

# Trabajo Fin de Grado

## Grado en Ingeniería Química

Estabilización/Solidificación de metales peligrosos  
en matrices geopoliméricas que contienen zeolitas.

Autor: Miriam Pérez Clemente

Tutor: Constantino Fernandez Pereira

Yolanda Luna Galiano

Dep. Ingeniería Química y Ambiental  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016





Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Química

# **Estabilización/Solidificación de metales peligrosos en matrices geopoliméricas que contienen zeolitas.**

Autor:

Miriam Pérez Clemente

Tutor:

Constantino Fernandez Pereira

Catedrático de Universidad.

Yolanda Luna Galiano.

Profesor titular.

Dep. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016



Trabajo Fin de Grado: Estabilización/Solidificación de metales peligrosos en matrices geopoliméricas que contienen zeolitas.

Autor: Miriam Pérez Clemente

Tutor: Constantino Fernández Pereira  
Yolanda Luna Galiano

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2016

El Secretario del Tribunal



*A mi familia y amigos.*

*A mis maestros*



# Agradecimientos

---

Los primeros a los que debería dedicarles este trabajo es a mis padres sin los cuales no habría llegado hasta donde estoy hoy. Ellos me han proporcionado todos los medios que he necesitado para completar mi formación, pero lo más importante para mí siempre ha sido su orgullo y su ánimo para estudiar lo que me hiciera feliz. Junto a ellos siempre ha estado el resto de mi familia, que me han aguantado en los peores momentos y han estado para celebrar los mejores.

A mis amigos, Cristina y Fernando, que han recorrido junto a mí estos años de formación, dándome fuerza cuando flaqueaba y haciendo memorable cualquier momento pasado con ellos, y es por eso que son los hermanos que he elegido. A mi familia adoptiva, los amigos y compañeros que he hecho en la escuela, con especial mención a mis fieles compañeras de batalla Belén Carmen y Paula, con las que me he enfrentado a las peores asignaturas, y a Ana, que confiaba en mí y no me dejaba rendirme. Que me perdonen los que no he mencionado, siempre me acordaré de ellos por los apuntes y ayudas que me han prestado.

A todos los profesores que he tenido desde primaria hasta las últimas asignaturas de la carrera, con especial mención a mi profesor favorito de matemáticas (Antonio) que me enseñó que yo tenía buena materia, y a los profesores del Departamento de Química y Ambiental, los que me han enseñado la mejor parte de la carrera.

Por último y no menos importante, quiero dedicarle este trabajo a mi abuelo, el cual no ha podido ver cómo he conseguido una de las metas de mi vida. El siempre ha sido el otro rarito de las ciencias en mi casa, el que desde pequeña me ensañaba los juegos de matemáticas y el que más orgulloso estaba de la elección en mi formación.

A todos vosotros, a los que han estado hasta ahora y a los que seguirán estando, muchas gracias por todo.

*Miriam Pérez Clemente*

*Sevilla, 2016*



# Resumen

---

El trabajo que se presenta a continuación se centra en el desarrollo de geopolímeros a partir de ceniza volante y dos tipos distintos de zeolitas sintéticas (A4 y la CV-Z) para averiguar si resulta un método eficaz para la estabilización de metales peligrosos, concretamente del plomo, del cadmio y del níquel.

El trabajo experimental comprende la realización de las mezclas con ceniza volante, las diluciones adecuadas de los tres metales y una solución activadora alcalina (silicato sódico) para fabricar los geopolímeros, manteniendo todos los demás parámetros experimentales constantes (concentración de metales, temperatura, tiempo de fraguado y proporción de la solución activadora).

Posteriormente se estudiará la eficacia de la Estabilización de los metales realizando una serie de ensayos (con sus respectivos ensayos previos que sean necesarios) de resistencia a la compresión y de lixiviación (que es el objetivo principal), entre los que se incluye el TCLP, el UNE-EN 12457-4 (DIN) y el tipo tanque NEN 7375. Además de la preparación de las matrices geopoliméricas con los metales, el trabajo contempla el estudio de la posible retención de los mismos al poner en contacto soluciones de concentración conocida de cada metal con distintas cantidades de los sólidos zeolíticos estudiados, con el fin de valorar la capacidad de absorción de ambos sólidos y para facilitar la interpretación de los resultados obtenidos con los geopolímeros.

Finalmente se realiza un estudio comparativo entre los resultados de todas las pruebas para comprobar la eficacia de estabilización de los metales estudiados.



# Abstract

---

This work focuses on the development of geopolymer from fly ash and two different types of synthetic zeolites (A4 and the CV-Z) to see if it is an effective method for stabilizing hazardous metals, particularly lead, cadmium and nickel.

In the experimental part it will be made a mixture with fly ash, zeolites, dilutions of the three metals and an activating solution (sodium silicate), keeping all the other experimental parameters in the same value (metal concentration, temperature and setting time, proportion of the activator solution).

Then its effectiveness of stabilizing metals will be studied by a series of tests (with their respective necessary preliminary tests) of compressive strength and leaching (main objective), including the TCLP, UNE-EN 12457-4 (DIN) and NEN 7375. In addition to preparing geopolymeric matrices with metals, the work includes the study of the possible retention thereof by contacting solutions of known concentration of each metal with different amounts of zeolitic solids studied in order to assess the absorption capacity of both solids and to facilitate interpretation of the results obtained with the geopolymers.

Finally, a comparative study is made between the results of all tests to verify the effectiveness of stabilization of metals that have been studied.

# Índice

---

<b>Agradecimientos</b>	<b>9</b>
<b>Resumen</b>	<b>11</b>
<b>Abstract</b>	<b>13</b>
<b>Índice</b>	<b>14</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>16</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>18</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>19</b>
<b>2 Antecedentes</b>	<b>11</b>
2.1 <i>Los Residuos Industriales Peligrosos. Residuos con metales.</i>	11
2.1.1 Introducción.	11
2.1.2 Definición y caracterización.	11
2.1.3 Fuentes y producción de Residuos Peligrosos.	15
2.1.4 Metales pesados.	19
2.2 <i>Tratamientos de los Residuos Peligrosos.</i>	24
2.2.1 Vías de gestión de los Residuos Peligrosos.	24
2.2.2 Tratamiento y eliminación.	25
2.3 <i>Estabilización/Solidificación de residuos.</i>	26
2.3.1 Introducción.	26
2.3.2 Definiciones.	26
2.3.3 Objetivos.	27
2.3.4 Mecanismos.	28
2.3.5 Aplicaciones.	28
2.3.6 Tecnologías de E/S.	29
2.3.7 Factores que afectan a la selección y realización de los procesos de E/S.	32
2.3.8 Factores que afectan a la E/S de residuos con metales pesados.	34
2.4 <i>Geopolímeros.</i>	37
2.4.1 Introducción.	37
2.4.2 Mecanismo de geopolimerización.	37
2.4.3 Propiedades generales de los geopolímeros y sus aplicaciones.	41
2.4.4 Materias primas para la preparación de geopolímeros.	42
2.4.5 Aplicaciones de los geopolímeros en el campo de la E/S de residuos.	47
<b>3 Materiales y métodos.</b>	<b>49</b>
3.1 <i>Materiales.</i>	49
3.1.1 Ceniza volante de Los Barrios.	49
3.1.2 Zeolitas.	51
3.1.3 Solución activadora.	51
3.1.4 Metales a estabilizar.	51
3.2 <i>Formación de geopolímeros.</i>	53
3.3 <i>Métodos.</i>	56

3.3.1	Comportamiento de las zeolitas con los metales.	56
3.3.2	Ensayos mecánicos.	58
3.3.3	Ensayos de lixiviación.	59
<b>4</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>63</b>
4.1	<i>Resistencia a la compresión.</i>	63
4.2	<i>Disolución de zeolitas.</i>	63
4.3	<i>Ensayo de lixiviación TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure).</i>	64
4.4	<i>Ensayo de lixiviación UNE-EN 12457 – 4 (DIN).</i>	67
4.5	<i>Ensayo de lixiviación NEN 7375.</i>	69
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>74</b>
<b>Anexo I</b>		<b>76</b>
	<i>Códigos H.</i>	76
<b>Anexo II</b>		<b>78</b>
	<i>Ensayos previos.</i>	78
<b>Referencias</b>		<b>80</b>
<b>Glosario</b>		<b>108</b>

# ÍNDICE DE TABLAS

---

Tabla	2-1.	Tipos	de	transmisión	y	frecuencia	central ;Erro
<b>r! Marcador no definido.</b>							
Tabla	3-1	Tipos	de	transmisión	y	frecuencia	central ;Erro
<b>r! Marcador no definido.</b>							



# ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 2-1. Esto es el pie de la figura.  
**r! Marcador no definido. ;Erro**

Figura 3-1. Pie de figura.  
**r! Marcador no definido. ;Erro**

# 1 INTRODUCCIÓN

---

Las técnicas de Estabilización/Solidificación (E/S) de residuos están consideradas como la mejor tecnología disponible para el tratamiento de residuos, cuyo principal problema es la presencia de metales pesados, razón por la cual tienen la categoría de residuos peligrosos.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la eficacia de distintos geopolímeros para la Estabilización/Solidificación de tres metales pesados: el plomo (Pb), el cadmio (Cd) y el níquel (Ni).

El contenido del trabajo consiste primero en una información bibliográfica que introduce el papel de los geopolímeros en el tratamiento de residuos peligrosos con metales y en un desarrollo experimental que estudia la capacidad de retener los metales anteriormente mencionados en distintas matrices geopoliméricas, basadas en una mezcla de cenizas volantes y dos tipos distintos de zeolitas. Para comprobar su validez en este campo se realizan distintos ensayos de lixiviación a las muestras (EN 12457-4, TCLP y NEN 7375) y se realiza un estudio comparativo. Además, se incluyen los resultados obtenidos en la medida de la resistencia a compresión de los sólidos estabilizados (sólidos E/S).

El documento está estructurado en los siguientes capítulos que proceden a continuación de este:

- Capítulo 2: antecedentes teóricos en los que se habla de los residuos peligrosos haciendo hincapié en los metales y sus efectos sobre la salud y el medio ambiente, una breve explicación de los tratamientos que se dan a los residuos peligrosos y en mayor detalle se explica el proceso de Estabilización/Solidificación de los residuos con metales. Se incluye también en este capítulo información sobre la geopolimerización y sobre las cenizas volantes y su papel en dicho proceso.
- Capítulo 3: desarrollo experimental del trabajo. En este capítulo se describen los materiales y métodos utilizados durante el desarrollo del trabajo.
- Capítulo 4: en este punto se recogen los resultados de los ensayos realizados y discusiones sobre estos.
- Capítulo 5: para finalizar se influye las conclusiones obtenidas tras realizar el trabajo.



## 2 ANTECEDENTES

---

### Los Residuos Industriales Peligrosos. Residuos con metales.

#### 2.1.1 Introducción.

La actividad humana siempre ha ido acompañada de una producción de residuos, pero mientras que en otro tiempo el volumen y las características de estos residuos eran asimilables por el medio natural, a lo largo de la historia ha ido aumentando su producción hasta la actualidad en la que se ha acelerado el proceso de tal forma que los residuos se han convertido en una seria amenaza para el medio ambiente. No solo la generación de los residuos ha crecido de manera agigantada, sino que la naturaleza de éstos, con una buena parte de sustancias altamente peligrosas, ha aumentado progresivamente los niveles de riesgo asociados a su presencia en el medio. Este crecimiento de la problemática de los residuos ha sido causado por el mismo aumento y diversificación que ha tenido la actividad industrial (Rodríguez et al., 1999).

La mala gestión, o la ausencia de ella, en el pasado, ha dado lugar a un gran número de casos de contaminación grave del suelo y de las aguas tanto superficiales como subterráneas, además de escapes a la atmósfera con consecuencias fatales en algunos casos. Es a partir de los setenta y ochenta cuando, tras la aparición de algunos casos muy graves, la preocupación por el tema generó una elaboración y promulgación de leyes en materia de residuos. En los últimos años se han ido desarrollando normativas y planes más específicos sobre el tema de los residuos.

En la actualidad la gestión de los residuos peligrosos es una de las principales preocupaciones en los países industrializados. La resolución de este problema debe ser estudiada desde dos perspectivas: por una parte, controlar el impacto de estos residuos sobre el medio mediante una gestión adecuada de los mismos; y por otra, restaurar los daños producidos en aquellos lugares que se han visto afectados por malas prácticas llevadas a cabo en el pasado. Como inversión para el futuro la mejor estrategia es adoptar medidas de tipo preventivo, encaminadas a reducir la generación de residuos en origen y/o procurar la valorización de los mismos. (Rodríguez et al., 1999).

#### 2.1.2 Definición y caracterización.

En el diccionario oficial de la lengua española aparece como definición de residuo: *material que queda como inservible después de haber realizado un trabajo u operación* [Real Academia Española]. Sin embargo, en la industria esto es un concepto subjetivo, ya que lo que para algunos resulta inservibles para otros supone un recurso valioso. En el artículo 3, apartado 1, de la Directiva 2008/98/CE, los residuos están definidos como

*cualquier sustancia u objeto del cual su poseedor se desprenda o tenga la intención o la obligación de desprenderse.*

Los residuos pueden clasificarse basándose en diferentes criterios, como su forma o estado físico (sólidos, líquidos o gaseosos), su procedencia (urbanos, industriales, de construcción, hospitalarios o agrícolas) o en función de sus propiedades (inertes, tóxicos, volátiles, etc.). Pese a todas estas posibilidades, los residuos se suelen distinguir entre dos grandes grupos: los residuos sólidos urbanos (RSU) y residuos industriales.

Los residuos producidos por actividades industriales pueden dividirse en dos categorías a efectos de su gestión: los que por su composición son asimilables a efectos de eliminación o tratamiento con los sólidos urbanos (RSU), incluyendo los sólidos inertes; y los que por su composición y estado físico precisan de tratamientos específicos. A estos últimos se los conoce como residuos especiales, dentro de los cuales se encuentra el grupo de residuos peligrosos (RP), anteriormente conocidos como residuos tóxicos y peligrosos (RTP).

En la Ley 20/1986 se definen los Residuos Tóxicos y Peligrosos (RTP) como: "materiales sólidos, pastosos, líquidos, así como los gaseosos contenidos en recipientes que, siendo resultado de un proceso de producción, transformación, utilización o consumo, su productor destine al abandono y contengan en su composición alguna de las sustancias o materias que figuran en el Anexo de la presente Ley en cantidades o concentraciones tales que representen un riesgo para la salud humana, recursos naturales y medio ambiente".

Los Residuos Peligrosos (RP) vienen definidos en la Ley de Residuos y suelos contaminados 22/2011, en su Art. 3 como: "residuo que presenta una o varias de las características peligrosas enumeradas en el anexo III, y aquél que pueda aprobar el Gobierno de conformidad con lo establecido en la normativa europea o en los convenios internacionales de los que España sea parte, así como los recipientes y envases que los hayan contenido".

Posteriormente indica:

“Artículo 6. Clasificación y Lista europea de residuos.

1. La determinación de los residuos que han de considerarse como residuos peligrosos y no peligrosos se hará de conformidad con la lista establecida en la Decisión 2000/532/CE de la Comisión, de 3 de mayo de 2000.

2. Por orden del Ministro de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, previa consulta a la Comisión de coordinación en materia de residuos, se podrá reclasificar un residuo en los siguientes términos, conforme, en su caso, a los procedimientos previstos en el artículo 7 de la Directiva 2008/98/CE:

a) Se podrá considerar un residuo como peligroso cuando, aunque no figure como tal en la lista de residuos, presente una o más de las características indicadas en el anexo III.

b) Se podrá considerar un residuo como no peligroso cuando se tengan pruebas de que un determinado residuo que figure en la lista como peligroso, no presenta ninguna de las características indicadas en el anexo III.

Cuando se den los supuestos de los dos apartados anteriores, el Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino lo notificará sin demora a la Comisión Europea y le presentará toda la información relevante.

3. La reclasificación de residuos peligrosos en residuos no peligrosos no podrá realizarse por medio de una dilución o mezcla cuyo objeto sea la disminución de las concentraciones iniciales de sustancias peligrosas por debajo de los límites que definen el carácter peligroso de un residuo.”

### 2.1.2.1 Legislación básica.

- Ley 7/2007 de 9 de Julio, de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental (GICA). C.A. Andalucía.
- Ley de Residuos y suelos contaminados 22/2011. Deroga la ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos.
- Real Decreto 833/1988, de 20 de julio, por el que se aprueba el Reglamento de Residuos Tóxicos y Peligrosos.
- Real Decreto 952/1997, de 20 de junio, por el que se modifica el R.D. 833/1988.
- Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos.
- Orden de 28 de febrero de 1989 por la que se regula la gestión de aceites usados.
- Orden de 13 de octubre de 1989 por la que se determinan los métodos de caracterización de los residuos tóxicos y peligrosos.
- Orden de 14 de abril de 1989 sobre gestión de PCB y PCT.

La Ley 22/2011 plantea los siguientes objetivos:

- Prevenir la producción de residuos.
- Establecer el régimen jurídico de su producción y gestión.
- Fomentar: la reducción, reutilización, reciclado y otras formas de valorización.
- Regular los suelos contaminados.

### 2.1.2.2 Caracterización de Residuos Peligrosos.

#### 2.1.2.2.1 Sistema de identificación de RP.

El reglamento de residuos peligrosos, R.D. 833/1988 y R.D. 952/1997 de 20 de junio que modifica al anterior, especifica con más detalle cuáles son los residuos peligrosos, al describir su ámbito de aplicación en los Art. 4º.2 y 4º.3:

- 4º.2: *Tendrán el carácter de residuos peligrosos aquellos que, por su contenido, forma de presentación u otras características, puedan considerarse como tales, según los criterios que se establecen en el Reglamento.*
- 4º.3: *Se excluyen del ámbito de aplicación del presente Real Decreto los residuos radiactivos, las emisiones a la atmósfera y los efluentes cuyo vertido al alcantarillado, a los cursos de agua o al mar esté regulado en la legislación vigente.*

El reglamento también señala que los propietarios de los residuos deben etiquetar los recipientes o envases, de forma que en la etiqueta figuren, entre otros, la naturaleza de los riesgos que presentan los residuos y un código de identificación de los mismos.

#### 2.1.2.2.2 Código de identificación de RP.

Debe determinarse si un residuo (normalmente de nueva producción) debe considerarse peligroso o no y, en el primer caso, asignarle un código de identificación.

La codificación de un residuo se realiza conforme a lo indicado en el R.D. 952/1997, que consiste en la utilización de un conjunto de códigos que identifican el residuo. Se usan siete campos identificativos asociados a las cinco tablas del Anexo I del R.D. 952/1997 y a las dos últimas tablas del Anexo I del R.D. 833/1988.

En las siete tablas figuran los códigos que proporcionan la forma de caracterizar e identificar el residuo y que facilitan el control del mismo desde que es producido hasta su adecuado destino final. El contenido de las tablas es el siguiente:

- Tabla 1: Categorías de residuos (Código Q)
- Tabla 2: Operaciones de tratamiento (Código D/R)
- Tabla 3: Tipos genéricos de residuos peligrosos (Código L,P,S,G)
- Tabla 4: Constituyentes que dan al residuo su carácter peligroso (Código C)
- Tabla 5: Características de los residuos peligrosos (Código H)
- Tabla 6: Actividades generadoras del residuo (Código A)
- Tabla 7: Procesos en los que se generan los residuos (Código B)

El orden de identificación de los residuos será el siguiente

Q-//D.R-//L.P.S.G.-//C-//H-//A-//B-

La separación entre secciones principales se indica por dos líneas oblicuas y la separación entre diferentes epígrafes aplicables a un mismo código o sección principal se indica por una línea.

En todo caso tendrán la consideración de peligrosos los que figuren en la lista comunitaria de RP que figura en el Anexo II del R.D. 952/1997.

#### 2.1.2.2.3 Métodos de caracterización de RP.

La Orden de 13 de octubre de 1989 que recoge los métodos de caracterización de residuos peligrosos, tiene por objeto determinar si existe alguna de las características (Códigos H, recogidos en el ANEXO I) cuya ausencia excluye al residuo de ser catalogado como peligroso. Dichos métodos se refieren a la determinación de la inflamabilidad, corrosividad, reactividad, toxicidad y a la cualidad de cancerígeno, mutagénico o tóxico para la reproducción.

No se describen métodos referentes a otras características por considerarlas evidentes, aunque en el R.D. 952/1997 se indica que los códigos H correspondientes a las características de: tóxico, nocivo, irritante y corrosivo, así como las de carcinogénico, tóxico para la reproducción y mutagénico se deberán asignar con arreglo a los criterios establecidos en el R.D. 363/1995 de 10 de marzo, por el que se aprueba el Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas. Así mismo se indica en el R.D. 952/1997 que deben aplicarse los métodos de prueba que se citan en dicho Reglamento en su Anexo V (Parte A: Propiedades físico-químicas; Parte B: Toxicidad; Parte C: Ecotoxicidad).

En cuanto a la lista europea de Residuos Peligrosos que aparece en el R.D: 952/1997, su carácter es amplio y se estructura en varios niveles, que recogen desde residuos genéricos hasta compuestos o elementos químicos específicos, pasando por materias y sustancias con rasgos comunes en cuanto a su origen y/o constitución. La lista no establece valores cuantitativos, remitiendo, en todo caso, en cuanto a cantidades y concentraciones, a las que representen un riesgo para la salud o el medio ambiente.

Para establecer dicho riesgo sobre bases cuantificables se han desarrollado varios ensayos de lixiviación, que, aun respondiendo a protocolos diferentes se fundamentan sobre el criterio unitario de tratar de simular de la forma más aproximada posible el comportamiento de un residuo en las condiciones de deposición sobre el terreno o en un vertedero. Los líquidos procedentes de las operaciones de lixiviación mediante los tests correspondientes se someten a distintos tipos de bioensayos normalizados y/o se analizan para determinar la posible presencia de compuestos o elementos químicos. En España, los dos ensayos de ecotoxicidad son la Inhibición de Daphnia Magna y Luminiscencia, recogidos en la Orden del 13 de octubre de 1989.

### **2.1.3 Fuentes y producción de Residuos Peligrosos.**

#### **2.1.3.1 Cifras de producción.**

En el año 2012 en la Unión Europea (EU27) se generó 2511 millones de toneladas de residuos, de los cuales el 2,31 % eran catalogados como peligrosos. Los países que más residuos produjeron en 2012 fueron Alemania (con 368 MMt), Francia (con 345 MMt) y Rumanía (con 267 MMt). Según los datos recogidos por la Eurostat, desde 2008 ha habido un crecimiento en la cantidad de residuos peligrosos por habitantes: en 2008 fueron generados 190 kg per capita de residuos peligrosos, en 2010 aumentaron a 193 kg per capita hasta el último dato publicado de 2012, en el que se produjeron 198 kg per capita.

En España, las empresas de tratamiento de residuos, tanto de origen urbano como no urbano, gestionaron 45,5 millones de toneladas de residuos en 2013, lo que supuso un 1,4% más que en el año anterior. El 96,0% de los residuos tratados correspondieron a la categoría de no peligrosos. En concreto, se trataron 43,7 millones de toneladas, un 1,3% más que en 2012. Por su parte, los residuos peligrosos alcanzaron 1,8 millones de toneladas, un 2,9% más que en 2012. Del total de residuos, el 55,3% se destinó al reciclado, el 37,4% al vertido y el 7,3% a la incineración (Eurostat).

Unidad: miles de toneladas

Residuos tratados (por tipo de gestión)	Cantidad	% sobre el total	% variación interanual
<b>Total residuos gestionados</b>	<b>45.479,0</b>	<b>100,0</b>	<b>1,4</b>
No peligrosos	43.661,1	96,0	1,3
Peligrosos	1.817,9	4,0	2,9
<b>Reciclado</b>	<b>25.150,8</b>	<b>55,3</b>	<b>4,6</b>
No peligrosos	23.670,0	52,0	4,1
Peligrosos	1.480,9	3,3	12,5
<b>Vertido</b>	<b>17.008,3</b>	<b>37,4</b>	<b>-4,3</b>
No peligrosos	16.814,0	37,0	-3,8
Peligrosos	194,3	0,4	-32,0
<b>Incineración</b>	<b>3.319,9</b>	<b>7,3</b>	<b>9,1</b>
No peligrosos	3.177,1	7,0	10,4
Peligrosos	142,7	0,3	-12,9

Tabla 2.1 Tratamiento final de residuos en miles de toneladas, 2013. Fuente: INE.

En la tabla 2.2 se muestra la producción de residuos peligrosos y no peligrosos por comunidades autónomas en el año 2010. Como se puede observar las principales generadoras de residuos peligrosos son: Cataluña, Comunidad Valenciana y País Vasco (INE).

Unidad: miles de toneladas

Comunidades autónomas	No peligrosos	Peligrosos	Total
Andalucía	2.693,5	91,9	2.785,4
Aragón	1.960,3	26,2	1.986,5
Asturias, Principado de	2.334,1	82,9	2.417,0
Balears, Illes	230,0	3,2	233,2
Canarias	89,2	6,3	95,5
Cantabria	445,3	50,1	495,4
Castilla y León	29.350,9	81,8	29.432,7
Castilla-La Mancha	891,9	72,5	964,4
Cataluña	2.492,1	333,0	2.825,1
Comunitat Valenciana	2.212,9	212,7	2.425,6
Extremadura	280,4	25,8	306,2
Galicia	2.710,3	52,6	2.762,9
Madrid, Comunidad de	779,7	70,7	850,4
Murcia, Región de	320,8	51,4	372,2
Navarra, Comunidad Foral de	588,2	23,2	611,4
País Vasco	1.639,5	201,7	1.841,2
Rioja, La	138,2	7,9	146,1
<b>Total</b>	<b>49.157,4</b>	<b>1.393,9</b>	<b>50.551,3</b>

Tabla 2.2 Residuos generados por comunidades autónomas en miles de toneladas, 2010. Fuente: INE.

En el año 2006 Andalucía era la tercera comunidad autónoma que más residuos peligrosos producía, sin embargo, ha ido reduciendo su producción desde el año 2008, tal y como se puede ver en la figura 2.1.

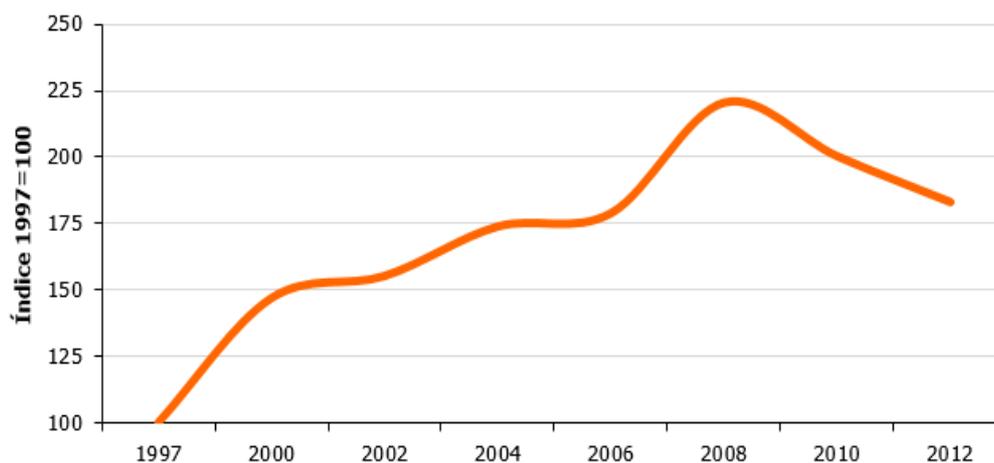


Figura 2.1 Evolución de la producción declarada de residuos peligrosos en Andalucía. Fuente: Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, 2014.

En el siguiente gráfico puede observarse la producción de RP por provincias de Andalucía en el año 2012.

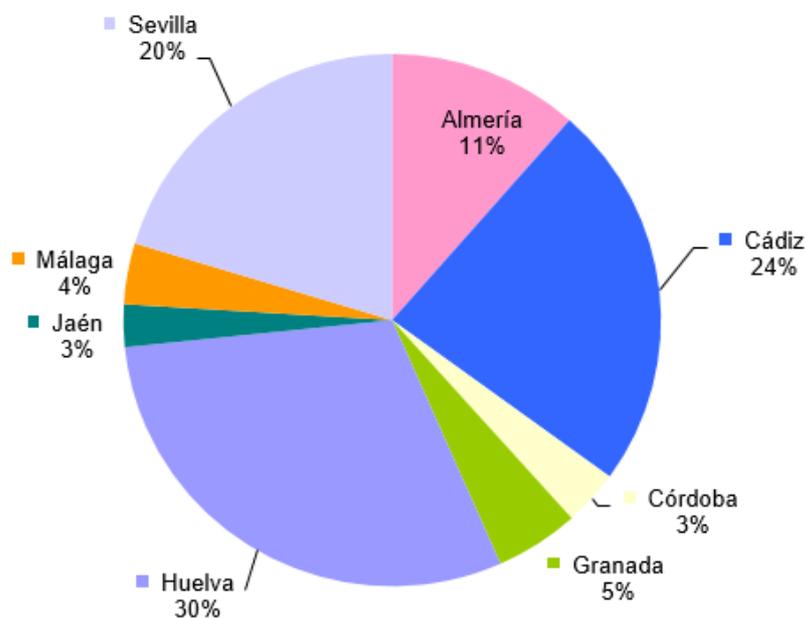


Figura 2.2 Producción declarada de residuos peligrosos, 2012. Fuente: Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, 2014.

### 2.1.3.2 Actividades generadoras.

Los residuos peligrosos pueden tener su origen en una amplia gama de actividades industriales, agrícolas, comerciales o domésticas. El sector industrial es el productor más destacado de dicho tipo de residuos. Producen residuos los fabricantes tanto de artículos comunes como de uso no habitual, las compañías de servicios y comerciales, así como universidades, hospitales, viviendas u organismos gubernamentales. Tras la aparición del residuo, éste puede ser tratado en el mismo lugar o ser transportado, por lo general, a una instalación para su tratamiento, almacenamiento o reciclaje (LaGrega et al., 1996, Rodríguez et al., 1999). En términos cuantitativos, la industria química aporta mayores niveles de peligrosidad, con una participación muy destacada de residuos de alta toxicidad (Rodríguez et al., 1999).

La tabla 2.3 recoge la producción de residuos (peligrosos y no peligrosos) en el año 2010 clasificados por la actividad industrial.

Unidad: miles de toneladas

Residuos generados	No peligrosos	Peligrosos	Total
<b>Total</b>	<b>49.157,4</b>	<b>1.393,9</b>	<b>50.551,3</b>
<b>Industrias extractivas</b>	<b>31.727,1</b>	<b>5,2</b>	<b>31.732,3</b>
<b>Industrias manufactureras</b>	<b>15.114,2</b>	<b>1.365,7</b>	<b>16.479,9</b>
Productos alimenticios, bebidas y tabaco	3.102,0	13,9	3.115,9
Industrias textil, de la confección y curtido	90,4	3,7	94,1
Industrias de la madera y corcho	276,2	5,6	281,8
Industrias del papel y edición	1.720,2	18,5	1.738,7
Coquerías y refinado de petróleo	54,7	61,4	116,1
Industrias químicas y del caucho	1.642,8	371,6	2.014,4
Siderurgia y otros productos metálicos y no metálicos	6.915,2	771,4	7.686,6
Maquinaria y equipo. Material de transporte <sup>3</sup>	1.158,7	103,9	1.262,6
Resto de las actividades manufactureras	154,0	15,7	169,7
<b>Energía eléctrica y Gas</b>	<b>2.316,1</b>	<b>22,9</b>	<b>2.339,0</b>

Tabla 2.3 Residuos generados clasificados por las actividades industriales en miles de toneladas, 2010. Fuente: INE.

El sector industrial generó en España 50,5 millones de toneladas de residuos durante el año 2010, según la Encuesta de Medio Ambiente en la Industria. De esta cifra, 1,4 millones se clasificaron como residuos peligrosos, en virtud de la normativa comunitaria. De la cifra total, 31,7 millones de toneladas se generaron en las industrias extractivas, 16,5 millones en las industrias manufactureras y 2,3 millones en el sector energético. En cuanto a los residuos peligrosos, 0,8 millones de toneladas se generaron en el sector de la siderurgia y otros productos metálicos y no metálicos y 0,4 millones en las industrias químicas y del caucho (INE).

#### 2.1.4 Metales pesados.

Los metales pesados han sido usados por el ser humano durante miles de años. Aunque algunos, en pequeñas cantidades, son esenciales para metabolismo humano y de otros seres vivos, en dosis mayores son altamente tóxicos, provocando graves efectos sobre la salud y el medio ambiente. A pesar de ello, la exposición a los metales ha continuado e incluso ha aumentado en algunas partes del mundo, en particular en países menos desarrollados, mientras que en aquellos más desarrollados ha disminuido en los últimos 100 años.

Aunque la principal fuente de estos metales procede de la industria minera (los propios desechos del proceso de extracción de estos mismos elementos), otra parte importante procede de los residuos industriales y urbanos.

En este punto se dispone una breve explicación de lo que son los metales, cómo llegan al medio ambiente y cómo afectan a la salud humana. Además, se hace hincapié en la descripción de los metales objeto de este trabajo: el plomo, el cadmio y el níquel.

##### 2.1.4.1 Definición.

En un informe técnico de la IUPAC se discute sobre la falta de una definición exacta y oficial de los metales pesados ya que se confunden o asimilan comúnmente como metales tóxicos. Algunas definiciones se basan en la clasificación de estos según densidad, número atómico o peso atómico, alguna serie de propiedades o incluso según sus aplicaciones en la industria. Además, se considera que las principales definiciones que atienden a sus propiedades físicas, como la densidad, poco tienen que ver con sus propiedades químicas, las cuales son las que suelen ser el objeto de estudio de estos elementos químicos (Duffus, 2002).

Es bastante común en publicaciones científicas que “metales pesados” se encuentren como un término asociado a ciertos elementos que de alguna forma causan problemas medioambientales, llegándose a asumir que todos los metales así conocidos conllevan una alta toxicidad o ecotoxicidad (Duffus, 2002). A lo largo de este trabajo se utiliza dicho término referido a su efecto contaminante ya que está enfocado al estudio de la ingeniería ambiental.

Los metales pesados tóxicos más conocidos son el mercurio, el plomo y el cadmio, aunque a veces se incluye algún no metal como el arsénico y el selenio. Una muestra de la falta de definición es que esta característica también se asocia a elementos más ligeros como el berilio o el aluminio. Concretamente en este estudio se trabaja con el Plomo (Pb), el Cadmio (Cd) y el Níquel (Ni).

#### **2.1.4.2 Contaminación por metales pesados.**

Los metales pesados se encuentran de manera natural en la corteza terrestre. Dentro de las rocas las menas de los metales pueden presentar distinta forma química: son sulfuros las del hierro, arsénico, plomo, plomo-zinc, cobalto, oro-plata y níquel; son óxidos las de aluminio, manganeso, oro, selenio y antimonio. Algunos metales como el hierro, el cobre y el cobalto pueden encontrarse en menas de ambas formas (sulfuros y óxidos) (Duruibe et al., 2007).

A diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales pesados no se descomponen; a través de la precipitación de sus componentes o por intercambio iónico en barros y lodos, éstos contaminantes pueden quedarse atrapados y permanecer inactivos. Esto lleva a su principal característica como contaminantes: que no pueden ser degradados ni destruidos. Además de su persistencia en la naturaleza, se suma que son peligrosos porque tienden a bioacumularse, es decir, la concentración de estos elementos químicos en un organismo vivo tiende a aumentar a lo largo del tiempo, ya que cuando son absorbidos por el ser vivo son almacenados más rápido de lo que son metabolizados o excretados, siendo algunos incluso imposibles de eliminar del organismo. Es por esto, que los metales pesados son considerados un contaminante muy importante ya que su eliminación es prácticamente imposible y sus efectos en el medio ambiente son muy graves.

El desarrollo tecnológico, el consumo masivo e indiscriminado y la producción de desechos principalmente urbanos, ha provocado la presencia de muchos metales en cantidades importantes en el ambiente, provocando numerosos efectos sobre la salud y el equilibrio de los ecosistemas. Se incorporan con los alimentos (acumulación en la cadena trófica) o como partículas que se respiran y se van acumulando en el organismo, hasta llegar a límites de toxicidad. Si la incorporación es lenta se producen intoxicaciones crónicas, que dañan los tejidos u órganos en los que se acumulan. Otra forma en la que entran al organismo es a través del agua de consumo; los metales pesados pueden entrar en el suministro de agua por desechos industriales y urbanos, o incluso por lluvia ácida destruyendo suelos y liberando metales pesados en riachuelos, lagos, ríos y aguas subterráneas (Duruibe et al., 2007).

Las principales fuentes de metales pesados en el ambiente son las actividades mineras (fundición, dragado de ríos, desechos de minas y escombreras, industria metalúrgica, etc.), las emisiones atmosféricas (procedentes de la eliminación de residuos urbanos, de la industria pirometalúrgica, de los tubos de escape de los automóviles, del uso de combustibles fósiles, etc.), la deposición de residuos (lodos de depuradora, lixiviados de los vertederos, eliminación de cenizas volantes, etc.), los agroquímicos (el uso excesivo de fertilizantes y pesticidas, etc.) y las actividades industriales (plásticos, textiles, microelectrónica, conservantes de madera, refineras, etc.) (Vinay Kumar et al., 2013).

La actividad minera es la principal fuente de contaminación, afectando a las áreas cercanas. Los metales son lixiviados y arrastrados por desbordes de los diques de relaves, como agua ácida hacia los desagües naturales que, finalmente, terminarán en el mar. La contaminación principal de los depósitos de agua es la provocada por las actividades mineras.

Los metales son transportados por ríos y arroyos, tanto disueltos en el agua como parte de sedimentos en suspensión (las disoluciones en el agua tienen el mayor potencial para producir los efectos dañinos más grandes). Estas soluciones se depositan finalmente como sedimentos en los lechos de los ríos o se filtran hasta las aguas subterráneas. Por otra parte, aunque haya metales que en un principio no lleguen al agua, estos pueden quedar expuestos a la acción del aire y la lluvia, contaminando aún más los suelos y las aguas subterráneas.

Cuando se contaminan los suelos destinados a la agricultura, esos metales son absorbidos por las plantas y consecuentemente se acumulan en sus células. Los animales que pastan en esos terrenos y comen esas plantas y beben las aguas contaminadas de los alrededores, como así también se alimentan de las plantas acuáticas contaminadas con metales pesados, acumulan tales metales en su carne y leche, que se transfieren a sus crías por la lactancia. Finalmente, los humanos se exponen a los metales pesados al consumir esas plantas y animales contaminados, produciendo los daños en la salud. En resumen, todos los organismos vivos dentro de un determinado ecosistema son contaminados en distinta forma a lo largo de la cadena alimentaria.

Sin embargo, la acumulación en la cadena trófica no es la única exposición a metales que sufre el ser humano. A través de los productos industriales que se usan en los hogares y que han sido producidos con metales pesados, o en el ámbito laboral. Los trabajadores de las minas, como así también en la producción de cadmio, cromo, plomo, mercurio, oro y plata, han sido detectados como los más expuestos; también los habitantes de áreas en los alrededores de instalaciones industriales de extracción y procesamiento de metales pesados, están expuestos a través de las partículas de esos metales en suspensión en el aire.

#### **2.1.4.3 Efectos generales sobre la salud y el medio ambiente.**

Desde hace tiempo se han llevado a cabo estudios sobre los efectos en la salud de los metales pesados y se han revisado continuamente por organismos internacionales como la OMS. La principal amenaza para la salud humana está asociada con el plomo, el cadmio, el mercurio y el arsénico. Una larga exposición a estos metales pesados conduce a graves consecuencias como diferentes tipos de cáncer, daños en riñón o hígado, dolencias de piel, etc. (Vinay Kumar et al., 2013).

Los organismos vivos requieren distintas cantidades de “metales pesados”. Hierro, cobalto, cobre, manganeso, molibdeno y zinc son necesarios para los seres humanos. Algunos de estos elementos son de hecho necesarios para los humanos en cantidades mínimas (cobalto, cobre, cromo, magnesio, níquel, hierro, zinc y calcio) mientras que otros son cancerígenos o tóxicos, afectando, entre otros, al sistema nervioso central (manganeso, mercurio, plomo, arsénico), a los riñones o al hígado (mercurio, plomo, cadmio, cobre) o a la piel, huesos o dientes (níquel, cadmio, cobre y cromo), incluso en muy bajas concentraciones (Vinay Kumar et al., 2013). No obstante, aun para aquellos que se consideran necesarios, la ingestión debe ser mantenida dentro de los límites regulatorios, dado que su exceso provocará envenenamiento e intoxicación (Duruibe et al., 2007).

No solo para el ser humano son considerados peligrosos. Pueden afectar a la flora y fauna de distintas maneras: algunos como el zinc y el plomo pueden causar corrosión, otros como el cadmio actúan como catalizador; pueden disminuir la actividad metabólica y diversidad (o diversidad metabólica) además de afectar cualitativa y cuantitativamente a la estructura de las comunidades microbianas (Vinay Kumar et al., 2013).

#### **2.1.4.4 Plomo, Pb.**

El plomo es uno de los metales pesados más tóxicos, y sus formas inorgánicas son absorbidas a través de la ingestión de alimentos y agua, y por inhalación

Las personas pueden verse expuestas al plomo en su puesto de trabajo o en su entorno, principalmente a través de:

- la inhalación de partículas de plomo generadas por la combustión de materiales que contienen este

metal (por ejemplo, durante actividades de fundición, reciclaje en condiciones no seguras o decapado de pintura con plomo, o al utilizar gasolina con plomo);

- la ingestión de polvo, agua o alimentos contaminados (por ejemplo, agua canalizada a través de tuberías de plomo o alimentos envasados en recipientes con esmalte de plomo o soldados con este metal).

Otra posible fuente de exposición al plomo es el uso de determinados productos cosméticos y medicamentos tradicionales.

Los niños de corta edad son particularmente vulnerables porque, según la fuente de contaminación de que se trate, llegan a absorber una cantidad de plomo entre 4 y 5 veces mayor que los adultos. En el Senegal y Nigeria, la exposición a tierra y polvo contaminados por plomo debido al reciclaje de baterías y a actividades mineras ha provocado intoxicaciones masivas por plomo en niños de corta edad, que se han cobrado ya numerosas vidas (OMS, 2015).

El uso más amplio del plomo, como tal, se encuentra en la fabricación de acumuladores y como baño de termotratamiento en el revenido de hilos metálicos. Otras aplicaciones importantes son la fabricación de tetraetilplomo (como agente antidetonante en la gasolina, aunque cada vez se está prohibiendo su uso en más países), revestimiento para cables, elementos de construcción, pigmentos y pinturas, como componentes de barnices, esmaltes y vidrio, soldaduras suaves y municiones.

Es un material excelente como protector de radiaciones ionizantes, por eso se ha utilizado en las pantallas de protección de las máquinas de rayos X. Por su excelente resistencia a la corrosión, el plomo encuentra un amplio uso en la construcción, en particular en la industria química. Es resistente al ataque por parte de muchos ácidos, porque forma su propio revestimiento protector de óxido. Además, se utiliza mucho con otros metales para formar aleaciones. (Lenntech, 2016, Nordberg et al., 2001).

#### **2.1.4.5 Cadmio, Cd.**

Las propiedades químicas y físicas del cadmio (Cd) son muy similares a las del zinc, y con frecuencia coexiste con este metal en la naturaleza. En los minerales y las menas, la proporción de cadmio y zinc suele oscilar entre 1:100 a 1:1.000.

La mitad del cadmio emitido de forma natural es liberado en los ríos a través de la descomposición de rocas, y alguna cantidad es liberada al aire a través de fuegos forestales y volcanes. El resto, es liberado por la actividad humana.

Las aguas residuales con cadmio procedentes de las industrias mayoritariamente terminan en suelos. Las causas de estas corrientes de residuos son por ejemplo la producción de Zinc, minerales de fosfato y las bioindustrias del estiércol. El cadmio de las corrientes residuales puede también entrar en el aire a través de la quema de residuos urbanos y de la quema de combustibles fósiles. Debido a las regulaciones sólo una pequeña cantidad de cadmio entra ahora en el agua a través del vertido de aguas residuales de casas o industrias. Otra fuente importante de emisión es la producción de fertilizantes fosfatados artificiales. Parte del cadmio terminará en el suelo después de que el fertilizante sea aplicado en las granjas y el resto terminará en las aguas superficiales cuando los residuos del fertilizante sean vertidos por las compañías productoras (Lenntech, 2016).

Casi todo el que se produce es obtenido como subproducto de la fundición y refinamiento de los minerales de zinc, los cuales por lo general contienen de 0.2 a 0.4%.

En el pasado, un uso comercial importante del cadmio fue como cubierta electrodepositada sobre hierro o

acero para protegerlos contra la corrosión. La segunda aplicación es en baterías de níquel-cadmio y la tercera como reactivo químico y pigmento. Se recurre a cantidades apreciables en aleaciones de bajo punto de fusión, en rociadoras automáticas contra el fuego y en cantidad menor, en aleaciones de latón, soldaduras y cojinetes. Los compuestos de cadmio se emplean como estabilizadores de plásticos y en la producción de cadmio fosforado. Por su gran capacidad de absorber neutrones, en especial el isótopo 113, se usa en barras de control y recubrimiento de reactores nucleares. Los tornillos, las tuercas de seguridad, los pestillos y diversas partes de los aviones y vehículos de motor están tratados con cadmio con el fin de protegerlos de la corrosión (Lenntech, 2016).

El fumar tabaco es la causa número uno de exposición de cadmio en el público general. Los que fuman, en promedio, tienen 4-5 veces más cadmio en su sangre. El humo del tabaco transporta el cadmio a los pulmones. La sangre transportará el cadmio al resto del cuerpo donde puede incrementar los efectos por potenciación del cadmio que está ya presente por comer comida rica en cadmio. También pueden sufrir una alta exposición la población que vive cerca de los vertederos de residuos peligrosos o fábricas que liberan cadmio en el aire y gente que trabaja en las industrias de refinerías del metal (OMS, 2015, Lenntech, 2016).

#### **2.1.4.6 Níquel, Ni.**

El níquel es un elemento bastante abundante, constituye cerca de 0.008% de la corteza terrestre y 0.01% de las rocas ígneas. En algunos tipos de meteoritos hay cantidades apreciables de níquel, y se piensa que existen grandes cantidades en el núcleo terrestre.

Se encuentra de forma natural en pequeñas cantidades en plantas y animales, así como en el agua de mar, el petróleo y en la mayor parte del carbón.

El níquel es liberado al aire por las plantas de energía y las incineradoras de basuras, y se deposita en el suelo después de reaccionar con las gotas de lluvia. También puede llegar al agua cuando llega como componente en algunas aguas residuales. La mayor parte de todos los compuestos del níquel que son liberados al ambiente se absorberán por los sedimentos o partículas del suelo y llegará a inmovilizarse. En suelos ácidos, el níquel puede llegar a ser más móvil y a menudo alcanza el agua subterránea.

En la industria el níquel es utilizado sobre todo en aleaciones. Estas aleaciones se utilizan en la industria para: la fabricación de equipos resistentes a la corrosión (tanto en arquitectura como en utensilios de cocina); fabricación de monedas; en la maquinaria de las industrias de alimentación y lácteas; fabricación de imanes; producción de catalizadores; elementos de calefacción, turbinas de gas y motores de reacción; e incluso se utilizan aleaciones de níquel con metales preciosos en joyería.

Otros usos del níquel y sus compuestos son: el galvanizado, la fabricación de cintas magnéticas y componentes informáticos, varillas para soldadura al arco eléctrico, prótesis quirúrgicas y dentales, baterías de níquel-cadmio, pigmentos para pinturas, moldes para recipientes cerámicos y de vidrio, y catalizadores para reacciones de hidrogenación, síntesis orgánica y el paso final de metanización en la gasificación del carbón.

También puede producirse una exposición profesional al níquel durante las operaciones de reciclado, ya que los materiales que contienen níquel, y en especial los que proceden de la industria del acero, se funden, se refinan y se utilizan con frecuencia para preparar aleaciones de composición similar a las introducidas en el proceso de reciclado (Nordberg et al., 2001).

## Tratamientos de los Residuos Peligrosos.

### 2.2.1 Vías de gestión de los Residuos Peligrosos.

Actualmente la política sobre la problemática de los residuos va dirigida hacia el uso de tratamientos o métodos de aislamiento en condiciones controladas, o bien a una gestión para la valoración de los residuos a través de algún tipo de aplicación práctica.

Sin embargo, su única función no es tratar los residuos que se producen. La incorrecta gestión en el pasado ha provocado que otro foco de actuación necesario sea la remediación de los daños producidos en el medio. Es por esto que se dedican importantes recursos económicos a la financiación de programas de recuperación de enclaves contaminados, cuya situación representa un grave riesgo para la salud humana.

- Para evitar más casos similares en el futuro, la estrategia europea consta con las siguientes líneas maestras:
- Prevención (minimización).
- Recuperación de materiales.
- Recuperación de energía.
- Mejora de condiciones de tratamiento y vertido.
- Regulación del transporte de residuos.

Además, los países comunitarios han adoptado unos principios claves para seguir un plan común dirigido a una mejor gestión de los residuos:

- **Principio de reducción:** la producción de residuos debe evitarse, o al menos reducirse, en lo posible, ya que aquel residuo que no se produce no tiene que ser eliminado. Una buena gestión de residuos incluye operaciones de minimización en el origen.
- **Principio de responsabilidad:** quien contamina paga, el coste del tratamiento del residuo debe ser asumido por el productor.
- **Principio de precaución:** los problemas potenciales deben ser anticipados.
- **Principio de proximidad:** los residuos deben tratarse lo más cerca posible de la fuente que los generó.
- **Principio de autosuficiencia:** se fomenta que tanto la Comunidad como los países miembros sean autosuficientes por lo que respecta a la gestión de residuos en su propio territorio, sin tener que acudir a la exportación de residuos.

La Ley de Residuos define la gestión de residuos como *la recogida, el almacenamiento, el transporte, la valorización y la eliminación de los residuos, incluida la vigilancia de las actividades, así como la vigilancia de los lugares de almacenamiento o vertido después de su cierre*". (Directiva Comunitaria 75/442).

Respecto a la gestión de residuos hay que hacer referencia a dos conceptos importantes, el productor y el gestor. Ambos aparecen bien definidos en la ley, así como sus obligaciones y responsabilidades, las cuales

hacen referencia a la necesidad de envasar y etiquetar convenientemente los residuos, llevar un inventario de los mismos, presentar un registro anual relativo a cantidades producidas o importadas, naturaleza y destino final e informar a la Administración competente de los casos de desaparición, pérdida o escape.

## 2.2.2 Tratamiento y eliminación.

El tratamiento y eliminación de los residuos peligrosos son dos términos difíciles de separar conceptualmente. Según la Ley 10/1998 de Residuos, se define eliminación de residuos como *todo procedimiento dirigido bien al vertido de los residuos o bien a su destrucción total o parcial, realizado sin poner en peligro la salud humana y sin utilizar métodos que puedan causar perjuicios al medio ambiente.*

La situación es semejante a la de la Directiva Comunitaria 75/442/CEE en su modificación de 18 de marzo de 1991, que enumera en su Anexo II.A, las operaciones de eliminación, entre las que figuran tanto procesos o sistemas de tratamiento como procedimientos de depósito y/o vertido.

Por otra parte, por tratamiento se entiende cualquier proceso físico, químico, biológico o térmico, capaz de transformar, destruir, eliminar el carácter tóxico o neutralizar a los residuos. Pero el concepto de tratamiento es más amplio y la orientación del mismo puede enfocarse no sólo hacia la reducción o eliminación de la peligrosidad del residuo procesado sino pretender, además, la recuperación de recursos aprovechables del mismo. Esta segunda situación ofrece un nivel más ambicioso en la estrategia de gestión, para el que se utiliza el término valorización (EIPPCB. 2006-2).

Existe una amplia gama de operaciones para el tratamiento de los residuos peligrosos. En función de la naturaleza y características técnicas definitorias de los correspondientes procesos, se pueden agrupar las operaciones más utilizadas en los siguientes bloques (Rodríguez et al., 1999):

- **Tratamientos físicos:** sedimentación y espesamiento, centrifugación, filtración, flotación, arrastre con aire o vapor de agua, procesos basados en membranas: ultrafiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis.
- **Tratamientos químicos:** oxidación, reducción, neutralización, precipitación, descloración.
- **Tratamientos físico-químicos:** Solidificación/Estabilización (E/S), floculación, absorción, adsorción, intercambio iónico, extracción.
- **Tratamiento biológico:** aerobio, anaerobio.
- **Tratamientos térmicos:** incineración/combustión, vitrificación, pirólisis, desorción térmica, tecnologías de arco de plasma, oxidación en sal fundida.

Normalmente, el tratamiento completo del residuo requiere el empleo de más de una de las operaciones indicadas, siendo algunas de ellas, como las operaciones de separación sólido-líquido, consideradas pretratamientos o etapas previas que facilitan o hacen más económica la aplicación de los tratamientos posteriores. Se puede concluir que: la constitución y caracterización de los residuos determinan el esquema completo del tratamiento, que deberá asegurar, en todo caso, que el estado final de los mismos no suponga un peligro para la salud humana, los recursos naturales o el medio ambiente y pueda realizarse en condiciones que respeten estos mismos principios in crear incomodidades en forma de ruidos u olores evitando trasladar la contaminación o el posible daño a otro medio (Rodríguez et al., 1999).

## Estabilización/Solidificación de residuos.

### 2.3.1 Introducción.

Las técnicas de Estabilización/Solidificación (E/S) están consideradas como la mejor tecnología disponible para el tratamiento de residuos, cuyo principal problema es la presencia de metales pesados (Rodríguez et al., 1999), razón por la cual tienen la categoría de residuos peligrosos (RP).

Las tecnologías de E/S fueron aplicadas inicialmente al tratamiento de los residuos radioactivos y posteriormente a los RP, así como a suelos y sedimentos contaminados. En la actualidad se aplican también en otros procesos, entre los que destacan el tratamiento de residuos procedentes de otros procesos de eliminación de contaminación, el tratamiento de suelos contaminados, residuos industriales peligrosos y mezcla de residuos (Barth et al., 1989, Conner et al., 1998, LaGrega et al., 1996).

Esta tecnología está cobrando cada vez más importancia ya que la normativa está siendo cada vez más restrictiva con el uso de vertederos para la disposición de RP.

El proceso de E/S es un tratamiento efectivo, tanto económica como técnicamente, para residuos peligrosos en los cuales no sea económicamente viable la reutilización o el reciclado. Debido a la importancia que está adquiriendo esta tecnología mundialmente para el tratamiento de los residuos industriales y de suelos contaminados, la EPA la considera como la mejor tecnología disponible y demostrada, BDAT (Best Demonstrated Available Technology) para 57 residuos listados por dicho organismo (Spence et al., 2005, Conner, 1990, Rodríguez et al., 1999).

### 2.3.2 Definiciones.

La Estabilización/Solidificación es un proceso de tratamiento de residuos peligrosos ideado para mejorar la manipulación y propiedades físicas de los residuos peligrosos, o para limitar la solubilidad (lixiviabilidad) de los constituyentes peligrosos de los residuos peligrosos. Estas tecnologías están basadas en un conjunto de operaciones que, mediante la utilización de aglomerantes y aditivos, reducen la movilidad y toxicidad de los contaminantes contenidos en los residuos convirtiéndolos en aceptables por el medio ambiente previo a su deposición en vertederos (Spence et al., 2005, Conner et al., 1990). A través del proceso de E/S, el residuo es químicamente estabilizado y físicamente modificado en una matriz sólida de baja permeabilidad y alta integridad estructural, reduciéndose así, la lixiviación de sus constituyentes peligrosos al medio (Rodríguez et al., 1999, Malviya et al., 2006, Poon et al., 1997).

En este apartado se introducirán algunos términos asociados a estas técnicas para facilitar su comprensión.

La **solidificación** implica primeramente la obtención de un sólido monolítico de alta integridad estructural. La **estabilización** se refiere a procesos que limitan la solubilidad o lixiviabilidad de los constituyentes tóxicos del RP, sin que implique necesariamente un cambio o mejora de sus propiedades físicas. A veces se emplea el término de **fijación** o **inertización** para describir un proceso que sea combinación de los dos anteriores.

Por **encapsulación** se entiende un proceso que aísla el RP del ambiente mediante la implantación de una membrana de material impermeable, que lo recubre completamente. Relacionado con este término se encuentran la **microencapsulación**, que se refiere a la encapsulación de partículas individuales, y la

**macroencapsulación**, que se refiere a la de aglomeración de partículas de RP o de los materiales ya microencapsulados.

### 2.3.3 Objetivos.

El objetivo principal de la E/S consiste en transformar los residuos en una masa inerte, físicamente estable, con baja lixiviabilidad y con suficiente resistencia mecánica, impidiendo de esta forma que se transfieran o pasen al medio ambiente los potenciales contaminantes del residuo una vez vertido.

La tecnología que se usa para alcanzar dicho objetivo consta de una serie de procedimientos que consisten en (Rodríguez et al., 1999, Wiles et al., 1987):

- Producir un sólido
- Mejorar las características de manejabilidad del residuo
- Disminuir el área superficial a través de la cual el contaminante puede transferirse al medio ambiente.
- Reducir la solubilidad del contaminante en el residuo tratado, generalmente mediante cambios químicos.

Estas operaciones buscan que el material conseguido tenga las siguientes propiedades (Rodríguez et al., 1999, Wiles et al., 1987, SIES, 1997):

- Mínima permeabilidad.
- Evitar que el agua de lluvia o cualquier otro fluido procedente de otras fuentes penetre en la estructura del material cuando sea vertido o reutilizado.
- Mínima producción de lixiviados contaminados.
- El producto final no debe de ser biodegradable, combustible, inflamable, reactivo químicamente, ni debe producir olores.
- Suficiente resistencia mecánica, que le permita soportar las diferentes cargas mecánicas (terreno, vehículos) a las que estará sometida en el vertedero.
- Que contenga una amplia gama de residuos y una elevada densidad, ya que así disminuye el volumen final del producto estabilizado/solidificado y por tanto los costes de vertido.

Como objetivo secundario de este tipo de procesos se busca que sirvan de “almacén” para una posible recuperación de ciertos elementos, como por ejemplo los metales, cuya recuperación es técnica y económicamente inviable en la actualidad.

Existen tantas tecnologías de procesado, manipulación y mezclado de residuos como formulaciones reactivo-residuo hay. La elección de la estrategia de estabilización a seguir debe tener en cuenta una serie de factores como las características del emplazamiento y de los residuos, la disponibilidad y coste de los aglomerantes, así como el tipo de proceso a llevar a cabo. Lo deseable es con el proceso elegido de E/S se cumplan todos estos objetivos, sin embargo, en la práctica algunos lo hacen en mayor medida que otros por lo que se busca el procedimiento más eficaz, lo más fiable y económico posible. De este modo, la determinación del tratamiento idóneo para un determinado residuo requiere la realización de un estudio experimental detallado del mismo (Conner et al., 1998).

### 2.3.4 Mecanismos.

Los mecanismos que tienen lugar en el proceso de E/S son tanto físicos como químicos. La distinción entre los procesos puramente físicos y puramente químicos se suele hacer atendiendo a la escala a la que tienen lugar. De este modo, los procesos de inmovilización química ocurren a escala atómica, ya que requiere de una reacción química para que el proceso tenga lugar y los de inmovilización física a una escala mayor, ya que operan absorbiendo o adsorbiendo los constituyentes peligrosos del medio ambiente (Conner et al., 1998). El fundamento de los mecanismos de E/S es muy diferente para residuos con constituyentes tóxicos orgánicos e inorgánicos (principalmente metales). En el caso de metales, consisten principalmente en convertir al metal pesado en precipitados insolubles. El fundamento de dichos mecanismos incluye precipitación, coprecipitación y/o formación de complejos. Los factores que mayor influencia tienen en estos procesos son el pH y el potencial redox (Conner et al., 1998). Modificando estos factores, se puede convertir al metal pesado en especies menos solubles, como hidróxidos o sulfuros. En el caso de tóxicos orgánicos, ya que numerosos compuestos orgánicos no reaccionan con aglomerantes inorgánicos porque son apolares e hidrófobos, se procede adsorbiéndolos o encapsulándolos en poros, lixiviando en función de la solubilidad en agua y su difusibilidad a través de la matriz (Hebatpuria et al., 1999).

En la figura 2.3 se presenta un diagrama de bloques con los distintos elementos de un proceso de tratamiento de E/S:

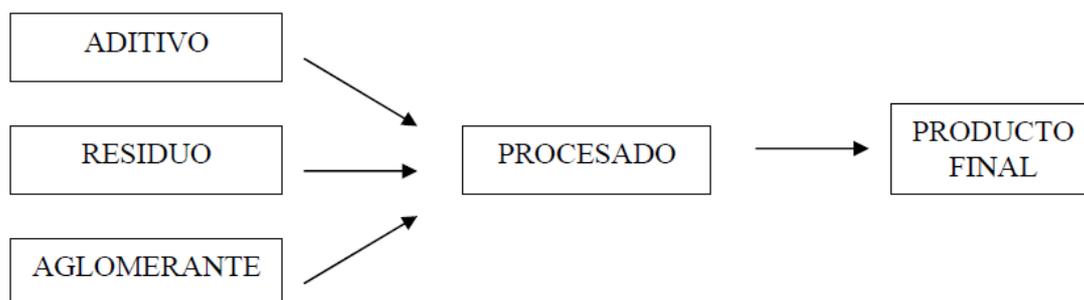


Figura 2.3 Diagrama de bloques de la Estabilización/Solidificación.

El aglomerante reacciona con el agua del residuo formando una matriz sólida donde quedan unidos eficazmente los componentes tóxicos, mientras que el aditivo inicia y cataliza las reacciones de aglutinación reactivo-residuo, es decir, mejora las características de los aglomerantes. Los aditivos se utilizan también para retener algún contaminante específico.

### 2.3.5 Aplicaciones.

Las tecnologías de Estabilización/Solidificación están siendo ampliamente utilizadas en la gestión de residuos peligrosos. Los principales campos de aplicación son:

**Eliminación en vertedero:** la solidificación mejora las propiedades mecánicas y puede reducir la velocidad de migración de los contaminantes al medio ambiente, en definitiva, la solidificación consiste en la mejora de la integridad estructural del residuo. La eliminación de residuos líquidos en el terreno aumenta la probabilidad de migración de los contaminantes. Los residuos líquidos, así como los lodos con alto grado de humedad, deben estabilizarse antes de ser eliminados en vertederos. Para lograr una estabilización eficaz de los líquidos, los agentes estabilizantes no pueden ser simples absorbentes como el serrín. De esta forma, los líquidos retenidos podrían ser desorbidos cuando fueran sometidos a cargas de presión. Por lo tanto, los líquidos deben ligarse

química y físicamente mediante los agentes de estabilización.

**Recuperación de terrenos:** las tecnologías de Estabilización y Solidificación pueden utilizarse para la recuperación de terrenos contaminados que contienen residuos orgánicos o inorgánicos. La estabilización está especialmente indicada para aquellos terrenos donde el peligro atañe a grandes cantidades de suelo con bajo nivel de contaminación.

**Solidificación de residuos industriales peligrosos:** se pretende la estabilización de los componentes peligrosos de los residuos, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica, antes de su eliminación en vertederos de seguridad.

Los procesos de estabilización se diferencian básicamente en el tipo de residuo a tratar y en los reactivos utilizados. Dentro de estas técnicas, las más empleadas son aquellas que utilizan agentes inorgánicos. Las tecnologías aplicadas a los residuos orgánicos plantean una alta controversia dado que muchos de los aglomerantes utilizados (basados en cemento o productos con propiedades puzolánicas) se ven degradados por los compuestos orgánicos que se pueden estabilizar. Los residuos con más de un 10% de compuestos orgánicos no polares no se consideran buenos candidatos a estos tratamientos. Los compuestos polares tienen una influencia negativa en el fraguado menor que los no polares, aunque influyen igualmente en la durabilidad a largo plazo del producto final. A los residuos con contaminantes inorgánicos, especialmente metales pesados, se les pueden aplicar cualquiera de los procedimientos existentes, siempre que se evite el contacto de los residuos con un pH ácido, que solubilizaría a los metales. Dado el amplio número de posibilidades de E/S de los diferentes residuos, en principio los más adecuados desde el punto de vista de la aplicación serán aquellos que utilicen materias primas inorgánicas de carácter más económico.

### 2.3.6 Tecnologías de E/S.

La mayoría de los sistemas de E/S disponibles son procesos patentados que consisten en la adición de uno o más reactivos y/o agentes de solidificación, sólidos o líquidos, al residuo. El residuo se lleva por bombeo, transporte mecánico o por otros medios a un tanque pulmón o a un silo de alimentación, que es el que alimenta de residuo al "reactor-mezclador", donde se produce la mezcla con los reactivos de E/S.

El proceso de mezcla normalmente lleva de 1 a 15 minutos, dependiendo del sistema mecánico empleado, del tamaño del lote, del tipo de residuo y de las cantidades y tipos de reactivos empleados. Después que la mezcla se ha completado, el residuo tratado, todavía en forma líquida o semisólida se retira del reactor-mezclador y se lleva a una zona donde pueda fraguarse y alcanzar sus propiedades físicas y químicas definitivas, o bien directamente al vertedero controlado.

El conocimiento de los diferentes aglomerantes que se utilizan en los tratamientos de estabilización y solidificación es un factor muy importante en la valoración y selección de la tecnología apropiada, ayuda a conocer las necesidades de los procesos, el tipo de pretratamiento del residuo, las interacciones aglomerante-residuo y el resultado del producto final. Para que una técnica de E/S sea eficaz, los aglomerantes que se utilicen deberán reaccionar con el agua libre del residuo y formar un sólido, uniéndose eficazmente los elementos peligrosos en una matriz que cumpla los objetivos perseguidos por estos tratamientos.

Los aglomerantes pueden clasificarse en orgánicos e inorgánicos. Los inorgánicos incluyen una gran variedad de combinaciones de productos comerciales como pueden ser los diferentes tipos de cementos, cal, hidróxido cálcico, yeso, puzolanas naturales y silicatos, así como productos residuales como polvo de horno de cemento y cal, cenizas volantes y escorias de combustión de carbón.

Los aglomerantes orgánicos utilizados son por una parte asfaltos o materiales bituminosos y por otra parte aglomerantes poliméricos como poliésteres, resinas epoxi, resinas de urea-formaldehído, poliolefinas, poliuretano y geles poliméricos. Los aglomerantes orgánicos se usan mucho menos que los inorgánicos debido a su alto coste. Además, es necesaria una eliminación del agua del residuo previa al tratamiento. También se han desarrollado combinaciones de orgánicos e inorgánicos como tierra de diatomeas con cemento y poliestireno, poliuretano y cemento o geles poliméricos con silicatos y cal-cemento (Rodríguez et al., 1999).

Los aditivos son materiales que se utilizan con objeto de iniciar, catalizar o mejorar las características de los aglomerantes y las reacciones de aglutinación reactivo-residuo. Los aditivos más utilizados con aglomerantes inorgánicos son materiales puzolánicos, cenizas volantes, polvo de sílice, silicatoaluminatos, residuos de desulfuración de gases, arcillas, gel de sílice, carbón activo, etc. En este tipo de aditivos también se incluyen materiales que son productos residuales de otros procesos. Los aditivos utilizados con aglomerantes orgánicos son productos que actúan como iniciadores o promotores de las reacciones de polimerización del aglomerante.

Los procesos de Estabilización/Solidificación poseen características específicas en cuanto al tipo de aglomerantes y aditivos añadidos, en función del tipo de residuo tratado. No obstante, la mayoría de los procesos se pueden incluir dentro de un reducido número de tipos genéricos, como son:

- Sorción
- Procesos basados en reacciones inorgánicas:
  - Reacciones puzolánicas con cenizas volantes y cal
  - Reacciones puzolánicas con cemento Portland y otros
  - Geopolimerización
- Procesos basados en aditivos orgánicos.
  - Microencapsulación termoplástica
  - Macroencapsulación
  - Sistemas poliméricos
- Vitricificación

Los diferentes procesos presentan diferentes reacciones de fraguado y curado. De cualquier forma, la mayoría de los sistemas comerciales inorgánicos solidifican por medio de reacciones similares a las del cemento Pórtland utilizado en la fabricación del hormigón. Las reacciones puzolánicas de los procesos que utilizan cenizas volantes y polvo de horno de cemento no son idénticas a las del cemento Pórtland.

El rango de materiales obtenidos con técnicas de E/S va desde materiales de poca consistencia, parecidos al suelo, hasta materiales monolíticos, parecidos al hormigón. Contrariamente a lo que se suele pensar, los sólidos muy duros, rocosos no siempre son deseables. Para las operaciones en vertedero, se prefieren normalmente materiales comprensibles, mientras que una baja permeabilidad, deseable desde el punto de vista de la lixiviación, puede dificultar las operaciones en un vertedero en tiempo húmedo.

Las ventajas y desventajas de los diferentes procesos de E/S varían con el proceso, los aglomerantes, el residuo, las condiciones del lugar y otros factores específicos (Conner et al., 1998). Los procesos que están basados en reacciones de cementación con puzolanas o con reactivos inorgánicos son, en general, de bajo coste y fáciles de utilizar, sin embargo, aumentan el volumen del material final a manejar. Los procesos basados en encapsulación con materiales poliméricos orgánicos apenas producen aumento del volumen, y tienen un elevado rendimiento, pero generalmente su coste es elevado, con materiales que son caros, y en algunos casos conllevan dificultades de tratamiento. Por todo esto a la hora de evaluar las ventajas y desventajas de las diferentes tecnologías de E/S hay que tener en cuenta las condiciones específicas asociadas a cada una; la determinación de la estrategia de E/S óptima desde el punto de vista económico requiere el estudio de las características del producto final generado, así como de la disponibilidad, cantidad y coste de los aglomerantes y aditivos empleados en cada uno de los procesos viables en base a una potencial implementación (Spence et al., 2005).

### 2.3.6.1 Procesos basados en reacciones inorgánicas.

Dentro de las técnicas de E/S las más empleadas son aquellas que utilizan agentes aglomerantes, solidificantes y sorbentes inorgánicos para el tratamiento de componentes peligrosos inorgánicos, generalmente metales. Para residuos peligrosos orgánicos se utilizan también procesos basados en reacciones orgánicas, generalmente basadas en la polimerización, para conseguir su encapsulación. La mayoría de los sistemas inorgánicos solidifican mediante reacciones similares, las cuales se han estudiado ampliamente en relación con la tecnología del cemento Portland, empleado masivamente en la fabricación de hormigón.

#### 2.3.6.1.1 Procesos con cenizas volantes y cal.

Por materiales puzolánicos se entiende aquellos que dan lugar a un sólido cuando se mezclan con cal hidratada. Las puzolanas naturales (llamadas simplemente "puzolanas") son o bien masas de lava volcánica o bien depósitos de ácido silícico hidratado en su mayoría de origen orgánico (como por ejemplo la tierra de diatomeas). Las puzolanas artificiales son materiales como escorias de alto horno, algunas cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón, y otros. Una característica común a todo tipo de puzolanas (naturales o artificiales), es la presencia de ácido silícico (es decir componentes silíceos que pueden reaccionar con cal) y frecuentemente niveles apreciables de óxido de aluminio. El cemento Portland difiere de las puzolanas en que es una mezcla definida de óxidos en polvo de cal, silicio, aluminio e hierro.

Los procesos E/S de RP que usan cal y ceniza volante como material puzolánico, requieren que el RP y la ceniza volante se mezclen lo más homogéneamente posible hasta conseguir una consistencia pastosa. Posteriormente se añade la cal hidratada en proporciones del 20 al 30 % en peso para conseguir una fuerte reacción puzolánica. Si el residuo contiene suficiente humedad no es necesario añadirle agua. La sílice contenida en las cenizas volantes y el calcio contenido en la cal producen una cementación de baja resistencia. Los contaminantes contenidos en el RP, generalmente metales pesados, quedan atrapados en la matriz sólida puzolánica obtenida con la formación de silico-aluminatos de calcio hidratados. La mezcla resultante se lleva finalmente al vertedero, aunque a veces se le buscan posibles aplicaciones, como, por ejemplo, material de relleno en la construcción de carreteras.

Existen ensayos (ANSI/ASTM C-311-77) y especificaciones estándar (ASTM C618-80) para los materiales puzolánicos y muy especialmente para las cenizas volantes (ASTM 1973). Estas especificaciones tienen en cuenta tanto las propiedades químicas (% de sílice, % de azufre, actividad puzolánica, etc.), como las propiedades físicas (tamaño de partícula, peso específico, contenido de humedad, etc.).

#### **Aplicaciones.**

Los procesos E/S que usan cal/CV son relativamente baratos y de fácil equipación y operación. Con una buena selección de la mezcla y a veces, cuando es necesario, con pretratamiento de los RP, se pueden conseguir sólidos de buenas características físicas y químicas, aunque en general parece ser que estos procesos son de menor durabilidad que aquellos procesos basados en el cemento Portland. En un estudio comparativo de ambos procesos, se comprobó que ambos procesos daban similares índices de lixiviabilidad al tratar el mismo RP.

#### **Limitaciones.**

Al utilizar un sistema fuertemente alcalino y dependiendo del tipo de residuo a tratar, se pueden producir desprendimientos indeseables de gases, tales como amoníaco si el RP contenía amonio, o dar lugar a fenómenos de redisolución de hidróxidos a alto pH, como ocurre con el plomo, cinc, etc...

Sin aditivos específicos y/o pretratamientos químicos (tales como la reducción previa del Cromo (VI)) apropiados, muchos RP tratados mediante este sistema deberían seguir siendo considerados como RP de acuerdo con los text de lixiviación normalmente empleados: E.P.T. (Extraction Procedure Toxicity Test), T.C.L.P. (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), EP y otros.

En cuanto a las características de resistencia mecánica y durabilidad de los sólidos obtenidos con este sistema, son menores que las obtenidas en los sistemas con cemento Portland.

#### 2.3.6.1.2 Procesos con cemento Portland y puzolanas.

En estos procesos el cemento Portland se mezcla con el residuo a tratar, cenizas volantes, y/o otras puzolanas para producir una cementación de relativamente alta resistencia. Se pueden añadir silicatos solubles para ayudar a la fijación de los metales contaminantes en la matriz silícea formada. El agua contenida en el RP se usa en la hidratación del cemento Portland. A veces también se añade yeso y/o cemento aluminoso con o sin el cemento Portland.

Un proceso conocido y patentado utiliza las escorias de alto horno para generar ácido silícico por ataque de un ácido apropiado. Posteriormente se añade dicha mezcla al RP junto con el cemento, cal, puzolanas y los aditivos correspondientes, produciéndose la polimerización del ácido silícico y la formación de polisilicatos insolubles que atrapan a los metales contaminantes.

#### **Características.**

Se puede elegir entre distintos tipos de cemento en función de los objetivos deseados, aunque el cemento Portland tipo I es el más comúnmente utilizado.

Existen una gran cantidad de aditivos específicos (muchos de ellos con marca registrada), para incrementar o cambiar determinadas características de los RP. Así, se añaden silicatos de sodio o potasio solubles para mejorar la lixiviabilidad del residuo tratado, aunque disminuya su resistencia. También se pueden utilizar los sorbentes específicos anteriormente mencionados. La cal se utiliza para mejorar la resistencia y regular el pH.

#### 2.3.6.1.3 Geopolimerización.

Es una reacción química entre un material puzolánico activo (como las cenizas volantes o el metacaolín) y una solución activadora (mezcla de hidróxido de sodio y un silicato alcalino, por ejemplo, de sodio o potasio) bajo condiciones altamente alcalinas.

Este concepto se desarrolla con más detalle en el apartado 2.4.

### **2.3.7 Factores que afectan a la selección y realización de los procesos de E/S.**

Los factores que afectan a la selección, diseño, realización y rendimientos de los procesos de Estabilización/Solidificación son: características del residuo, tipo de proceso y necesidades del tratamiento, destino final del producto obtenido, requerimientos legales y aspectos económicos. Estos factores y otros más específicos como la localización, el clima, la hidrología, etc, deben considerarse para asegurar un buen rendimiento de los procesos.

#### **2.3.7.1 Características del residuo.**

Este es uno de los factores que más afecta a las tecnologías de Estabilización/Solidificación, debido a que hay

que tener en cuenta propiedades del residuo tales como peligrosidad, propiedades físicas y químicas, manejo del mismo y procedencia.

En principio, los residuos inflamables, corrosivos, reactivos e infecciosos están entre los que no deben ser considerados para solidificación sin alguna forma de pretratamiento.

Los principales factores físicos del residuo que afectan a la solidificación son los siguientes: forma y tamaño de partículas, viscosidad, humedad, densidad, contenido de agua libre, contenido de sólidos.

En cuanto a los factores químicos, pequeñas cantidades de algunos compuestos pueden reducir la resistencia y las características de compactación de la mezcla aglomerante-residuo. Algunos compuestos residuales actúan como aceleradores o retardadores y pueden causar un comportamiento negativo en este tipo de procesos cuando están en la mezcla, incluso en cantidades pequeñas. Generalmente los compuestos inorgánicos son más fáciles de estabilizar con éxito que los orgánicos.

#### **2.3.7.2 Objetivos del tratamiento.**

En la evaluación y selección de las técnicas de E/S se deben considerar tanto el objetivo del tratamiento del residuo, como los criterios utilizados para determinar el grado de cumplimiento de dichos objetivos por parte del proceso seleccionado.

En principio se pueden distinguir tres niveles en el tratamiento de residuos peligrosos mediante técnicas de E/S:

En el nivel I el objetivo es la eliminación de líquidos del residuo, empleando técnicas de solidificación.

En el nivel II se trata de conseguir que el residuo sea aceptable en un depósito de seguridad.

El objetivo del nivel III es conseguir que el residuo tratado deje de ser peligroso.

#### **2.3.7.3 Tipos de procesos y necesidades del tratamiento.**

El tipo de proceso de Estabilización/Solidificación necesario (en bidones, en planta fija, in situ, en plantas móviles, etc.) y las necesidades específicas del tratamiento (pretratamiento, formas de mezcla, transporte del residuo solidificado, deposición del residuo y almacenamiento) son factores importantes para evaluar las diferentes tecnologías. Es más fácil controlar y mejorar la mezcla de la matriz residuo-aglomerante en un reactor o en un proceso en planta que solidificar in situ en fosos, estanques o lagunas.

También deberán tenerse en cuenta algunos aspectos ligados al tipo de tratamiento elegido tales como son los sistemas de alimentación, manejo, mezclado y bombeo de corrientes residuales y materias primas, los tiempos de tratamiento, compactación y curados necesarios y las variaciones de volumen entre el producto residual inicial y final.

#### **2.3.7.4 Destino final del producto de E/S.**

El destino final del producto y su manejo son importantes a la hora de elegir la tecnología. Dependiendo de las legislaciones existentes y del tipo de vertedero a utilizar, el residuo puede requerir diferentes grados de solidificación o diferentes características finales.

### **2.3.7.5 Requerimientos legales.**

No existe un criterio unificado sobre la determinación de la efectividad de los procesos de Estabilización/Solidificación, utilizándose, no obstante, un conjunto de ensayos de lixiviación y ensayos físicos para este fin. Debido al carácter peligroso o inerte del producto final obtenido, éste deberá someterse a los diferentes ensayos que se señalen en dichas regulaciones.

### **2.3.7.6 Aspectos económicos.**

El coste es, en general, el factor que determina la elección de un proceso de tratamiento. Normalmente los costes de los procesos de E/S se consideran bajos respecto a otras técnicas de tratamiento, debido a la posibilidad de utilizar materias primas baratas, o incluso subproductos residuales, unos tratamientos sencillos y equipos parecidos a los utilizados en el sector de la construcción.

Resulta difícil proporcionar un análisis económico exacto de las técnicas de E/S, porque en muchos casos los costes finales dependerán de condiciones específicas de cada lugar. Sin embargo, se pueden considerar como factores más importantes los siguientes: características del residuo y sus cantidades, requerimientos del transporte, tipo de proceso y forma de ejecución, los agentes aglomerantes y reactivos, el equipo y construcciones propias, las etapas de pretratamiento, las necesidades de servicios y energía, los requerimientos de espacio y otras consideraciones laborales e ingenieriles generales.

## **2.3.8 Factores que afectan a la E/S de residuos con metales pesados.**

Existen muchos factores y mecanismos que afectan a la estabilización de metales. De todos ellos, el control de pH, el tipo de compuesto químico que forma el metal y el control del potencial redox son los más importantes (Conner et al., 1998).

La capacidad de un sistema de inmovilizar metales depende del pH, entre otras cosas, porque la solubilidad de la mayoría de las especies metálicas en matrices estabilizadas (hidróxidos) es función de este parámetro. En general, el pH aumenta con la adición de agentes altamente alcalinos. De cualquier modo, el pH en cuestión no es el valor natural de la forma residual, sino el valor final después de haber sido sometido a una prueba de lixiviación. Ese valor, en cambio, depende de la alcalinidad total del residuo. La mayoría de los hidróxidos metálicos presentan una solubilidad mínima, en un valor de pH en el rango alcalino, aumentando su solubilidad cuando el pH se separa de este punto en cualquier dirección. Este comportamiento se atribuye al carácter anfótero de las especies y se muestra gráficamente en la siguiente figura.

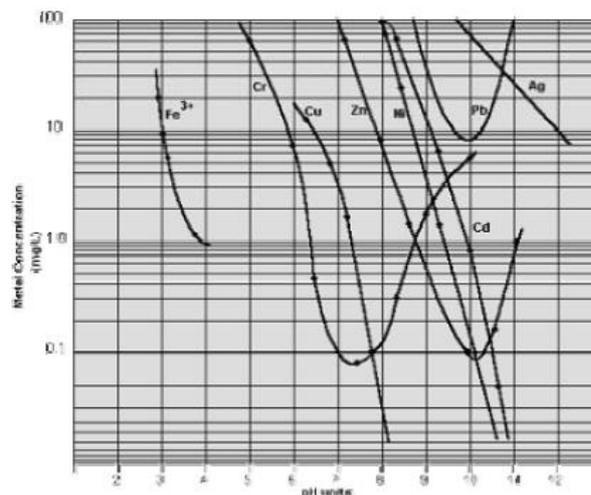


Figura 2.4 Solubilidad de hidróxidos en función del pH.

El ajuste del pH del lixiviado a un valor mínimo de solubilidad para una mezcla de metales requiere un compromiso debido a que no existen dos metales de interés que tengan su mínimo al mismo pH. Una forma de solucionar esto es obtener compuestos metálicos cuyas solubilidades sean relativamente insensibles al pH, por ejemplo, sulfuros. Para estos compuestos, una cantidad adicional de reactivo puede no ser perjudicial. De todas formas, en la mayoría de los casos legislados, no es necesario obtener la mínima solubilidad, si la concentración de metales está por debajo de los límites (Conner et al., 1998).

Cuando el ajuste del pH y la precipitación como hidróxidos no es suficiente para disminuir la solubilidad de los metales, es necesario utilizar aditivos para formar otros compuestos menos solubles de dichos metales. Los sulfuros son utilizados para precipitar mercurio. Los silicatos son efectivos para precipitar Cu, Zn, Mn, Cd, Pb, Ni, Ag, Mg y Ca (ordenados de mayor a menor efectividad) en un amplio rango de pH (2-11), además de reducir la permeabilidad de las matrices, al rellenar los poros con sus precipitados. Los carbonatos de Cd, Ba y Pb son menos solubles que sus respectivos hidróxidos y los fosfatos son efectivos para el Pb (Spence et al., 2005).

El tercer factor importante, el potencial redox (potencial de oxidación-reducción referido al hidrógeno) establece la proporción de oxidantes y reductores existentes dentro del sistema residuo-medio ambiente, y afecta al estado de valencia de los metales polivalentes presentes en el sistema. Para algunos metales como el arsénico, tanto la valencia como la forma química de cada catión o anión puede variar fácilmente con el potencial redox. La presencia de oxidantes o reductores fuertes puede cambiar el estado de valencia de un número de metales, afectando a su forma química y, por tanto, a su movilidad en varios órdenes de magnitud. De los metales de interés en E/S no nuclear, son siete los que tienen más de un posible estado de oxidación en sistemas acuosos: As, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni y Se. Además, el nitrógeno y el azufre tienen múltiples estados de valencia que afectan a la forma química de los metales en un sistema dado, y Ag, Cu, Cd y Zn pueden estar fuertemente influenciados por los procesos redox, aun cuando sólo tengan un estado de oxidación en sistemas acuosos (Conner et al., 1998).

En E/S, para muchos de los metales que comúnmente presentan más de un estado de oxidación como pueden ser el Cr, As y Se, el control redox es especialmente importante. El Cr debe ser convertido de Cr<sup>6+</sup> a Cr<sup>3+</sup>, que es fácilmente inmovilizable en la mayoría de los casos mediante un control de pH. Existen agentes reductores como el sulfato ferroso, bisulfito sódico e hidrosulfito sódico, que son adecuados para este propósito. De forma similar el selenio puede requerir una reducción previa antes de ser precipitado como selenito. Por otro lado, al arsénico requiere ser oxidado de As<sup>3+</sup> a As<sup>5+</sup> para obtener una precipitación efectiva como arseniato cálcico o de hierro. Si el residuo contiene arsénico y cromo, se puede originar un problema de estabilización.

Otro problema de tratamiento común planteado en residuos reales ocurre cuando están presentes en el residuo otras especies oxidables o reducibles distintas de la especie de interés. Un ejemplo de esto se da en la cloración

alcalina para la destrucción de cianuros en residuos de galvanoplastia. Este tratamiento oxidará el  $\text{Cr}^{3+}$  presente en la mayoría de estos residuos, necesitándose un tratamiento posterior. El cromo también consume más hipoclorito del que sería necesario para la oxidación del cianuro, como también lo consumen muchos compuestos orgánicos. De forma similar, el uso de agentes reductores para convertir el cromo hexavalente en trivalente puede llegar a ser muy caro si están presentes otras especies reducibles (Conner et al., 1998).

Cuando se consideran los factores discutidos anteriormente, pH, control del potencial redox y la forma química, resulta evidente la enorme complejidad de estos sistemas. Esto explica por qué la formulación de E/S para la estabilización de metales, en su estado de desarrollo actual, es una ciencia muy empírica y como tal depende fuertemente de la experiencia del profesional para desarrollar técnicas de mínimo coste que alcancen las especificaciones físicas y químicas requeridas (Conner et al., 1998).

## **Geopolímeros.**

### **2.4.1 Introducción.**

En los últimos años se ha producido un espectacular avance en el desarrollo de unos nuevos materiales llamados geopolímeros. En la década de los ochenta, el profesor Joseph Davidovits, acuñó el término “geopolímero” para designar a polímeros inorgánicos de aluminosilicatos. Los geopolímeros se producen como consecuencia de la reacción química entre un aluminosilicato sólido y una solución acuosa de silicatos o hidróxidos alcalinos, a temperatura ambiente o a temperatura ligeramente superior, para dar un nuevo aluminosilicato alcalino sintético (Davidovits, 1991). El diseño de estos materiales, así como el estudio de las reacciones que están involucradas en su formación han abierto un nuevo campo de investigación, ya que los geopolímeros pueden proporcionar comportamientos comparables a los de otros materiales cementicios en muchos campos de aplicación, con la ventaja añadida de tener una menor contribución a las emisiones de CO<sub>2</sub>. Los geopolímeros poseen una amplia variedad de propiedades y características como son su alta resistencia mecánica, resistencia al fuego, resistencia a los ácidos, baja conductividad térmica y rápidos tiempos de fraguado, dependiendo de las materias primas utilizadas y las condiciones de fabricación. Aunque no todos los geopolímeros poseen todas las propiedades citadas, el conocimiento alcanzado actualmente permite definir unas formulaciones en las condiciones adecuadas para obtener las propiedades idóneas para una aplicación específica (Duxson et al., 2007-3).

Como se ha comentado previamente, el término geopolímero se utiliza para designar a aluminosilicatos sintetizados mediante las reacciones de geopolimerización, pero también se utilizan otros términos tales como hormigones poliméricos inorgánicos (Sofi et al., 2007, Duxson et al., 2007-2) o cementos activados por vía alcalina (Palomo et al., 1999-2). A pesar de esta variedad de nombres, todos describen a materiales sintetizados a partir de un mismo tipo de reacciones químicas de disolución y precipitación en un medio acuoso alcalino. En algunos casos la diferencia entre unos nombres y otros es consecuencia de las distintas propiedades y características de los aluminosilicatos utilizados como precursores o de la presencia o ausencia de silicatos solubles y/o hidróxidos alcalinos (Duxson et al., 2007-3).

En este trabajo se ha utilizado siempre el término “geopolímero” para referirse a estos materiales cementicios, es decir a los productos obtenidos como consecuencia de la activación alcalina de un precursor (o varios) de tipo silicoaluminoso.

### **2.4.2 Mecanismo de geopolimerización.**

El proceso de geopolimerización surge al poner en contacto un material sólido de naturaleza silico-aluminosa con una solución activadora alcalina, lo cual produce la formación en solución de una estructura de cadenas poliméricas. Estas cadenas son el resultado de la policondensación de iones silicato y aluminato que acaban produciendo una red compuesta de unidades tetraédricas de silicato y aluminato, denominadas sialato por Davidovits. En la figura 2.5 se muestra una imagen de una porción de una red que incluye grupossilato (Davidovits, 1999).

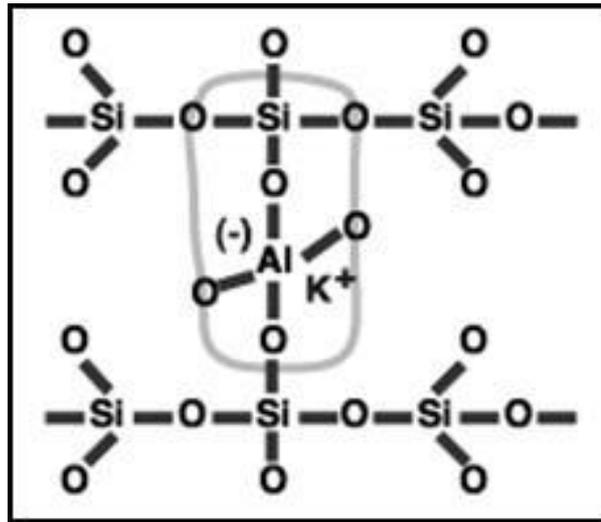


Figura 2.5 Red con grupos sialato.

La estructura molecular de los geopolímeros ha sido estudiada mediante técnicas de espectroscopía de resonancia magnética nuclear ( $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$ ), según las cuales aparece como una matriz formada por tetraedros de alúmina y sílice unidos por oxígenos comunes. Esta matriz de aluminosilicato es la que Davidovits denomina “red de polisialato” (Davidovits, 1993). Dentro de las cavidades de la red, iones positivos tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  o  $\text{NH}_4^+$  se asocian con el aluminio, ya que los grupos  $\text{AlO}_4$  tienen una carga negativa debido al estado de oxidación tres del aluminio en el tetraedro (número de coordinación 4) (Duxson et al., 2007-1).

Según Davidovits la fórmula empírica de los geopolímeros es la siguiente:  $\text{M}_n[-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$ . En dicha fórmula M es cualquiera de los cationes mencionados anteriormente, n es el grado de polimerización, z, que puede ser 1, 2 ó 3, determina el tipo de geopolímero resultante (lo cual significa, que si  $z = 1$  la red será del tipo polisialato, si  $z = 2$ , la red será poli (sialato-siloxo) y si  $z = 3$ , la red será poli(sialato-disiloxo)) y w es el número de moléculas de agua asociadas.

En relación al mecanismo de las reacciones de polimerización, éste todavía no ha sido determinado completamente, aunque se acepta de forma general que la síntesis se lleva a cabo por medio de la polimerización de especies que contienen alúmina y silicato monómeros, originadas tras la disolución parcial de las materias primas en un medio fuertemente alcalino, seguida de la formación de una red macromolecular tridimensional a partir de las estructuras unitarias (Xu y Van Deventer, 2000). Glukhovskiy (Glukhovskiy, 1959), uno de los pioneros en el campo de los geopolímeros a los que él denominó “Soil cements”, propuso un modelo general para el mecanismo de activación alcalina de materiales que contienen alúmina y sílice, en tres etapas: una primera de destrucción y coagulación, una segunda que abarca la condensación de las especies y por último la cristalización. Más recientemente se ha utilizado este modelo para explicar el proceso de geopolimerización mediante unos mecanismos más refinados. Dicho mecanismo abarca los siguientes pasos principales (Duxson et al., 2007-3, Fernández-Jiménez et al., 2005-3):

La primera parte del proceso consiste en la disolución de la parte amorfa del aluminosilicato sólido, promovida por una solución activadora alcalina, consumiendo agua y formando a su vez las especies aluminato y silicato (monómeros), gracias a la acción de los iones hidroxilo. La disolución tiene lugar en la superficie de las partículas del sólido y éste puede quedar total o casi completamente consumido, pudiendo quedar también partículas sin reaccionar.

Una vez que los monómeros están en solución acuosa (que puede contener también silicatos procedentes de la

solución activadora), se forma una mezcla compleja de aluminatos, silicatos y aluminosilicatos en equilibrio, originándose los primeros oligómeros de aluminosilicatos.

Cuando la solución está muy concentrada se forma un gel desordenado a partir de la condensación de grandes grupos de oligómeros. Durante este paso se libera el agua consumida durante la disolución. El gel es una mezcla bifásica de agua y aluminosilicato que ocupa el espacio entre las distintas partículas sin reaccionar.

Tras la formación del gel, llamado “gel geopolimérico” (o gel N-A-S-H), el sistema se reorganiza y reestructura, y se produce un aumento de las conexiones entre las cadenas, apareciendo una estructura tridimensional de aluminosilicato alcalino.

El último paso es la polimerización y posterior endurecimiento de todo el sistema en una estructura inorgánica polimérica.

En definitiva, se puede concluir que el proceso de geopolimerización conlleva la disolución, migración y polimerización de especies precursoras de aluminio y silicio, así como una reacción superficial, para obtener finalmente un gel de aluminosilicato. En algunas publicaciones se ha postulado que además del gel de aluminosilicato, en el geopolímero aparecen aglomeraciones de nanocristales zeolíticos unidos entre ellos por este mismo gel (Provis et al., 2005-2).

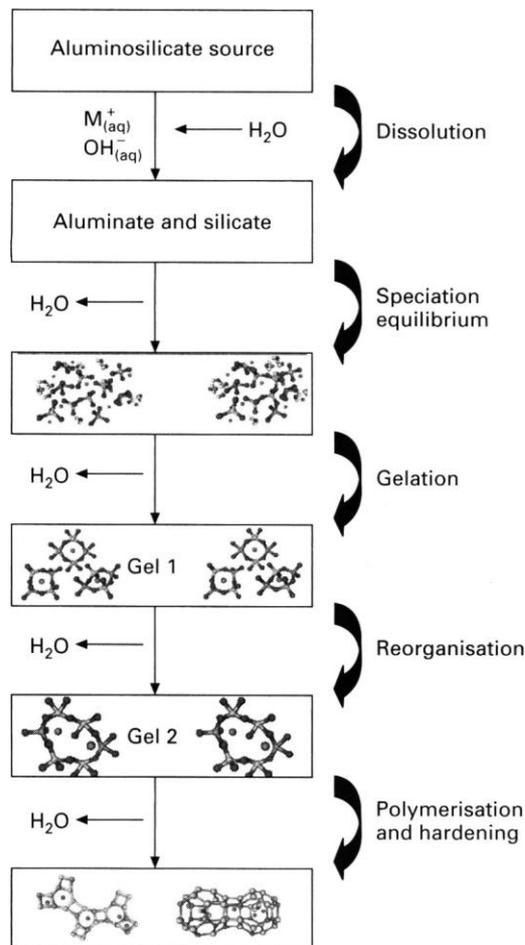


Figura 2.6 Esquema básico del proceso de geopolimerización (Provis y Van Deventer, 2009).

En la figura 2.6 se muestra un esquema básico del proceso de geopolimerización.

### 2.4.2.1 Geopolímeros y zeolitas.

En general, la formación de geopolímeros sigue los mismos pasos que la formación de las zeolitas (Xu y Van Deventer, 2003-1). Las zeolitas son aluminosilicatos que contienen iones de distinto tamaño y moléculas de agua con libertad de movimiento para poder permitir el intercambio iónico. Las principales diferencias entre el mecanismo de formación de las zeolitas y el de los geopolímeros son las siguientes:

Las zeolitas necesitan una menor concentración de especie precursora y se forman normalmente en sistemas hidrotérmicos cerrados, mientras que los geopolímeros no (Van Jaarsveld et al., 1997).

Las zeolitas suelen cristalizar desde disoluciones diluidas donde las especies precursoras se orientan de tal forma que se obtiene una estructura ordenada. En cambio, la formación de los geopolímeros se produce de forma rápida, sin dar tiempo a formarse una estructura cristalina, dando lugar a una estructura amorfa, semiamorfa o microcristalina, dependiendo de las condiciones exactas de la reacción (Van Jaarsveld et al., 1997).

La temperatura a la que se desarrolla la reacción de geopolimerización está comprendida entre la temperatura ambiente y 80 °C (Spence y Shi, 2005). En cambio, para la preparación de zeolitas, se necesitan temperaturas mayores, entre 80 y 100 °C y superiores (Lin y Hsi, 1995). Los materiales cristalinos son el resultado del ajuste de las condiciones hidrotérmicas, mientras que cuando el endurecimiento tiene lugar a temperatura ambiente se favorece la formación de una estructura no cristalina o amorfa.

La naturaleza amorfa de los geopolímeros ha hecho que los excelentes resultados obtenidos mediante difracción de rayos X y otras técnicas, como por ejemplo espectroscopía de infrarrojos, en los estudios de caracterización de las estructuras de zeolitas, hayan tenido en cambio distintos grados de éxito en el caso de los geopolímeros (Davidovits, 1994).

Las zeolitas necesitan que en el medio haya una cantidad mínima de agua para su preparación; es decir, en general necesitan una mayor cantidad de solución alcalina para su formación que los geopolímeros. Esta menor cantidad de solución es otra razón para la no cristalinidad de los geopolímeros, ya que en el medio no hay espacio suficiente para que el gel crezca, se organice y se produzca la cristalización distintiva de las zeolitas (Fernández-Jiménez et al., 2005-3).

### 2.4.2.2 Relaciones moleculares en la síntesis de los geopolímeros.

En relación a la preparación de los geopolímeros, tras el estudio de diferentes condiciones de síntesis, en su momento Davidovits propuso unas reglas para la formulación de los geopolímeros, que se resumen a continuación (Davidovits, 1982):

La relación molar  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$  en soluciones acuosas de silicatos solubles ha de estar comprendida entre 4:1 y 6,6:1, donde M es un catión metálico alcalino.

El aluminosilicato de partida ha de contener aluminio que sea fácilmente soluble.

La relación molar  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  ha de estar comprendida entre 1:5,5 y 1:6,5.

Posteriormente, algunos investigadores han demostrado que estas relaciones son muy restrictivas (Spence y Shi, 2005), ya que en la práctica se pueden preparar geopolímeros con un rango en la relación molar Si/Al entre 0,5 y 300 (Fletcher et al., 2005). Sin embargo, si esta relación es menor que 1 o mayor que 5, los geopolímeros obtenidos no tienen las características mecánicas deseadas. En realidad, estas relaciones sólo son orientativas, ya que están basadas en análisis químicos y es sumamente improbable que todo el silicio y el

aluminio de los materiales originales participen realmente en la reacción de síntesis. Las relaciones anteriores también parecen ejercer una influencia importante en la formación de distintas estructuras geopoliméricas, aunque esto no ha sido probado completamente y probablemente es menos válido en el caso de los geopolímeros sintetizados a partir de materiales residuales, principalmente porque la disolución de los mismos es menos completa (Van Jaarsveld et al., 1997).

Lo que si parece claro es que la cantidad de alúmina disponible es un parámetro crítico en la síntesis. En un estudio de Fernández-Jiménez (Fernández-Jiménez et al., 2006-1) sobre la influencia de la alúmina en la activación alcalina de cenizas volantes, se comprobó que los productos geopoliméricos con mayores grados de reacción y resistencias mecánicas fueron aquellos preparados con cenizas volantes que tenían un mayor contenido de sílice y alúmina reactivas y una relación molar Si/Al-reactivos menores de 2. También se pudo concluir que la resistencia mecánica de los productos aumentó como consecuencia de la formación de un gel rico en aluminio en una primera etapa, seguida por la formación de un gel rico en silicio en una segunda etapa. Esto puede ser atribuido al hecho de que los enlaces Al-O son más débiles que los enlaces Si-O, haciendo que el aluminio reactivo se disuelva más rápidamente que el silicio reactivo (Fernández-Jiménez y Palomo, 2005). Cuando la reacción progresa, los grupos silicato se disuelven más, hasta que se alcanza una concentración de silicato en el medio adecuada para la formación de un gel rico en silicio (Criado et al., 2010). Esto concuerda con los resultados de otros autores (Oelkers et al., 1994) que han demostrado que el aluminio se disuelve más rápido en las primeras etapas del proceso de disolución alcalina de aluminosilicatos.

### **2.4.3 Propiedades generales de los geopolímeros y sus aplicaciones.**

Aunque los geopolímeros presentan aplicaciones en diferentes campos, su principal aplicación se encuentra en el sector de la construcción. Como se comentó con brevedad anteriormente, los geopolímeros poseen una serie de propiedades que los hacen competitivos con los productos basados en el cemento Pórtland (Duxson et al., 2007-2). Algunas de dichas propiedades son las siguientes:

Alta resistencia a compresión (Van Jaarsveld et al., 1997), (que puede alcanzar hasta 100 MPa) (Komnitsas y Zaharaki, 2007) y elevada integridad estructural (Van Jaarsveld et al., 1997).

Buena resistencia a la abrasión (Wang et al., 2005).

Curado y endurecimiento rápidos y controlados. En general, la integridad estructural y la resistencia se alcanzan a corto plazo. En la mayoría de los casos, el 70 % de la resistencia a compresión se alcanza a las 4 horas, de ahí que se pueda hablar de cortos tiempos de fraguado o endurecimiento (Van Jaarsveld et al., 1997, Lee y Van Deventer, 2002-1). Estos reducidos tiempos de curado pueden ser una ventaja o desventaja, dependiendo de las aplicaciones en las que vayan a ser utilizados los geopolímeros (Sofí et al., 2007).

Resistencia al fuego (superior a 1.000 °C) (Lyon et al., 1997, Davidovits, 1991, Cheng y Chiu, 2003) y no emisión de humos tóxicos cuando se calientan (Duxson et al., 2006-1).

Alto nivel de resistencia al ataque de diferentes ácidos y sales (Van Jaarsveld et al., 1997, Bakharev, 2005-1).

Baja permeabilidad (Van Jaarsveld et al., 1997).

Buena resistencia a ciclos de hielo-deshielo (Davidovits, 1994, Sindhunata, 2006-2).

Baja conductividad térmica (Duxson et al., 2006-2).

Fácil adhesión a hormigones, acero, vidrio y cerámicas (Bell et al., 2005).

Superficies con alta suavidad y precisa moldeabilidad, lo que hace que estos materiales sean usados para el tallado y el moldeado de objetos artísticos (Davidovits, 1988).

Bajo consumo de energía y bajas emisiones de gases durante su fabricación (Khale y Chaudhary, 2007).

Como se ha indicado ya, es importante volver a resaltar que no todos los geopolímeros poseen todas las propiedades detalladas anteriormente. Esto depende tanto de los materiales precursores utilizados como de las condiciones de la geopolimerización. A pesar de ello, las propiedades anteriores hacen que los geopolímeros puedan ser utilizados en mercados con distintas necesidades, desde la industria de la construcción a la aeroespacial, usando esencialmente la misma tecnología. Sin embargo, es en el campo de la construcción donde las posibilidades de aplicación inmediata parecen más reales, como una alternativa a utilizar en lugar de o junto con la tecnología del cemento Pórtland (Duxson et al., 2007-2).

A pesar de lo anterior, existen diferentes barreras que justifican por qué la tecnología de los geopolímeros no se ha difundido más ampliamente en la industria de la construcción hasta el momento. Los geopolímeros se preparan en muchos casos a partir de materiales residuales, tales como cenizas volantes o escorias, que varían de una fuente a otra, por lo que es necesario un primer esfuerzo para conseguir la certificación de cada una de las primeras materias, un aspecto ya tenido en cuenta en buena parte cuando estos materiales sustituyen al cemento tipo I (clinker) en algunas formulaciones (Duxson et al., 2007-2). Otro obstáculo para el desarrollo de materiales geopoliméricos es consecuencia de que este campo de estudio todavía es muy joven y por tanto hay una falta de datos cuantitativos relacionados con la durabilidad de los productos (Perera et al., 2004). Las variaciones observadas a veces en las propiedades mecánicas y térmicas de estos materiales también son una fuente de preocupación para la industria, pero estas variaciones experimentales pueden ser debidas a una preparación inapropiada de la mezcla (Duxson et al., 2005-2). La última y principal barrera a tener en cuenta tiene que ver con el hecho de que la industria de la construcción es muy conservadora con respecto a la introducción de nuevos productos. La tecnología de los geopolímeros está bastante probada a nivel tecnológico, medioambiental e incluso comercial, por lo que su introducción en el mercado de la construcción está en estos momentos, según algunos autores, más en manos de la industria de la construcción que en las de la investigación y el desarrollo.

A pesar de las barreras anteriores, la tecnología de la geopolimerización tiene una ventaja frente a la del cemento Pórtland que la hace atractiva medioambientalmente: la fabricación de geopolímeros produce menores emisiones de CO<sub>2</sub> (alrededor de un 80 % menos, es decir 6 veces menos) que la producción de cemento Pórtland. Según Davidovits, la producción de una tonelada de cemento geopolimérico genera 0,18 toneladas de CO<sub>2</sub> comparadas con la tonelada de CO<sub>2</sub> que produce el cemento Pórtland (Davidovits, 2002). Durante la producción de cemento Pórtland se consume mucha energía y se liberan grandes cantidades de CO<sub>2</sub>, lo cual no ocurre durante la geopolimerización, ya que no existe el paso de la calcinación. Aunque el uso de soluciones alcalinas y de silicatos solubles en lugar de agua aumenta el coste, la cantidad de CO<sub>2</sub> no emitida es muy significativa. El uso de metacaolín como precursor de geopolímeros también aumenta la emisión de CO<sub>2</sub> con respecto a otros sistemas geopoliméricos, aunque el balance global sigue siendo más favorable que en los sistemas con cemento Pórtland (Duxson et al., 2007-2).

En relación a los costes de fabricación de los geopolímeros y tomando como referencia los costes de producción del CPO, que son relativamente bajos, Rangan y colaboradores (Rangan et al., 2005) han identificado determinados beneficios económicos por el uso de hormigones geopoliméricos basados en cenizas volantes, teniendo en cuenta que los costes de la ceniza volante son relativamente bajos (excluyendo el transporte). Después de considerar los costes de la solución activadora, los autores mencionados han estimado que la producción de hormigones geopoliméricos basados en cenizas volantes puede ser un 10-30 % más barata que la del hormigón de cemento Pórtland.

## **2.4.4 Materias primas para la preparación de geopolímeros.**

### **2.4.4.1 Los aluminosilicatos y la geopolimerización.**

Como se ha comentado previamente, determinados minerales constituidos por aluminosilicatos son las primeras materias en la síntesis de geopolímeros. Las fuentes de aluminio y silicio pueden ser naturales o

residuales. También se puede hacer una clasificación de los aluminosilicatos atendiendo al hecho de que hayan sufrido algún pretratamiento o no. Así, se pueden dividir en dos grupos: materiales no calcinados como el caolín o los feldespatos, y materiales calcinados como el metacaolín, las cenizas volantes o las escorias. La calcinación previa produce un cambio en la estructura interna del material, pasando en algunos casos de tener una estructura cristalina a tener una estructura amorfa. En todo caso, el tratamiento provoca el almacenamiento de un exceso de energía que produce un aumento de reactividad de estos materiales en el proceso de geopolimerización, lo que generalmente conlleva la producción de geopolímeros con mayor resistencia mecánica (Xu y Van Deventer, 2003-1). Más específicamente, los geopolímeros preparados con materiales calcinados producen una mayor resistencia en las primeras etapas del curado, mientras que los no calcinados la producen en etapas finales del curado (Xu y Van Deventer, 2002).

En algunos estudios se han investigado minerales naturales como materias primas para la síntesis de geopolímeros (Xu y Van Deventer, 2000). En dichos estudios se muestra que minerales como la sodalita y la estibilita, consiguen buenas propiedades mecánicas por sí solas, en cambio, otros minerales menos reactivos necesitan la presencia de una fuente secundaria de Si y Al más soluble (caolín o metacaolín), para producir un gel con las características deseadas. En general se suele cumplir que los minerales con estructura de aluminosilicato son tanto más solubles cuanto mayor es la concentración de la solución alcalina atacante. Además, los minerales de tipo aluminosilicato con un alto grado de solubilidad en medio alcalino suelen aportar una mayor resistencia mecánica una vez formado el geopolímero.

El caolín es una arcilla natural muy utilizada como precursor de geopolímeros (Phair y Van Deventer, 2002-1, Xu y Van Deventer, 2003-1, Van Jaarsveld y Van Deventer, 1999-1, Van Jaarsveld et al., 1999, Van Jaarsveld et al., 2002, Swanepoel y Strydom, 2002). El metacaolín se obtiene por calentamiento del caolín a unos 750 °C durante 24 horas. La forma deshidroxilada del caolín (caolinita), es decir el metacaolín (metacaolinita), difiere del caolín en que la coordinación octaédrica del aluminio se rompe, forzando al aluminio a adoptar un número de coordinación 4. El caolín calcinado tiene una elevada superficie específica y un menor grado de cristalinidad que el caolín sin calcinar (Sindhunata et al., 2006-1), por ello es ampliamente utilizado como material fuente de geopolímeros (Duxson et al., 2007-1, Palomo et al., 1999-1, Provis et al., 2005-1, Singh et al., 2005, Xu y Van Deventer, 2003-1, Van Jaarsveld y Van Deventer, 1999-1, Van Jaarsveld et al., 1999). El metacaolín se suele añadir cuando la velocidad de disolución del aluminio a partir del precursor o el porcentaje de aluminosilicato de la mezcla resultan insuficientes para producir un gel con la composición deseada. Sin embargo, cuando el caolín se utiliza sólo, sin la presencia de otro aluminosilicato, se suele formar una estructura poco resistente. Es por ello que casi siempre suele ser empleado junto con otros materiales fuente de aluminio y silicio (Bankowski et al., 2004-1, Bankowski et al., 2004-2, Wu y Sun, 2007, Swanepoel y Strydom, 2002, Van Jaarsveld et al., 1998, Cheng y Chiu, 2003, Xu y Van Deventer, 2003-1). Por otro lado, la producción de metacaolín a partir de caolín va acompañada de emisiones de CO<sub>2</sub>, lo que unido a los altos costes para producir metacaolín y el alto contenido de agua demandada en las mezclas, no hacen muy recomendable el uso de metacaolín en la producción de geopolímeros para su aplicación a gran escala como por ejemplo en construcción (Duxson et al., 2007-2). Sin embargo, el metacaolín sí es importante en la producción de geopolímeros a pequeña escala para la fabricación de adhesivos, compuestos hidrocerámicos y revestimientos (Duxson et al., 2007-2).

También se han estudiado escorias, especialmente escorias de alto horno (Sofi et al., 2007, Yunsheng et al., 2007, Van Deventer et al., 2007, Fernández-Jiménez et al., 1999, Phair y Van Deventer, 2002-1, Cheng y Chiu, 2003) como materia prima para obtener geopolímeros, mostrando éstos buenas propiedades físicas y químicas. Algunos estudios (Yunsheng et al., 2007) han demostrado que el número de coordinación del aluminio pasa de 6 a 4 durante la preparación de pastas con escorias. Además, se ha observado la coexistencia de gel geopolimérico (N-A-S-H) y gel de silicato cálcico hidratado (C-S-H) en los geopolímeros basados en dicha escoria. Otros estudios (Oh et al., 2010) han comparado las propiedades de geopolímeros basados en cenizas volantes de clase C con las de otros basados en escoria de alto horno y han comprobado que los geopolímeros basados en escorias poseen una mayor resistencia mecánica que los basados en cenizas, debido a que el calcio en la escoria está más disponible para formar silicato cálcico hidratado, que el de la ceniza volante. También se ha comprobado que el efecto de la escoria en los sistemas geopoliméricos depende de los activadores alcalinos utilizados. En algunas publicaciones (Fernández-Jiménez et al., 1999), se ha estudiado el efecto de la superficie específica de la escoria y se ha comprobado que si se utilizan activadores como NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se favorece la resistencia a compresión, pero si se utiliza silicato sódico, el efecto es negativo. En cambio, otros estudios sobre la estructura de morteros de escoria activados alcalinamente (Shi, 1996) ponen de

manifiesto que cuando se utiliza silicato sódico como activador alcalino los morteros muestran menores porosidades y estructuras de poro más finas que cuando se utiliza hidróxido sódico como activador.

Para finalizar, muchos otros residuos, incluyendo residuos de construcción y demolición, municipales, metalúrgicos, mineros, etc, han sido estudiados como materia prima para la fabricación de materiales geopoliméricos tales como hormigón, componentes de construcción, aislantes y recubrimientos resistentes al fuego (Andreola et al., 2010, Lancellotti et al., 2010, Rapazote et al., 2011, Kourti et al., 2010, Leonelli et al., 2009, Vaou y Panias, 2010, Van Jaarsveld et al., 2000). De este modo se le da salida a estos residuos que no son, en general, reutilizados (Komnitsas, 2011).

#### **2.4.4.2 Utilización de cenizas volantes como materia prima para la preparación de geopolímeros.**

La semejanza entre las cenizas volantes de la combustión del carbón pulverizado y muchos aluminosilicatos naturales, convierte a las cenizas en candidatas potenciales para su uso en la geopolimerización como material precursor (Silvestrim et al., 1999). Las cenizas volantes contienen cantidades apreciables de sílice y alúmina (entre un 40 y un 60 % de sílice y entre un 20 y un 30 % de alúmina), además poseen cantidades menores de óxidos de hierro y de calcio, dependiendo de la composición química del carbón original. Las cenizas volantes suelen presentar una distribución de tamaños de partícula amplia. Generalmente se trata de partículas esféricas, huecas y no homogéneas, compuestas tanto por fases cristalinas como amorfas. Además, las cenizas volantes son productos residuales de la combustión. Por todo ello, se ha promovido un uso extensivo de las cenizas volantes como precursores geopoliméricos (Palomo et al., 1999-2, Van Jaarsveld et al., 2002, Swanepoel y Strydom, 2002).

En base a numerosos estudios realizados sobre el tema (Fernández-Jiménez y Palomo, 2003, Fernández-Jiménez et al., 2006-1, Van Jaarsveld et al., 2003, Khale y Chaudhary, 2007, Hardjito et al., 2004, Catalfamo et al., 1997, GEOASH project), se pueden resumir las características óptimas que deben poseer las cenizas volantes para la síntesis de geopolímeros:

Proporción en peso  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  preferiblemente entre 2 y 4,5. Sin embargo, este parámetro sólo debe ser tenido en cuenta como un indicativo de la composición aproximada de fracciones solubles de sílice y alúmina.

Porcentaje de materia inquemada inferior al 5 %. Los inquemados aumentan la demanda de agua necesaria para preparar una masa manejable, debido a su alta superficie específica.

Contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inferior al 10 %. Algunos estudios han demostrado que elevados contenidos de hematita producen resistencias a compresión relativamente bajas.

Bajo contenido de CaO. En algunos casos se ha observado que bajos contenidos de CaO son deseables para las reacciones de geopolimerización, aún cuando el contenido de CaO pueda aumentar la resistencia mecánica del geopolímero por la formación de silicato cálcico. La alta afinidad del calcio por el silicato retarda la hidrólisis de este último a ácido silícico y la interacción de esta especie con los tetrahidroxialuminatos, necesaria para la formación del gel geopolimérico. Además, los materiales geopoliméricos preparados con cenizas volantes bajas en CaO se espera que posean mayores durabilidades en condiciones ácidas.

Alto contenido de fase amorfa. Cuanto mayor sea la cantidad de constituyente vítreo, más efectivo será el proceso de activación y mayor será el grado de reacción. Cuando la ceniza volante se mezcla con el activador alcalino, el componente amorfo es el que se disuelve más rápidamente. Por el contrario, si los contenidos de mullita y cuarzo son elevados en la ceniza volante, la reactividad de la matriz Al-Si decrece drásticamente.

Contenidos de sílice reactiva, entre el 40 y el 50 %. Un alto contenido de sílice reactiva tiene como consecuencia la formación de elevadas cantidades de gel geopolimérico.

Una distribución de tamaños de partícula amplia, con una cierta compensación entre distintas fracciones y con un porcentaje de partículas con tamaño inferior a  $45 \mu\text{m}$  comprendido entre el 80 y el 90 %.

La mayoría de los estudios sobre geopolímeros se han realizado con cenizas volantes y con metacaolín. Aunque ambos materiales tienen semejanzas en su estructura molecular, existen diferencias en sus características y propiedades. Los geopolímeros de cenizas volantes tienen una mayor proporción de fase no reactiva que los geopolímeros preparados con metacaolín (Duxson et al., 2007-3). La microestructura del geopolímero de metacaolín es más homogénea; está compuesta en su totalidad por una fase gel, con poca evidencia de material sin reaccionar (gel salpicado de partículas sin reaccionar). En cambio, aquellos geopolímeros preparados con cenizas volantes tienen la apariencia de una mezcla, con una fase gel que enlaza a fases no reactivas entre sí (Van Deventer et al., 2007). Estas fases no reactivas pueden ser debidas a impurezas cristalinas de las cenizas volantes, fases amorfas que son insolubles en medio alcalino debido a su composición química, o fases amorfas que, aunque son relativamente solubles en medio alcalino, no han reaccionado debido a dificultades en la transferencia de materia (Fernández-Jiménez et al., 2005-3). De todas maneras, aunque los geopolímeros preparados con cenizas volantes son, en general más fuertes y duraderos que aquellos preparados con metacaolín, la fase gel de ambos materiales tiene una estructura molecular y una microestructura similares (Van Deventer et al., 2007).

#### **2.4.4.3 Efecto de los silicatos e hidróxidos alcalinos.**

La disolución de los aluminosilicatos presentes en el material sólido de partida es el paso más crítico en el proceso de geopolimerización. Dicho proceso persigue un doble objetivo. Por un lado, la liberación de los elementos que acaban formando la red de polisialatos y, por otro, producir la activación de los enlaces superficiales del material sólido remanente, lo que contribuye a la resistencia final de la estructura geopolimérica (Duxson et al., 2007-3). Para ello se usa una solución acuosa que puede estar formada por hidróxidos alcalinos y/o silicatos alcalinos.

##### **2.4.4.3.1 Hidróxidos alcalinos.**

La geopolimerización requiere que el proceso de disolución del aluminosilicato sólido fuente se efectúe en medio básico. Una alternativa consiste en la utilización de soluciones concentradas de NaOH y KOH. La alcalinidad de las soluciones utilizadas es un factor muy importante ya que si ésta es baja, la mezcla geopolimérica permanece viscosa y se comporta como el cemento, en cambio, a partir de un valor determinado de la misma (Khale y Chaudhary, 2007) la mezcla se vuelve más fluida y manejable (Phair y Van Deventer, 2001). Los iones OH<sup>-</sup> existentes en la disolución alcalina juegan un papel esencial en la etapa de disolución de la sílice y alúmina reactivas, mientras que los elementos alcalinos ejercen un papel regulador en la cinética de las reacciones, actuando como elementos formadores de la estructura (Fernández-Jiménez et al., 2006-2).

A pesar de lo anterior, el sodio y el potasio no tienen el mismo comportamiento en el proceso de geopolimerización. En primer lugar, estos elementos alcalinos actúan de manera distinta en el proceso de disolución del aluminosilicato que tiene lugar durante la geopolimerización. En general, los aluminosilicatos suelen mostrar una mayor disolución en NaOH que en KOH (Phair y Van Deventer, 2002-2). Esto parece ser debido al efecto del catión metálico, en concreto al hecho de que el Na presenta un menor radio atómico que el K (Xu y Van Deventer, 2000) y por tanto parece favorecer la reacción de formación de los oligómeros de silicatos más pequeños. Además, se ha observado que el sodio tiene una capacidad mayor que el potasio para acelerar las reacciones de fraguado y endurecimiento en los geopolímeros de cenizas volantes, produciendo una mayor resistencia mecánica a corto plazo que la obtenida cuando la ceniza se activa con KOH (Fernández-Jiménez et al., 2006-2, Wang et al., 2004). Sin embargo, según otros autores, el mayor tamaño del potasio favorece la formación de oligómeros mayores (Phair y Van Deventer, 2002-2) con los cuales prefieren unirse los grupos Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, y por tanto, se alcanza un mayor grado de policondensación, pero siempre evolucionando más lentamente hacia la formación del gel geopolimérico. De ahí que los autores señalen que las cenizas volantes activadas con compuestos de potasio generan matrices con estructuras menos resistentes a corto plazo. La discusión sobre la influencia de la naturaleza de los cationes presentes en los activadores geopoliméricos está muy presente en la bibliografía sobre geopolímeros. Así, en contra de las afirmaciones

anteriores, Kriven y Bell (Kriven y Bell, 2004) mencionan que los materiales geopoliméricos basados en KOH son generalmente más resistentes que los basados en NaOH, sin embargo los mismos autores señalan que las tendencias pueden cambiar con el tiempo.

En relación a la concentración de la solución alcalina empleada durante la reacción de geopolimerización, los aluminosilicatos se disuelven en mayor medida al aumentar esta concentración (Phair y Van Deventer, 2002-2). Sin embargo, hay que tener en cuenta que el proceso de disolución no sólo depende de la concentración de la solución, sino también de la estructura y de las propiedades superficiales de los minerales originales. Aún así, la concentración de la solución alcalina empleada para preparar un geopolímero puede guardar cierta relación con las propiedades físicas de los mismos. Un estudio de Kumar y colaboradores muestra que cuando se incrementa la concentración de hidróxidos en la solución activadora suele aumentar la resistencia mecánica de los geopolímeros (Kumar et al., 2005). Sin embargo, también se ha comprobado que un exceso de NaOH y KOH puede disminuir la resistencia a largo plazo (Cheng y Chiu, 2003), posiblemente debido a que un exceso de estos activadores puede afectar negativamente a la morfología del geopolímero y provocar la no uniformidad de las matrices. Además, hay que tener en cuenta que trabajar en condiciones tan alcalinas requiere cuidado en el manejo de las pastas, ya que éstas suelen ser corrosivas y peligrosas para los trabajadores, lo que puede ser un serio inconveniente en aplicaciones industriales (Davidovits, 2007).

#### 2.4.4.3.2 Silicatos solubles.

La presencia de silicatos solubles en la solución activadora desempeña un papel muy importante en el desarrollo de los sistemas geopoliméricos. Los silicatos solubles afectan principalmente a la cinética de las reacciones involucradas y a las propiedades del producto final, pero no a los mecanismos que gobiernan el proceso (Fernández-Jiménez et al., 2005-3). Como se ha señalado antes, algunos estudios señalan que la concentración de sustancias alcalinas en el medio es un factor significativo en la geopolimerización ya que al aumentar la concentración de  $\text{OH}^-$  en general aumenta también la solubilidad de la mayoría de los aluminosilicatos. Por eso, de entrada cabría esperar que la reacción de geopolimerización, y en consecuencia la resistencia mecánica de los sólidos geopoliméricos, pudiera ser mayor en las mezclas activadas con NaOH y KOH que en las que utilizan un silicato soluble (Fernández-Jiménez et al., 2006-2, Khale y Chaudhary, 2007). No obstante, la adición de silicatos solubles suele producir un aumento de la integridad estructural de los geopolímeros (con una matriz más uniforme y compacta) (Kovalchuck et al., 2008, Palomo et al., 2004, Lee y Van Deventer, 2002-2). Algunos estudios mencionan que el uso de silicatos solubles en la preparación de geopolímeros basados en metacaolín (Duxson et al., 2007-3) produce una reducción del orden estructural, es decir, el material es aparentemente más amorfo a los rayos X. Estos resultados también se han comprobado con cenizas volantes activadas alcalinamente a las que se les ha añadido silicatos solubles (Criado et al., 2008). En algunos estudios (Kovalchuck et al., 2008), los resultados obtenidos por difracción de rayos X indican que un aumento de la cantidad de sílice soluble en el proceso produce un incremento de la fase gel del geopolímero, y mayores contenidos de gel producen un aumento de la resistencia mecánica.

Se han mencionado otras diferencias microestructurales entre los geopolímeros preparados con hidróxidos alcalinos y los preparados con silicatos alcalinos. Así, por ejemplo, en un estudio relativo a geopolímeros fabricados con cenizas volantes y metacaolín (Van Deventer et al., 2007) se comprobó que las matrices preparadas con NaOH eran más porosas que aquellas que usaban silicato sódico (NaSil), lo que podría repercutir en las propiedades mecánicas.

Volviendo al papel del Na y del K en el activador geopolimérico comentado en el apartado anterior, Sindhunata y colaboradores (Sindhunata et al., 2006-1) también mencionan que al parecer los geopolímeros basados en K (silicato potásico - Ksil - o KOH) son más eficientes que los basados en Na (NaSil o NaOH) en la etapa de disolución del precursor, aunque según los autores, no se puede concluir con seguridad que los geopolímeros basados en potasio sean más reactivos que los de sodio. El nivel de incertidumbre sobre el papel de los metales alcalinos en la geopolimerización es tal que incluso algunos autores (Wang et al., 2011) manifiestan que la activación con NaOH produce geopolímeros más resistentes que los activados con KOH,

aunque el efecto en el caso de los silicatos solubles ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ) es justamente el contrario. Otros estudios también han demostrado que el potasio provoca un mayor grado de reacción del metacaolín y por tanto, una mayor disolución de Si y Al (Duxson et al., 2005-1, Van Jaarsveld et al., 2003, Feng et al., 2004) y una mayor resistencia mecánica (Van Jaarsveld et al., 2002) que los sistemas con sodio, aunque otros trabajos han mostrado el efecto contrario (Duxson et al., 2007-1, Duxson et al., 2005-1, Van Jaarsveld y Van Deventer, 1999-2, Xu y Van Deventer, 2003-2).

También se han realizado estudios en los que se han preparado mezclas de silicatos e hidróxidos y se ha comprobado que las matrices activadas con silicato sódico y NaOH muestran resistencias a compresión menores que aquellas activadas con silicato potásico y KOH (Phair y Van Deventer, 2001).

#### 2.4.4.3.3 Influencia de otros elementos.

La presencia de otros elementos distintos del silicio y el aluminio, como por ejemplo el calcio o el hierro, y la forma en que éstos se encuentran en los materiales precursores utilizados pueden producir distintos caminos en el mecanismo de la geopolimerización, y por consiguiente cambios en los tiempos de curado y en las resistencias a compresión, es decir en las propiedades físicas del geopolímero (Duxson et al., 2007-3).

Con respecto al calcio, se han realizado estudios usando mezclas de escorias de alto horno y metacaolín (Yip y Van Deventer, 2003). En ellos se observa que el efecto del calcio sobre los geopolímeros está influenciado por la cantidad de silicato soluble utilizado en las formulaciones, por la alcalinidad de las mismas y por la relación Si/Al, ya que estos parámetros parecen afectar a la estabilidad relativa de los diferentes precipitados de Ca. Si la alcalinidad es baja, se puede formar un gel de silicato cálcico hidratado (C-S-H) simultáneamente con el gel geopolimérico. Se cree que el gel C-S-H podría actuar rellenando los huecos y poros que deja el gel geopolimérico entre las partículas sin reaccionar, y por tanto mejorando la resistencia mecánica de los geopolímeros. Si la alcalinidad del agente activador es alta (altas concentraciones de NaOH) se pueden formar precipitados de hidróxido cálcico diseminados por el gel geopolimérico, lo que le da una apariencia más heterogénea (Yip y Van Deventer, 2003, Duxson et al., 2007-3). Además, se puede provocar una bajada del pH debido al consumo de  $\text{OH}^-$ , lo que a su vez puede afectar a la velocidad de los procesos de disolución/precipitación. En algunos estudios (Lee y Van Deventer, 2002-1) se ha comprobado que la adición de calcio soluble a geopolímeros basados en cenizas volantes reduce los tiempos de curado de las muestras, aumentando la velocidad de solidificación. En otras investigaciones (Temuujin et al., 2009) se ha comprobado que la adición de compuestos de calcio como CaO y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mejora las propiedades mecánicas de los geopolímeros basados en cenizas volantes curados a temperatura ambiente, siendo el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más beneficioso como aditivo que el CaO. Estos compuestos actúan produciendo una precipitación de silicato cálcico hidratado o silicoaluminato cálcico hidratado (C-A-S-H), además de mejorar la disolución de la ceniza volante en el medio alcalino y la reacción de geopolimerización.

El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  está considerado como uno de los componentes que contribuye a las buenas propiedades mecánicas del cemento Pórtland. En cambio, en las publicaciones relativas a la geopolimerización no existe una información clara sobre el papel del hierro. En un estudio de Daux (Daux et al., 1997) se ha demostrado que en la disolución de un vidrio basáltico que contenía altas cantidades de  $\text{Fe}^{3+}$ , bajo condiciones fuertemente alcalinas, la reprecipitación del hierro disuelto fue más rápida que la del silicio y aluminio. Por tanto, en la geopolimerización es probable que el hierro pueda comportarse de la misma manera y precipitar como hidróxido (óxido) férrico, produciendo una disminución de iones hidroxilo y afectando al tiempo de curado y por ende a las propiedades físicas del geopolímero obtenido (Van Deventer et al., 2007).

#### 2.4.5 Aplicaciones de los geopolímeros en el campo de la E/S de residuos.

La aplicación de la tecnología de la geopolimerización a la Estabilización/Solidificación (E/S) de residuos es relativamente nueva. Sin embargo, se han descrito algunas aplicaciones a escala de laboratorio relativas sobre todo a la estabilización de ciertos residuos radiactivos y de residuos con metales. A pesar de ello, los

problemas asociados a la introducción de una nueva tecnología, hacen que aún no esté muy extendida su aplicación ni su comercialización, lo cual es un poco sorprendente ya que los geopolímeros presentan grandes perspectivas en este campo (Khale y Chaudhary, 2007).

# 3 MATERIALES Y MÉTODOS.

---

En este capítulo se describen los materiales utilizados y las diferentes experiencias realizadas en la parte experimental del trabajo. Se incluye una breve caracterización de los materiales usados para la realización de los geopolímeros y los ensayos mecánicos y de lixiviación desarrollados para la evaluación del proceso de Establización/Solidificación del residuo artificial con metales.

## **Materiales.**

Este apartado incluye los materiales principales usados en la síntesis de los geopolímeros y en la E/S del residuo simulado (solución preparada de los metales objeto del trabajo).

### **3.1.1 Ceniza volante de Los Barrios.**

Las cenizas volantes utilizadas proceden de la Central Térmica de los Barrios (Cádiz, España), de ENDESA, de 550 MW. Este material se produce en la combustión de carbón pulverizado. Esta ceniza es baja en calcio (ASTM clase F).



La composición química general de las cenizas volantes se ha determinado por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), después de la digestión de las muestras (ASTM D-3682-78). Los principales óxidos de la ceniza volante, expresados en % p/p, se muestran en la tabla 3.1:

Humedad 105 °C	LOI 750 °C	Óxidos (% peso)						
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
0,05	3,32	5,86	3,94	1,8	63,9	21,5	0,68	1,7

Tabla 3.1 Componentes mayoritarios en la ceniza volante estudiada (análisis químico referido a muestra calcinada a 750 °C).

Los elementos traza se han medido mediante espectroscopía de emisión atómica usando un plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) y los resultados se muestran en la tabla 3.2.

Concentración (mg·kg <sup>-1</sup> )														
As	Mo	Zn	Pb	Co	Cr	Ni	Cu	Ba	Cd	Sn	Hg	Sb	Se	V
24	17	136	47	33	167	102	97	1287	3	6	0,08	6	19	248

Tabla 3.2 Elementos traza en la ceniza (análisis químico referido a muestra calcinada a 750 °C).

La composición mineralógica de las cenizas se ha obtenido por análisis de difracción de rayos X, y ha sido realizada por el Instituto de Ciencias de la Tierra Jaime Almera (CSIC). Los resultados se presentan en la tabla 3.3.

Composición mineralógica (% peso)										
Fase amorfa	Cuarzo	Mullita	Hematita	Magnetita	Anhidrita	Illita	Calcita	Albita-Anortita	Microclina	
85	4,6	10	0,5	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	

Tabla 3.3. Composición mineralógica semicuantitativa de la ceniza volante (DRX)

La distribución de tamaños de partícula fue determinada mediante un equipo de análisis de tamaño de partícula por difracción laser (Malvern MASTERSIZER/E) y fue realizada por el Instituto de Ciencias de la Tierra Jaime Almera (CSIC). Los percentiles 10, 50 y 90 (porcentajes de partículas que tienen un tamaño menor o igual que el diámetro D señalado) de la distribución de tamaños de partícula se presentan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Percentiles 10, 50 y 90 de la distribución de tamaños de partículas de la ceniza volante

Distribución tamaño de partícula (µm)		
D10	D50	D90
7,50	36,9	146,7

### 3.1.2 Zeolitas.

Para la formación de los geopolímeros se utilizaron dos tipos de zeolitas: la CV-Z y la A4.

## CARACTERIZACIÓN ZEOLITAS

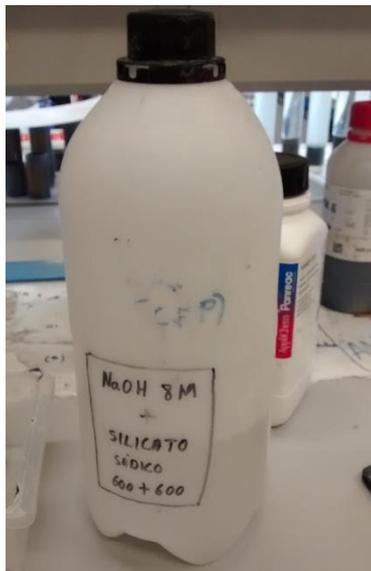
### 3.1.3 Solución activadora.

La solución activadora utilizada consiste en una solución de silicato sódico e hidróxido sódico a partes iguales.

Primero se procede a la preparación de la solución alcalina de NaOH a 8M:

1. Se pesan 320 g sales de sodio en un vaso de precipitado (capacidad 1 L).
2. Se añade aproximadamente 1 L de agua destilada (no se llena el vaso por completo).
3. Mezclar con agitador magnético<sup>1</sup>.
4. Esperar a que se enfríe (a que alcance la temperatura ambiente).
5. Enrasar hasta 1 litro.

Posteriormente se vierten en una botella de capacidad suficiente 600 ml de la solución de NaOH 8M preparada y 600 ml de solución de silicato sódico (Na-Sil). Se cierra la botella (etiquetada) y se deja enfriar.



NOTA 1: la mezcla es exotérmica, así que para que se estabilice lo antes posible (que se quede a temperatura ambiente) se introduce el vaso de la mezcla en otro más grande con agua fría de grifo (que cubra el vaso de la mezcla pero que no llegue a entrar agua).

## JUSTIFICACIÓN DEL RATIO DE SOLUCIÓN ACTIVADORA

### 3.1.4 Metales a estabilizar.

En este trabajo se realiza un estudio sobre un residuo artificial, ya que consiste en mezclar con los geopolímeros una cantidad de metales preparada e igual en todas las combinaciones.

Los metales utilizados se encuentran en forma de nitratos, y son los siguientes:

- Nitrato de plomo:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Masa molar	331.2 g/mol
Densidad	4.53 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión	270 °C
Soluble en	agua
Estado	sólido
Apariencia	cristales blancos

- Nitrato de cadmio tetrahidratado:  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Masa molar	308.47 g/mol
Densidad	2.455 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión	59.5 °C
Soluble en	agua
Estado	sólido
Apariencia	cristales blancos

- Nitrato de níquel hexahidratado:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Masa molar	290.81 g/mol
Densidad	0.8 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión	57 °C
Soluble en	agua
Estado	sólido
Apariencia	cristales verdes

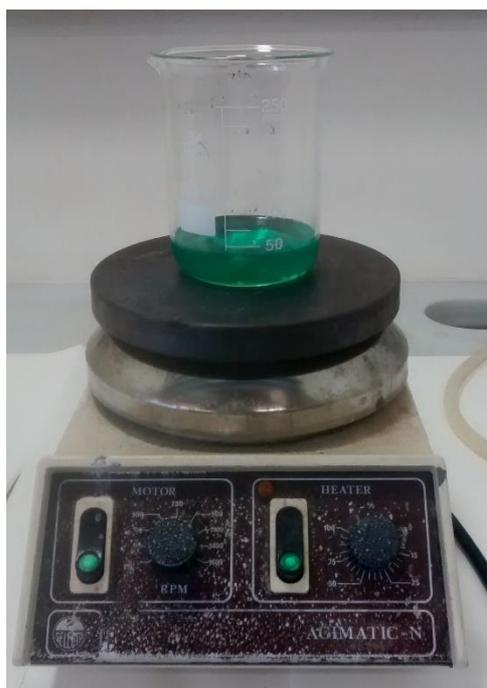
La cantidad utilizada en cada mezcla geopolimérica fue:

Cantidad de metales en forma de nitratos (g)

	Pb	Cd	Ni
Ceniza	5.6003	4.7997	8.6804
CV-Z + ceniza	5.6003	4.8103	8.6812
A4 + ceniza	5.6035	4.8037	8.6802
Cantidad buscada.	5.6	4.8	8.68

### JUSTIFICACIÓN CANTIDADES (la cantidad del metal que se quiere echar y el cálculo respectivo de los nitratos a echar).

Estos metales fueron pesados en un vaso de precipitado y se disolvieron en 50 ml de agua destilada (AD) (se reserva un poco de esos 50 ml para hacer un lavado del vaso y asegurar que se añaden todos los metales). Para ayudar a la disolución se deja la solución en un calentador hasta que no se observa ningún sólido. Finalmente, la solución resultante se vuelve en la mezcla del geopolímero.



### Formación de geopolímeros.

Como se ha expuesto en capítulos anteriores, uno de los objetivos de este trabajo ha sido el de estabilizar y solidificar residuos peligrosos en una matriz geopolimérica. Para ello, se han estudiado distintas formulaciones compuestas por los metales de estudio y mezclas con distintos materiales geopoliméricos. La metodología seguida para la preparación de las mezclas ha sido la siguiente:

1. Se pesan las cantidades de ceniza y zeolita que se vayan a utilizar en cada mezcla en el recipiente de la mezcladora.

	Cantidad de sólido usada (g)	
	Ceniza volante	Zeolita
Blanco	350	-
CV-Z + ceniza	140	210
A4 + ceniza	140	210



- Se mezcla la ceniza volante con la zeolita (en las mezclas que la contengan) en una mezcladora de tipo planetario (ver [Figura 3.1](#)), en una proporción fijada previamente. A continuación, se agita hasta que la mezcla resulte homogénea.



- Se añaden los metales disueltos (y el agua de lavado del mismo vaso).
- Se añade la solución activadora en pequeños volúmenes controlados (agitar mezcla entre cada adición) hasta que se observe un cambio en el material (brillo en los conglomerados). Anotar la

cantidad total de solución utilizada. Si no se pudiese obtener una pasta en las condiciones anteriores, se añadiría agua lentamente hasta alcanzar un nivel de manejabilidad apropiado, anotando la cantidad de agua añadida.

	Solución activadora (ml)	Agua destilada (ml)
Blanco	97.5	50
CV-Z + ceniza	229	69
A4 + ceniza	111.5	50

5. Vibrar la mezcla hasta su homogeneización (mientras vibra parece un fluido, pero al retirarlo de la máquina solidifica). Por la propiedad de esta masa obtenida, se denomina pasta tixotrópica.



6. Rellenar los moldes de PVC (poner los moldes en una caja de plástico y rellenarlos mientras vibran). Procurar no llenarlos hasta arriba (para facilitar el desmolde) y mantenerlos un breve tiempo para que salgan las posibles burbujas de aire.

Moldes: moldes de plástico cilíndricos de 30 mm de diámetro y 30 mm de altura. Se rellenan unos 8 moldes de estas dimensiones. Si sobra material se rellenan otros dos moldes de mayor altura y más de los cortos.



7. Una vez rellenos llevar todos los moldes para su fraguado a un horno a 60 °C (este parámetro se mantiene para todas las mezclas) durante 24 h.
8. Sacar los moldes del horno y desmoldar. Guardar las piezas (y los posibles restos) en un recipiente (este debe ser protegido con film de plástico para proteger las muestras de la humedad).



## Métodos.

### 3.3.1 Comportamiento de las zeolitas con los metales.

Para tener algunos datos comparativos se realizaron unas experiencias para averiguar el comportamiento de las zeolitas con cada metal por separado, pero con la característica de disolverlas en una solución preparada de cada metal en lugar de construir la matriz geopolimérica.

La matriz de experimentos fue la mostrada la siguiente:

- 5 g de A4 disueltos en 200 ml de solución de Pb a 3.10 g/L
- 5 g de A4 disueltos en 200 ml de solución de Cd a 1.68 g/L
- 5 g de A4 disueltos en 200 ml de solución de Ni a 0.88 g/L
- 13.9 g de CV-Z disueltos en 200 ml de solución de Pb a 3.10 g/L
- 13.9 g de CV-Z disueltos en 200 ml de solución de Cd a 1.68 g/L

– 13.9 g de CV-Z disueltos en 200 ml de solución de Ni a 0.88 g/L

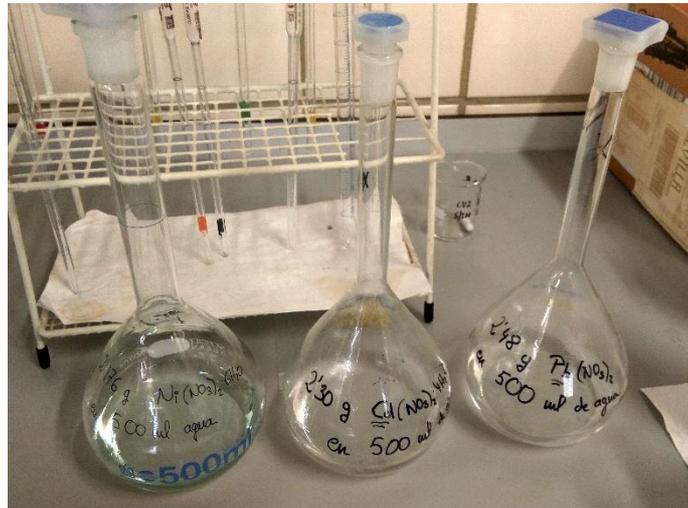
### JUSTIFICANTE DE LAS CANTIDADES DE LOS METALES Y DE LAS ZEOLITAS

Primero se realizaron 500 ml de solución de cada metal (Pb, Cd y Ni) con el siguiente procedimiento:

1. Se calculan las cantidades de los metales a echar en 500 ml (hay que recordar que se encuentran en forma de nitratos) en función de la concentración de metales que se busca. La concentración buscada y la cantidad calculada se reflejan en la **tabla x**. Una vez hecho el cálculo pesar la cantidad de metal requerida en un vaso de precipitado.

	Concentración (g/L)	Cantidad de nitrato (g)
Pb	3.1	2.475
Cd	1.68	2.3
Ni	0.88	2.175

2. En el vaso echar agua destilada mientras se mezcla la solución con ayuda de un agitador magnético.
3. Volcar el contenido en un matraz de 500 ml (incluidos los lavados del vaso) y enrasar con agua destilada.



Para la disolución de las zeolitas se pesaron la cantidad necesaria de estas en botes de tapón de estrella (250 ml) y se mezclaron con 200 ml de la solución del metal correspondiente. Para una adecuada mezcla se llevaron al volteador durante 1 hora.

Finalmente se centrifugaron las soluciones (para la mezcla con níquel solo hizo falta dejarla decantar) y se filtraron con un equipo de filtración a vacío. Para su posterior análisis se preservaron las muestras con 0.3 ml de ácido nítrico concentrado (al 69%) y se llevaron al frigorífico.

### 3.3.2 Ensayos mecánicos.

#### 3.3.2.1 Ensayo de resistencia a compresión.

Previamente a la realización del ensayo se procede con la preparación del material. Se seleccionan dos piezas (tres si los resultados distan mucho entre sí) y se liman para dejar un cilindro lo más homogéneo y recto posible. Se miden las proporciones del cilindro con un pie de rey para calcular el área necesaria en los cálculos. Este ensayo debe realizarse cuando han pasado 28 días desde la formación del geopolímero .

El ensayo de resistencia a compresión se realizó en una máquina modelo TO317EDG marca Tinius Olsen, capaz de llegar a una compresión máxima de 2500 kN. Dicha máquina está compuesta por tres elementos: una carga de alta resistencia, una bomba hidráulica y un visualizador controlador del sistema. La velocidad de carga se controla manualmente por la palanca de control de velocidad, donde el control de la velocidad gruesa se consigue moviendo la palanca de delante hacia atrás. Por otro lado, el control de la velocidad fina se logra girando la manija en la parte superior de la palanca.



La resistencia a compresión se ha medido, en la medida que ha sido posible, según el procedimiento indicado en la norma ASTM E 761-86. Esta norma establece que la resistencia a compresión se determinará mediante la aplicación de una fuerza de compresión normal a la superficie de la muestra, midiendo la tensión aplicada al 0% de deformación, o cuando ocurra la rotura del material, si esta tiene lugar antes de alcanzar dicha deformación.

El proceso que se sigue es el siguiente:

1. Encender la máquina (el botón está por detrás)
2. Girar la rosca de forma que esté en el caso opuesto a “descargar carga”
3. Presionar botón verde (la máquina hará un sonido tras hacerlo)
4. Meter la probeta, cambiando previamente los discos según el tamaño de la misma
5. Pulsar el botón Run
6. Si la máquina no se para tras romper la probeta, presionar el botón Stop. Apuntar el valor de la carga pico “Peak Load” señalada.
7. Para poder obtener la carga, girar la rosca hacia “descargar carga”
8. Presionar Reset si se desea volver a hacer otra prueba y volver a girar la rosca.
9. Tras terminar de usar la máquina, aparte de apagarla no hay que olvidar girar la rosca hasta descargar la carga.

10. A continuación, para medir la resistencia a compresión se ha de utilizar la siguiente fórmula:

$$Rm = \frac{F}{S}$$

- F: Fuerza pico (N)
- S: Superficie (m<sup>2</sup>)
- Rm: Resistencia máxima a compresión (Pa)

Dado que el valor en pascales es muy alto, se expresa en mega pascales (MPa)

### 3.3.3 Ensayos de lixiviación.

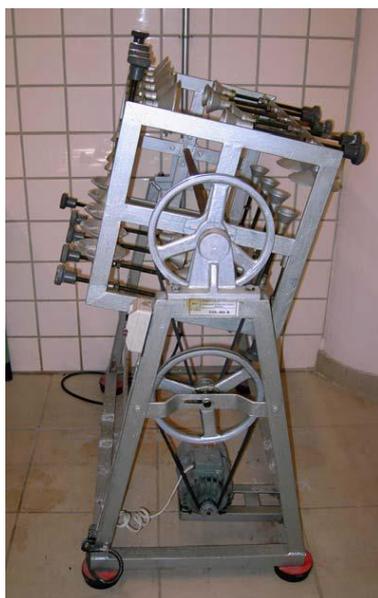
El criterio más concluyente para determinar la eficacia de un proceso de estabilización/solidificación de residuos se refiere al grado de cumplimiento de unos límites para las concentraciones de contaminantes en los lixiviados del residuo, tras la realización de diferentes ensayos de lixiviación a corto y largo plazo (Poon, 1989). Dichos límites van unidos al ensayo de lixiviación empleado, ya que las concentraciones de metales movilizados dependen en gran medida de la naturaleza del fluido de extracción y de las condiciones del ensayo.

Los ensayos de lixiviación tienen por objeto determinar la cantidad de contaminante que se lixivía o libera al medioambiente durante el contacto con una fase líquida, el agente lixivante, bajo condiciones de lixiviación controladas. Para ello, se pueden utilizar diferentes ensayos de lixiviación, dependiendo de la característica que deseemos conocer de los sólidos estabilizados/solidificados. Los ensayos de lixiviación se pueden agrupar en ensayos de verificación, predictivos o de investigación. Los ensayos de verificación ofrecen datos que pueden servir para una toma de decisiones consistente, por ejemplo, determinar si el residuo estabilizado sigue siendo peligroso o no. Los ensayos predictivos se utilizan para simular el comportamiento del residuo estabilizado a largo plazo. Los ensayos de investigación permiten conocer ciertas propiedades tales como la velocidad de migración de los contaminantes en el residuo y/o la forma química del contaminante dentro de la matriz estabilizada, determinar el mecanismo de inmovilización o simplemente comparar distintos tipos de estabilización o distintos ensayos de lixiviación. Los ensayos de lixiviación también se pueden clasificar en estáticos y dinámicos en función de que se alcance o no el equilibrio al finalizar el ensayo. Los ensayos estáticos se diseñan de modo que se alcance el equilibrio, es decir, para determinar la cantidad lixiviada en estado estacionario. Estos ensayos requieren una reducción del tamaño de partícula del sólido, para reducir el tiempo que se necesita para alcanzar el estado estacionario. Además, es necesario agitar la muestra para asegurar un buen contacto entre el sólido y el líquido. Entre los ensayos estáticos se encuentran los ensayos de extracción simple, en los que la muestra pulverizada se extrae con diferentes soluciones acuosas, generalmente ácidas, como ocurre en el TCLP, el GANC y el NEN 7341, o con agua, como es el caso del DIN-38414 S4 o del UNE-EN 12457. En los ensayos dinámicos, en cambio, una cantidad específica de muestra sólida se pone en contacto con el lixivante que se va renovando para una serie de intervalos de lixiviación definidos en el ensayo, sin llegar a alcanzar el estado estacionario, pudiéndose determinar así la velocidad de transferencia de masa. Entre los ensayos dinámicos se encuentra el ensayo de lixiviación en tanque (NEN 7375). La mayoría de las normativas referentes a residuo hacen referencia a algún ensayo de lixiviación del tipo de extracción estática y/o dinámica (Van der Sloot et al., 1997).

Antes de proceder a la explicación de los ensayos realizados se indica que para su realización se ha esperado que pasaran 28 días desde la formación de los geopolímeros.

### 3.3.3.1 Ensayo de lixiviación TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

El TCLP (Ensayo TCLP. US EPA, 1986) es el ensayo de lixiviación de la USEPA (Método 1311). En primer lugar, el material se muele, si es preciso, para conseguir un tamaño máximo de partícula menor o igual a 9,5 mm. A continuación, se realiza la extracción con un fluido que debe ser elegido teniendo en cuenta el pH de la muestra. Los sólidos E/S obtenidos en este trabajo han dado casi siempre un pH básico, y por tanto, el fluido empleado se ha obtenido diluyendo 5,7 mL de ácido acético glacial con agua destilada y desionizada, enrasando a 1 litro (Fluido N° 2). El Fluido N° 1 se obtiene mezclando 5,7 mL de ácido acético glacial con 69,3 mL de solución de NaOH 1M y enrasando con agua a 1 L. La proporción líquido/sólido utilizada en este ensayo es de 20; para ello, se pesan 10 g de muestra seca (haciendo el ajuste necesario según la humedad), a los que se añaden 200 mL del Fluido correspondiente. La mezcla se mantiene en agitación constante durante 18 horas en un volteador a temperatura ambiente.



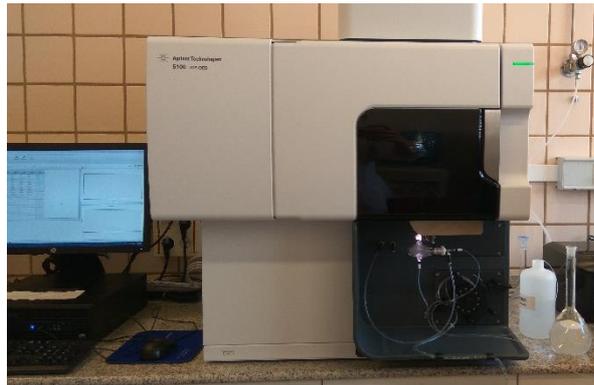
Tras el periodo de extracción, la mezcla se deja decantar durante unos minutos y se filtra a través de un filtro de membrana Whatman con un tamaño de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ . A continuación, se mide el pH en el lixiviado y se preserva añadiendo  $\text{HNO}_3$  concentrado (2 mL por L de lixiviado), y se conserva en frío.



En cuanto al proceso de filtración éste se realiza con ayuda de una bomba de vacío. En algunos casos, debido al elevado contenido de materia en suspensión presente en alguno de los lixiviados, el proceso de filtración anterior puede resultar dificultoso. En dichos casos es conveniente realizar un prefiltrado empleando papel de filtro de fibra de vidrio, Whatman GF/C de 55 mm (1,2  $\mu\text{m}$ ).

Finalmente, para determinar el contenido de los metales pesados arrastrados en la solución se analiza mediante

espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo ICP-OES (modelo 5100).



### 3.3.3.2 Ensayo de lixiviación UNE-EN 12457 – 4 (DIN).

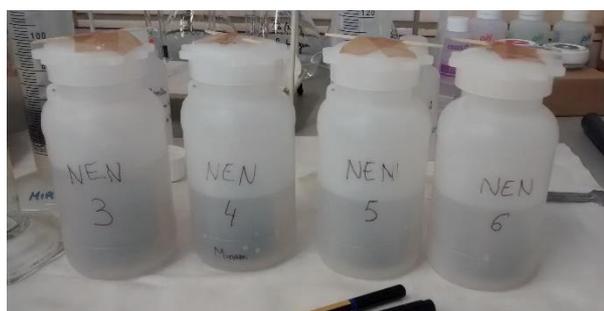
La norma alemana DIN 38414-S4 se refiere a un método de extracción semejante al TCLP de la EPA. En este caso se emplea agua destilada como fluido de extracción, en una proporción líquido/sólido de 10 (se pesan 10 g de muestra seca, con el correspondiente ajuste debido a la humedad, y se añaden 100 mL de agua destilada). El tiempo de extracción es de 18 horas (en el volteador), y el resto de pasos son iguales a los seguidos en el TCLP. Dicho método es el recomendado en la propuesta de Directiva del Consejo relativa al vertido de residuos 91/C 190/01.

La lixiviación TCLP proporciona información sobre el comportamiento de los sólidos en unas condiciones que pueden clasificarse de muy desfavorables: sólidos pulverizados, tratados con una importante cantidad de ácido (2 eq/kg), lejos de las que se suelen encontrar en un vertedero. La extracción con agua en cambio, suministra una información más real sobre el grado de solubilización, es decir, de movilización de los componentes peligrosos, provocada por causas naturales.

Como en el TCLP la solución con el lixiviado se filtra, se mide su pH y se preserva para su posterior análisis con el mismo equipo anteriormente mencionado.

### 3.3.3.3 Ensayo de lixiviación NEN 7375.

Además de los ensayos de lixiviación antes mencionados, se ha utilizado también un ensayo de lixiviación en tanque, en el que se ha recurrido a muestras monolíticas que se sumergen por completo (flow around) en el fluido lixivante, sin agitación, y bajo condiciones semidinámicas, donde la solución lixivante se reemplaza por una nueva solución cada cierto tiempo, durante un periodo, que en el caso del NEN 7375 (Ensayo NEN 7375, 2004), es de 64 días. El lixivante utilizado ha sido agua destilada. En la **Figura 3.6** se muestra una foto de la realización de este ensayo para algunas de las muestras.



De acuerdo con la norma NEN 7375 la extracción se lleva a cabo en ocho etapas, a una temperatura que puede variar entre 18 y 22 °C. El primer cambio de fluido lixivante se produce a las 6 horas desde el inicio del ensayo, el segundo a las 24 horas, y el resto a las 54 horas; 4; 9; 16; 36 y 64 días. Después de cada etapa se vacía el tanque y en el lixiviado se miden el pH y la conductividad. El valor del pH es un índice de la alcalinidad de la muestra examinada y la conductividad da información del contenido salino del lixiviado. Tras la medida de estos parámetros, los lixiviados se preservan para determinar posteriormente las concentraciones de los contaminantes con nítrico concentrado (69 %)². Por último, se llena de nuevo el tanque con solución lixivante fresca y se vuelve a sumergir la muestra en la solución.



NOTA 2: aunque para preservar se usan 0.2 ml de nítrico por cada 100 ml de solución, en algunos casos los lixiviados recogidos eran extremadamente básicos. Por este motivo en los que tenían el pH más elevado se comprobaba el resultado con tiras reactivas; si no se obtenía un pH < 4 se añadía 0.1 ml más de nítrico.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se reflejan los resultados obtenidos de las experiencias anteriormente explicadas y se discute el significado que se observa de ellos.

### Resistencia a la compresión.

Para evaluar la eficacia de la solidificación se ha estudiado la resistencia a compresión de todas las muestras realizadas. Se escogieron 4 o más probetas de cada muestra para realizar un promedio (no fue necesario descartar ningún valor). El resultado se muestra en la **tabla x**.

Muestra	Rm (MPa)
Blanco	0,09
CV-Z	0,57
A4	0,50

Como se puede observar los resultados son muy bajos. Aunque este no es el objetivo principal del trabajo, sería conveniente realizar más pruebas para comprobar si este resultado es definitivo. Una posible causa de estos valores es la inadecuada formación de los geopolímeros respecto a la salida del aire en los moldes debido a los medios disponibles. Puesto que todas las mezclas están realizadas en las mismas condiciones, sería deseable en un future trabajo más centrado en este tema estudiar la influencia de otras variables como la temperatura y el tiempo de fraguado, la proporción de NaSil utilizada, etc.

### Disolución de zeolitas.

En este apartado se muestran los resultados del análisis de las disoluciones de las zeolitas en las soluciones preparadas de cada metal, las explicadas en el punto 3.3.1. En la **tabla x** se muestra la concentración restante de los metales tras ser disuelta la zeolite.

	Concentración (mg/L)		
	Pb	Cd	Ni
Solución metal	3100	1680	880
CV-Z	0,728	0,242	0,709
A4	0,044	0,050	55,034

Los resultados obtenidos muestran que las zeolitas absorben metales sin estar en forma de matriz geopolimérica. Aunque el níquel se absorbe peor en la A4, sigue siendo un valor mucho menor que el de la

solución preparada de dicho metal.

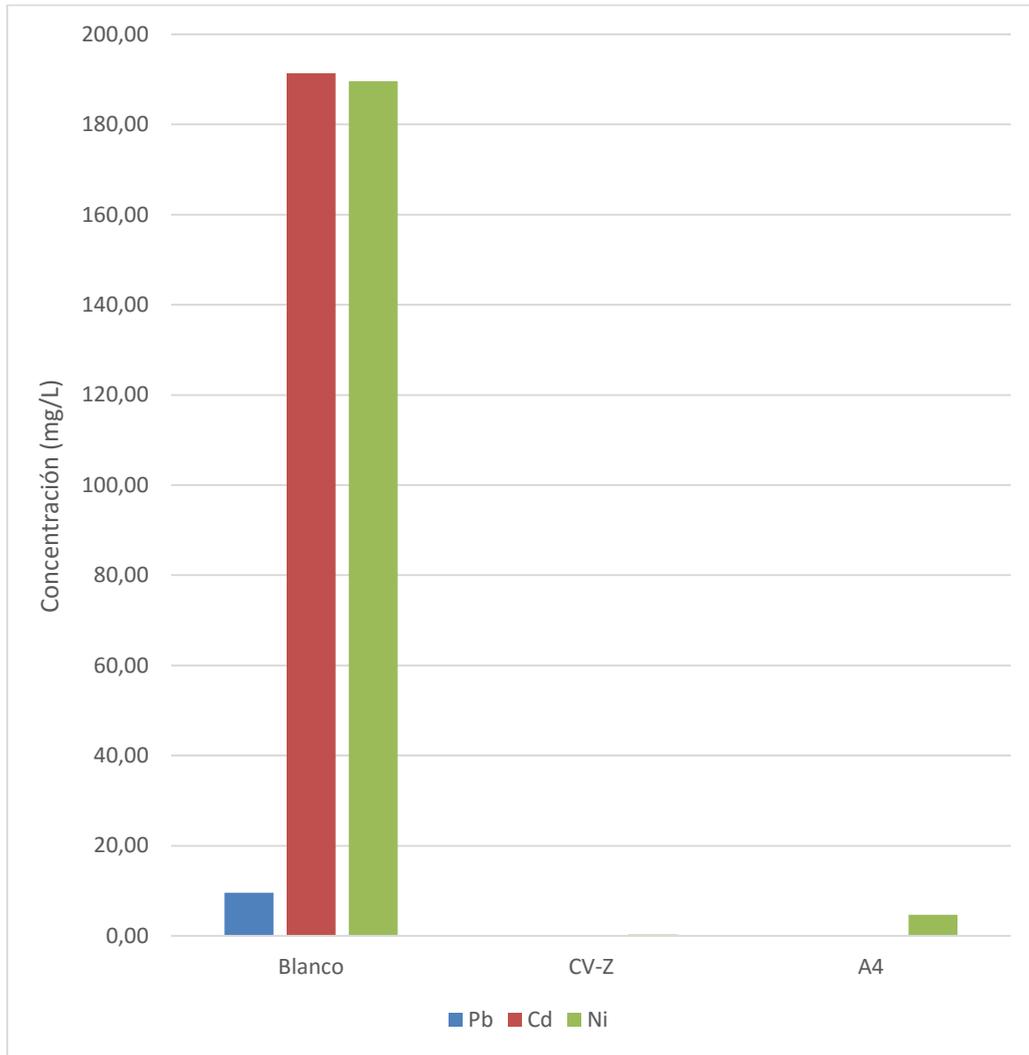
## Ensayo de lixiviación TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure).

En la **tabla x** se muestran el pH y la concentración (en mg/L) obtenidos en el ensayo de lixiviación del TCLP, así como los valores límites recomendados por la US-EPA (United States Environmental Protection Agency).

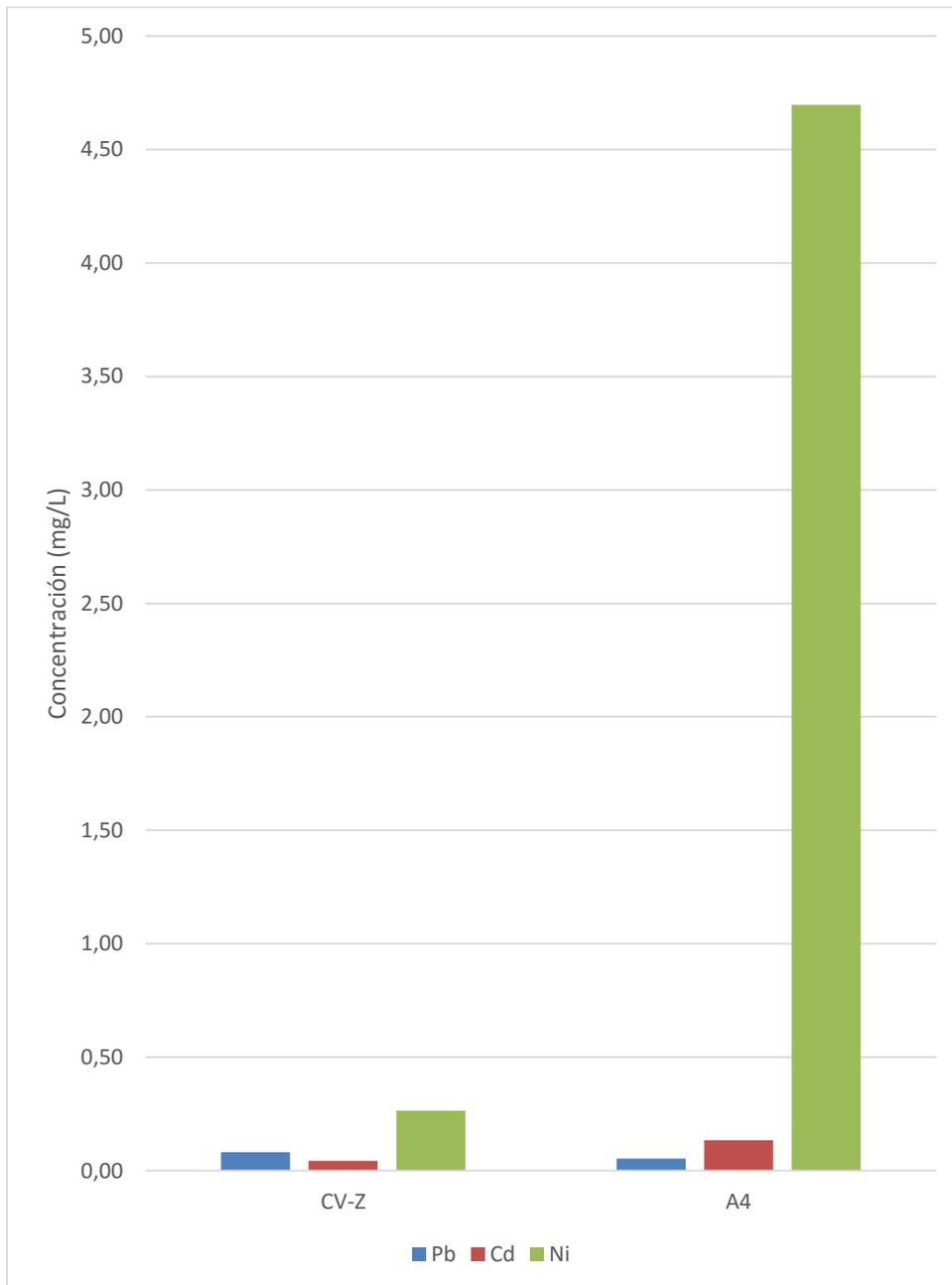
	pH	Concentración (mg/L)		
		Pb	Cd	Ni
Blanco	5,25	9,58	191,36	189,57
CV-Z	8,47	0,08	0,04	0,26
A4	7,17	0,05	0,13	4,70
USEPA		5	-	-

En cuanto al pH resultante se observa que el de los lixiviados del Blanco es menor que el de los lixiviados de las mezclas con zeolita. Esta diferencia puede deberse a que las zeolitas tienden a generar un pH básico (tal y como se explica en el **punto 1 del ANEXO**) que se compensa con el ácido del fluido utilizado en el ensayo, cuyo pH es ácido (motivo por el cual el pH del lixiviado del Blanco sí se parece).

Para mayor facilidad de interpretación de los datos, se vuelcan en el siguiente gráfico:



Algunos datos distan muchos de otros. Por este motivo se incluye el gráfico b con una visión aumentada de los valores más bajos (se han descartado los valores del blanco).



Comparando las concentraciones resultantes de los metales se observa en general que la concentración de estos es mucho mayor en el lixiviado del Blanco (solo ceniza) que en el de las mezclas con zeolitas, tal y como cabía esperar.

Para el **plomo (Pb)** se observa que tanto en el Blanco como en la mezcla A4 (mezcla de la zeolita A4 con ceniza) la concentración de este es inferior a la de los demás metales, aunque en el primero la diferencia es más notoria. En contraposición, en la mezcla CV-Z (mezcla de la zeolita CV-Z con ceniza) la concentración de plomo resulta ser mayor que la de cadmio. Se deduce que ambas zeolitas funcionan bien para el plomo siendo la mezcla con A4 la que mejor resulta.

En cuanto al **cadmio (Cd)** se puede ver que en el lixiviado del Blanco es el que se encuentra en mayor cantidad (siendo sin embargo el metal del que menor cantidad se echa en la mezcla). En la CV-Z es el metal que se encuentra en menor cantidad mientras que en la A4 es el plomo, sin embargo, en ambas mezclas estos

dos metales tienen concentraciones parecidas. Es por ello que se concluye que ambas mezclas con zeolitas trabajan bien para el cadmio, resultando un poco mejor la mezcla de CV-Z.

El último metal, el **níquel (Ni)**, es que el más varía su presencia en los lixiviados. En el Blanco la concentración de níquel es prácticamente igual a la del cadmio (aunque en la muestra se echa casi el doble). En la mezcla CV-Z su concentración es mayor que la de los otros dos metales al igual que en la del A4, sin embargo, en esta segunda mezcla la diferencia de concentración con los otros metales es mucho mayor. A pesar de estas diferencias entre mezclas con zeolitas, en el **gráfico a** se observa que se reduce mucho la concentración en el lixiviado con respecto al del Blanco. En este caso se observa que ambas mezclas con zeolitas funcionan bien para el níquel, aunque ha diferencia de los otros dos metales que se comportaban prácticamente igual con las dos mezclas, este metal presenta una mejora más diferenciada con la mezcla de CV-Z.

En la **tabla x** se puede observar que la concentración de plomo (Pb), único metal que sale reflejado en la norma, solo supera el límite permitido en la mezcla del Blanco, mientras que dista mucho de dicho valor en las mezclas con zeolitas. Con esto se interpreta que al menos para el plomo dichas mezclas cumplirían la normativa con respecto a la estabilización de los metales.

En resumen, aunque no haya valores en la norma para todos los metales para declarar si es o no válido el tratamiento con geopolímeros, tras lo observado se puede admitir que según el ensayo de lixiviación TCLP los metales pueden ser satisfactoriamente estabilizados con matrices geopoliméricas que contienen zeolitas.

Los metales resultantes del blanco no me parecen concluyentes con los metales echados en la formación de la mezcla (tabla). Según los resultados del blanco, parece ser que níquel y cadmio resultan casi iguales en el lixiviado mientras que el plomo es mucho menor, cuando era el metal echado en mayor cantidad (exactamente el doble). Esto podría significar que la matriz física retiene gran parte del plomo.

	Nitratos (g)	Metales puros (g)
Pb	5.6	3.5
Cd	4.8	1.75
Ni	8.68	1.75

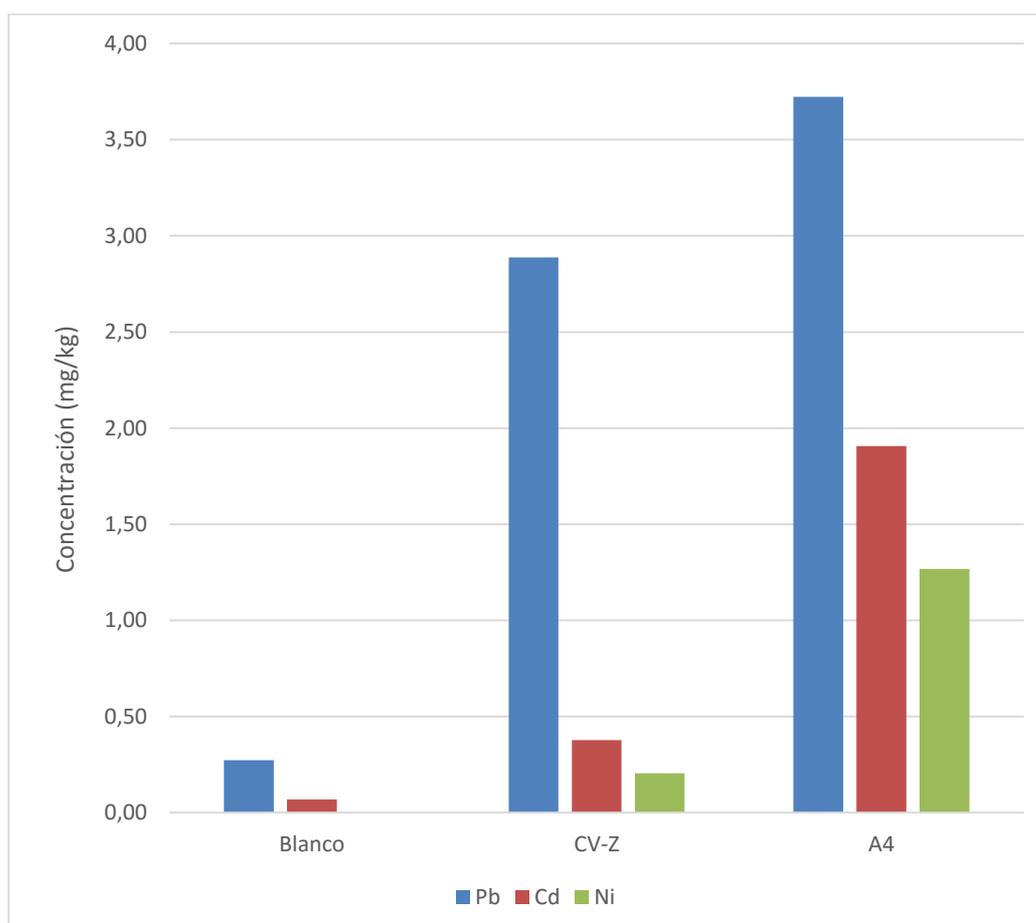
## Ensayo de lixiviación UNE-EN 12457 – 4 (DIN).

En este apartado se incluye la **tabla x** en la que se indican los resultados del ensayo de lixiviación UNE-EN 12457 – 4 (DIN). Se muestra el pH y la concentración de los metales del lixiviado, así como los límites establecidos por la EULFD (European Landfill Directive) para considerar si el residuo puede ser depositado como inerte, no peligroso o peligroso. Si no cumple ninguno de estos límites se considera el tratamiento como no válido. Los valores de la concentración se dan en miligramos de metal partido por kilogramos del sólido que ha sido objeto del ensayo.

	pH	Concentración (mg/L)		
		Pb	Cd	Ni
Blanco	10,84	0,27	0,07	0,00
CV-Z	10,83	2,89	0,38	0,21
A4	10,87	3,72	1,91	1,27
EUFLD (RI)		0,5	0,04	0,4
EUFLD (RNP)		10,00	1,00	10,00
EUFLD (RP)		50,00	5,00	40,00

En cuanto al pH resultante se observa que es prácticamente igual en todas las mezclas, resultando ser altamente básico; alrededor de 10.8 (coincidiendo con el valor reflejado en el punto 1 del ANEXO).

Para mayor facilidad de interpretación de los datos, se vuelcan en el siguiente gráfico:



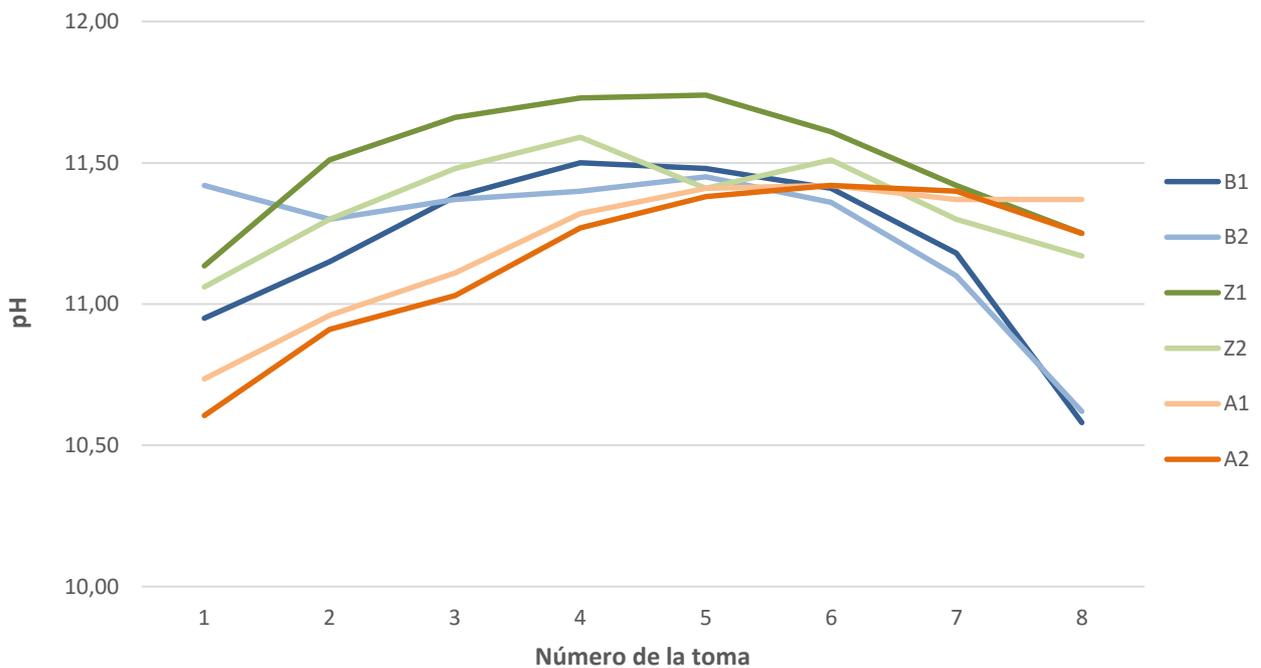
## Ensayo de lixiviación NEN 7375.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos del ensayo de lixiviación NEN 7375 en el que se han dejado las muestras sumergidas en agua destilada, recogiendo y renovando dicha agua cada ciertos intervalos de tiempo predeterminados.

Antes de volcar los resultados, se indica la notación utilizada en el contenido de este apartado:

- Los lixiviados de las dos muestras de ceniza (los blancos) se representarán como B1 y B2.
- Los lixiviados de las dos muestras de la mezcla de ceniza y CV-Z se representarán como Z1 y Z2.
- Los lixiviados de las dos muestras de la mezcla de ceniza y A4 se representarán como A1 y A2.

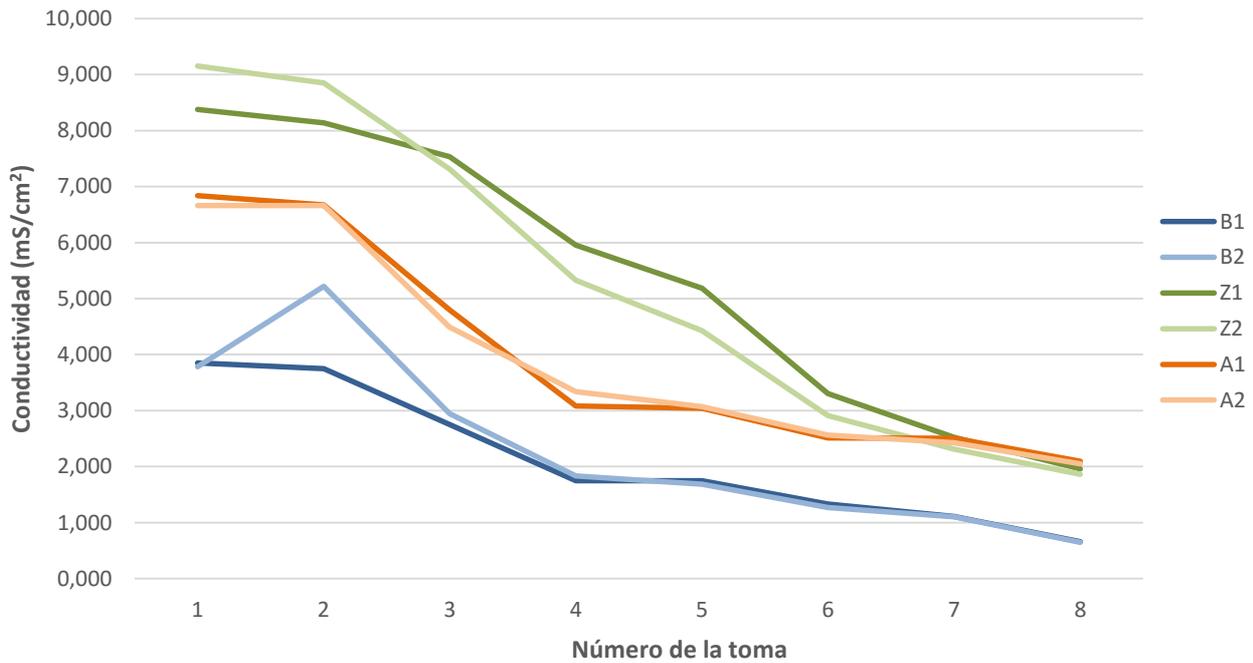
En primer lugar, se muestra la evolución del pH por un lado y la de la conductividad por otro a lo largo de las 8 tomas de las que consta el ensayo. En la **figura x** se muestra el pH de las muestras utilizadas.



En el gráfico se puede observar como el pH de las muestras B1 y B2 desciende a partir de la toma 5, con la diferencia de que en la muestra B1 va aumentando desde el principio hasta ese punto mientras que en la B2 oscila en un nivel constante hasta su descenso a partir de la toma 5. La muestra Z1 presenta el mismo comportamiento que la B1 solo que a unos valores más altos y con un descenso menos acusado. La muestra Z2 se comporta como su homóloga salvo por un ligero oscilamiento entre las tomas 4 y 6. Por otra parte, las muestras A1 y A2 son las que más difieren, aunque entre ellas sean muy similares, ya que desde el inicio de la prueba el pH comienza a subir hasta alcanzar un nivel relativamente constante a partir de la toma 6.

De forma global se observa que los duplicados de las muestras entre sí se comportan de manera distinta, encontrando la mayor diferencia en las comparaciones entre las mezclas.

En el siguiente gráfico (**figura x**) se presenta la evolución de la conductividad, expresada en  $\text{mS}/\text{cm}^2$ :



De forma general se observa que los duplicados tienen un comportamiento semejante: van disminuyendo conforme avanza el tiempo, siendo este descenso más acusado en las primeras tomas (esto tiene sentido ya que entre las primeras tomas pasa menos tiempo que entre las últimas). Analizando los resultados por tipo de mezcla, se observa que los Blancos tienen valores menores que las mezclas con zeolitas. Entre estas dos mezclas, se puede ver que la mezcla con CV-Z da en las tomas iniciales conductividades más altas, teniendo un descenso en las últimas más o menos constante; por otra parte, se observa que la mezcla con A4 tiene valores iniciales más bajos que la mezcla anteriormente mencionada, y que presenta un descenso brusco hasta la toma 4, a partir de la cual el descenso de la conductividad hasta la última toma se vuelve más suave (casi constante). El pico que presenta la muestra B2 puede ser debido a la disolución de algún metal en el líquido analizado.

En la tabla que aparece a continuación se muestran los valores de las concentraciones acumuladas de Pb, Cd y Ni (en unidades mg/m<sup>2</sup>) en los lixiviados obtenidos de las muestras preparadas, junto con los valores límites recogidos en el decreto holandés DSQ (Decree on Solid Quality).

	Concentración acumulada (mg/m <sup>2</sup> )		
	Pb	Cd	Ni
B1	271,46	159,39	133,05
B2	300,52	186,77	161,80
Z1	281,10	469,46	312,58
Z2	353,87	485,62	335,47
A1	145,53	114,46	79,23
A2	135,69	93,92	68,35

DSQ	400,00	4,00	81,00
-----	--------	------	-------

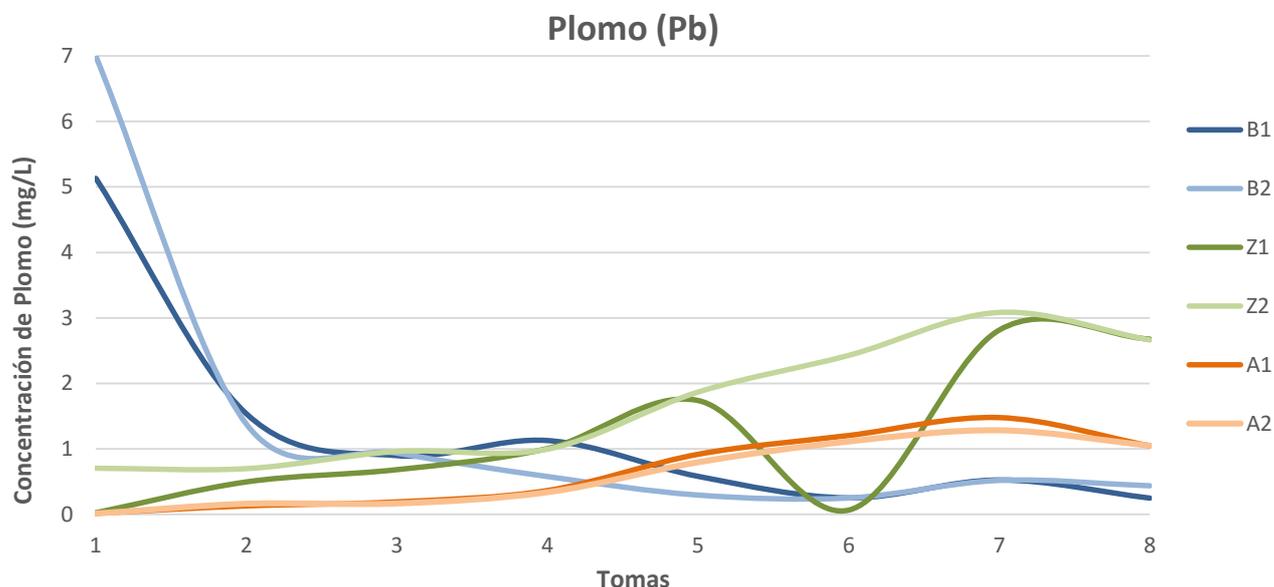
En relación con el **plomo**, se observa que todas las mezclas cumplen el límite del decreto, sin embargo, la que mejor funciona es la mezcla con la zeolita A4, siendo la concentración acumulada del lixiviado prácticamente la mitad que la de los Blancos. En cuanto a las muestras de este último mencionado, los resultados están por debajo del límite. ¿?. La mezcla que queda, la de CV-Z, tiene resultados que distan mucho entre si.

Para el cadmio ninguna mezcla geopolimérica resulta válida para el DSQ. Aunque las muestras de la mezcla con A4 son las que tienen el resultado más bajo, este sigue resultando muy lejano al valor recomendado. Según esta norma el tratamiento no sería válido para el cadmio.

Con respecto al níquel, la única mezcla que cumple con el límite del DSQ es la realizada con la zeolita A4, siendo la mezcla con la CV-Z la peor.

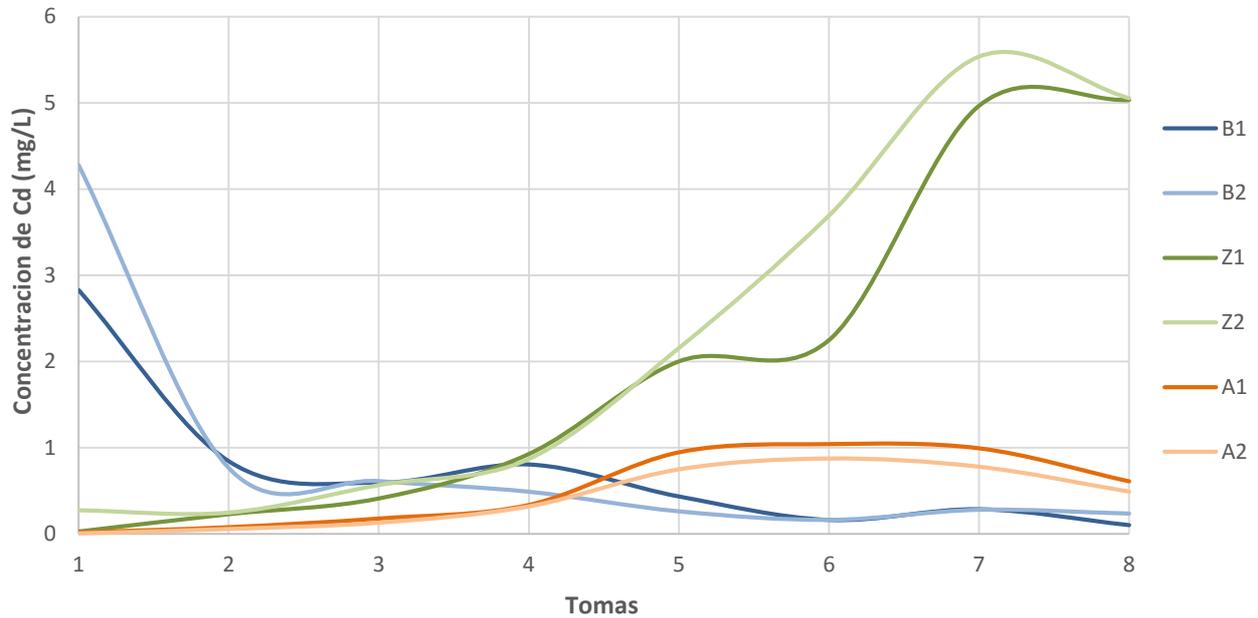
Se observa para los tres metales (menos acusado en el plomo) que la mezcla con la zeolita CV-Z da resultados peores que los Blancos (los que son ceniza solo) ¿?

A continuación, se incluye la evolución de la concentración de cada metal a lo largo del tiempo, recogida en las distintas tomas. Esta información se presenta en tres gráficas (una para cada metal: **figura x1** para el Pb, **figura x2** para el Cd, **figura x3** para el Ni).

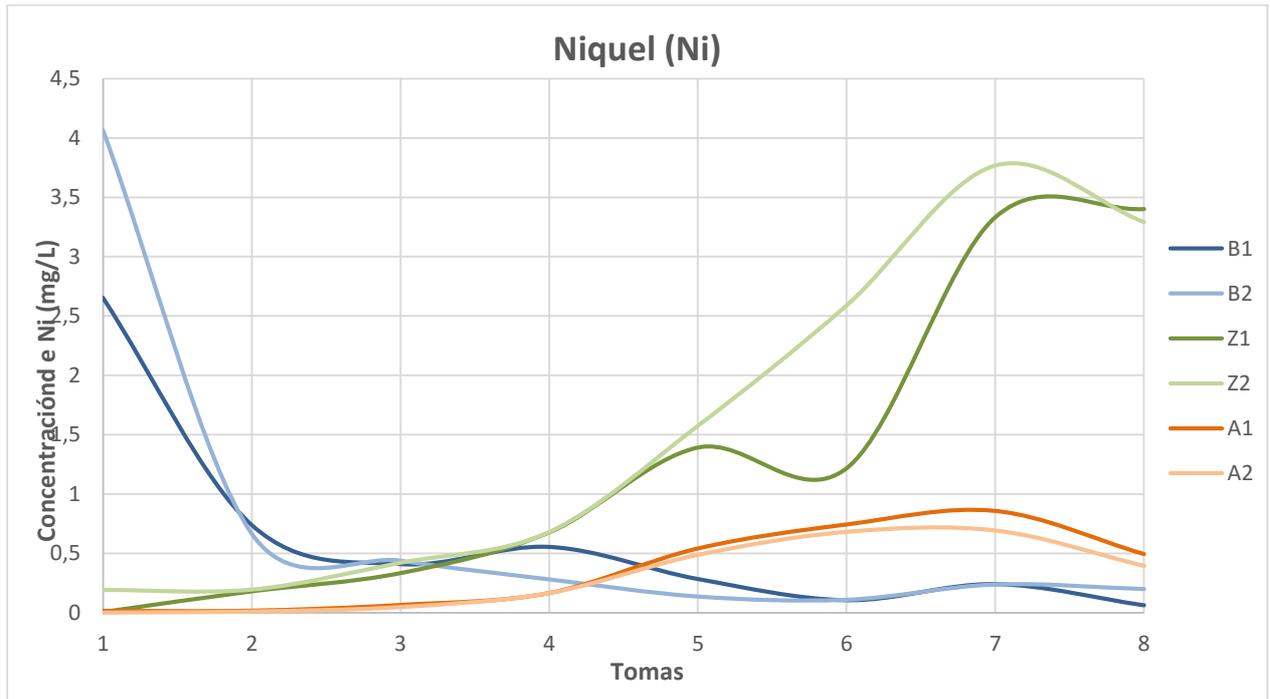


En la evolución del plomo, se puede ver como las muestras A1 y A2 se comportan prácticamente igual, aumentan de forma suave hasta la toma 7, después de la cual disminuye ligeramente; análogamente lo hacen B1 y B2 entre ellas. Las que más se diferencian son la progresión de las Z1 y las Z2: mientras que el lixiviado de Z2 va aumentando la concentración del metal hasta la toma 7, después de la cual baja ligeramente, el lixiviado de la muestra Z1 sigue el mismo proceso salvo por la toma 6, en la que da una concentración extremadamente baja (este valor se descarta).

### Cadmio (Cd)

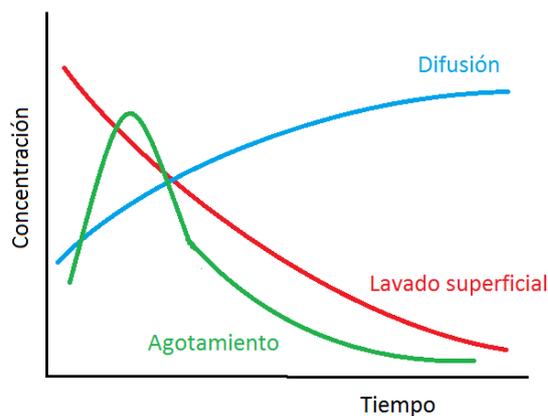


El cadmio evoluciona de forma distinta con cada mezcla. En los Blancos (B1 y B2) la concentración baja rápidamente hasta la toma 2, después de esta varía ligeramente entre muestras, aunque se mantiene en valores semejantes. En las mezclas con CV-Z la concentración va aumentando ligeramente hasta la toma 4, después de la cual empieza a aumentar considerablemente (esto puede ser debido al hecho de que entre esas tomas el tiempo de exposición es cada vez mayor) hasta la toma 7, después de la cual empieza a bajar. Esta evolución da la impresión de que si se dejara más tiempo seguiría bajando hasta alcanzar niveles menores que los del principio (siguiendo el perfil de agotamiento). Finalmente, para las mezclas con A4 se observa que al igual que con el plomol los valores aumentan de forma suave, manteniendo los niveles más altos en las tomas 4, 5 y 6.



De forma general los duplicados coinciden entre sí en su comportamiento con el níquel y se comporta de forma muy parecida al cadmio. Los B1 y B2 descienden bruscamente de la toma 1 a la 2, permaneciendo en valores similares las tomas restantes. Los Z1 y Z2 aumentan hasta la toma 7 a partir de la cual empieza a bajar. Los A1 y A2 tiene los valores mayores en las tomas 6 y 7 (siento esta última la máxima), pero son mucho más constantes que las anteriores mezclas.

En esta prueba pueden encontrarse tres perfiles del comportamiento de los lixiviados. En la **figura x** se representan los tres perfiles.



De forma general se observa que en los Blancos (B1 y B2) los tres metales siguen el perfil de lavado superficial. En las mezclas con zeolitas (Z1, Z2, A1 y A2) se observa un aumento hasta una de las tomas y un descenso hasta la última (en algunos casos es muy ligera y solo desciende en la octava), por eso se deduce que siguen el perfil de agotamiento (este efecto está más acusado en las muestras Z1 y Z2 que en las A1 y A2).

## 5 CONCLUSIONES

---

Tras la recopilación de información realizada y las experiencias llevadas a cabo en el laboratorio, en este capítulo se recogen las conclusiones finales que se detalla a continuación.

- Debido a los bajos valores obtenidos de la resistencia a la compresión de las mezclas preparadas, se determina que no cumplen con uno de los objetivos buscados en el tratamiento de Estabilización/Solidificación que consiste en preparar un elemento final de vertido con resistencia a las diversas fuerzas físicas a las que se puede ver sometido. Sin embargo, debido a que no es el foco principal del trabajo y por ello no se ha estudiado con detenimiento, se considera que no es una declaración concluyente, puesto que se considera que se deberían realizar diversos ensayos atendiendo a otras experiencias que se han llevado a cabo en este campo.
- Según el ensayo TCLP las matrices geopoliméricas realizadas con las zeolitas resultan un tratamiento válido para el residuo simulado.



## Códigos H.

Las características de los residuos que permiten calificarlos como peligrosos son:

- H1 «Explosivo»: Se aplica a las sustancias y los preparados que pueden explosionar bajo el efecto de la llama o que son más sensibles a los choques o las fricciones que el dinitrobenceno.
- H2 «Oxidante»: Se aplica a las sustancias y los preparados que presentan reacciones altamente exotérmicas al entrar en contacto con otras sustancias, en particular sustancias inflamables.
- H3-A «Fácilmente inflamable» se aplica a:
  - o Las sustancias y los preparados líquidos que tienen un punto de inflamación inferior a 21 °C (incluidos los líquidos extremadamente inflamables).
  - o Las sustancias y los preparados que pueden calentarse y finalmente inflamarse en contacto con el aire a temperatura ambiente sin aporte de energía.
  - o Las sustancias y los preparados sólidos que pueden inflamarse fácilmente tras un breve contacto con una fuente de ignición y que continúan ardiendo o consumiéndose después del alejamiento de la fuente de ignición. Las sustancias y los preparados gaseosos que son inflamables en el aire a presión normal.
  - o Las sustancias y los preparados que, en contacto con el agua o el aire húmedo, desprenden gases fácilmente inflamables en cantidades peligrosas.
- H3-B «Inflamable»: Se aplica a las sustancias y los preparados líquidos que tienen un punto de inflamación superior o igual a 21 °C e inferior o igual a 55 °C.
- H4 «Irritante»: Se aplica a las sustancias y los preparados no corrosivos que pueden causar una reacción inflamatoria por contacto inmediato, prolongado o repetido con la piel o las mucosas.
- H5 «Nocivo»: Se aplica a las sustancias y los preparados que por inhalación, ingestión o penetración cutánea pueden entrañar riesgos de gravedad limitada para la salud.
- H6 «Tóxico»: Se aplica a las sustancias y los preparados (incluidos las sustancias y los preparados muy tóxicos) que por inhalación, ingestión o penetración cutánea pueden entrañar riesgos graves, agudos o crónicos e incluso la muerte.
- H7 «Cancerígeno»: Se aplica a las sustancias y los preparados que por inhalación, ingestión o penetración cutánea pueden producir cáncer o aumentar su frecuencia.
- H8 «Corrosivo»: Se aplica a las sustancias y los preparados que pueden destruir tejidos vivos al entrar en contacto con ellos.
- H9 «Infeccioso»: Se aplica a las sustancias y los preparados que contienen microorganismos viables, o sus toxinas, de los que se sabe o existen razones fundadas para creer que causan enfermedades en el ser humano o en otros organismos vivos.

- H10 «Tóxico para la reproducción»: Se aplica a las sustancias y los preparados que por inhalación, ingestión o penetración cutánea pueden producir malformaciones congénitas no hereditarias o aumentar su frecuencia.
- H11 «Mutagénico»: Se aplica a las sustancias y los preparados que por inhalación, ingestión o penetración cutánea pueden producir defectos genéticos hereditarios o aumentar su frecuencia.
- H12 Residuos que emiten gases tóxicos o muy tóxicos al entrar en contacto con el aire, con el agua o con un ácido.
- H13\* «Sensibilizante»: Se aplica a las sustancias y los preparados que, por inhalación o penetración cutánea, pueden ocasionar una reacción de hipersensibilización, de forma que una exposición posterior a esa sustancia o preparado dé lugar a efectos nocivos característicos.
- H14 «Ecotóxico»: Se aplica a los residuos que presentan o pueden presentar riesgos inmediatos o diferidos para uno o más compartimentos del medio ambiente.
- H 15 Residuos susceptibles, después de su eliminación, de dar lugar a otra sustancia por un medio cualquiera, por ejemplo, un lixiviado que posee alguna de las características antes enumeradas.

## Ensayos previos.

### Determinación del pH de la zeolita disuelta.

Para obtener unos datos iniciales del comportamiento de las zeolitas, se realizan distintas disoluciones de ambas zeolitas en agua destilada (AD). Las soluciones preparadas son las siguientes:

5 g de A4	100 ml de AD
5 g de A4	200 ml de AD
5 g de CV-Z	100 ml de AD
5 g de CV-Z	200 ml de AD

El procedimiento consistió en echar la cantidad correspondiente de zeolita en un bote de tapón de estrella (capacidad 250 ml). Se vertió el agua destilada correspondiente y se llevó al volteador durante 30 min.

Se dejaron decantar las muestras y se llevaron a centrifugar para evitar el filtrado. Finalmente se midió el pH de las muestras con un pHmetro.

Los resultados fueron:

Mezcla	pH
A4 5/100	10.99
A4 5/200	10.98
CV-Z 5/100	10.78
CV-Z 5/200	10.72

Se observa en los resultados que las soluciones de las zeolitas tienen un carácter altamente básico.

### Determinación de la humedad (ASTM D-1439-03).

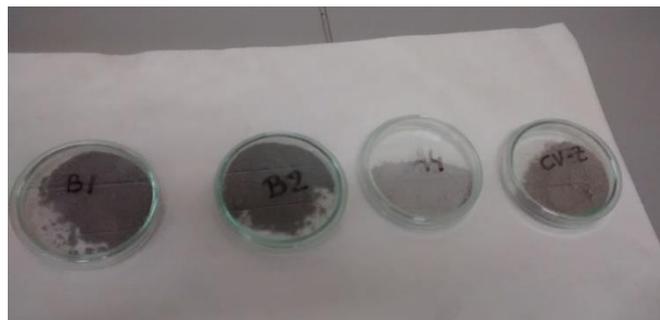
Para los ensayos de lixiviación DIN y TCLP es necesario calcular la cantidad de sólido húmedo que corresponden a 10 gramos de sólidos seco. Para ello se necesita averiguar el porcentaje de humedad que tienen las muestras.

Aunque el procedimiento es conocido, en este apartado del anexo se explica el seguido en este trabajo:

1. Se selecciona una fracción representativa del material a determinar la humedad. Se procura que la muestra esté finamente molida.
2. Se prepara el recipiente. Esta preparación consiste en meterlo en un desecador a unos 105 °C durante 24 horas. Se saca y se mete aproximadamente una hora en un desecador para esperar a que se enfríe y posteriormente se pesa.
3. Echar el sólido seleccionado (entre 7 y 8 gramos) y anotar el peso del plato con el sólido.
4. Llevar a estufa a una temperatura de unos 105 °C durante 24 horas.
5. Una vez transcurrido ese tiempo se deja enfriar en un desecador (igual que antes aproximadamente una hora) y se pesa el plato con el sólido.
6. Por último, se realizan los cálculos siguientes:

$$\omega = \frac{W_{\text{recipiente lleno}} - W_{\text{recipiente lleno tras estufa}}}{W_{\text{recipiente lleno}} - W_{\text{recipiente vacío}}} \cdot 100$$

- $W_{\text{recipiente vacío}}$  = peso del recipiente vacío
- $W_{\text{recipiente lleno}}$  = peso del recipiente más muestra
- $W_{\text{recipiente lleno tras estufa}}$  = peso tras la estufa
- $\omega$  = porcentaje de humedad



Los resultados están recogidos en la **tabla x**:

	Recipiente	Recipiente + sólido húmedo	Recipiente + sólido SECO	W%
Blanco	57,2793	65,2280	64,5534	8,4876
A4	62,9008	70,4306	70,2402	2,5293
CV-Z	53,4994	60,8140	60,4570	4,8806

# REFERENCIAS

---

- Ahmaruzzaman, M. 2010. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* 36, 327-363.
- Akhter H., Buttler L.G., Branz S., Cartledge F.K., Tittlebaum M.E., 1990. Immobilization of As, Cd, Cr and Pb-containing soils by using cement or pozzolanic fixing agents. *J. Hazardous Mater.*, 24 (2-3), 145-155.
- Alonso J. L.; Wesche, K. 1991. Fly ash in concrete – Properties and Performance. Report of Technical Committee 67-FAB. Use of Fly Ash in Building. RILEM. Ed. Wesche, K.
- Alonso, J.L.; Wesche, K. 1991. Fly ash in concrete - Properties and Performance. In: K, Wesche (Eds.). Report of Technical Committee 67-FAB. Use of Fly Ash in Building.
- Al-Zaid. R.Z.; Al-Sugair. F.H.; Al-Negheimish. A.I. 1997. Investigation of potential uses of electric-arc furnace dust (EAFD) in concrete. *Cement and Concrete Research* 27 (2), 267–278.
- Al-Zboon, K.; Al-Harashsheh, M. S.; Hani, F. B. 2011. Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 188 (1-3), 414-421.
- Anderson, A. 2008. Combustion residues in heavy clayware building products. In: M. Cox, H. Nugteren and M. Janssen-Jurkovicová (Eds.). *Combustion Residues. Current, Novel and Renewable Applications*. Wiley and Sons Ltd. Chichester, England.
- Anderson, M.; Jones, R.; McCarthy, M. 2008. Established uses of combustion residues. In: M. Cox, H. Nugteren and M. Janssen-Jurkovicová (Eds.). *Combustion Residues. Current, Novel and Renewable Applications*. Wiley and Sons Ltd. Chichester, England.
- Andini, S.; Cioffi, R.; Colangelo, F.; Ferone, C.; Montagnaro, F.; Santoro, L. 2010. Characterization of geopolymer materials containing MSWI fly ash and coal fly ash. In: *Proceeding of the 12th International Ceramics Congress, Part H. Advances in Science and Technology*. Stafa-Zuerich, Switzerland. Volumen 69, 123-128.
- Andreola, F.; Barbieri, L.; Lancellotti, I.; Bignozzi, M. C.; Sandrolini, F. 2010. New blended cement from polishing and glazing ceramic sludge. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 7, 546-555.

Arjuan, P.; Silbee, M.R.; Roy, D.M. 1997. Quantitative determination of the crystalline and amorphous phases in low calcium fly ash. In: Proceedings of the 10th International Congress of the Chemistry of Cement. Gothenburg, Suecia. Volumen 3, 2-6.

Asokan, P; Saxena, M.; Asolekar, S.R. 2005. Coal combustion residues-environmental implications and recycling potentials. Resources, Conservations and Recycling 43, 239-262.

ASTM C39/C39 M-05e2. Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens.

ASTM D-3682-78. Test for major and minor elements in coal and coke ash by the atomic absorption method.

Atkins, M.; Glasser, F.P.; Jack, J.J. 1995. Zeolite P in cements: Its potential for immobilizing toxic and radioactive waste species. Waste Management 15 (2), 127-135.

Badreddine, R.; Humez, A.-N.; Mingelgrin, U.; Benchara, A.; Meducin, F.; Prost, R. 2004. Retention of trace metals by solidified/stabilized wastes: assessment of long-term metal release. Environmental and Science Technology 38 (5), 1383-1398.

Bagosi, S.; Csetenyi, L.J. 1999. Immobilization of caesium-loaded ion exchange resins in zeolite-cement blends. Immobilization of caesium-loaded ion exchange resins in zeolite-cement blends. Cement and Concrete Research 29, 479-485.

Bakharev, T. 2005-1. Resistance of geopolymer materials to acid attack. Cement and Concrete Research 35 (4), 658-670.

Bakharev, T. 2005-2. Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. Cement and Concrete Research 35 (6), 1224-1232.

Bakharev, T. 2006. Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. Cement and Concrete Research 36 (6), 1134-1147.

Bakker, M.G.; Turner, G.L.; Brown, P. 1996. Studies of the mechanism of containment of a novel zeolite/cement medium for arsenic stabilization. Fluid/Particle Separation Journal 9 (1), 26-31.

Ballester, P.; Hidalgo, A.; Mármol, I.; Morales, J.; Sánchez, L. 2009. Effect of brief heat-curing on microstructure and mechanical properties in fresh cement based mortars. Cement and Concrete Research 39, 573-579.

Bankowski, P.; Zou, L.; Hodges, R. 2004-1. Reduction of metal leaching in brown coal fly ash using geopolymers. Journal of Hazardous Materials 114 (1-3), 59-67.

Bankowski, P.; Zou, L.; Hodges, R. 2004-2. Using inorganic polymer to reduce leach rates of metals from brown coal fly ash. Minerals Engineering 17, 159-166.

Barbieri, L.; Lancellotti, I.; Michelazzi, M. 2010. Stabilizing industrial wastes through geopolymerization processes. Ceramica Informazione 485-486, 111-115.

Barth, E.F.; De Percin, P.; Arozarena, M.M.; Zieleniewski, J.L.; Dosani, M.; Maxey, H.R.; Hokanson, S.A.; Pryately, C.A.; Whipple, T.; Kravitz, R.; Cullinane, M.J.; Jones, L.W.; Malone, P.G. 1990. Stabilization and

solidification of hazardous wastes, Noyes Data Corp. New Jersey.

Behr-Andres C.B., Hutzler N.J., 1994. Characterization and use of fluidized-bed-combustion coal ash. *J. Environ. Eng.*, 120 (6), 1488-1506.

Bell, J.L.; Gordon, M.; Kriven, W.M. 2005. Use of geopolymeric cements as a refractory adhesive for metal and ceramic joins. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 26 (3), 407-413.

Bhowmick, A.; Ghosh, S. 2012. Effect of synthesizing parameters on workability and compressive strength of Fly ash based geopolymer mortar. *International Journal of Civil and Structural Engineering* 3 (1), 168-177.

Birat, J.P. 2000. A future study analysis of the technological evolution of EAF by 2010. *La Revue de Métallurgie. Cahiers D'Informations Techniques*. 97 (11). 1347-1363.

Bishop P.I., Keener T.C., Dusing D.C., Gong R., Li C.L., 1992. Chemical fixation of flue gas desulfurization sludges and fly ash. *Stabilization and Solidification of hazardous, radioactive and mixed waste*. 2nd vol. ASTM STP 112, 103-118. T.M. Gilliam, C.C. Wiles. American Society for Testing and Materials. Philadelphia.

Blanco, F.; Garcia, P.; Mateos, P.; Ayala, J. 2000. Characteristics and properties of lightweight concrete manufactured with cenospheres. *Cement and Concrete Research* 30, 1715-1722.

Braymand-Morel, S.; Clastres, P.; Pellequer, A. 2000. Mineralogical, hydraulic and mechanical characterisation of solidified and stabilised MSWI fly ash. Contribution of blast furnace slag. In: G.R. Wooley, J.J.J.M. Goumans, P.J. Wainwright (Eds.). *Waste Materials in Construction*, Elsevier Science Ltd. 260-266.

Bridgeman, T.G.; Darvell, L.I.; Jones, J.M.; Williams, P.T.; Fahmi R.; Bridgewater A.V.; Barraclough, T.; Shield, I.; Yates, N.; Thain, S.C.; Donnison I.S. 2007. Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops. *Fuel* 86, 60-72

Catalan, L.J.J.; Merliere, E.; Chezick, C. 2002. Study of the physical and chemical mechanisms influencing the long-term environmental stability of natrojarosite waste treated by stabilization/solidification. *Journal of Hazardous Materials* 94 (1), 63-88.

Catalfamo, P.; Di Pasquale, S.; Corigliano, F.; Mavilia, L. 1997. Influence of the calcium content on the coal fly ash features in some innovative applications. *Resources, Conservation and Recycling* 20, 119-125.

Chang, W.; Hong, S.; Park, J. 2001. Effect of zeolite media for the treatment of textile wastewater in a biological aerated filter. *Process Biochemistry* 37, 693-698.

Chen, Q.Y.; Tyrer, M.; Hills, C.D.; Yang, X.M.; Carey, P. 2009 (1). Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management* 29, 390-403.

Cheng, T.W.; Chiu, J.P. 2003. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals Engineering* 16, 205-210.

Chervonnyi, A.D.; Chervonnaya, N.A. 2003. Geopolymeric agent for immobilization of radioactive ashes after biomass burning. *Radiochemistry* 45 (2), 182-188.

Cioffi, F. 2008. Reinforced materials: Fibres containing fly ash. In: M. Cox, H. Nugteren and M. Janssen-Jurkovicová (Eds.). *Combustion Residues. Current, Novel and Renewable Applications*. Wiley and Sons Ltd. Chichester, England.

Cioffi, R.; Maffucci, L.; Martone, G.; Santoro, L. 1998. Feasibility of manufacturing building materials by recycling a waste from ion exchange process. *Environmental Technology* 19 (11), 1145-1150.

Cocke, D.L.; Mollah, M.Y.A., 1993. *Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Forms*. R.D. Spence (Eds.), Lewis, Boca Raton.

Collins S., August 1992. Managing Powerplant Waste. *Power*, 15-27.

Conner, J.R. 1990. *Chemical fixation and solidification of hazardous wastes*. Van Nostrand-Reinhold. New York.

Conner, J.R.; Hoeffner, S.L. 1998. Critical review of stabilisation/solidification technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 28 (4), 397-462.

Cornelis, G.; Johnson, C.A.; Van Gerven, T.; Vandecasteele, C. 2008. Leaching mechanism of oxianionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: a review. *Applied Geochemistry* 23, 955-976.

Coté, P.L. 1986. Contaminant leaching from cement based waste forms under acidic conditions. Ph. D. Thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada.

Cozzi, A.D.; Bannochie, C.J.; Burket, P.R.; Crawford, C.L.; Jantzen, C.M. 2011. Immobilization of radioactive waste in fly ash based geopolymers. In: *Proceeding of the 4th World of Coal Ash Conference, a48/1-a48/9*. Denver, Colorado, United States.

Criado, M.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. 2010. Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description. *Fuel* 89, 3185-3192.

Criado, M.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Sobrados, I.; Sanz, J. 2008. Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: <sup>29</sup>Si MAS-NMR Survey Microporous and Mesoporous Materials 109 (1-3), 525-534.

Cruells, M.; Roca, A.; Nuñez, C. 1992. Electric arc furnace flue dusts: characterizations and leaching with sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 31, 213-231.

CSTEE, 2002. European Commission, Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE). Risk to health from chromium VI in cement. European Commission, Brussels, Belgium. 2002.

Daux, V.; Guy, C.; Advocat, T.; Crovisier, J.L.; Stille, P. 1997. Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium. *Chemical Geology* 14 (1-2), 109-126.

Davidovits, J. 1988. Soft mineralogy and geopolymers. In: *Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymers '88*. Compiègne, Francia. Volumen 1, 19-23.

Davidovits, J. 1991. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* 37, 1633-1656.

- Davidovits, J. 1993. From ancient concrete to geopolymers. *Arts et Metiers Mag* 180, 8-16.
- Davidovits, J. 1994. Properties of geopolymers cements. In: P. V. Krivenko (Eds.). *Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*. Kiev, Ucraina. 131-149.
- Davidovits, J. 1999. Chemistry of geopolymeric systems, terminology. In: *Proceedings of 2nd International Conference Geopolymere`99*. Saint-Quentin, Francia. 9-39.
- Davidovits, J. 2002. Environmentally driven geopolymer cement applications. In: *Proceedings of International Conference Geopolymer 2002*. Melbourne, Australia.
- Davidovits, J. 2007. Fly ash-based geopolymers. In: J. Davidovits (Eds.). *Geopolymer chemistry and applications*. 2nd Edition. Saint-Quentin, Francia. 275-306.
- Davidovits, J.; Comrie, D. 1998. Long term durability of hazardous toxic and nuclear waste disposal. In: J. Davidovits and J. Orlinski (Eds.). *Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymers`88*. Compaigne, Francia. Volumen 1, 125-134.
- Davidovits. 1982. US Patent. 4 349 386.
- DBMD, 1995. The Building Materials Decree (Bouwstoffenbesluit) (nr.12689/165). The Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM).
- Deja, J. 2002. Immobilization of Cr<sup>6+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> in alkali-activated slag binders. *Cement and Concrete Research*, 32 (12), 1971-1979.
- Dermatas, D.; Meng, X. 2003. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils. *Engineering Geology* 70, 377-394.
- Diamond, S. 2000. Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research* 30, 1517–1525.
- Directiva del Consejo 2000/76/CE, de 4 de Diciembre de 2000, relativa a la incineración de residuos.
- Directiva del Consejo 2006/12/CE, de 5 de Abril de 2006, relativa a los residuos.
- Directiva del Consejo 2008/98/CE, de 19 de Noviembre de 2008, relativa a los residuos.
- Directiva del Consejo 91/156/CEE, de 18 de Marzo de 1991, relativa a los residuos.
- Disposal and utilisation of flue gas desulphurisation (FGD) residues. Commission of the European Communities. British Coal Corporation. Contract nº 7220-EA/817. EUR 13050 EN, 1991.
- Disposal and utilisation of flue gas desulphurisation (FGD) residues. Commission of the European Communities. British Coal Corporation. Contract nº 7220-EA/818. EUR 14071 EN, 1992.
- Donald, J.R.; Pickles, C.A. 1996. Reduction of electric arc furnace dust with solid iron powder. *Canadian*

Metallurgical Quarterly 35 (3), 255-267.

Donatello, S.; Fernandez-Jimenez, A.; Palomo, A. 2012. An assessment of Mercury immobilisation in alkali activated fly ash (AAFA) cements. *Journal of Hazardous Materials* 213-214, 207-215.

DSQ, 2007. Soil Quality Decree. (n° DJZ2007113029). The Netherlands Ministry of Housing. Spatial Planning and the Environment (VROM). 22 Noviembre de 2007

Dubikova, M.; Jankowski, J.; Ward, C.R.; French, D. 2006. Modelling element mobility in water fly ash interactions. Cooperative Research Centre for Coal in Sustainable Development. Research Report 61. <http://pandora.nla.gov.au/pan/64389/20080828-1328/www.ccsd.biz/publications/635.html>.

Duchesne, J.; Laforest, G. 2004. Evaluation of the degree of Cr ions immobilization by different binders. *Cement and Concrete Research* 34 (7), 1173-1177.

Duffus, J. H. 2002. "HEAVY METALS"—A MEANINGLESS TERM? (IUPAC Technical Report). *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 793–807.

Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C., Egwurugwu, J. N. 2007. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2(5), 112–118. <http://doi.org/10.1016/j.proenv.2011.09.146>

Dutra, A.J.B.; Paiva, P.R.P.; Tavares, L. M. 2006. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *Minerals Engineering* 19, 478-485.

Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Palomo, A.; Van Deventer, J.S.J. 2007-3. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science* 42, 2917-2933.

Duxson, P.; Lukey, G.C.; Van Deventer, J.S.J. Mallicoat, S.W.; Kriven, W.M. 2005-2. Microstructural characterization of metakaolin-based geopolymers. *Ceramics Transactions* 165, 71-85.

Duxson, P.; Lukey, G.C.; Separovic, F.; Van Deventer, J.S.J. 2005-1. Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (4), 832-839.

Duxson, P.; Lukey, G.C.; Van Deventer, J.S.J. 2006-1. Thermal evolution of metakaolin geopolymer: part 1-physical evolution. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (52-54), 5541-5555.

Duxson, P.; Lukey, G.C.; Van Deventer, J.S.J. 2006-2. Thermal conductivity of metakaolin geopolymers used as a first approximation for determining gel interconnectivity. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (23), 7781-7788.

Duxson, P.; Mallicoat, S.W.; Lukey, G.C.; Kriven, W.M.; Van Deventer, J.S.J. 2007-1. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 292, 8-20.

Duxson, P.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Van Deventer, J.S.J. 2007-2. The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. *Cement and Concrete Research* 37, 1590-1597.

Ec.europa.eu. 2016. *Home - Eurostat*. [online] Available at: <http://ec.europa.eu/eurostat/web/main/home>.

Eighmy, T.T.; Eusden Jr., J.D.; Krzanowski, J.E.; Domingo, D.S.; Staempfli, D.; Martin, J. R.; Erickson, P.M.

1995. Comprehensive Approach towards Understanding Element Speciation and Leaching Behavior in Municipal Solid Waste Incineration Electrostatic Precipitator Ash. *Environmental Science and Technology* 29 (3), 629–646.

EIPPCB 2001-1. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau. Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel.

EIPPCB 2001-2. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau. Reference Document on Best Available Techniques on Non Ferrous Metal Process.

EIPPCB 2006-1. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau. Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incinerator.

EIPPCB 2006-2. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau. Reference Document on Best Available Techniques for Waste Treatments Industries.

EIPPCB 2006-2. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau. Reference Document on Best Available Techniques for Waste Treatments Industries. Agosto 2006.

EIPPCB 2008. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau. Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel.

Ekaputri, J.J.; Maekawa, K.; Ishida, T. 2010. The use of geopolymerization process for boron fixation in fly ash. In: *Proceedings in PRO 72-First International Conference on Advances in Chemically-Activated Materials, RILEM*. 225-232.

Ensayo NEN 7341, 1994. Leaching characteristics of soil, construction materials and wastes-leaching tests – determination of the availability of inorganic constituents for leaching from construction materials and waste materials. NNI (Dutch Standardization Institute), Delft, The Netherlands. 1994.

Ensayo NEN 7345, 1995. Leaching Characteristics of Soil and Stony Building and Waste Materials-Leaching test. Determination of the Leaching of Inorganic Components from Building and Monolithic Waste Materials with the Diffusion Test. NNI (Dutch Standardization Institute), Delft, The Netherlands. 1995.

Ensayo NEN 7375, 2005. Leaching Characteristics of Moulded or Monolithic Building and Waste Materials. Determination of Leaching of Inorganic Components with the Diffusion Test. The tank test. NNI (Netherlands Normalization Institute Standard), Delft, The Netherlands. 2005.

Ensayo TCLP. US EPA, 1986. Test methods for evaluating solid wastes, Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Method 1311 SW-846, Third edition. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

Ensayo UNE-EN 12457-4, 2003. Norma española UNE-EN 12457-4. Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 4: Ensayo por lotes de dos etapas con una relación líquido-sólido de 10 L/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 10 mm (con o sin reducción de tamaño). Julio 2003.

Environment Agency Guidance for waste destined for disposal in landfills, version 2. Interpretation of the waste acceptance requirements of the landfill (England and Wales) regulations (as amended). 2006.

<http://www.environment-agency.gov.uk>.

EULFD. Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste.

Federal Register, 1991. Land disposal restriction for electric arc furnace dust; Final rule. Rules and regulations. Federal Register, Volumen 56, nº 160, 1991. (Environmental Protection Agency, 40 CFR-261, 268 y 271).

Feng, D.; Tan, H.; Van Deventer, J.S.J. 2004. Ultrasound enhanced geopolymerisation. *Journal of Materials Science* 39 (2), 571-580.

Fernandez Bertos, M.; Simons, S.J.R.; Hills, C.D.; Carey, P.J. 2004. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials* 112 (3), 193-205.

Fernández Pereira, C.; Luna Galiano, Y.; Rodríguez-Piñero, M.A.; Vale, J.; Querol, X.; 2002. Utilization of zeolitised coal fly ash as immobilising agent of a metallurgical waste. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77, 305-310.

Fernández Pereira, C.; Luna Galiano, Y.; Rodríguez-Piñero, M.A.; Vale, J. 2007. Long and short-term performance of a stabilized/solidified electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials* 148 (3), 701-707.

Fernández Pereira, C.; Rodríguez-Piñero, M.A.; Vale, J. 2001. Solidification/Stabilization of electric arc furnace dust using fly ash. Analysis of the stabilization process. *Journal of Hazardous Materials* B82 (2), 183-195.

Fernández-Jiménez, A.; de la Torre, A.G.; Palomo, A.; López-Olmo, G.; Alonso, M.M.; Aranda, M.A.G. 2006-3. Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction. *Fuel* 85, 1960-1969.

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. 2003. Characterization of fly ashes. Potencial reactivity as alkaline cements. *Fuel* 82 (8), 2259-2265.

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. 2005. Mid-infrared spectroscopy studies of alkali-activated fly ash structure. *Microporous and Mesoporous Materials* 86, 207-214.

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Criado, J. 2006-2. Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators. *Materiales de Construcción* 56 (281), 51-65.

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Criado, M. 2005-3. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and Concrete Research* 35, 1204-1209.

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Macphee, D.E.; Lachowski, E.E. 2005-1. Fixing arsenic in alkali-activated cementitious matrices. *Journal of American Ceramic Society* 88 (5), 1122-1126.

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Macphee, D.E.; Lachowski, E.E. 2005-2. Immobilization of cesium in alkaline-activated fly ash matrix. *Journal of Nuclear Materials* 346 (2-3), 185-193.

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Sobrados, I.; Sanz, J. 2006-1. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous Materials* 91, 111-119.

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, J. G.; Puertas, F. 1999. Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour. *Cement and Concrete Research* 29 (8), 1313-1321.

Fernández-Olmo, I.; Laso, C.; Irabien, A. 2007. Modeling of zinc solubility in stabilized/solidified electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials* 144 (3), 720-724.

Ferreira, C.; Ribeiro, A.; Ottosen, L. 2003. Possible applications for municipal solid waste fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 96 (2-3), 201-216.

Fischer J., Lorenz W., Bahadir M., 1992. Leaching behaviour of chlorinated aromatic compounds from fly ash of waste incinerators. *Chemosphere*, vol. 25, n° 4, 543-552.

Fischer, J.; Lorenz, W.; Bahadir, M. 1992. Leaching behaviour of chlorinated aromatic compounds from fly ash of waste incinerators. *Chemosphere* 25 (4), 543-552.

Fitch, J.R.; Cheeseman, C.R. 2003. Characterisation of environmentally exposed cement-based stabilised/solidified industrial waste. *Journal of Hazardous Materials* 101, 239-255.

Fletcher, R.A.; MacKenzie, K.J.D.; Nicholson, C.L.; Shimada, S. 2005. The composition range of aluminosilicate geopolymers. *Journal of the European Ceramic Society* 25 (9), 1471-1477.

Fuessle R.W., Taylo M.A., 1992. Comparison o fly ash versus silica fume stabilization: short term results. *Hazard. Waste Hazard. Mater*, 9 (4), 355-368.

Fuessle R.W., Taylo M.A., 1994. Comparison o fly ash versus silica fume stabilization: long term results. *Hazard. Waste Hazard. Mater*, 11 (2), 289-298.

Fuoco, R.; Ceccarini, A.; Tassone, P.; Wei, Y.; Brongo, A.; Francesconi, S. 2005. Innovative stabilization/solidification processes on fly ash from an incinerator plant of urban solid waste. *Microchemical Journal* 79, 29-35.

Gebler, S.H.; Klieger, P. 1986. Effect of Fly Ash on Physical Properties of Concrete. *ACI Special Publication (SP-91) on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*. 1-50.

GEOASH: UNDERSTANDING AND MASTERING COAL FIRED ASHES GEOPOLYMERIZATION PROCESS IN ORDER TO TURN POTENTIAL INTO PROFIT (2004-2007). Research Fund for Coal and Steel of the European Community. RFC-CR-04005.

Giergiczny Z.; Król A. 2008. Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites. *Journal of Hazardous Materials* 160 (2-3), 247-255.

Glasser, F.P. 1993. *Chemistry of cement-solidified waste forms. Chemistry and Microstructure of Solid Waste Forms*. Lewis Publishers. Chelsea, MI

Glasser, F.P. 1997. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. *Journal of Hazardous Materials*. 52. 151-170.

Glukhovskiy, V.D. 1959. Soil silicates. Gosstroyizdat. 154.

González, A.; Navia, R.; Moreno, N. 2009. Fly ashes from coal and petroleum coke combustion: current and innovative potential applications. *Waste Management and Research* 27, 976-987.

Grivé. M.; Pérez G.; Cara G.; Colás E.; García D.; Morillo D.; Valiente M. 2011. Evaluation of Cr (VI) mobility in cement pastes. In: *Proceedings of the International Congress on the Chemistry of Cement. "Cementing a Sustainable Future". XIII ICCM Madrid, España.*

Guo, X.; Shi, H. 2011. Leaching behavior of heavy metals from the class C fly ash-based geopolymers. *Advanced Materials Research. Zurich, Switzerland.* 194-196 (Pt. 1, *Advanced Engineering Materials*, 798-801).

Haiying, Z.; Youcai, Z.; Jingyu, Q. 2007. Study on use of MSWI fly ash in ceramic tile. *Journal of Hazardous Materials* 141 (1), 106-114.

Hardjito, D.; Wallah, S.E; Sumajouw, D.M.J.; Rangan, B. V. 2004. On the development of fly ash-based geopolymer concrete. *ACI Materials Journal* 101, 467-472.

Havlík, T.; Vidor e Souza, B.; Bernardes, A.M.; Homrich, I.A.; Miskufová, A. 2006. Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust. *Journal of Hazardous Materials* B135, 311-318.

Hebatpuria, V.M.; Arafat, H.A.; Bishop, P.L.; Pinto, N.G. 1999. Leaching behaviour of selected aromatics in cement-based solidification/stabilization under different leaching tests. *Environmental Engineering Science* 16 (6), 451-463.

Hermann, E.; Kunze, C.; Gatzweiler, R.; Kiebig, G.; Davidovits, J. 1999. Solidification of various radioactive residues by geopolymer with special emphasis on long-term stability. In: *Proceedings of the 2nd International Conference Geopolymere'99. Saint-Quentin, Francia.* 211-228.

Hills C.D., Sollars C.J., Perry R., 1992. Poisoning of OPC during solidification of toxic waste. *Cem. Ind. Solutions Wastw Manag., (Proc. Int. Symp.), 1st, 23-44* R.W. Piggott Ed. Can. Portland Cem. Assoc., Toronto.

Hills C.D., Sollars C.J., Perry R., 1993. Ordinary Portland cement based solidification of toxic waste: The role of OPC reviewed. *Cem. Concr. Res., 23, 196-212.*

Hills, C.D.; Sollars, C.J.; Perry R., 1993. Ordinary Portland cement based solidification of toxic waste: The role of OPC reviewed. *Cement Concrete and Research* 23, 196-212.

Hills, L.; Johansen, V.C. 2007. Hexavalent Chromium in Cement Manufacturing: Literature Review. SN2983, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA.

Hjelmar, O. 1996. Disposal strategies for municipal solid waste incineration residues. *Journal of Hazardous Materials* 47 (1-3), 345-368.

Hjelmar, O.; Birch, H.; Hansen, J.B. 1999. Development of a process for treatment of APC residues from MSW incinerators prior to landfilling. In: T.H. Christensen, R. Cossu, R. Stegemann (Eds.). *Proceedings of the Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, SARDINIA '99, Cagliari, Italy. Volumen I, 543-548.*

- Höller, H.; Wirsching, U. 1985. Zeolite formation from fly ash. *Fortschritte der Mineralogie* 63 (1), 21-43.
- Huajun, Z.; Xiao, Y.; Zuhua, Z.; Sudong, H.; Yue, C. 2009. Effect of slag dosage on compressive strength and pore structure of metakaolin-based geopolymeric cement. *Nanjing Gongye Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* 31 (2), 1-4)
- Huber, J.C.; Rocabois. P.; Faral. M.; Birat. J.P.; Patisson. F.; Ablitzer. D. 2001. La formation des poussières dans un réacteur sidérurgique. *La Revue de Métallurgie. Cahiers D'Informations Techniques* 4, 399-410.
- IAWG. 1997. Municipal solid waste incinerator residues. Elsevier.
- Ine.es. 2016. *INEbase / Agricultura y medio ambiente /Protección ambiental y Residuos /Estadísticas sobre generación de residuos / Últimos datos.* [online] Available at: [http://www.ine.es/dyns/INEbase/es/operacion.htm?c=Estadistica\\_C&cid=1254736176841&menu=ultiDatos&idp=1254735976612](http://www.ine.es/dyns/INEbase/es/operacion.htm?c=Estadistica_C&cid=1254736176841&menu=ultiDatos&idp=1254735976612).
- Isenburg, J.; Moore, M. 1992. Generalized acid neutralization capacity test. In: T.M. Gilliam and C.C. Wiles (Eds.). *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes 2*, American Society for Testing and Materials. Philadelphia, PA. ASTM STP 1123. 361–377.
- ISRIC. 1995. Procedures for soils analysis, Technical paper 9. International Soil Reference and Information Centre. FAO-UN. 9.1-9.13.
- Iwashita, A.; Sakaguchi, Y.; Nakajima, T.; Takanasi, H.; Ohki, A.; Kambara, S. 2005. Leaching characteristic of boron and selenium for various coal fly ashes. *Fuel* 84, 479-486.
- Iyer, R.S.; Scott, J.A. 2001. Power station fly ash-a review of value-added utilization outside of the construction industry. *Resources, Conservation and Recycling* 31, 217-228.
- Izquierdo, M.; Moreno, N.; Font, O.; Querol, X.; Álvarez, E.; Antenucci, D.; Nugteren, H.; Luna, Y.; Fernández Pereira, C. 2008. Influence of the co-firing on the leaching of trace pollutants from coal fly ash. *Fuel* 87, 1958-1966.
- Izquierdo, M.; Querol, X. 2012. Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview. *International Journal of Coal Geology* 94, 54-66.
- Izquierdo, M.; Querol, X.; Phillipart, C.; Antenucci, D.; Towler, M. 2010. The role of open and closed curing conditions on the leaching properties of fly ash-slag-based geopolymers. *Journal of Hazardous Materials* 176 (1-3), 623-628.
- Jain, N.; Garg, M. 2008. Effect of Cr (VI) on the hydration behaviour of marble dust blended cement: Solidification, leachability and XRD analyses. *Constructing and Building Materials* 22, 1851-1856.
- Jin, M.; Huang, C.; Chen, L.; Sun, X.; Wang, L. 2011. Immobilization of MSWI fly ash with geopolymers. *From Advanced Materials Research (Zuerich, Switzerland)*, 150-151(Pt. 2, *Advances in Composites*, 1564-1569).
- Juan, R.; Hernández, S.; Andrés, J.M.; Querol, X.; Moreno, N. 2002. Zeolites synthesized from fly ash: use as

cationic exchangers. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77, 299-304.

Jung, Y.J.; Chung, Y.C.; Shin, H.S.; Son, D.H. 2004. Enhanced ammonia nitrogen removal using existing biological regeneration and ammonium exchange of zeolite in modified SBR process. *Water Research* 38, 347-358.

Juntadeandalucia.es. 2016. / *Residuos peligrosos / Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio / Junta de Andalucía.* [online] Available at: <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/portalweb/menuitem.7e1cf46ddf59bb227a9ebe205510e1ca/?vgnextoid=3b90f02b366ad310VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=9a8a3244a0dcd310VgnVCM2000000624e50aRCRD>.

Kamon, M.; Katsum. T.; Sano, Y. 2000. MSW fly ash stabilized with coal ash for geotechnical application. *Journal of Hazardous Materials* 76, 265-283.

Kamseu, E.; Bignozzi, M. C.; Melo, U.C.; Leonelli, C.; Sglavo, V.M. 2013. Design of inorganic polymer cements: Effects of matrix strengthening on microstructure. *Construction and Building Materials* 38, 1135–1145.

Kang, H-J.; Ryu, G-S.; Koh, G-T.; Kang, S-T.; Park, J-J. 2011. Relationship between microscopic structures and compressive strength of alkali-activated fly ash mortar. *Key Engineering Materials*. 452-453 (*Advances in Fracture and Damage Mechanics IX*, 737-740).

Karlfeldt, K.; Steenari, B-M. 2007. Assessment of metal mobility in MSW incineration ashes using water as the reagent. *Fuel* 86 (12-13), 1983-1993.

Kavouras, P.; Kehagias, T.; Tsilika, I.; Kaimakamis, G.; Chrissafis, K.; Kokkou, S.; Papadopoulos, D.; Karakostas. T. 2007. Glass-ceramic materials from electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials* 139 (3), 424-429.

Khale, D.; Chaudhary, R. 2007. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. *Journal of Materials Science* 42 (3), 729-746.

Khalil, M.Y.; Merz, E. 1994. Immobilization of intermediate-level wastes in geopolymers. *Journal of Nuclear Materials* 211, 141-148.

Kirso, U.; Reinik, J.; Irha, N.; Urb, G.; Steinnes, E. 2010. Sustainable development of oil shale processing: Synthesis and environmental challenges of oil shale wastes based geopolymers. *Abstracts of Papers*, 239 th ACS National Meeting. San Francisco, California, United States, ENVR-222.

Klich, I.; Batchelor, B.; Wilding, L.P.; Drees, L. R. 1999. Mineralogical alterations that affect the durability and metals containment of aged solidified and stabilized wastes. *Cement and Concrete Research* 29 (9), 1433-1440.

Komnitsas, K. 2011. Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities. *Procedia Engineering* 21, 1023-1032.

Komnitsas, K.; Zaharaki, D. 2007. Geopolymerization: A review and prospect for the minerals industry. *Minerals Engineering* 20, 1261-1277.

Kourti, D.; Rani, A.; Deegan, D.; Boccaccini, A.R.; Cheeseman, C.R. 2010. Production of geopolymers using

glass produced from DC plasma treatment of air pollution control (APC) residues. *Journal of Hazardous Material* 176, 704-709.

Kovalchuck, G.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. 2008. Alkali activated fly ash. Relationship between mechanical strength gains and initial ash chemistry. *Materiales de Construcción* 58 (291), 35-52.

Kriven, W.M.; Bell, J.L. 2004. Effect of alkali choice on geopolymer properties. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 25 (3-4), 99-104.

Kumar, S.; Kumar, R.; Alex, T.C.; Bandopadhyay, A.; Mehrotra, S.P. 2005. Effect of mechanically activated fly ash on the properties of geopolymer cement. In: *Proceeding of the World Congress Geopolymer 2005*. Saint-Quentin, Francia. 113-116.

Kumpiene, J.; Lagerkvist, A.; Maurice, C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28, 215-225.

Laforest, G.; Duchesne, J. 2006-1. Characterization and leachability of electric arc furnace dust made from remelting of stainless steel. *Journal of Hazardous Materials B* 135, 156-164.

Laforest, G.; Duchesne, J. 2006-2. Stabilization of electric arc furnace dust by the use of cementitious materials: Ionic competition and long-term leachability. *Cement and Concrete Research* 36, 1628-1634.

LaGrega, M. D.; Buckingham, P. L.; Evans, J.C. 1996. *Gestión de residuos tóxicos: tratamiento, eliminación y recuperación de suelos*. McGraw Hill.

LaGrega, M.D.; Buckingham, P.L.; Evans, J.C. 1996. *Gestión de residuos tóxicos: tratamiento, eliminación y recuperación de suelos*. McGraw Hill.

Lancellotti, I.; Kamseu, E.; Michelazzi, M.; Barbieri, L. ; Corradi, A. ; Leonelli, C. 2010. Chemical stability of geopolymers containing municipal solid waste incinerator fly ash. *Waste Management* 30, 673-679.

Lange, L.C., Hills, C.D., Poole, A.B. 1996-3. Preliminary investigation into the effects of carbonation on cement-solidified hazardous wastes. *Environmental Science and Technology* 30, 25-30.

Lange, L.C., Hills, C.D.; Poole, A.B. 1997. Effect of carbonation on properties of blended and non-blended cement solidified waste forms. *Journal of Hazardous Materials* 52, 193-212.

Lange, L.C.; Hills, C.D.; Poole, A.B. 1996-1. The influence of mix parameters and binder choice on the carbonation of cement solidified wastes. *Waste Management* 16 (8), 749-756.

Lange, L.C.; Hills, C.D.; Poole, A.B. 1996-2. The effect of accelerated carbonation on the properties of cement-solidified waste forms. *Waste Management* 16 (8), 757-763.

Lasa, M<sup>a</sup> Cristina. 2007. *Estudio y modelado de la solubilidad de metales pesados en polvo de acería estabilizado/solidificado con cemento Portland*. Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria. España.

Law, S.L.; Lowry, W.F.; Snyder, J.G.; Kramer, G.W. 1983. *Characterization of steel-making dusts from electric arc furnaces*. Report of Investigations 8750. United States Department of the Interior. Bureau of

Mines. Pittsburgh. PA.

Leclerc, N.; Meux, E.; Lecuire, J. 2002. Hydrometallurgical extraction of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitriacetate anion and hexahydrated ferric chloride. *Journal of Hazardous Materials B* 91, 257-270.

Lecuyer I., Bicocchi S., Ausset P., y Lefevre R., 1996. Physicochemical characterization and leaching of desulphurization coal fly ash. *Waste Management & Research*, 14, 15-28.

Lee, J.H. 1997. Treatment of municipal landfill leachates using artificial zeolite. *Fuel and Energy Abstracts* 38 (6), 445-445.

Lee, S.T.; Lee, J.H.; Koh, K.T.; Ryu, G.S.; Jung, H.S.; Kim, D.S.; Hwang, J.N.; Kim, H.J. 2010. Microstructural observations of fly ash-based geopolymer composites with different curing conditions. In: *Proceedings in PRO 72-First International Conference on Advances in Chemically-Activated Materials, RILEM*. 155-161.

Lee, W.K.W.; Van Deventer, J.S.J. 2002-1. The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based concretes. *Cement Concrete Research* 32 (4), 577-584.

Lee, W.K.W.; Van Deventer, J.S.J. 2002-2. Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 211 (1), 49-66.

Lenntech.es. 2016. Elementos. [online] Available at: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/>.

Leonelli, C.; Perera, D. S.; Melo, U. C.; Lemougna, P. N.; Kamseu, E. 2009. Investigation of volcanic ash based geopolymers as potential building materials. *Interceram* 58, 136-140.

Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. BOE número 96 de 22 de abril de 1998.

Ley 22/2011, de 28 de julio, de Residuos. BOE número 181 de 29 de julio de 2011.

Ley 7/2007 de 9 de julio de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental. BOJA número 143 de 20 de julio de 2007.

Li, K. L.; Jiang, L. H.; Cai, Y. B. 2010. Investigation on heavy metal and radioactive metal solidification by geopolymer materials. In: *Proceedings in PRO 72-First International Conference on Advances in Chemically-Activated Materials, RILEM*. 233-241.

Li, X. D.; Poon, C. S.; Sun, H.; Lo, I. M. C.; Kirk, D. W. 2001. Heavy metal speciation and leaching behaviour in cement based solidified/stabilized waste materials. *Journal of Hazardous Materials A* 82, 215-230.

Li, Z.; Liu, S. 2007. Influence of Slag as Additive on Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymer. *Journal of Material in Civil Engineering* 19 (6), 470-474.

Lin, C.F.; Lo, S.S.; Lin, H.Y.; Lee, Y. 1998. Stabilization of Cadmium Soils Using Synthesized Zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 60, 217-226.

Lin, C-F.; Hsi, H-C. 1995. Resource Recovery of Waste Fly Ash: Synthesis of Zeolite-like Materials. *Environmental Science and Technology* 29, 1109-1117.

Lin, K.L.; Wang, K.S.; Lin, C.Y.; Lin, C.H. 2004. The hydration properties of pastes containing municipal solid waste incinerator fly ash slag. *Journal of Hazardous Materials* 109 (1-3), 173-181.

Ling, Y.; Hui-Sheng, S. 2004. Leaching behaviors of heavy metals in MSWI fly ash and the immobilization mechanism of cement. *Jianzhu Cailiao Xuebao* 7 (1), 76-80.

Liu, S-F.; Wang, P-M. 2010. Mechanism of immobilization of nickel by fly ash geopolymers. *Jianzhu Cailiao Xuebao* 13 (5), 665-668.

Liu, Y.; Zheng, L.; Li, X.; Xie, S. 2008. SEM/EDS and XRD characterization of raw and washed MSWI fly ash sintered at different temperatures. *Journal of Hazardous Materials* 162 (1), 161-173.

Llorente M.J.F.; Garcia, J.E.C. 2006. Concentration of elements in woody and herbaceous biomass as a function of the dry ashing temperature. *Fuel* 85, 1273–1279.

Lloyd, R.R.; Provis, J.L.; Smeaton, K.J.; Van Deventer, J.S.J. 2009. Spatial distribution of pores in fly ash-based inorganic polymer gels visualised by Wood's metal intrusion. *Microporous Mesoporous Materials* 126, 32–39.

López, F. A.; López-Delgado, A. 2002. Enhancement of Electric Arc Furnace Dust by Recycling to Electric Arc Furnace. *Journal of Environmental Engineering* 128 (12), 1169-1174.

Lothenbach, B.; Winnefeld, F.; Alder, C.; Wieland, E.; Lunk, P. 2007. Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research* 37, 483-491.

Luna Galiano, Y.; Otal, E.; Vilches, L.F.; Vale, J.; Querol, X.; Fernández-Pereira, C. 2007. Use of zeolitised coal fly ash for landfill leachate treatment: A pilot plant study. *Waste Management* 27, 1877-1883.

Lundtorp, K.; Jensen, D.L.; Sorensen, M.A.; Morgensen, E.P.B. 1999. Stabilization of APC-Residues with FeSO<sub>4</sub>. In: T.H. Christensen, R. Cossu and R. Stegemann (Eds.). *Proceeding in the Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, SARDINIA '99*. Cagliari, Italy. Volumen I, 549-556.

Lyon, R.E.; Balaguru, P.N.; Foden, A.; Sorathia, U.; Davidovits, J.; Davidovits, M. 1997. Fire-resistant aluminosilicate composites. *Fire Materials* 21 (2), 67-73.

Machado, F.; dos Reis, J. M.; da Cunha, C. J. 2008. Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials* 154 (1-3), 417-425.

Machado, J.; Brehm, F.A.; Mendes, C.A.; dos Santos, C.A.; Faria, A.C.; Marimon, J.B. 2006. Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials* 136 (3), 953-960.

Madani, A.; Aznar, A.; Sanz, J.; Serratosa, J.M. 1990. Silicon-29 and aluminum-27 NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites: influence of thermal preactivation. *Journal of Physical Chemistry* 94 (2), 760-5.

Magrama.gob.es. 2016. *Estadísticas ambientales - Estadísticas - magrama.es*. [online] Available at:

<http://www.magrama.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-ambientales/index.aspx>.

Mallow, W.A. 1999. Fixation of Hazardous Wastes and Related Products. 1999. United States Patent 5976244.

Malviya, R.; Chaudhary, R. 2006. Factors affecting hazardous waste solidification / stabilization: a review. *Journal of Hazardous Materials B137*, 267-276.

Mangialardi, T. 2003. Disposal of MSWI fly ash through a combined washing-immobilisation process. *Journal of Hazardous Materials B98*, 225-240.

Mangialardi, T. Paolini. A.E.; Poletti. A.; Sirini. P. 1999. Optimization of the solidification/stabilization process of MSW fly ash in cementitious matrices. *Journal of Hazardous Materials B70*, 53-70.

Masia, A.A.T.; Buhre, B.J.P.; Gupta R.P.; Wall, T.F. 2007. Use of TMA to predict deposition behaviour of biomass fuels. *Fuel* 86, 2446–2456.

Mattigod, S.V.; Danphat, R.; Eary, L.E.; Ainsworth, C.C. 1990. Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues: I. Review of the major elements. *Journal of Environmental Quality* 19, 188-201.

McCarthy G.J., Hazte D.J., Bender J.A., 1992. Synthesis, Cristal chemistry and stability of Ettringite, a material with potencial applications in hazardous waste immobilization. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 245*, 129-140.

McCarthy, G.J.; Hazte, D.J.; Bender, J.A. 1992. Synthesis, crystal, chemistry and stability of ettringite, a material with potencial applications in hazardous waste immobilization. In: *Proceedings of Material Research Society Symposium 245*, 129-140.

Meng, L-F.; Zheng, J-R. 2010. Chemical speciation of Pb<sup>2+</sup> solidified by geopolymer based on fly ash. *Guisuanyan Tongbao* 29 (5), 1031-1035.

Metroke, T. L.; Henley, M. V.; Hammons, M. I. 2010. Effect of curing conditions on the porosity characteristics of metakaolin-fly ash geopolymers. In: *Proceedings of Ceramic Engineering and Science. Volumen 31 (10, Strategic Materials and Computational Design)*, 11-15.

Mikhail, S. A.; Turcotte, A. M.; Aota, J. 1996. Thermoanalytical study of EAF dust and its vitrification product. *Thermochimica Acta* 287 (1), 71-79.

Mohan, D.; Pittman, C.U. 2007. Arsenic removal from water-wastewater using adsorbent-A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142, 1-53.

Moon, D.H.; Dermatas, D. 2007. Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions. *Journal of Hazardous Materials* 141, 388-394.

Moreno, N. 2002. Valorización de cenizas volantes para la síntesis de zeolitas mediante extracción de sílice y conversión directa. Aplicaciones ambientales. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña y Consejo Superior de Investigaciones científicas. España.

Moreno, N.; Querol, X.; Alastuey, A.; García, A.; López, A.; Ayora, C. 2001-3. Immobilization of heavy

metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. In: Fly Ash Utilization Symposium 2001. Lexington, Kentucky, Estados Unidos.

Moreno, N.; Querol, X.; Ayora, C. 2001-1. Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters. *Environmental Science and Technology* 35, 3526-3534.

Moreno, N.; Querol, X.; Ayora, C.; Alastuey, A.; Fernández Pereira, C.; Janssen, M. 2001-2. Potential environmental applications of pure zeolitic material synthesized from fly ash. *Journal of Environmental Engineering* 127, 994-1002.

Moudilou, E.; Cassat, P.; Rousseau, F.; Germaneau, B. 2011. Hexavalent chromium release mechanisms due to Portland clinker mineralogy. In: Proceedings of the International Congress on the Chemistry of Cement. "Cementing a Sustainable Future". XIII ICCM Madrid, España.

Muñiz-Villarreal, M.S.; Manzano-Ramírez, A.; Sampieri-Bulbarela, S.; Ramón Gasca-Tirado, J.; Reyes-Araiza, J.L.; Rubio-Ávalos, J.C.; Pérez-Bueno, J.J.; Apatiga, L.M.; Zaldivar-Cadena, A.; Amigó-Borrás, V. 2011. The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. *Materials Letters* 65, 995–998.

Nemecek, J.; Smilauer, V.; Kopecky, L.; Nemeckova, J. 2010. Nanoidentation of alkali-activated fly ash. *Transportation Research Record*, 2141. *Nanotechnology in Cement and Concrete* 1, 36-40.

Nordberg, G., Langard, S., Sunderman, F. W., Mager Stellman, J., Osinsky, D., Markkanen, P., Atsdr. 2001. Metales: propiedades químicas y toxicidad. *Enciclopedia de Salud Y Seguridad En El Trabajo*, 1–76.

Nugteren, H. W.; O, M. B.; Witkamp, G-J.; Kreutzer, M. T. 2011. Coal fly ash activated by waste sodium aluminate solutions as an immobilizer for hazardous waste. In: Proceedings of 4 th World of Coal Ash Conference. Denver, Colorado, United States. a14/1-a14/10.

Nyirenda, R.L. 1991. The processing of steelmaking flue-dust: A review. *Minerals Engineering* 4 (7-11), 1003-1025.

Nyirenda, R.L.; Lugtmeijer, A.D. 1993. Ammonium carbonate leaching of carbon steelmaking dust. detoxification potential and economic feasibility of a conceptual process. *Minerals Engineering* 6 (7), 785-797.

Oelkers, E.H.; Schott, J.; Devidal, J.L. 1994. The effect of aluminium, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2011-2024.

Oh, J.E.; Monteiro, P.J.M.; Jun, S.S.; Choi, S.; Clark, S.M. 2010. The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers. *Cement and Concrete Research* 40, 189-196.

Okada, K.; Ooyama, A.; Isobe, T.; Kameshima, Y.; Nakajima, A.; MacKenzie, K.J.D. 2009. Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications. *Journal of European Ceramic Society* 29, 1917–1923

OMS Who.int. 2016. | Intoxicación por plomo y salud. [online] Available at: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/es/>.

Orden MAM/304/2002 de clasificación de residuos peligrosos.

Otal, E.; Vilches, L.F.; Moreno, N.; Querol, X.; Vale, J.; Fernández Pereira, C. 2005. Application of zeolitised coal fly ashes to the depuration of liquid wastes. *Fuel* 84, 1440-1446.

Palacios, M.; Palomo, A. 2004. Alkali-activated fly ash matrices for lead immobilisation: a comparison of different leaching test. *Advances in Cement Research* 16, 137-144.

Palomo, A.; Alonso, S.; Fernández-Jiménez, A.; Sobrados, I.; Sanz, J. 2004. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. *Journal of the American Ceramic Society* 87 (6), 1141-1145.

Palomo, A.; Blanco-Varela, M.T.; Granizo, M.L. Puertas, F.; Vazquez, T.; Grutzeck, M.W. 1999-1. Chemical stability on cementitious materials based on metakaolin. *Cement and Concrete Research* 29 (7), 997-1004.

Palomo, A.; Grutzeck, M.W.; Blanco-Varela, M.T. 1999-2. Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. *Cement and Concrete Research* 29 (8), 1323-1329.

Palomo, A.; López de la Fuente, J.I. 2003. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilization of hazardous waste. Part II. Stabilisation of boron. *Cement and Concrete Research* 33 (2), 281-288.

Palomo, A.; Palacios, M. 2003. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilization of hazardous waste. Part II. Stabilisation of chromium and lead. *Cement and Concrete Research* 33 (2), 289-295.

Pandey, B.; Kinrade, S.D.; Catalan, L.J.J. 2012. Effects of carbonation on the leachability and compressive strength of cement-solidified and geopolymer-solidified synthetic metal wastes. *Journal of Environmental Management* 101, 59-67

Park, D.; Lin, S-H.; Lee, H.W.; Park, J.M. 2008. Mechanism and kinetics of Cr (VI) reduction by waste slag generated from iron making industry. *Hydrometallurgy* 93, 72-75.

Park, S-S.; Kang, H-Y. 2006. Strength and microscopic characteristics of alkali-activated fly ash-cement. *Korean Journal of Chemical Engineering* 23(3), 367-373.

Pelino, M.; Karamanov, A.; Piscicella, P.; Crisucci, S.; Zonetti, D. 2002. Vitrification of electric arc furnace dusts. *Waste Management* 22 (8), 945-949.

Peña Penilla, R.; Guerrero Bustos, A.; Goñi Elizalde S. 2006. Immobilization of Cs, Cd, Pb and Cr by synthetic zeolites from Spanish low-calcium coal fly ash. *Fuel* 85 (5-6), 823-832.

Perera, D.S.; Blackford, M.G.; Vance, E.R.; Hanna, J.V.; Finnie, K.S.; Nicholson, C.L. 2004. Geopolymers for the immobilization of radioactive waste. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 824, 607-612.

Perera, D.S.; Vance, E.R.; Aly, Z.; Davis, J.; Nicholson, C.L. 2006. Immobilization of Cs and Sr in geopolymers with Si/Al molar ratio of approximately 2. *Ceramic Transactions* 176, 91-96.

Phair, J.W.; Van Deventer, J.S.J. 2001. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Minerals Engineering* 14 (3), 289-304.

Phair, J.W.; Van Deventer, J.S.J. 2002-1. Characterization of fly ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41, 4242-4251.

Phair, J.W.; Van Deventer, J.S.J. 2002-2. Effect of silicate pH on the microstructural characteristic of waste-based geopolymers. *International Journal of Mineral Processing* 66, 121-143.

Pickles, C.A. 2009. Thermodynamic modelling of the multiphase pyrometallurgical processing of electric arc furnace dust. *Minerals Engineering* 22 (11), 977-985.

Pieteersens, Hans S., Bijen, Jan M., 1991. Reactivity of low-Ca fly ash in cement; *Waste Materials in Construction*. J.J.J.R. Goumans, H.A. Van der Sloot y Th. G. Aalbers, Eds. 651-654. Elsevier.

Polettini, A.; Pomi, R.; Sirini, P.; Testa, F. 2001. Properties of Portland cement-stabilised MSWI fly ashes. *Journal of Hazardous Materials B88*, 123-138.

Poon, C. S.; Peters, D.J.; Perry, R.; Barnes, P.; Barker, A.P. 1985. Mechanisms of metal stabilization by cement based fixation processes. *The Science of the Total Environment* 41, 55-71.

Poon, C.S. 1989. A critical review of evaluation procedures for stabilization/solidification processes. *Environmental Aspects of Stabilization and Solidification of Hazardous and Radioactive Wastes*, ASTM STP 1033. P. L., Côté and T. M., William (Eds.). 114-124.

Poon, C.S.; Lio K.W. 1997. The limitations of the toxicity characteristic leaching procedure for evaluating cement-based satbilised/solidified waste forms. *Waste Management*. 17 (1). 15-23.

Pourbaux, M. 1966. *Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solution*. Pergamon Press, Oxford.

Provis, J. L.; Myers, R. J.; White, C. E.; Rose, V.; Van Deventer, J. S. J. 2012. X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders. *Cement and Concrete Research* 42, 855–864.

Provis, J. L.; Rose, V.; Bernal, S. A.; Van Deventer, J. S. J. 2009. High-resolution nanoprobe X-ray fluorescence characterization of heterogeneous calcium and heavy metal distributions in alkali-activated fly ash. *Langmuir* 25 (19), 11897-11904.

Provis, J.L., Van Deventer, J.S.J., 2009. (Eds) *Geopolymers. Structures, processing, properties and industrial applications*. Woodhead publishing, Cambridge, UK.

Provis, J.L.; Duxson, P.; Van Deventer, J.S.J.; Lukey, G.C. 2005-1. The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology. *Chemical Engineering Research and Design* 83 (7), 853-860.

Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Van Deventer, J.S.J.; 2005-2. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A re-examination of existing results. *Chemistry of Materials* 17, 3075-3075.

Puertas, F.; Martinez-Ramirez, S.; Alonso, A.; Vasquez, T. 2000. Alkali activated fly ash/slag cements: strength behaviour and hydration products. *Cement and Concrete Research* 30 (10), 1625–1632.

Querol, X.; Alastuey, A.; López-Soler, A.; Plana, F.; Andrés, J.M.; Ferrer, P.; Juan R.; Ruiz, C.R. 1997-2. A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis. *Environmental Science and Technology* 31 (9), 2527-2533.

Querol, X.; Alastuey, A.; Moreno, N.; Álvarez-Ayuso, E.; García-Sánchez, A.; Cama, J.; Ayora, C.; Simón, M. 2006. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* 62, 171-180.

Querol, X.; Moreno, N. 2008. Zeolites. In: M. Cox, H. Nugteren and M. Janssen-Jurkovicová (Eds.). *Combustion Residues. Current, Novel and Renewable Applications*. Wiley and Sons Ltd, (2008) Chichester, England.

Querol, X.; Moreno, N.; Umaña, J.C.; Alastuey, A.; Hernández, E.; López-Soler, A.; Plana, F. 2002. Synthesis of zeolites from coal fly ash: An overview. *International Journal of Coal Geology* 50, 413-423.

Querol, X.; Plana, F.; Alastuey, A.; López-Soler, A. 1997-1. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel* 76, 793-799.

Querol, X.; Umaña, J.C.; Plana, F.; Alastuey, A.; López-Soler, A.; Medinaceli, A.; Valero, A.; Domingo, M.J.; García-Rojo, E. 2001. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. *Fuel* 80, 857-865.

Quián, G.; Cao, Y.; Chui, P.; Tay, J. 2006. Utilization of MSWI fly ash for stabilization/solidification of industrial waste sludge. *Journal of Hazardous Materials B129*, 274-281.

Quina, M.J.; Bordado, J.C.; Quinta-Ferreira, R.M. 2008. Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview. *Waste Management* 28, 2097-2121.

Ramezaniánpour, A.A.; Malhotra, V.M. 1995. Effect of curing on the compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and porosity of concretes incorporating slag, fly ash or silica fume. *Cement and Concrete Composites* 17, 125-133.

Rangan, B. V.; Hardjito, D.; Wallah, S. E.; Sumajouw, D. M. J. 2005. Studies on fly ash-based geopolymer concrete. In J. Davidovits (Eds.). *Proceeding of the World Congress Geopolymer*. Saint-Quentin, Francia. 133-137.

Rapazote, J. G.; Laginhas, C.; Teixeira-Pinto, A. 2011. Development of building materials through alkaline activation of construction and demolition waste (CDW)-Resistance to acid attack. *Advances in Science and Technology* 69, 159-163.

Razzel, W.E. 1990. Chemical fixation, solidification of hazardous waste. *Waste Management and Research* 8 (2), 105-111.

Razzel, W.E., 1990. Chemical fixation, solidification of hazardous waste. *Waste Manag. Res.*, vol 8, n°2, 105-111.

Real Decreto 134/1998 (Andalucía), de 23 de Junio, por el que se aprueba el Plan de Gestión de Residuos Peligrosos de Andalucía. BOJA 91, de 13-08-98.

Real Decreto 363/1995, de 10 de Marzo, por el que se aprueba el Reglamento sobre clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas.

Real Decreto 7/2012 (Andalucía), de 10 de Febrero, Plan de Prevención y Gestión de Residuos Peligrosos de Andalucía 2011-2020.

Real Decreto 833/1988, de 20 de Julio, por el que se aprueba el reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, de 14 de mayo, básica de residuos tóxicos y peligrosos.

Real Decreto 952/1997, de 20 de Junio, por el que se modifica el Reglamento para la Ejecución de la Ley 20/1986, de 14 de mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos, aprobado mediante Real Decreto 833/1988, de 20 de julio. BOE número 160 de 5 de julio de 1997.

Real Decreto 99/2004 (Andalucía), de 9 de Marzo, Plan de Prevención y Gestión de Residuos Peligrosos de Andalucía 2004-2010.

Real Decreto 99/2004 (Andalucía), de 9 de Marzo, por el que se aprueba la revisión del Plan de Gestión de Residuos Peligrosos de Andalucía. BOJA 91, de 13-08-98.

Rémond, S.; Pimienta, P.; Bentz, D.P. 2002. Effects of the incorporation of Municipal Solid Waste Incineration fly ash in cement pastes and mortars: I. Experimental study. *Cement and Concrete Research* 32 (2), 303-311.

Richard, F.C.; Bourg, A.C. 1991. Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water Research* 25, 807-816.

Rinaldi G., Rossi D., 1993. Particulate composites from epoxy resin and fly-ash for the confinement of medium and low level radwaste. *Polym. Int.*, 31 (3), 227-33.

Ríos, C.A.; Williams, C.D.; Roberts, C.L. 2008. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials* 156, 23-35.

Rodríguez, J. J.; Irabien, A. 1999. Los residuos peligrosos. Caracterización, tratamiento y gestión. Editorial Síntesis.

Rodríguez, J.J.; Irabien, A. 1999. Los residuos peligrosos. Caracterización, tratamiento y gestión. Editorial Síntesis.

Rodríguez-Piñero, M. 1996. Estudio de las aplicaciones de las cenizas volantes a la estabilización-solidificación de residuos industriales. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, España.

Rodríguez-Piñero, M.; Fernández Pereira, C.; Ruiz de Elvira Franco, C.; Vale Parapar, J.F. 1998. Stabilization of a chromium-containing solid waste: immobilization of hexavalent chromium. *Journal of the Air and Waste Management Association* 48, 1093-1099.

Rose, V.; Provis, J.L.; Bernal, S.A.; Holt, M.V.; Winars, R.P.; Maser, J.; Van Deventer, J.S.J. 2010. High-resolution nanoprobe X-ray fluorescence characterization of heterogeneous calcium and heavy metal distributions in alkali-activated fly ash. From Abstracts of Papers, 239th ACS National Meeting, San Francisco, California, United States, GEOC-43.

Roy A., Eaton H.C., Carletge F.K., Titlebaum M.E., 1991. Solidification/Stabilization of a heavy metal sludge by a Portland cement/fly ash binding mixture. *Hazardous waste & Hazardous materials*, 8 (1), 33-41.

Roy A., Eaton H.C., Carletge F.K., Titlebaum M.E., 1992. Solidification/Stabilization of a synthetic electroplating waste in limefly ash binder. *Cem. Conc. Res.*, 22 (4), 589-596.

Roy M. D., Dara S.S., 1993. Stabilization of toxic heavy metal sludges using fiberreinforced lime-fly ash composites. *Chem. Environ. Res.*, 2 (1&2), 63-74.

Roy M. D., Dara S.S., 1994. Immobilization of zinc and lead from wastes using simple and fiber-reinforced lime-pozzolana admixtures. *Environ. Sci. Health, Part A*, A29 (2), 339-54.

Ruiz, O.; Clemente, C.; Alonso, M.; Alguacil, F.J. 2007. Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO. *Journal of Hazardous Materials* 141 (1), 33-36.

Shah, P.S.; Prince, V.; Nelson, P.F. 2008. Speciation of As, Cr, Se and Hg under coal fired power station conditions. *Fuel* 87, 1859-1869.

Shi, C. 1996. Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortar. *Cement and Concrete Research* 26, 1789-1799.

Shi, C.; Stegemann, J.A.; Caldwell. R.J. 1995-1. Quality analysis/quality control tests for field stabilization/solidification-1. Dry cementing additives. *Waste Management* 15 (4), 265-270.

Shi, C.; Stegemann, J.A.; Caldwell. R.J. 1995-2. Quality analysis/quality control tests for field stabilization/solidification—2. Untreated waste, sodium silicate solution and solidified waste. *Waste Management* 15 (7), 507-513.

Shigemoto, N.; Hayashi, H.; Miyaura, K. 1993. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. *Journal of Materials Science* 28, 4781-4786.

Shigemoto, N.; Shirakami, K., Hirano. S.; Hayashi, H. 1992. Preparation and characterization of zeolites from coal ash. *Nippon Kagaku Kaishi*. 484-492.

Shirley, R.; Black, L. 2011. Alkali activated solidification/stabilization of air pollution control residues and co-fired pulverized fuel ash. *Journal of Hazardous Materials* 194, 232-242.

SIES. 1997. Stabilization and solidification. *Studies in Environmental Science* 67, 763-790.

Silvestrim, T.; Martin, J.; Rostami, H. 1999. Geopolymeric fly ash cement. In: *Proceedings of the 2nd International Conference Geopolymere'99*. Saint-Quentin, Francia. 107-108.

Sindhunata. 2006-2. The mechanisms and kinetics of fly ash based geopolymerization. Ph.D. Thesis of University of Melbourne. Australia.

Sindhunata; Van Deventer, J.S.J.; Lukey, G.C.; Xu, H. 2006-1. Effect of curing temperature and silicate concentration on fly ash-based geopolymerization. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 3559-3568.

Singh, I.B.; Chaturvedi, K.; Morchhale, R.K.; Yegneswaran, A.H. 2007. Thermal treatment of toxic metals of industrial hazardous wastes with fly ash and clay. *Journal of Hazardous Materials* 141, 215-222.

Singh, P.S.; Trigg, M.; Burgar, I.; Bastow, T. 2005. Geopolymer formation processes at room temperature

studied by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS-NMR. *Materials Science and Engineering A* 396 (1-2), 392-402.

Singh, T.S.; Pant, K.K. 2006. Stabilization/solidification of arsenic containing solid wastes using Portland cement, fly ash and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials B* 131, 29-36.

Sloss, L.L.; Smith, I.M.; Adams, D.M.B. 1996. Pulverized coal ash – requirements for utilization. IEA Coal Research. Londres. UK.

Smilauer, V.; Hlavacek, P.; Skvara, F.; Sulc, R.; Kopecky, L.; Nemecek, J. 2011. Micromechanical multiscale model for alkali activation of fly ash and metakaolin. *Journal of Materials Science* 46 (20), 6545-6555.

Smith, R.L. 1991. Procedure for evaluating coal fly ash for use in waste stabilization/solidification. In: *Proceedings of the 9th International Ash Use Symposium*. GS-7162. Orlando, Florida, Estados Unidos. Volumen 2. 30-1/30-15.

Smith, R.L. Procedure for evaluating coal fly ash for use in waste stabilization/solidification. *Proc. Int. Ash use symp*, GS-7162, Vol 2, 30-1/30-15, 9th 1991.

Sofi, M.; Van Deventer, J.S.J.; Mendis, P.A.; Lukey, G.C. 2007. Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs). *Cement and Concrete Research* 37 (2), 251-257.

Sofilic, T.; Rastovcan-Mioc, A.; Cerjan-Stefanovic, S.; Novosel-Radovic, V.; Jenko, M. 2004. Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials B* 109, 59-70.

Sorensen, M.A.; Stackpoole, M.; Bender-Koch, C.; Bordia, R.; Benjamin, M.M.; Christensen, T.H. 2000. Thermal treatment of iron oxide stabilized APC residues from waste incineration and the effect on heavy metal binding. In: G.R. Wooley, J.J.J.M. Goumans and P.J. Wainwright (Eds.). *Waste Materials in Construction*, Elsevier Science Ltd. 281-286.

Spears, D.A. 2000. Role of clay minerals in UK coal combustion. *Applied Clay Science* 16, 87-95.

Spence, R.D.; Shi, C. 2005. *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes*. CRC Press.

Srivastava, S.; Chaudhary, R.; Khale, D. 2008. Influence of pH, curing time and environmental stress on the immobilization of hazardous waste using activated fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 153 (3), 1103-1109.

Steenbruggen, G.; Hollman, G.G. 1998. The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products. *Journal of Geochemical Exploration* 62, 305-309.

Stegemann, J.A.; Caldwell, R.J.; Schilling, P.J.; Shi, C. 1997. Variability of field solidified waste. *Journal of Hazardous Materials* 52 (2-3), 335-348.

Stegemann, J.A.; Roy, A.; Caldwell, R.J.; Schilling, P.J.; Tittsworth, R. 2000. Understanding environmental leachability of electric arc furnace dust, *Journal of Environmental Engineering* 126, 112-120.

Swanepoel, J.C.; Strydom, C.A. 2002. Utilization of fly ash in a geopolymeric material. *Applied Geochemistry* 17, 1143-1148.

Tamas F.D., Csetenyi L.J., Tritthart J., 1992. Effect of adsorbents on the leachability of cement-bonbed electroplating waste. *Cem. Concr. Res.*, 22 (2-3), 399-404.

Tavor, D.; Meyohas, T.; Ronen, S.; Wolfson, A. 2010. Recycling of industrial wastewater by its immobilization in geopolymer cement. From *Advances in Science and Technology* 69. In F. Delogu and G. Mulas (Eds.). *Proceedings of the 12th International Ceramics Congress, Part H. Stafa-Zuerich, Switzerland.* 180-185.

Tavor, D.; Wolfson, A.; Shamaev, A.; Shvarzman, A. 2007. Recycling of industrial wastewater by its immobilization in geopolymer cement. *Industrial Engineering Chemistry Research* 46, 6801-6805.

Temuujin, J.; Van Riessen, A.; Williams, R. 2009. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. *Journal of Hazardous Materials* 167 (1-3), 82-88.

Thompson, A. 2008. The current and future nature of combustion ashes. In: M. Cox, H. Nugteren and M. Janssen-Jurkovicová (Eds.). *Combustion Residues. Current, Novel and Renewable Applications.* Wiley and Sons Ltd, Chichester, England.

Thy, P.; Jenkins, B.M.; Grundvig, S.; Shiraki, R.; Leshner, C.E. 2006. High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes. *Fuel* 85, 783-795.

Uchida, T.; Itoh, I.; Harada, K. 1996. Immobilization of heavy metals contained in incinerator fly ash by application of soluble phosphate—Treatment and disposal cost reduction by combined use of “High Specific Surface Area Lime”. *Waste Management* 5/6 16, 475-481.

UE, 2001. Decisión de la Comisión 2001/118/CE, de 16 de Enero de 2001 por la que se modifica la Decisión 2000/532/CE en lo que se refiere a la lista de residuos.

UNE-EN 197-1. 2000. Cemento. Parte 1. Composición, especificaciones y criterios de conformidad para cementos comunes.

UNE-EN 83492 EX. Septiembre, 1996. Adiciones al hormigón. Escorias granuladas molidas de alto horno. Determinación del contenido de cloruros.

Vadillo, L.; López, C.; González, J.; González, A.; Navarro, E.; Vazquez, A. 1995. Manual de reutilización de residuos de la industria minera siderometalúrgica y termoeléctrica. Instituto Tecnológico Geominero de España.

Vale, J.F., Ruiz de Elvira Franco, C., Rodríguez-Piñero, M., Salvador, L., Fernández Pereira, C. 1998. Stabilization/solidification of hazardous metallic wastes: prediction of leach test performance to optimize S/S mixtures. *Waste Management Research* 16 (2), 175-182.

Valls, S.; Vázquez, E. 2001. Accelerated carbonation of sewage sludges-cement-sands mortars and its environmental impact. *Cement and Concrete Research* 31 (9), 1271-1276.

Van der Hoek, E.E.; Bonouvrie, P.A.; Comans, R.N.J. 1994. Sorption of As and Se on mineral components of fly ash: Relevance for leaching processes. *Applied Geochemistry* 9, 403-412.

Van der Sloot, H.A.; Heasman, L.; Quevauviller, Ph. 1997. Harmonization of leaching extraction test. *Studies in Environmental Science* 70. Elsevier. 1997.

Van Deventer, J.S.J.; Provis, J.L.; Duxson, P.; Lukey, G.C. 2007. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *Journal of Hazardous Materials A* 139 (3), 506-513.

Van Gerven, J.; Van Baelen, D.; Dutré, V.; Vandecasteele, C. 2003. Influence of carbonation and carbonation methods on leaching of metals from mortars. *Cement and Concrete Research* 34 (1), 149-156.

Van Herck, P.; Van der Bruggen, B.; Vogels, G.; Vandecasteele, C. 2000. Application of computer modelling to predict the leaching behaviour of heavy metal from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method. *Waste Management* 20, 203-210.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Lukey, G.C.; Van Deventer, J.S.J. 2000. The stabilization of mine tailings by reactive geopolymerization. In: P. Griffiths and S. Spry (Eds.). *Proceeding in MINPREX 2000 International Congress on Mineral and Processing and Extractive Metallurgy*. The Australian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, Australia. 363-371.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J. 1999-1. The effects of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *Cement and Concrete Research* 29 (8), 1189-1200.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J. 1999-2. The effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash based geopolymers. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38 (10), 3932-3941.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J.; Lorenzen, L. 1997. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications. *Minerals Engineering* 10 (7), 659-669.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J.; Lorenzen, L. 1998. Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerized fly ash. *Metallurgical and Materials Transactions B* 29, 659-669/283-291.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J.; Lukey, G.C. 2002. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite based geopolymers. *Chemical Engineering Journal* 89, 63-73.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J.; Lukey, G.C. 2003. The characterization of source materials in fly ash-based geopolymers. *Chemical Engineering Community* 191, 531-549.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J.; Lukey, G.C. 2004. A comparative study of kaolinite versus metakaolinite in fly ash based geopolymers containing immobilized metals. *Chemical Engineering Communications* 191, 531-549.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J.; Schwartzman, A. 1999. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Materials and leaching characteristics. *Minerals Engineering* 12 (1), 75-91.

Vandenbusch, M.B., Sell, N.J., 1992. Fly ash as a sorbent for the removal of biologically resistant organic matter. *Resources, Conservation and Recycling*, 6, 95-116.

Vandenbusch, M.B.; Sell, N.J. 1992. Fly ash as a sorbent for the removal of biologically resistant organic

matter. *Resources, Conservation and Recycling* 6, 95-116.

Vaou, V.; Panias, D. 2010. Thermal insulating foamy geopolymers from perlite. *Mineral Engineering* 23, 1146-1151.

Vargas de, A.S. Masuero, A.B.; Vilela, A.C.F. 2006. Investigations on the use of electric-arc furnace dust (EAFD) in Pozzolan-modified Portland cement I (MP) pastes. *Cement and Concrete Research* 36 (10), 1833-1841.

Venhuis, M.A.; Reardon, E.J. 2001. Vacuum method for carbonation of cementitious wastefoms. *Environmental Science and Technology* 35 (20), 4120-4125.

Vinay Kumar, Dr.M.Sudhamani and Useni Reddy Mallu. 2013. Heavy metal resistance and bioremediation activity of microorganisms from polluted water and soil environment. *Article, R. Issn:2249-5347*, 3(1), 49-57.

Walton, J.C.; Bin-Shafique, S.; Smith, R.; Gutierrez, N.; Tarquin, A. 1997. Role of Carbonation in Transient Leaching of Cementitious Wastefoms. *Environmental Science and Technology* 31 (8), 2345-2349.

Wang, C.; Li, J.; Sun, X.; Wang, L.; Sun, X. 2009. Evaluation of zeolites syntehsized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals. *Journal of Environmental Science* 21, 127-136.

Wang, D-M.; Cheng, P-F.; Yun, F-F.; Hou, F.; Zhang, L.; Li, Q. 2011. Effects of Activators on Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymers. *Advanced Materials Research* 197-198, 830-836

Wang, H.; Li, H.; Yan, F. 2005. Reduction in wear of metakaolinite-based geopolymer composite through filling of PTFE. *Wear* 258 (10), 1562-1566.

Wang, K.; Shah, S.P.; Mishulovich. 2004. Effects of curing temperature and NaOH addition on hydration and strength development of clinker-free CKD-fly ash binders Original. *Cement and Concrete Research* 34, 299-309.

Wang, K-S.; Lin, K-L.; Lee, C-H. 2008. Melting of municipal solid waste incinerator fly ash by waste-derived termite reaction. *Journal of Hazardous Materials* 162 (1), 338-343.

Wang, S.; Vipulanandan, C. 2000. Solidification/stabilization of Cr (VI) with cement leachability and XRD analyses. *Cement and Concrete Research* 30, 385-389.

Wasiak, W.; Rozalska, S.; Urbaniak, W. 2001. Zeolites, fly ash and water-glass in the processes of solidification of mineral waste. *Chemia i Inzynieria Ekologiczna* 8, 391-397.

Webb, P. A.; Orr, C. 1997. Analytical methods in fine particle technology. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, Ga USA 1997.

Wey, M-T.; Liua, K-Y.; Tsai, T-H.; Choua, J-T. 2006. Thermal treatment of the fly ash from municipal solid waste incinerator with rotary kiln. *Journal of Hazardous Materials* B137, 981-989.

Wiles, C.C. 1987. A review of solidification/stabilization technology. *Journal of Hazardous Materials* 14 (1), 5-21.

Wiles, C.C.; Barth, E. 1992. Solidification/Stabilization: Is it always appropriate?. In: T.M. Gilliam and C.C.

Wiles (Eds.). *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes 2*, American Society for Testing and Materials. Philadelphia, Pennsylvania, United States. ASTM STP 1123.

Wiselogle, A.E.; Agblevor, F.A.; Johnson, D.K.; Deutch, S.; Fennell, J.A.; Sanderson, M.A. 1996. Compositional changes during storage of large round switchgrass bales. *Bioresource Technology* 56, 103–109.

Wu, H-C.; Sun, P. 2007. New building materials from fly ash-based lightweight inorganic polymer. *Construction and Building Materials* 21 (1), 211-217.

Xie, J.; Yin, J.; Chen, J.; Xu, J. 2010. Solidification of municipal solid waste incineration fly ash by geopolymer. *Huanjing Gongcheng Xuebao* 4 (4), 935-939.

Xu, H.; Van Deventer, J.S.J. 2000. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *Internacional Journal of Mineral Processing* 59 (3), 247-266.

Xu, H.; Van Deventer, J.S.J. 2002. Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering* 15 (12), 1131-1139.

Xu, H.; Van Deventer, J.S.J. 2003-1. Effect of source materials on geopolymerisation. *Industrial Engineering and Chemical Research* 42, 1698-1706.

Xu, H.; Van Deventer, J.S.J. 2003-2. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 216 (1-3), 27-44.

Xu, J.Z.; Zhou, Y.L. Chang, Q.; Qu, H.Q. 2006. Study on the factors affecting the immobilization of heavy metals in fly ash-based geopolymers. *Materials Letters* 60, 820-822.

Xue, Y.; Hou, H.; Zhu, S; Zha, J. 2008. Utilization of municipal solid waste incinerator ash in stone mastic asphalt mixture: Pavement performance and environmental impact. *Construction and Building Materials* 23, 989-996.

Yip, C.K.; Lukey, J.S.J.; Van Deventer, J.S.J. 2005. The coexistence of the geopolymeric gel and calcium silicate hydrated at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research* 35, 1688-1697.

Yip, C.K.; Van Deventer, J.S.J. 2003. Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Materials Science* 38 (18), 3851-3860.

Yunsheng, Z.; Wei, S.; Qianli, C.; Lin, C. 2007. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer. *Journal of Hazardous Materials* 143 (1-2), 206-213.

Yvon, J.; Antenucci, D.; Jdid, E-A.; Lorenzi, G.; Dutrec, V.; Leclercq, D.; Nielsen, P.; Veschkens, M. 2006. Long-term stability in landfills of Municipal Solid Waste Incineration fly ashes solidified/stabilized by hydraulic binders. *Journal of Geochemical Exploration* 90, 143-155.

Zhang, J.; Provis, J.L.; Feng, D.; Van Deventer, J.S.J. 2008-1. Geopolymers for immobilization of Cr<sup>6+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>. *Journal of Hazardous Materials* 157, 587-598.

Zhang, J.; Provis, J.L.; Feng, D.; Van Deventer, J.S.J. 2008-2. The role of sulphide in the immobilization of Cr (VI) in fly ash geopolymers. *Cement and Concrete Research* 38 (5), 681-688.

Zheng, L.; Wang, C; Wang, W.; Shi, Y.; Gao, X. 2011. Immobilization of MSWI fly ash through geopolymerization: Effects of water-wash. *Waste Management* 31 (2), 311-317.

Zheng, L.; Wang, W.; Shi, Y-C. 2010. The effects of alkaline dosage and Si/Al ratio on the immobilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash-based geopolymer. *Chemosphere* 79 (6), 665-671.

Zhu, Q.; Lu, D. 2010. Preparation and compatibility of geopolymer matrix for stabilization/solidification of heavy metal ions. *Nanjing Gongye Da. Xue Xuebao* 32 (3), 61-66.

# GLOSARIO

---

- Eliminación: todo procedimiento dirigido, bien al vertido de los residuos o bien a su destrucción, total o parcial, realizado sin poner en peligro la salud humana y sin utilizar métodos que puedan causar perjuicios al medio ambiente.
- Encapsulación: Proceso que implica el total recubrimiento o aislamiento de las partículas tóxicas o de un aglomerado de RP con una nueva sustancia generalmente orgánica. Por microencapsulación se entiende la encapsulación de partículas individuales, y por macroencapsulación se entiende la encapsulación de una aglomeración de partículas de RP o de materiales ya microencapsulados.
- Encapsulación: proceso que incluye el total recubrimiento o aislamiento de las partículas tóxicas o de un aglomerado de residuo peligroso por una nueva sustancia generalmente orgánica. Se entiende por microencapsulación la encapsulación de partículas individuales que quedan retenidas dentro de la estructura cristalina, y por macroencapsulación la encapsulación de una aglomeración de partículas de RP o de materiales ya microencapsulados que quedan retenidos físicamente dentro de los poros discontinuos de la matriz.
- Estabilización: Proceso en el cual un RP es convertido en una forma más estable químicamente. Este término no incluye la "solidificación", pero también implica reacción química con los constituyentes tóxicos del residuo (generalmente metales pesados), de forma que el residuo pierda sus características de toxicidad y/o peligrosidad.
- Estabilización: técnica por la cual un residuo peligroso se convierte en una forma más estable químicamente. La estabilización implica reacción química con los constituyentes tóxicos del residuo (generalmente metales pesados), de forma que el residuo pierda sus características de toxicidad y/o peligrosidad.
- Gestión: la recogida, el almacenamiento, el transporte, la valorización y la eliminación de los residuos, incluida la vigilancia de estas actividades, así como la vigilancia de los lugares de depósito o vertido después de su cierre.
- Gestor: la persona o entidad, pública o privada, que realice cualquiera de las operaciones que componen la gestión de los residuos, sea o no el productor de los mismos.
- Inertización: se emplea este término para describir un proceso que sea combinación de los dos anteriores.
- Lixiviado: los lixiviados son líquidos que se forman como resultado de pasar o "percolarse" a través de un sólido. El líquido va arrastrando distintas partículas de los sólidos que atraviesa. Estos residuos suelen ser inertes esto es que no son solubles ni combustibles, ni biodegradables.
- Prevención: el conjunto de medidas destinadas a evitar la generación de residuos o a conseguir su reducción, o la de la cantidad de sustancias peligrosas o contaminantes en ellos.
- Productor: cualquier persona física o jurídica cuya actividad, excluida la derivada del consumo doméstico, produzca residuos o que efectúe operaciones de tratamiento previo, de mezcla o de otro tipo, que ocasionen un cambio de naturaleza o de composición de esos residuos. Tendrá también la consideración de productor el importador de residuos o adquirente en cualquier Estado Miembro de la Unión Europea.

- Reciclado: la transformación de los residuos, dentro de un proceso de producción, para su fin inicial o para otros fines, incluido el compostaje y la biometanización, pero no la incineración con recuperación de energía.
- Reutilización: el empleo de un producto usado para el mismo fin para el que fue diseñado originalmente.
- Solidificación: Proceso en el cual se añaden determinados aditivos a un RP con el objeto de obtener un sólido. Puede ir acompañado de una interacción química con el RP.
- Solidificación: proceso por el cual se añaden determinados aditivos a un residuo peligroso con el objeto de obtener un sólido monolítico de alta integridad estructural. La solidificación no incluye necesariamente una interacción química entre el residuo peligroso y los aditivos.
- Suelo contaminado: todo aquel cuyas características físicas, químicas o biológicas hayan sido alteradas negativamente por la presencia de componentes de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los criterios y estándares que se determinen por el Gobierno.
- Valorización: todo procedimiento que permita el aprovechamiento de los recursos contenidos en los residuos sin poner en peligro la salud humana y sin utilizar métodos que puedan causar perjuicios al medio ambiente.