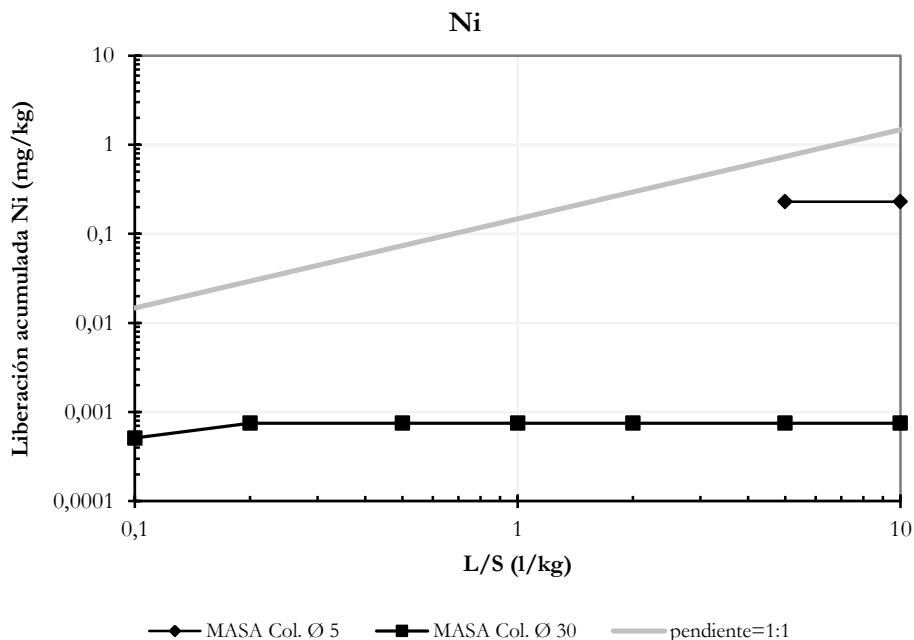


Figura 24: Concentraciones acumuladas de Ni expresadas en mg/kg de material seco de la MASA en la columna de 5cm. de diámetro.

NÍQUEL: Como se puede ver en la *Figura 24*, la liberación del níquel de la muestra MASA en columna de 30 cm de diámetro es por lavado y se produce en las 2 primeras fracciones. Sin embargo, para el caso de columna de 5cm. de diámetro, dónde el tamaño de partícula de la muestra MASA es inferior a 4 mm., se produce liberación en una única fracción, la sexta.

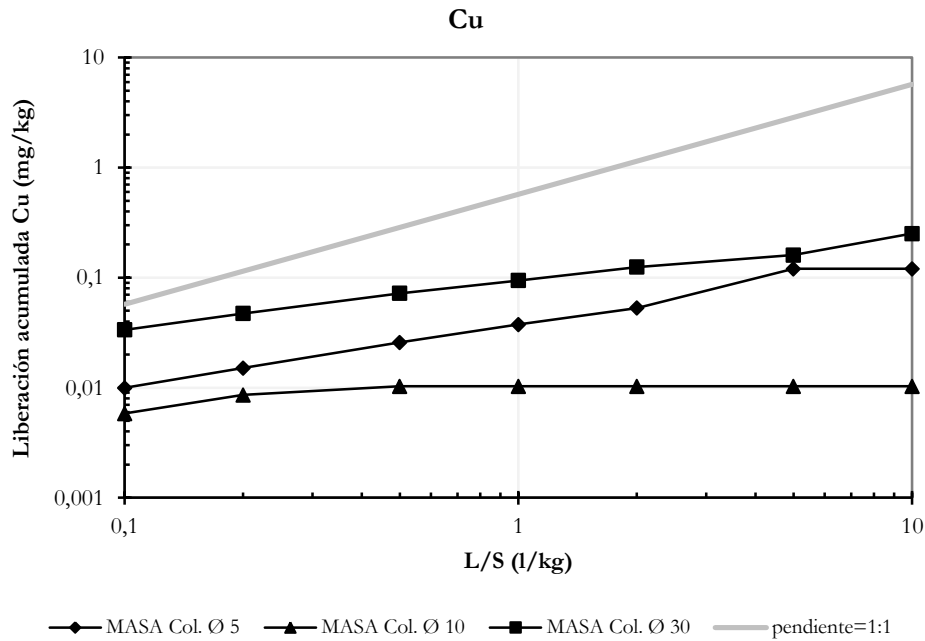


Figura 25: Concentraciones acumuladas de Cu expresadas en mg/kg de material seco de la MASA en las distintas columnas de diámetro 5,10 y 30 cm.

COBRE: El comportamiento del cobre en las columnas de 5 y 30 cm de diámetro parece ser por lavado en las 2 primeras fracciones y después por disolución. En el caso de columna de 10 cm de diámetro el mecanismo de liberación claramente es por lavado. Se puede decir que la liberación total es muy parecida en ambos casos, por lo que parece no influir el tamaño de partícula ni el sentido del flujo.

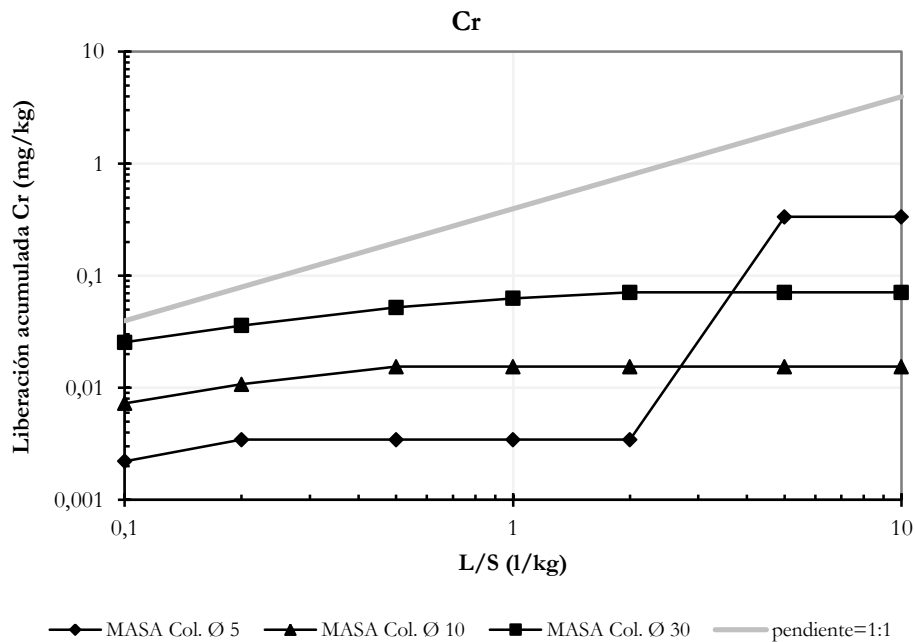


Figura 26: Concentraciones acumuladas de Cr expresadas en mg/kg de material seco de la MASA en las distintas columnas de diámetro 5,10 y 30 cm.

CROMO: En cuanto al mecanismo de liberación del cromo, tal y como se puede observar en la *Figura 26*, parece ser por lavado. La liberación es mayor cuanto menor es el tamaño de partícula y cuando el flujo es ascendente. En el ensayo de percolación de la muestra MASA en columna de 5cm de diámetro se produce un pico de liberación en la sexta fracción.

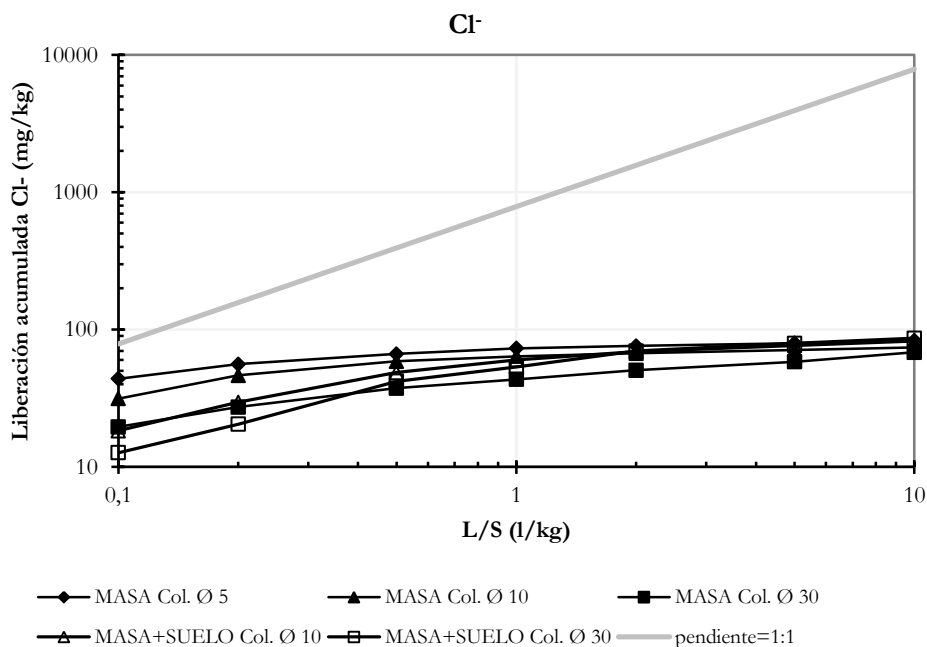


Figura 27: Concentraciones acumuladas de Cl expresadas en mg/kg de material seco de la MASA y MASA+SUELO en las distintas columnas de diámetro 5,10 y 30 cm.

CLORUROS: La *Figura 27* muestra la liberación acumulada de los cloruros. El mecanismo de liberación que se produce es por lavado. Comparando las tres curvas para el caso de muestra MASA se observa como la liberación es algo mayor cuando el tamaño de partícula es inferior a 4 mm, llegando a una liberación máxima de 83,33 mg/kg. La liberación es prácticamente idéntica aunque se varíe el sentido del flujo. Para el caso de las columnas de muestra MASA+SUELO se observa como el comportamiento es muy similar al de las columnas de muestra MASA por lo que se concluye que la liberación de cloruros no se verá afectada cuando la MASA esté en contacto con el SUELO.

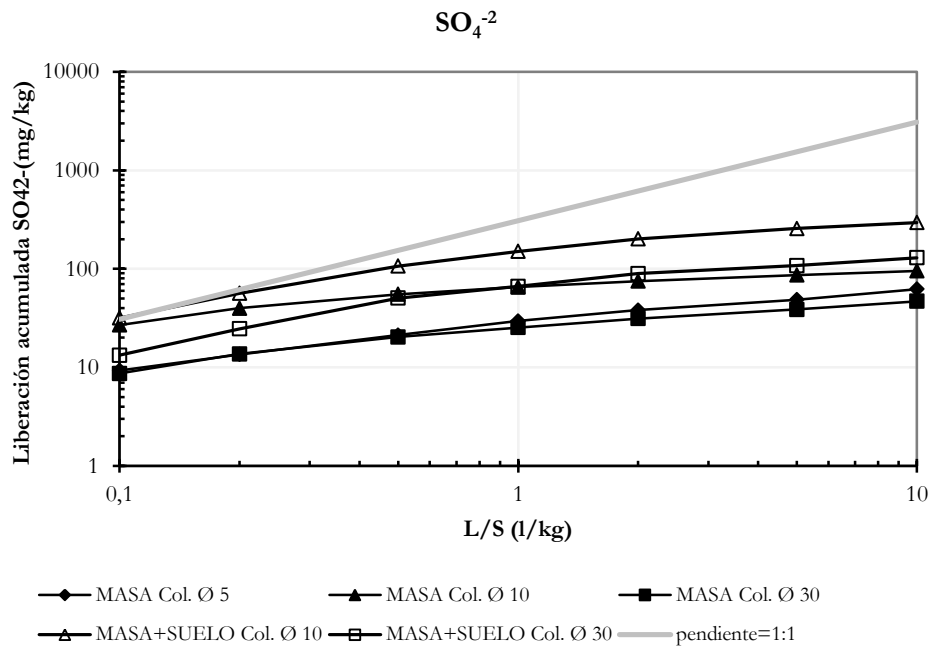


Figura 28: Concentraciones acumuladas de SO_4^{2-} expresadas en mg/kg de material seco de la MASA y MASA+SUELO en las distintas columnas de diámetro 5,10 y 30 cm.

SULFATOS: La Figura 28 muestra la liberación acumulada de los sulfatos. El mecanismo de liberación que se produce es por lavado. En cuanto a los sulfatos, y a diferencia de los cloruros, la máxima cantidad lixiviada se ha producido en la columna de 10 cm de diámetro, adquiriendo un valor de 95,38 mg/kg. No hay diferencias en la liberación en relación a la variación del sentido del flujo. Comparando las curvas obtenidas de las columnas de muestra MASA+SUELO con las de muestra MASA, podemos sacar la conclusión que cuando el pH es mayor, menor será la liberación.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

En cuanto a la caracterización química y mineralógica podemos decir que el árido siderúrgico (ASA 0/40) es más heterogéneo que el árido calizo (FCA 0/16). También destacar el alto contenido de Bario en el suelo y en la muestra ASA 0/40, llegando a ser 3 veces superior en el caso del suelo. Finalmente se concluye que el suelo donde se apoyará la capa de subbalasto no presenta peligro alguno para la salud humana al ser las cantidades de los metales pesados inferiores a los niveles genéricos de referencia establecidos por el DECRETO 9/2005 (19).

Tras realizar los ensayos de conformidad, UNE EN-12457-2 (40), se concluye que en el ensayo del suelo empleando como lixiviante el lixiviado obtenido del ensayo de la MASA hay cierta relación directa en la suma de cantidades liberadas por el SUELO y la MASA.

La MASA cumple con las restricciones impuestas por el Decreto 32/2009 (2) sobre las concentraciones de los elementos potencialmente peligrosos del árido siderúrgico en los ensayos de conformidad, por lo que dicho material puede ser valorizado ambientalmente como capa granular de subbalasto en vía férrea.

Con los ensayos de percolación, CEN/TS 14405 (41), se ha llegado a la conclusión que el mecanismo de liberación del Ba, Zn y F⁻ es por disolución y el del Cr, Cu, Ni, Cl⁻ y SO₄⁻² por lavado. El mecanismo de liberación del Pb y Hg es por “Depletion” o no dispone.

En cuanto a la influencia que tiene el tamaño de partícula en la liberación de los distintos elementos se concluye que en el caso del Ba, Mo, Cr, Ni y Cl⁻ la cantidad liberada es mayor cuanto mayor es la superficie específica de la partícula, mientras que para el caso del Zn y SO₄ la liberación es mayor cuanto mayor es el tamaño de partícula. Para el caso del As, Pb, Hg, F⁻ y Cu parece no influir este parámetro.

En cuanto a la influencia del sentido del flujo en la liberación de los elementos se concluye que dicho parámetro no afecta los resultados.

De acuerdo con los ensayos de percolación, CEN/TS 14405 (41), realizados con la muestra MASA y con la muestra MASA+SUELO se concluye que con el SUELO la liberación del bario disminuye y la del arsénico, fluoruros y sulfatos aumenta. El bario lixiviado se combina con algún anión procedente del suelo formando un compuesto menos soluble que precipita. En cuanto a la mayor liberación de fluoruros y sulfatos puede ser porque el lixiviado combinado de MASA y SUELO es menos básico que el producido solo por MASA. Este cambio de pH influye en el mecanismo de disolución/precipitación y podría ser la causa del aumento de la concentración de estos aniones en el lixiviado conjunto de SUELO y MASA. En el caso del arsénico, su liberación es mayor en el caso de MASA+SUELO ya que el SUELO contiene dicho elemento en su matriz. Para el caso de los cloruros no se aprecia diferencia en la liberación entre los casos de MASA y MASA+SUELO.

Capítulo 7

FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Estudiar el impacto ambiental por lixiviación de la escoria negra sobre suelos de otra naturaleza, como pueden ser los suelos básicos.

Estudiar el comportamiento de lixiviación de la escoria negra en condiciones hidráulicas no saturadas, contemplando periodos de sequedad y humedad.

Realizar los ensayos de adsorción de los elementos que lixivia la escoria negra sobre el suelo.

REFERENCIAS

1. **PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO.** *DIRECTIVA 2008/98/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas.* 2008.
2. **AGÈNCIA DE RESIDUS DE CATALUNYA.** *Decreto 32/2009 sobre la valorización de escorias siderúrgicas.* 24 de febrero de 2009.
3. **CELSA BARCELONA.** [En línea] <http://www.celsa.com/>.
4. **ADEC GLOBAL.** [En línea] <http://www.adecglobal.cat/>.
5. **PUY HERNÁNDEZ, JOAN.** *Estudio de la estabilidad volumétrica, propiedades físicas y químicas de la escoria negra de acero de horno de arco eléctrico.* Tesis experimental. Junio 2007.
6. **IHOBE, S.A. Departamento de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente del Gobierno Vasco.** *Libro Blanco de Mnimización de Residuos y Emisiones de Escorias de Acería.* Febrero, 1999.
7. **OTEGI ALDAI, KARMELE.** *Estudio del impacto mbiental por lixiviación de la escoria de acería en capas granulares no ligadas.* Tesis experimental. Junio 2012.
8. **MANCIO, MAURICIO.** *Aprovechamiento de residuos y sub-productos en la construcción civil.* 2001.
9. **PIÑA, ANA MÉNDEZ.** *Proyecto sobre residuos: Utilización de escorias como sustitutos de áridos.* 2011.
10. **MINISTERIO DE FOMENTO. CENTRO DE ESTUDIOS Y EXPERIMENTACIÓ DE OBRAS PÚBLICAS.** *Ficha técnica: Escorias de acería de horno de arco eléctrico (Electric arc furnance slags).* 2011.
11. **FEDERAL HIGHWAY ADMINISTRATION (FHWA).** *Users Guidelines for Waste and Byproduct Materials in Pavement Construction.* 1997.
12. **KNELLER, J.D. GUPITA and W.A.** *Precipitate Potential of Highway Subbase Agregates. Prepared for the Ohio Department of Transportation.* November, 1993.
13. **EGMASA (Empresa de Gestión Medioambienta, Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía).** *Estudio de viabilidad de las escorias siderúrgicas como sustitutivos de los árido en la fabricación de morteros.* 2004.
14. **NBE FL-90. Norma Básica de Edificación.** *Muros Resistentes de Fábrica de Ladrillo.* 1990.
15. **RICHTER, TANYA.** *An environmental study of the use of steel slag aggregate in gabion cages.* June 2013.

16. **EIKELBOOM, R.T., RUWIEL, E. y GOUMANS, J.J.** *The building materials decree: an example of a Dutch regulation based on the potential impact on the environment.* 2001.
17. **Van der Sloot, H.A y Dijkstra, J.J.** *Development of horizontally standardized leaching test for construction materials. A material based or release based approach? Identical leaching mechanisms for different materials.* Junio 2004.
18. **JEFATURA EL ESTADO.** *Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. (Vigente hasta el 30 de julio de 2011).* 1998.
19. **AGENCIA ESTATAL BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO.** *REAL DECRETO 9/2005, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios para la declaración de suelos contaminados.* 14 de enero de 2005.
20. **SABROSO GONZÁLEZ, CARMEN y PASTOR EIXARCH, ANA.** *Guía sobre suelos contaminados.* 2004.
21. **SOLANO MARÍN, ANTONIA MARÍA.** *Movilización de metales pesados en residuos y suelos industriales afectados por la hidrometalurgia del cinc.* 2008.
22. **WATER TREATMENT SOLUTIONS.** [En línea] <http://www.lenntech.es/index.htm>.
23. **JEFATURA DEL ESTADO.** *Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados.* 2011.
24. **CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA.** *Directiva 1999/31/CEE de 26 de abril de 1999 relativa al vertido de residuos.* 1999.
25. **COMISIÓN DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS.** *Decisión 2000/532/CD de 2 de mayo relativa a los residuos.* 2000.
26. **AGÈNCIA DE RESIDUS DE CATALUNYA.** *Orden de 15 de febrero de 1996 sobre valorización de escorias.* 1996.
27. —. *Nivells genèrics de referència dels elements traça en sòls a Catalunya per a la protecció de la salut humana.* Febrero 2006.
28. **UNE-EN 932-1.** *Ensayos para determinar las propiedades generales de los áridos. Parte 1: Método de muestreo.* 1997.
29. **UNE 103 101.** *Análisis granulométrico de suelos por tamizado.* 1995.
30. **UNE 103 302.** *Determinación de la densidad relativa de las partículas de un suelo.* 1994.
31. **UNE EN 1097-6.** *Ensayos para la determinación de las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 6: Determinación de la densidad de partículas y la absorción de agua.* 2001.
32. **UNE 103 500.** *Geotecnia. Ensayo de compactación. Proctor normal.* 1994.
33. **ISO/CD 11466.** *Extracción de metales traza solubles con agua regia en muestras de suelos y sedimentos.*

-
34. **UNE EN 1744-1.** *Ensayos para determinar las propiedades químicas de los áridos. Parte1: Análisis químico.* 2010.
 35. **UNE 103 202:1995.** *Determinación cualitativa del contenido de sulfatos solubles de un suelo.* 1995.
 36. **UNE 103 204 / UNE 103 204 ERRATUM.** *Contenido de materia orgánica en suelos por el método de permanganato potásico.* 1993.
 37. **EPA 9045D.** *Método para medir el pH de suelos y residuos.*
 38. **UNE 103 300.** *Determinación de la humedad de un suelo mediante secado en estufa.* 1993.
 39. **CEN.** 2003/33/CE *Decisión del Consejo de 19 de abril de 2002 por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y Anexo II de la Directiva 1999/31/CEE.* 2002.
 40. **UNE EN-12457-2.** *Ensayo de conformidad para residuos granulares y lodos con relación L/S 10 y para materiales con tamaño de partícula inferior a 4 mm (con o sin machacar) .* 2003.
 41. **CEN/TS 14405.** *Caracterización de residuos. Ensayos de comportamiento de lixiviación. Ensayo de percolación de flujo ascendente.* 2004.
 42. **USER'S GUIDE, HMP 230: Manual de funcionamiento de los higrómetros (Vaisala).** 2002.
 43. **Candela Lledó, Lucila y Martins Riberio, Luis Fernando.** *Columna para el estudio del comportamiento hidromecánico de medios porosos (Manual de ensayos).*
 44. **Van der Sloot, H.A. y Heasman, L. y Quevauviller, Ph.** *Harmonization of leaching/ Extraction text.* s.l. : Elsevier Science B.V., 1997.