MONOGRAFÍAS
DE LA REAL ACADEMIA
SEVILLANA DE CIENCIAS

Volumen 2

Captura y Almacenamiento de CO_2

Editor
EMILIO GALÁN HUERTOS

2009

MONOGRAFÍAS DE LA REAL ACADEMIA SEVILLANA DE CIENCIAS • VOLUMEN 2 (2009)

MONOGRAFÍAS
DE LA REAL ACADEMIA
SEVILLANA DE CIENCIAS

Volumen 2

Captura y almacenamiento de CO_2

Editor:
EMILIO GALÁN HUERTOS

2009

© Real Academia Sevillana de Ciencias

© Emilio Galán Huertos

EDITA:
Real Academia Sevillana de Ciencias

IMPRIME:
Grafitrés, S.L. - Utrera (Sevilla)

DEPÓSITO LEGAL:
SE-1821-2010

I.S.B.N.:
84-611-4510-0

ÍNDICE

PRESENTACIÓN 3-4
Emilio Galán Huertos

CAPÍTULO 1 5-23
La captura y el almacenamiento del CO_2 como una solución frente al cambio climático
Enrique Moreno Benítez

CAPÍTULO 2 25-48
Tecnologías de captura y almacenamiento de CO_2
Juan Carlos Ballestero Aparicio

CAPÍTULO 3 49-81
Alternativas para el secuestro de carbono en suelos y biomasa: aprendiendo de la naturaleza, aprendiendo de los suelos
Felipe Macías, Marta Camps Arbestain

CAPÍTULO 4 83-112
Ecosistemas terrestres y acuáticos como sumideros naturales de CO_2
M. E. Figueroa Clemente, I. Vecino Bueno, S. Redondo Gómez, M. T. Luque Palomo, F. Fernández Muñoz, E. Mateos Naranjo, L. Andrades Moreno, A. E. Rubio Casal, J. Cambrollé Silva

CAPÍTULO 5 113-134
Captura del CO_2 originado por el empleo de combustibles fósiles
Vicente J. Cortés Galeano, Benito Navarrete Rubia

CAPÍTULO 6 135-156
Almacenamiento geológico de CO_2. Resumen conceptual de razones y soluciones, en un planteamiento global de seguridad a largo plazo
Modesto Montoto San Miguel.

CAPÍTULO 7 157-189
Chemical reactions during the geological storage of CO_2
Luigi Marini, Marina Accornero.

CAPÍTULO 8 191-205
Investigación del subsuelo orientada al almacenamiento geológico de CO_2
José P. Calvo Sorando

PRESENTACIÓN

Nadie duda de la necesidad de reducir las emisiones a la atmósfera de gases con efecto invernadero, y en particular las de CO_2. Pero tampoco nadie duda de que estas emisiones van a seguir produciéndose en los próximos años, en especial mientras las fuentes de energía sean básicamente el carbón, los hidrocarburos y el gas natural. Como ejemplo, valga la información que Sevillana Endesa envía al consumidor (referencia Abril 2008), en la que dice que las emisiones de CO_2 son de 0,4 kg/kw·h, teniendo en cuenta que sólo un 50% de la energía que produce se basa en las fuentes antes citadas.

El problema de la reducción de CO_2 a la atmósfera hay que verlo desde distintos puntos de vista. Se puede pensar en el empleo de tecnologías de bajas emisiones y en el ahorro energético como cultura para los ciudadanos, pero también en la captura de los gases emitidos y su transformación en fases sólidas y/o su almacenamiento estable en superficie, como se ha proyectado en Canadá, o en profundidad como lo ofrece Noruega. Todas las alternativas deben ser posibles al mismo tiempo para que en los próximos años podamos acercarnos a esa meta, quizás utópica, de reducir un 20% la emisiones en 2020 dentro de la U.E.

El despliegue de ideas innovadoras y la experimentación a distintas escalas aumenta día a día. Son miles de millones de euros los que se están gastando los países desarrollados en la investigación y puesta a punto de las distintas alternativas. Los grupos de trabajo dedicados al tema en universidades y empresas, crecen exponencialmente desde el año 2000. Hay una carrera por llegar cuanto antes a encontrar soluciones de cualquier tipo y ser pioneros en la mejor tecnología.

Ante esta situación que vive la Sociedad en estos momento, angustiada a veces por el compromiso de no emitir CO_2 sin ver disminuido su bienestar y renunciar a su progreso, la Academia Sevillana de Ciencias ha preparado a través de su Sección de Ciencias de la Tierra, este modesto Seminario, que pretende esencialmente situarnos en el nuevo paradigma y, desde una panorámica general, conocer los nuevos retos que nos esperan.

El Seminario, celebrado los días 28 y 29 de Abril de 2008, se estructuró en cuatro partes. En la primera se hicieron distintas aproximaciones al problema, visto desde las Empresas y desde la Unión Europea; en la segunda se presentaron los sumideros naturales de CO_2 (el suelo y la biomasa), y en la tercera y cuarta se abordaron la captura y el almacenamiento en profundidad. Además hubo ocasión de discutir con los ponentes los distintos aspectos de sus ponencias en las dos Mesas en las que participaron. La primera estuvo moderada por la Ilma. Sra. Esperanza Caro, Directora General de Prevención y Calidad Ambiental de la Junta de Andalucía, a quien aprovecho para agradecerle su participación en este Seminario, y además en ella participó D. Luís Esquívias, Catedrático de la Universidad de Sevilla, e investigador sobre otras posibilidades alternativas a la captura y almacenamiento de CO_2. Para la

organización del Seminario, la Academia ha contado además con la colaboración de Modesto Montoto, Universidad de Oviedo, Enrique Moreno, Inabensa S.A., y José Miguel Méndez, Consejería de Medio Ambiente.

Los conferenciantes que intervinieron son todos expertos en los temas que trataron en relación con el CO_2, siendo difícil encontrar en la actualidad a personas que se adecuen a la difícil tarea de transmitir de forma científica y divulgativa la problemática del control y almacenamiento de CO_2. A todos ellos les agradezco, en nombre de la Academia, no sólo su disponibilidad y esfuerzo para participar en el Seminario, sino el que hayan encontrado tiempo para escribir sus ponencias, que ahora se reúnen en este volumen de la Real Academia Sevillana de Ciencias.

La Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa patrocinó la propuesta realizada por la Academia, debido al interés que suscita hoy este tema. Asimismo, el Dpto de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola de la Universidad Hispalense acordó acoger toda la organización del Seminario, poniendo a disposición los medios materiales y humanos necesarios. A este respecto se ha de citar la colaboración de los miembros del Grupo de Mineralogía Aplicada y en particular la de Marcial Gabino Márquez González e Isabel Mª Fernández del Baño. Finalmente, se transmite nuestro más sincero agradecimiento a la Universidad de Sevilla por acoger el Seminario en el Pabellón de México y en especial al Vicerrector de Investigación, Prof. Manuel García León, que en todo momento apoyó e impulsó la idea y la celebración del Seminario.

Las presentaciones y discusiones fueron seguidas por más de cien personas, entre académicos, investigadores y profesores, empresarios, gestores y profesionales del Medio Ambiente, etc. Debido a este éxito, la Academia, con el firme apoyo de su Presidente, Prof. Benito Valdés Castrillón, decidió incluir entre sus publicaciones las presentaciones de los distintos ponentes, cuyo resultado es éste volumen. Sólo falta, por motivos políticos, la ponencia del Dr. Mihail Tomescu, representante de la Dirección General de Medio Ambiente de la Unión Europea. Se espera que este libro esté a la altura del momento que vivimos y sirva de referente para conocer la situación actual de la problemática de la Captura y Almacenamiento del CO_2.

Sevilla, julio de 2009
EMILIO GALÁN HUERTOS
Académico Numerario

CAPÍTULO I

LA CAPTURA Y EL ALMACENAMIENTO DEL CO_2 COMO UNA SOLUCIÓN FRENTE AL CAMBIO CLIMÁTICO

Enrique Moreno Benítez
Responsable de I+D+i, Instalaciones Inabensa, S.A.

Resumen

Finalmente se ha alcanzado un acuerdo global entre "Cambio Climático y el papel de las actividades humanas". El IPPC (Intergovernmental Panel on Climate Change), nos informa acerca de la actuación contra este fenómeno (enfermedades, daño al ecosistema...etc.), siendo ahora el momento de decidir que medidas tomar.

No existe una única manera posible de solucionar este problema, sino un conjunto de medidas que deben ser llevadas a cabo, en lugar de involucrarse en una competencia entre las distintas opciones.

Las energías renovables (solar, eólica, geotermal, marina), nuclear, tecnologías de energías eficientes forman parte de la solución y tendrán un impacto significativo en el escenario de la reducción de emisiones.

Las tecnologías limpias de carbón, así como la captura y almacenamiento del carbono constituyen una vía para reducir nuestra producción global de emisión industriales (plantas de energías, refinerías, cementeras, acerías, etc.). Básicamente los esfuerzos se encaminan a separar el CO_2 procedente de las fuentes de emisiones de gases con presión del mismo y estabilización de forma segura y estable a una profundidad aproximada de 800 m. El CO_2 permanecería de este modo en un estado supercrítico enterrado durante miles de años, lo que permitiría ir eliminándolo de nuestra atmósfera.

Palabras claves: tecnologías CAC, efecto invernadero, emisiones CO_2.

Abstract

Global agreement on Climate Change and the role human activities plays on it has been finally reached. The IPCC tells us about the consequences of not acting against this phenomenon (draughts, illness, ecosystems damaged, etc.), and the time is now to decide on what to do.

There is not a single winner solution that can posssibly solve this problem, but a set of pathways that must be used together rather than compete one against the other. Renewables energy sources (solar, wind, marine, geothermal), nuclear, energy efficient technologies, are part of the solution and will have a significant impact on emissions reduction scenarios.

Clean coal technologies, and carbon capture and storage, is another clear way to reduce our centrally produced industrial emissions (power plants, refineries, cement plants, steel manufacturing, etc.). Basically, we are now called to separate CO2 from exhaust gases, compress it and put it back to the ground safely, at depths around 800 metres from the surface. CO2 will stay in a supercritical state, buried for thousands of years thus being kept out of our atmosphere.

Key-words: CCS technologies, CO_2 emissions, green-house effects.

Hace ya algún tiempo que la expresión Cambio Climático ha sido asumida por todos como referencia al impacto ambiental de nuestras acciones y a las graves consecuencias que éstas pueden tener. Se trata de una cuestión amparada por un amplio número de expertos organizados en el seno de la ONU, el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático.

Las conclusiones plasmadas en su informe (IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007) son ciertamente reveladoras: el Clima está cambiando, sus consecuencias pueden ser devastadoras y el ser humano es, casi con toda probabilidad, el responsable de este cambio. Tales conclusiones no están exentas de polémica y de discusión a todos los niveles, políticos, académicos, empresariales, ecologistas, etc.; el debate está servido e incluso, como suele decirse, está en la calle.

Este clamor ha sido propiciado por agentes relevantes y campañas bien estructuradas y de innegable efecto, siendo la Marcha Verde promovida por el que fuera Vicepresidente de los Estados Unidos de Norteamérica, Al Gore, con su película "An Inconvenient Truth", la más reseñable (Fig. 1). Cabe destacar que en esta película, se hace referencia a las tecnologías que son objeto de este Seminario, las tecnologías de captura y almacenamiento de CO_2, subrayando el coste de no actuar frente al Cambio Climático y al papel significativo y creciente de estas técnicas.

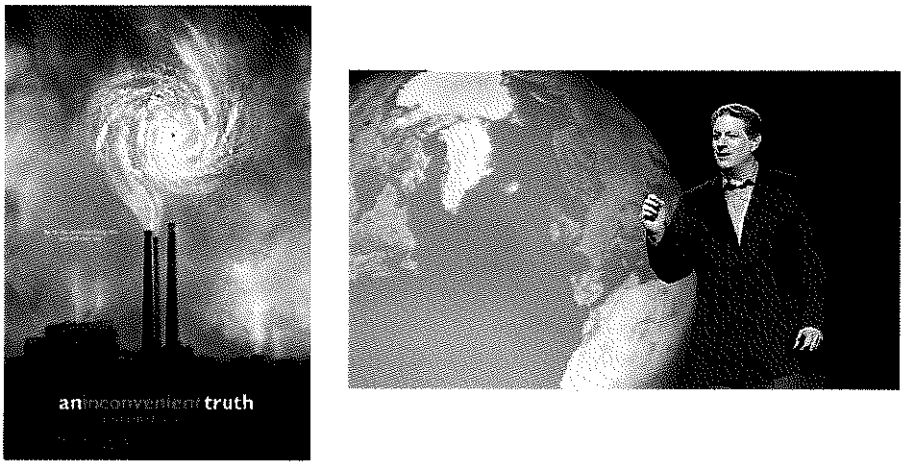


Figura 1.- Al Gore y cartel de su película "An Inconvenient Truth"

Los principales causantes de este Cambio Climático son los conocidos gases de efecto invernadero (CO_2, CH_4, NO_x, vapor de agua). Estas sustancias que emitimos en nuestros procesos productivos (generación de energía, por ejemplo) y en nuestra vida cotidiana (consumo y transporte), se acumulan en la atmósfera, aumentando su concentración y causando el Calentamiento Global (Fig. 2).

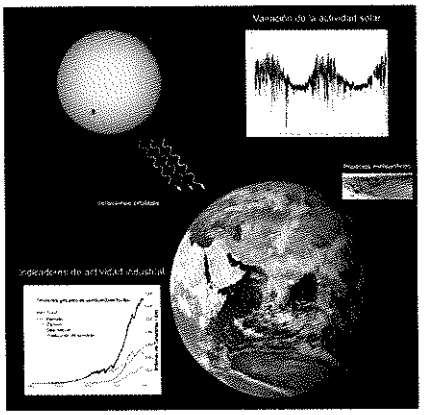


Figura 2.- Ilustración del efecto invernadero

La evolución de la concentración del dióxido de carbono (principal producto de la combustión, a su vez, el más habitual proceso generador de energía empleado) en la atmósfera se presenta en los mismos términos que la temperatura media en el planeta: sube la concentración de CO_2 y la Tierra se calienta (Fig. 3).

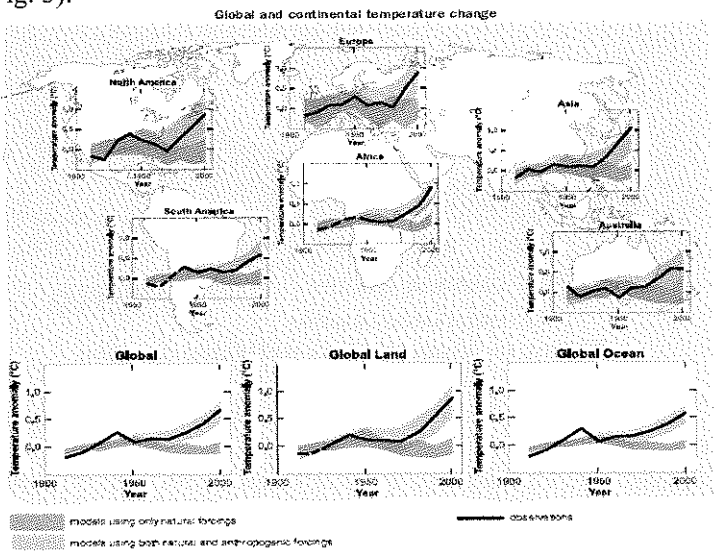


Figura 3.- Variación de las temperaturas medias

Desde un punto de vista de conservación de nuestro entorno, parece evidente la necesidad de actuar e incidir sobre nuestros comportamientos para evitar el Cambio Climático. También desde un punto de vista estratégico, a escala de país o de grupo empresarial, la acción contra el Cambio Climático se hace necesaria.

En España, el propio Presidente del Gobierno, José Luis Rodríguez Zapatero, en su discurso de investidura de 8 de Abril de 2008, comentaba este aspecto climático y energético, afirmando "Presentaremos pronto un Proyecto de Ley sobre Eficiencia Energética y Energías Renovables. Habrá, por tanto, fomento de la eficiencia y apoyo a la investigación y uso de estas energías, campo tecnológico en el que estamos en la vanguardia mundial (...) Se intensificará la investigación en captura y almacenamiento de CO_2".

En cuanto a los efectos que este Cambio Climático podría suponer para el planeta, otro factor determinante está en la evolución prevista de nuestra población mundial (Fig. 4), puesto que en los próximos años se producirá un aumento sustancial de la misma, siendo muy probable que, en un plazo de 20 años, se puedan alcanzar los 8 mil millones de personas (y, en 2050, los 9'3 mil millones).

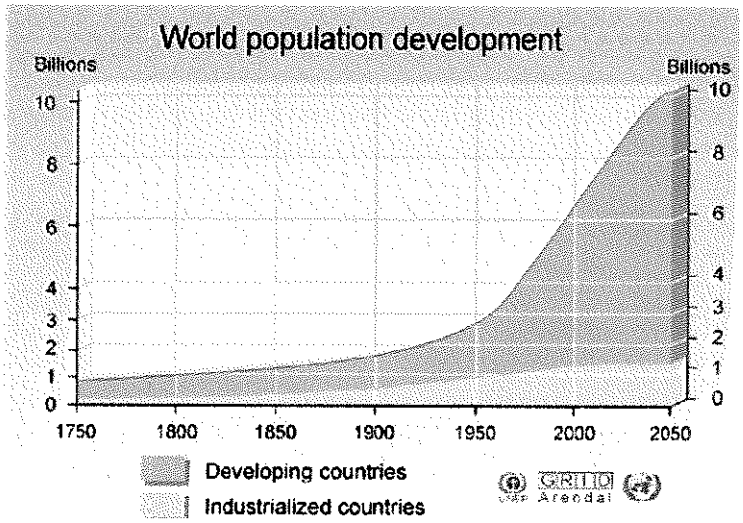


Figura 4.- Aumento de la población mundial

Este aumento de la población y su desarrollo asociado repercutirán en las demandas energéticas (y de todo tipo, de agua, por ejemplo) y en las emisiones asociadas a menos que se modifiquen las técnicas de generación. La situación se hace cada día más grave.

Los efectos antes mencionados pueden resumirse en escasez de agua, afección de ecosistemas en cadena, afección de cultivos de cereal, inundaciones y traslados poblacionales forzados y efectos sobre la salud, malnutrición y contaminación atmosférica (Fig. 5). Todos estos efectos se ven agravados o atenuados en función del límite que se consiga alcanzar para el aumento de la temperatura media del planeta, en un corto rango, de 1 a 5 °C.

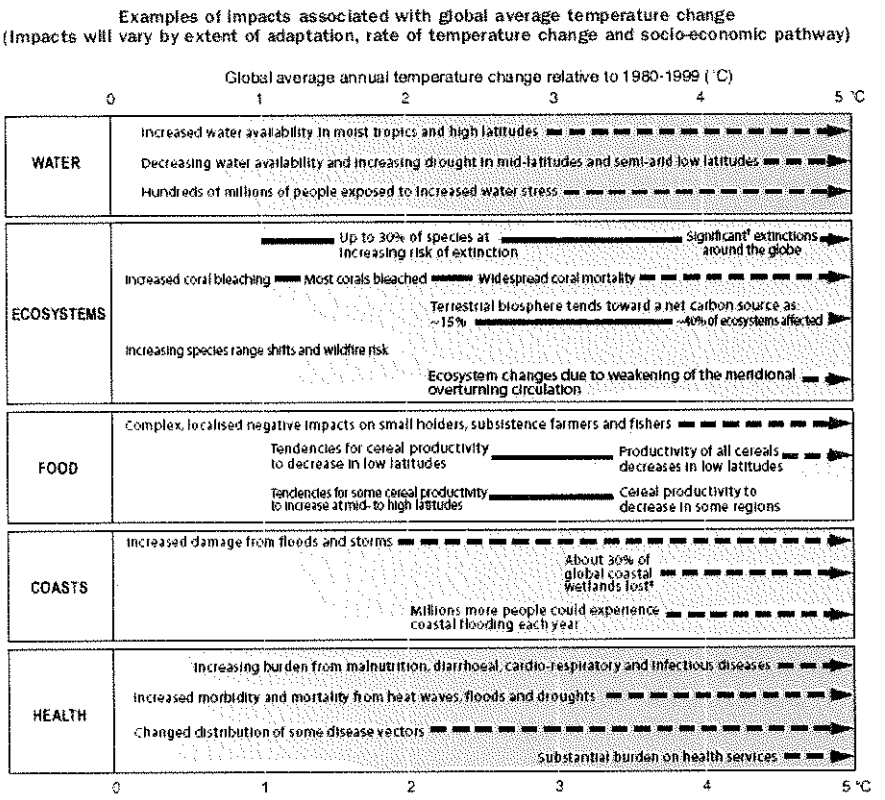


Figura 5.- Efectos del Cambio Climático frente a la elevación de temperaturas medias

Al margen de polémicas poco productivas en la mayoría de los casos, la realidad impone esa necesidad de actuar, aunque estas disensiones no son escasas ni aisladas. Básicamente, existen dos posturas diferentes con respecto a la CAC: la que la considera sólo una "huida hacia delante" y la que apuesta por ella como tecnología imprescindible para frenar el Cambio Climático.

Como ejemplo, citar a Ecologistas en Acción o a GreenPeace: "aceptar este tipo de opciones [CAC, es una forma] de "barrer bajo la alfombra", es aceptar propuestas que únicamente tratan de esconder los problemas, sin garantía alguna de resolverlos" y "no apoyamos la captación y almacenamiento de carbono (CCS) debido a los graves riesgos, así como a las limitaciones e incertidumbres asociadas a esta tecnología. Nos oponemos a que se dé prioridad financiera o política a la CCS en detrimento de las soluciones reales al Cambio Climático en el sector energético: la promoción de las energías renovables y de la eficiencia energética", respectivamente.

De lo anterior podría deducirse un claro rechazo del más que respetable movimiento ecologista internacional frente este conjunto de opciones tecnológicas. No obstante, también encontramos miembros de este movimiento posicionados a favor de las mismas, como WWF o Bellona: "Bellona considers CCS as the only viable large scale option to close the gap between energy production and demand in an environmentally sound way, thereby ensuring that climate changes and acidification of the oceans due to increased CO_2 concentrations in the atmosphere will be stabilised" y "Rapid deployment of demonstration plants is necessary to determine whether CCS is practical for broad application, and if it doesn't work we need to know even sooner", respectivamente.

Quiere decirse con todo esto, que el consenso absoluto al respecto de una opción tecnológica y las bondades asociadas a su implementación masiva no está alcanzado, pero queda claro que es una opción con ventajas e inconvenientes que no conviene ocultar, sino más bien limitar desde el rigor científico, técnico y económico.

Desde los países más desarrollados se quiere y se deben impulsar aquellas tecnologías de menor impacto ambiental, a pesar de su coste inicial, pero los países (grandes) en desarrollo requieren de energía abundante y barata para sus habitantes y no renuncian a su derecho al progreso (en las condiciones que otros hicieron antes que ellos).

Los discursos son pues muy diferentes en cada región del planeta atendiendo a su grado de madurez, pero las necesidades pueden y deben conciliarse. Hacía mención antes a la estrategia y, efectivamente, actualmente ésta se concibe desde una visión (y para con un mercado) global. Desde un país desarrollado y maduro, en el seno de la Unión Europea, en el que los empleos y actividades más tradicionales pueden perder competitividad frente a la oferta masiva procedente de China, India o Brasil, hay que apostar por las opciones más avanzadas y de mayor valor añadido.

El futuro es de aquellas soluciones tecnológicas que permitan cubrir las demandas energéticas, disminuyendo drásticamente el impacto ambiental (Fig. 6):

- Tecnologías eficientes orientadas al ahorro energético (transporte, edificación y sistema eléctrico, principalmente).
- Energías renovables (eólica y solar, aumentando su contribución al "mix" energético).
- Biocombustibles (desplazamiento de los combustibles fósiles).
- Energía nuclear (cada vez más presente en el debate energético).
- Captura y almacenamiento de CO_2 (CAC).

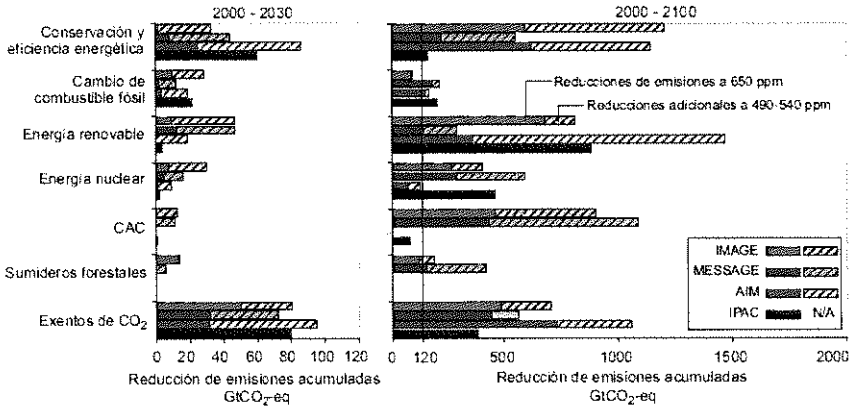


Figura 6.- Contribución de diferentes opciones a la reducción de emisiones en generación

Las tecnologías CAC se presentan como una alternativa directa a la reducción de emisiones en grandes focos localizados de combustión (térmicas, cementeras, siderúrgicas, refinerías, etc.) (Tabla 1).

Process	Number of sources	Emissions ($MtCO_2$ yr^{-1})
Fossil fuels		
Power	4,942	10,539
Cement production	1,175	932
Refineries	638	798
Iron and steel industry	269	646
Petrochemical industry	470	379
Oil and gas processing	Not available	80
Other sources	90	33
Biomass		
Bioethanol and bioenergy	303	91
Total	7,887	13,466

Tabla 1.- Emisiones asociadas a grandes focos localizados

Dado que deberemos seguir empleando combustibles fósiles para mantener nuestra competitividad, implementemos procesos que tomen las emisiones resultantes y las conduzcan hacia zonas aisladas de la biosfera, sean pozos exhaustos de petróleo o gas, sean otro tipo de estructuras geológicas adecuadas con sellos que garanticen el aislamiento seguro y prolongado (miles de años) del CO_2 de la atmósfera.

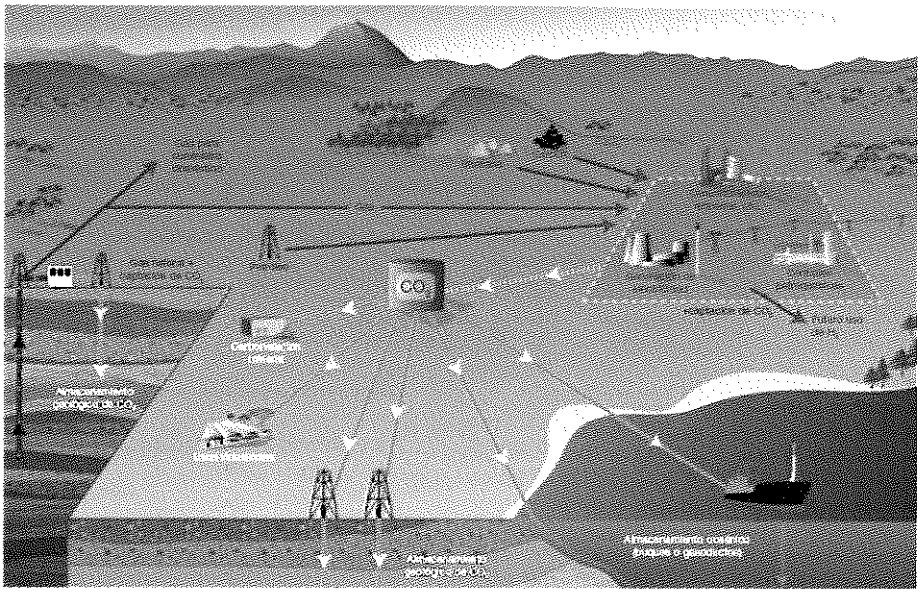


Figura 7.- Esquema integrado de CAC: captura, transporte y almacenamiento

Durante la ponencia que se ha presentado en el Seminario de la Real Academia Sevillana de Ciencias, abordamos las diferentes perspectivas que se tienen al respecto de las tecnologías CAC y de su potencial para reducir las emisiones liberadas en la atmósfera (Fig. 7).

La captura y el almacenamiento de dióxido de carbono (CAC) constituyen un proceso consistente en la separación del CO_2 emitido por la industria y fuentes relacionadas con la energía, su transporte a un lugar de confinamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo.

Representan a todo un conjunto de opciones tecnológicas, pero siempre conllevan un coste adicional: el aporte de energía necesario para reducir las emisiones originales, genera nuevas emisiones (Fig. 8). Quiere decirse así, que no existen soluciones "milagrosas" y que si necesitamos modificar los ciclos productivos para conseguir fines adicionales a los originalmente establecidos (energía, antes, energía limpia, ahora), hemos de saber que necesitamos elementos y subciclos adicionales.

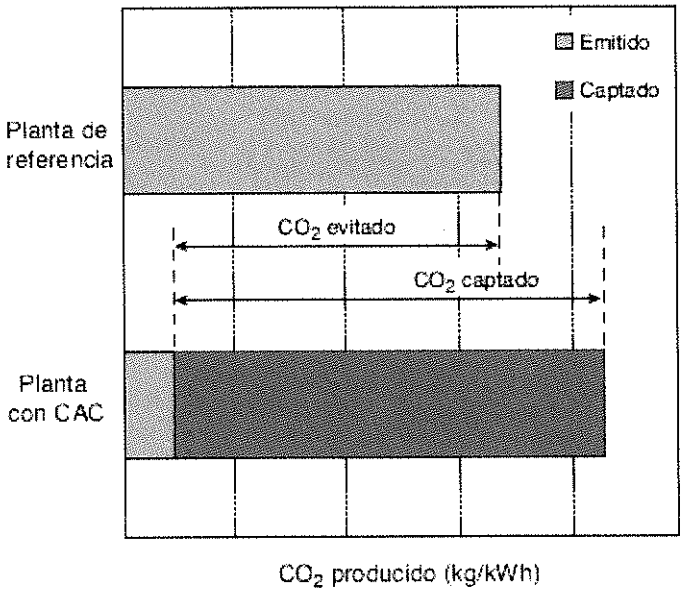


Figura 8.- Plantas que captura CO_2: consumen y generan más que el ciclo original

Estas diferentes opciones de captura de dióxido de carbono se clasifican de acuerdo a diferentes categorías, usualmente atendiendo a los ciclos energéticos en los que se integran (Fig. 9):

- *Post-combustión*: lavado/separación de gases de salida en puntos finales de proceso, mediante ciclos químicos o físicos, o combinaciones de los mismos. Necesario para centrales o industrias en operación, para su adaptación a "central limpia" o "industria limpia"
- *Pre-combustión*: separación de gases tras un paso previo de gasificación de los combustibles, tratando gas de síntesis en vez de gases de combustión. Los métodos o ciclos aplicados son similares pero se adaptan en función de las composiciones medias y las condiciones de operación (aquí, CO_2 más concentrado, mayores presiones de trabajo, etc.).
- *Oxi-combustión*: separación de gases tras la combustión, pero realización de este proceso en presencia de oxígeno, en vez de aire. Se pretende favorecer aquí la concentración del dióxido de carbono a capturar en los gases de salida. Presenta retos adicionales por suponer la inclusión de ciclos de separación de oxígeno del aire.

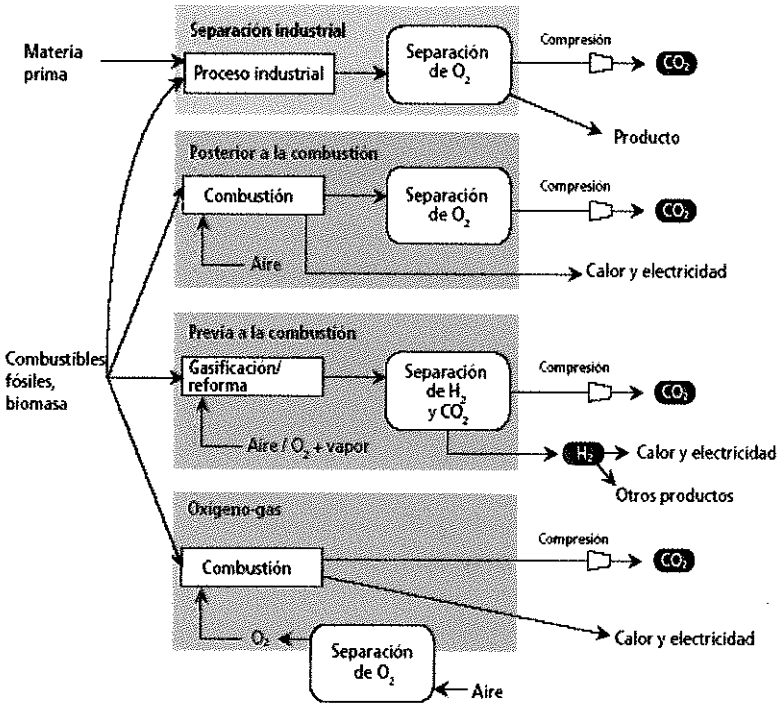


Figura 9.- Tipos de ciclos en tecnologías de captura de CO_2

Tras los procesos propuestos de captura, se debe disponer de una corriente compuesta casi exclusivamente de dióxido de carbono (y esa composición se encuentra en discusión en el Parlamento Europeo a consecuencia de la Directiva Comunitaria que regulará el almacenamiento geológico y el transporte entre focos y almacenes). Esta corriente que ha de ser almacenada en pozos exhaustos de petróleo y gas, formaciones salobres profundas o minas de carbón no explotables, es previamente comprimida hasta condiciones en torno a 100 bar y temperaturas de 30 ºC, correspondientes a las del dióxido de carbono supercrítico. Este estado es una especie de estado intermedio gas-líquido que permite y facilita su transporte e impulsión por conductos hasta su almacén final.

Esta actividad de transporte e inyección en subsuelo de dióxido de carbono es práctica habitual desde comienzos de los años 70 del pasado siglo XX en los Estados Unidos (Fig. 10). Efectivamente, el propósito en este caso era la inyección en pozos de petróleo para reducción de densidad del crudo que facilita su extracción. Este proceso se denomina EOR, o Enhanced Oil Recovery.

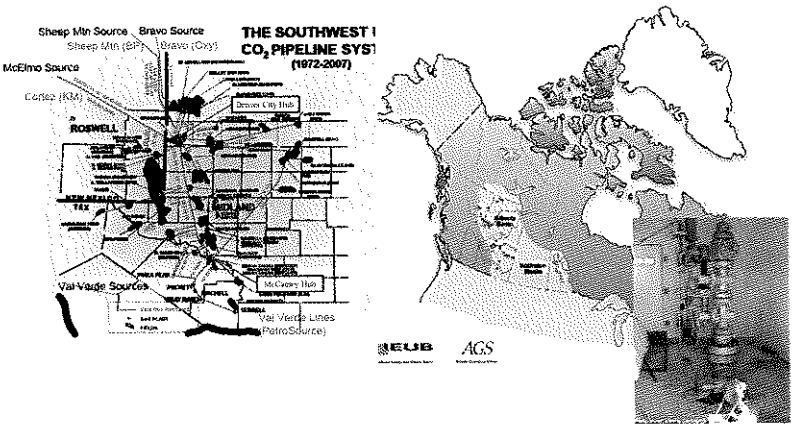
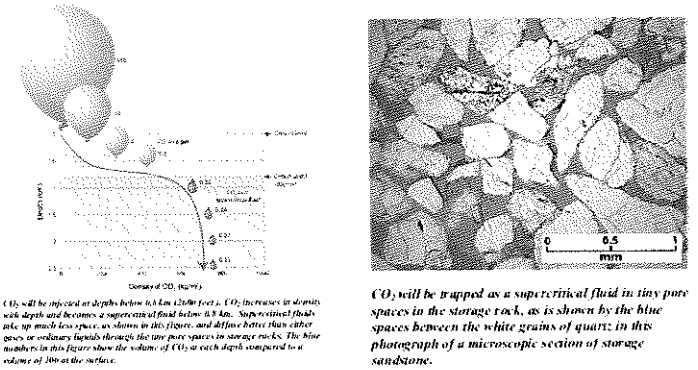


Figura 10.- Red de tuberias y sistemas de inyección de CO_2

Al respecto de la inyección de CO_2 supercrítico en el subsuelo, y únicamente a título ilustrativo, pues se trata de una ponencia introductoria, baste decir que la densidad del fluido en este estado mantiene una proporción de 100 a 1 respecto del gas en condiciones normales. Ello significa que una misma masa ocupa un volumen cien veces menor, lo cual es fundamental si contemplamos la posibilidad de utilizar almacenes subterráneos que hay que monitorizar para cuidar su integridad (Fig. 11).



CO_2 will be trapped as a supercritical fluid in tiny pore spaces in the storage rock, as is shown by the blue spaces between the white grains of quartz in this photograph of a microscopic section of storage sandstone.

Figura 11.- Densidad del CO_2 y rocas porosas

De hecho, cuando hablamos de almacenes para el CO_2, no estamos refiriéndonos precisamente a oquedades profundas, sino a estructuras o capas geológicas de un material de una porosidad, salinidad y potencia dadas (roca almacén), dispuesta a más de 800 metros de profundidad, a la que se superpone una capa de un material impermeable de espesor considerable (cientos de

metros). En los poros e intersticios de esa roca porosa es dónde el dióxido de carbono se aloja, desplazando el agua que los ocupa y llegando a disolverse en esa agua y, a largo plazo (cientos de años) solidificando por reacción con los minerales allí presentes (formando carbonatos).

El estado de la tecnología (Tabla 2) difiere en su madurez de unos conceptos a otros, pero en general, el consenso indica que la clave estriba en realizar investigación básica para nuevos conceptos de alta eficacia y eficiencia, demostrar a gran escala los conceptos maduros y reducir los costes (y las incertidumbres) con la experiencia.

CCS component	CCS technology	Research phase [1]	Demonstration phase [1]	Economically feasible under specific conditions [1]	Mature market [1]
Capture	Post-combustion			X	
	Pre-combustion			X	
	Oxyfuel combustion		X		
	Industrial separation (natural gas processing, ammonia production)				X
Transportation	Pipeline				X
	Shipping			X	
Geological storage	Enhanced Oil Recovery (EOR)				X[2]
	Gas or oil fields			X	
	Saline formations			X	
	Enhanced Coal Bed Methane recovery (ECBM)		X		
Ocean storage	Direct injection (dissolution type)	X			
	Direct injection (lake type)	X			
Mineral carbonation	Natural silicate minerals	X			
	Waste materials		X		
Industrial uses of CO_2					X

Tabla 2.- Estado de madurez de las tecnologías CAC

El sector eléctrico ha sido el primero en identificar los costes asociados a la implementación de esta solución para reducir sus emisiones a la atmósfera. El valor de la tonelada de CO_2 "ahorrada" debe cubrir estos costes: el mercado de emisiones europeo (EU Emission Trading Scheme) es pionero en la aplicación de un valor a este "bien" y así estimular las soluciones más eficientes (económicamente hablando) para resolver este problema incentivando al mercado.

Resumiendo los aspectos más significativos que tienen que ver con el papel de las tecnologías CAC en esta encrucijada energética actual, se podría afirmar lo siguiente:

- Necesidad: muy difícil, si no imposible, frenar el Cambio Climático recurriendo sólo a la producción de EERR y al ahorro/eficiencia energética.

- Urgencia: no será posible detener a tiempo el cambio climático, si esperamos a que se desarrollen soluciones alternativas, puede ser demasiado tarde.
- Diversificación: no hay una única solución, es preciso emplear todas las herramientas a nuestro alcance.
- Oportunidad: para grandes fuentes puntuales emisoras de CO_2 (no sólo a CCTT de fósil, sino a otros grandes focos emisores como cementeras, siderúrgicas, etc.) la CAC es la mejor opción.
- Flexibilidad: capacidad potencial de reducir costes generales de la mitigación, y aumentar la flexibilidad en la reducción de emisiones.
- Seguridad del Suministro: asociada a la generación eléctrica con carbón, es un factor clave para garantizar una menor dependencia de la importación de crudo.

En la ponencia realizada se presentaron las iniciativas más significativas que se están llevando a cabo en todo el mundo en este ámbito, para acabar constatando que se trata de una opción reconocida y con un cierto consenso (Tabla 3 y Fig. 12).

Nombre del proyecto	País	Inicio de la inyección (año)	Índice medio diario de inyección aproximado (tCO_2/día)	Almacenamiento total (previsto) (tCO_2)	Tipo de depósito para el almacenamiento
Weyburn	Canadá	2000	3 000-5 000	20 000 000	Recuperación mejorada de petróleo
In Salah	Argelia	2004	3 000-4 000	17 000 000	Yacimiento de gas
Sleipner	Noruega	1996	3 000	20 000 000	Formación salina
K12B	Países Bajos	2004	100 (1 000 programadas para 2006)	8 000 000	Recuperación mejorada de gas
Frio	Estados Unidos	2004	177	1 600	Formación salina
Fenn Big Valley	Canadá	1998	50	200	ECBM
Qinshui Basin	China	2003	30	150	ECBM
Yubari	Japón	2004	10	200	ECBM
Recopol	Polonia	2003	1	10	ECBM
Gorgon (Programado)	Australia	~2009	10 000	Se desconoce	Formación salina
Snøhvit (Programado)	Noruega	2006	2 000	Se desconoce	Formación salina

Tabla 3.- Tecnologías CAC en el mundo

Desde la UE, el reconocimiento es claro y está sustentado por unos objetivos francamente ambiciosos de reducción (20 % en 2020), por un esfuerzo legislativo importante para eliminar barreras no tecnológicas (borrador de Directiva Comunitaria que regula el almacenamiento geológico de CO_2 prevista para 2009 e inclusión en el mercado europeo de emisiones) y, adicionalmente, por una apuesta por la I+D (7° Programa Marco) y la demostración a escala de estas tecnologías (*Flagship Programme*).

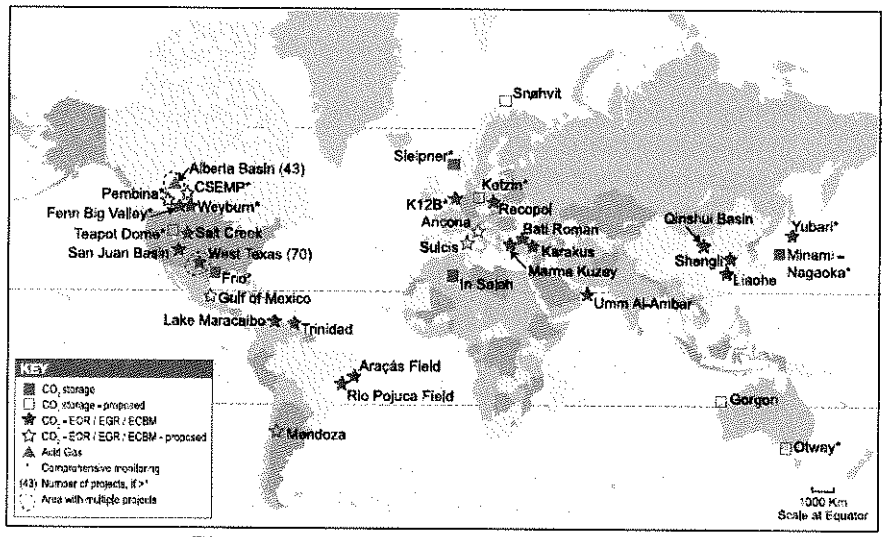


Figura 12.- Tecnologías CAC en el mundo

Una iniciativa no tecnológica sino económica (y muy necesaria) a nivel europeo ha sido la constitución del mercado europeo de emisiones, EU ETS, mencionado anteriormente, que se traduce en el establecimiento de unos límites de emisiones asignadas a grandes focos industriales emisores, de manera que han de negociar con los excedentes o excesos de CO_2 con otros participantes del mercado.

Por otra parte, se constituye y se apoya desde la Comisión Europea la Plataforma Tecnológica ZEP (Zero Emissions Platform) para el lanzamiento de un programa de demostración a escala real en toda la UE, denominado Flagship Programme y que cuenta con varios billones de euros de coste estimado, pero que persigue dotar a la industria europea (ampliamente representada en este foro) de una posición de referencia en estas tecnologías limpias que exportar posteriormente a economías emergentes.

Se han firmado de hecho acuerdos de colaboración con China para el desarrollo de estas tecnologías mediante proyectos piloto de escalas muy significativas. Actores tecnológicos y compañías eléctricas y petroleras de primer orden implicados en este ámbito son Alstom, Schlumberger, Foster Wheeler, Siemens, RWE, Eon, Endesa, Vattenfall, Total, Air Liquide, Shell, etc.

Noruega, país pionero en esta materia a través de sus experiencias en el Mar del Norte, se ofrece a la UE para garantizar tecnología y también capacidad física en sus pozos y estructuras que albergarían todas sus emisiones de CO_2 previstas, incluso, para cientos de años. Pionera en la imposición de un impuesto sobre el CO_2 emitido a la atmósfera y sede de la primera experiencia a gran escala en Sleipner (Mar del Norte) desde 1991. Las imágenes obtenidas mediante técnicas de monitorización de pozos para el seguimiento del CO_2

inyectado en Utsira han recorrido el mundo ilustrando la seguridad asociada al almacenamiento geológico (Fig. 13).

Cuenta con una compañía estatal petrolera, StatoilHydro, volcada con esta opción y líder de algunas de las iniciativas más relevantes en CAC (Sleipner, Mongstad, Snøhvit). En su tejido industrial, infraestructuras y tecnología petrolífera se unen a una geología especialmente apta para el almacenamiento: se proponen como el "almacén" de Europa con una capacidad estimada para 600 años de emisiones de toda la Unión Europea.

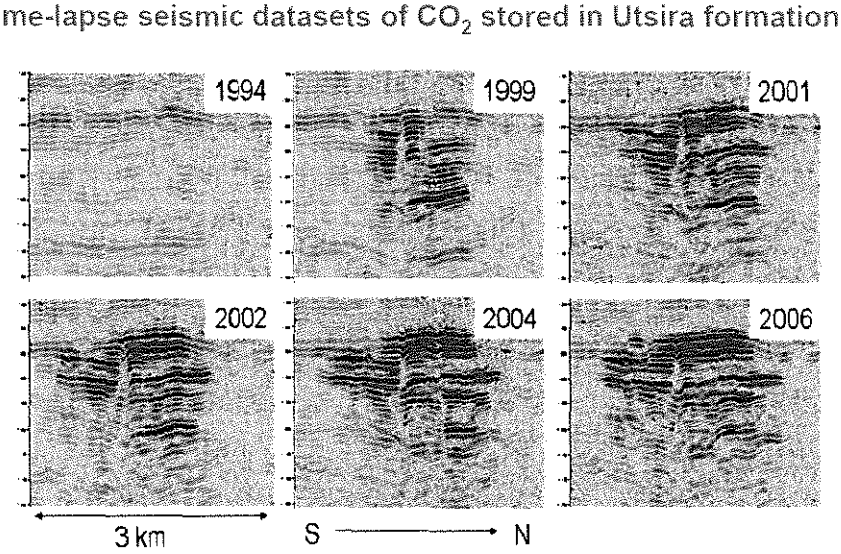


Figura 13.- Perfiles sísmicos asociados al seguimiento de CO_2 inyectado

Otra iniciativa del gobierno noruego ha sido la constitución de la empresa público-privada Gassnova, creada para coordinar el interés del gobierno noruego y apoyar el desarrollo de las tecnologías CAC, a través de un programa tecnológico (CLIMIT) para incentivar plantas térmicas de gas natural con CAC con una fuerte componente de I+D y un presupuesto aproximado de 16 millones de euros anuales.

En EEUU, coexisten varios programas de I+D (*Carbon Sequestration Technology, FutureGen Industrial Alliance, Regional Partnerships for Carbon Sequestration*) que apuestan por las tecnologías limpias de combustión y la demostración de las capacidades de las CAC, con énfasis especial en los ciclos térmicos basados en gasificación (IGCC), con más de 1 B$ de presupuesto, en colaboración con India y China.

Tras los 10 primeros años del Carbon Sequestration Program de I+D auspiciado por el DOE americano, se lanzó el programa integrado de búsqueda de soluciones CAC integrando a diferentes industrias y academias, Regional Partnerships for Carbon Sequestration, que han desarrollado un Atlas del CO_2 en

EEUU y Canadá para posibilitar la toma de decisiones relativa a la definición de infraestructuras basadas en focos y sumideros potenciales.

EEUU lidera un foro internacional denominado CSLF (Carbon Sequestration Leadership Forum) para la implicación de países en desarrollo ("building capacities").

Japón, partiendo de un nivel tecnológico en captura de CO_2 de primer orden, también está preparando legislación específica que le permita acometer la implementación de tecnologías CAC y se muestra activo en los foros internacionales más relevantes.

Australia ha sido pionera en la modificación de regulaciones existentes en el sector de hidrocarburos para permitir el desarrollo de estas tecnologías que se alinean con sus objetivos de progreso hacia las "bajas emisiones". Existen varios proyectos a gran escala que se están proponiendo en este país como el Otway Project liderado por el *Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies*.

China aboga en su Ley de Energía recientemente lanzada por la Oficina Nacional de la Energía por el fomento de las energías renovables y las tecnologías limpias, habiendo lanzado un programa en cooperación con la UE y con el Reino Unido en torno a un gran proyecto, GreenGen, de demostración de IGCC para generación de hidrógeno y captura y almacenamiento de CO_2 (Fig. 14).

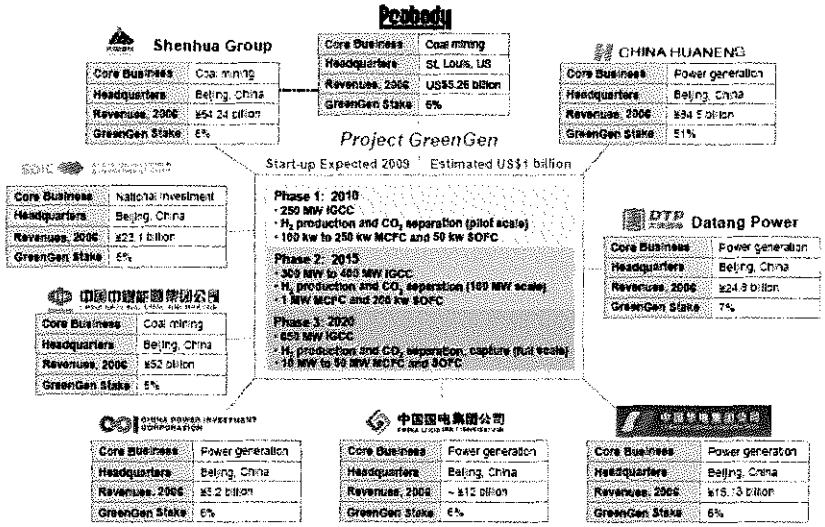


Figura 14.- Estructura del Proyecto GreenGen en China

Brasil, aún reclamando su derecho a una energía barata como base para su crecimiento, está apoyando grandes proyectos de demostración de CAC en relación con sus infraestructuras petrolíferas y de carbón (Fig. 15).

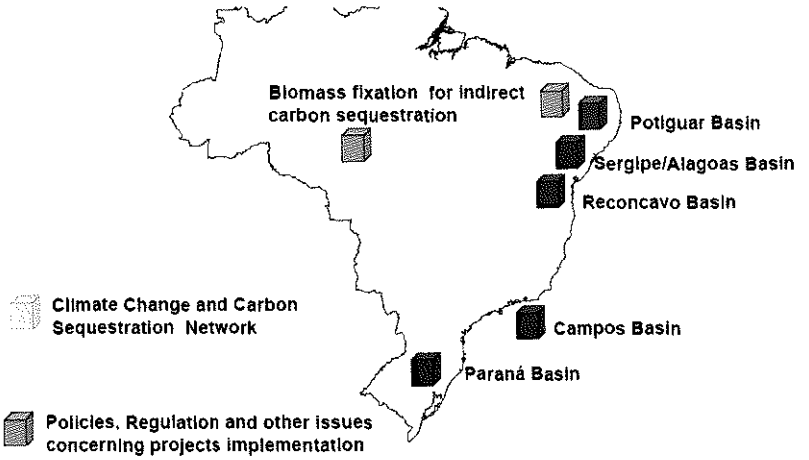


Figura 15.- Estrategia de Petrobras en relación con las tecnologías CAC

Como conclusión, cabe destacar que la apuesta es decidida y generalizada, a pesar de que existen retos importantes para la implementación de estas tecnologías, como son:

- *Retos técnicos*: los procesos de captura y separación del CO_2 de los gases de combustión no presentan actualmente valores viables de eficacia y el coste energético asociado a los mismos es muy elevado; los conocimientos sobre el comportamiento del CO_2 en subsuelo una vez inyectado no están suficientemente contrastados con experiencias a gran escala. Inversión en I+D y en programas de demostración son claves para revertir esta situación
- *Retos económicos*: aún avanzando en los procesos técnicos, el coste de implementación de estas tecnologías en las plantas de combustión existentes, y previstas, es considerable. A la I+D anteriormente citada, se unen aquí propuestas en el marco de los mercados de emisiones y una rentabilidad creciente con la escalada de precios asociada al barril de petróleo. Clave es también la visión que propugna el Informe Stern: el coste de implementar estas tecnologías limpias es relativo al coste de no actuar
- *Retos sociales*: a nuestro entender una de las claves principales para la aplicación de estos procesos. Informar y comunicar de manera transparente a la sociedad al respecto de la seguridad para las personas y para el medioambiente será esencial para la aceptación de las tecnologías CAC. La primera respuesta ante el conocimiento de esta opción es de rechazo, aunque se percibe un cambio significativo al aportarse una exposición clara y rigurosa de los beneficios potenciales.

CAPÍTULO II

TECNOLOGÍAS DE CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO_2

Juan Carlos Ballesteros Aparicio
Subdirector de Investigación, Desarrollo e Innovación de ENDESA
jcballesteros@endesa.es

Resumen

En este trabajo se describen en detalle las tres fases de las tecnologías de captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CAC): captura, transporte y almacenamiento, con especial referencia a los procesos de captura post-combustión, precombustión y oxicombustión.

Palabras claves: captura de CO_2, precombustión, post-combustión, oxi-combustión, transporte, almacenamiento.

Abstract

This paper describes in detail the three steps of the carbon capture sequestration (CCS): the capture options, the transport and the storage. Particular attention is paied to the capture process: post-combustion, precombustion and oxy-combustion.

Palabras claves: CO_2 capture, precombustion, post-combustion, oxy-combustion, transport, storage.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Escenario actual

La Agencia Internacional de la Energía (IEA) predice un incremento importante de la demanda en el consumo de energía primaria hasta el año 2030. En el sector de la generación eléctrica, se espera que la demanda se duplique, requiriéndose la instalación de 5.000 GWe de nueva potencia. Este aspecto unido a otros de carácter económico y de seguridad de suministro, hace que los combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo) deban permanecer como pieza clave en la escena energética.

En una escala global, los escenarios y las proyecciones realizadas para 2030 (IEA, 2006) indican un incremento en la demanda de carbón, gas natural, petróleo, y que:

- La energía nuclear y las renovables se utilizarán, pero a una escala menor que los combustibles fósiles.
- Si no se ejecuta una política de medidas e incentivos para reducir las emisiones, éstas crecerán hasta doblarse en 2030.
- Los combustibles fósiles seguirán dominando el sistema energético, con una cuota de entorno al 85 %.
- La Unión Europea como uno de los mayores consumidores de energía y mayores emisiones de CO_2, deberá contribuir intensificando sus esfuerzos, sobre todo en el ámbito de la transferencia tecnológica.

España ha adquirido un compromiso doble en el ámbito internacional. Por un lado, con la ratificación del protocolo de Kioto, debe limitar el aumento de gases de efecto invernadero (GEI). Adicionalmente, debe solidariamente contribuir a la reducción del 8% de las emisiones de CO_2 para la Unión Europea. Como consecuencia de ambos compromisos debe limitar el crecimiento de las emisiones de CO_2 a un 15 % sobre el valor de 1990 para el período 2008-2012. El reto es importante, ya que en el año 2005 las emisiones de CO_2 estaban un 45 % por encima de las de 1990, siendo España el país más alejado del cumplimiento de los objetivos establecidos.

Aunque los estudios de perspectiva energética con el horizonte 2030, sitúan a la reducción eléctrica con renovables en porcentajes superiores al 30%, el carbón continuará jugando un papel importante cuyo porcentaje se estima superior al 15%, al redecir un incremento de su utilización, una vez se generalicen las tecnologías de captura y almacenamiento.

Una de las acciones llevadas a cabo por la EU para dar solución al problema de cambio climático fue la implantación en 2005 del mercado de derechos de emisión.

España, en el Plan Nacional de Asignación de Emisiones fija como objetivo, que las misiones de CO_2 en el período 2005-2007, se estabilicen en la media de las emisiones de los años (2000-2002), con un incremento adicional del 3,5% para incremento de actividad y nuevos entrantes.

Se establece un esfuerzo de reducción adicional en el período 2008-2012, de tal manera que, al final del mismo, las emisiones no deberían sobrepasar un 37 % a las del año 1990. Esta cifra se piensa alcanzar sumando al objetivo de limitación del Protocolo de Kioto (+15 %) la estimación de absorción por sumideros (un máximo del 2 %) y los créditos que se obtendrán por medio de mecanismos de flexibilidad (un máximo del 20%).

Por otra parte, el Plan de Acción de la Unión Europea para el desarrollo de las tecnologías de captura, transporte y almacenamiento (CAC) contempla la construcción de 12 plantas industriales de demostración de combustibles fósiles con sistema de captura de CO_2, que entrarán en servicio a partir del 2015.

Para el año 2020 el objetivo de reducción de emisiones de CO_2 en la Unión Europea es del 20 % respecto a las de 1990. Antes de 2020 las plantas que se construyan deberán estar preparadas para instalar sistemas de captura ("Capture Ready") y almacenamiento de CO_2 (CAC). Y después del 2020 las plantas de combustibles fósiles tendrán obligatoriamente sistemas CAC.

El Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC) en su reciente informe [IPCC, 2007] concluye lo siguiente:

- Las emisiones de gases de efecto invernadero han aumentado un 70% desde 1970 hasta 2004. El crecimiento de las emisiones directas en este periodo fueron un 120% en transporte, un 65% en industria y un 40% en uso de la tierra, cambio del uso de la tierra y deforestación.
- Con las políticas actuales de lucha contra el cambio climático y desarrollo sostenible, las emisiones globales de gases de efecto invernadero continuarán creciendo en las próximas décadas.
- Entre las tecnologías clave actualmente disponibles comercialmente para reducir las emisiones en el sector energético destacan: Mejora de la eficiencia en suministro y distribución; aumento del uso de las energías renovables; cogeneración de calor y generación eléctrica; aplicación temprana de la captura y el almacenamiento de CO_2.
- Entre las tecnologías clave que estarán disponibles comercialmente antes de 2030 destacan: La captura y el almacenamiento de CO_2 para instalaciones de generación eléctrica de gas, biomasa y carbón, energías renovables avanzadas, incluyendo energía de las olas y mareas, solar de concentración,..
- La captura y almacenamiento de CO_2 en formaciones geológicas profundas es una nueva tecnología con gran potencial de reducción de emisiones en 2030.
- Con el fin de estabilizar la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera, es necesario que las emisiones alcancen un pico y comiencen a reducirse a partir de ese momento.
- Los esfuerzos para reducir las emisiones en las próximas dos o tres décadas tendrán un mayor impacto en las oportunidades de alcanzar menores niveles de estabilización.

- El rango de niveles de estabilización evaluados puede alcanzarse mediante la utilización de un portafolio de tecnologías actualmente disponibles y de tecnologías que se espera sean comerciales en las próximas décadas, como por ejemplo:

  - Eficiencia energética
  - Uso de energías renovables
  - Uso de la tecnología de captura y almacenamiento de CO_2

La Administración Española a través del Ministerio de Medio Ambiente (Dirección General de la oficina española de Cambio Climático) emitió el pasado mes de febrero un documento de lucha contra el cambio climático [Ministerio Medio Ambiente, 2007] en el cual ya se contempla acciones en Captura y Almacenamiento geológico de CO_2.

Este escenario supone el establecimiento de un marco institucional tanto a nivel nacional, europeo y norteamericano que va a obligar a las empresas de generación a adoptar la implantación de tecnologías de captura y almacenamiento de CO_2 para sus centrales térmicas de combustible fósil a partir de 2020.

Actualmente el coste del CO_2 capturado mediante estas tecnologías es elevado se prevén mejoras tecnológicas que reduzcan su coste, a unos 20-30 euros por tonelada de CO_2 capturado y almacenado para el año 2020, siendo este uno de los objetivos prioritarios de la EU.

1.2. Opciones para reducir las emisiones de CO_2

La Figura 1 muestra diversas vías para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Por una parte están las estrategias de mitigación, en las que se cuenta con medidas indirectas, ya sea a través de fijación natural por medio de biomasa o mediante técnicas de fertilización de océanos.

Como medidas directas se puede jugar con la selección adecuada de combustibles que contengas un bajo ratio de carbono/hidrógeno o bien recurriendo a otras energías primarias como la nuclear o las renovales. También es una medida directa la mejora de la eficiencia, tanto desde el lado de la generación como desde la demanda.

Por último, otra medida directa consiste en la captación de los gases de efecto invernadero en la salida de los grandes focos emisores, como las centrales térmicas de combustibles fósiles. Una vez capturados se puede llevar a cabo un almacenamiento en océanos, que es una opción descartada hoy día a nivel internacional, o un almacenamiento geológico en diversas formaciones sedimentarias. Entre ellas se encuentran las técnicas de recuperación de petróleo y gas natural (EOR y EGR respectivamente) en yacimientos casi agotados dando lugar a una producción terciaria de dichos combustibles o bien almacenar el CO_2 en formaciones salinos profundas.

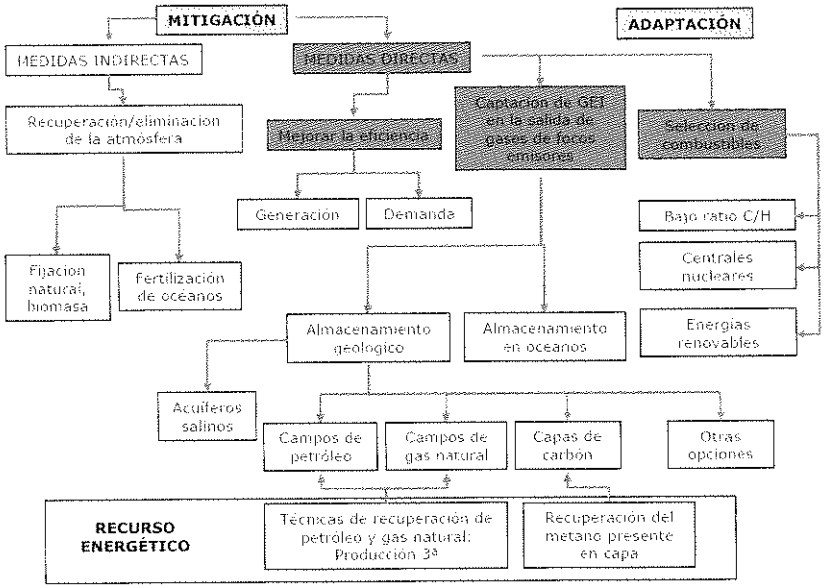


Figura 1.- Opciones para reducir las emisiones de CO_2

2. CAPTURA DE CO_2

Antes de abordar las diferentes tecnologías es preciso puntualizar que las tecnologías CAC presentan tres fases bien diferenciadas:

- ***Captura*** propiamente dicha del CO_2 producido en los grandes focos de emisión, por ejemplo una central térmica. Supone un elevado coste de instalación, implicando además una pérdida de eficiencia.
- ***Transporte*** del CO_2 capturado hasta el lugar de su almacenamiento. Se puede aplicar la experiencia en transporte a gran escala de gas natural, aunque sería preciso analizar problemas de corrosión, así como de fugas y su control.
- ***Almacenamiento*** en un depósito sedimentario adecuado. Es preciso poder contar con una demostración a gran escala. Por otra parte, es imprescindible llevar a cabo una buena labor de información con objeto de que toda la tecnología CAC, pero especialmente la fase de almacenamiento, cuente con aceptación social. En este sentido es preciso demostrar a la sociedad en general la seguridad e integridad de estas instalaciones y demandar de los Gobiernos un marco legislativo adecuado que regule estas actividades.

El objetivo de la captura de CO_2 es producir una corriente concentrada de CO_2 que puede transportarse fácilmente a un lugar de almacenamiento seguro. La captura de CO_2 se puede emplear en centrales eléctricas de carbón, lignito y gas natural, en refinerías, plantas de cemento, químicas,... Especialmente atractiva resulta su aplicación a procesos con biomasa donde implicaría emisiones netas negativas de CO_2.

La Figura 2 muestra todas las técnicas de captura de CO_2 en función del lugar donde se realiza. Por una parte está la captura posterior a la combustión donde una vez realizada la combustión el CO_2 se separa de la corriente de gases por diferentes técnicas, como la absorción química o física. Puede aplicarse a centrales tanto existentes como de nueva construcción.

Las técnicas previas a la combustión persiguen obtener un gas de síntesis, ya sea a partir de un combustible sólido, previa gasificación, o gaseoso, que tras llevarlo a un reformador produce CO_2 e hidrógeno. Es una tecnología muy ligada a las plantas GICC, presentando el atractivo de la producción de hidrógeno para la futura economía del mencionado vector energético.

La tecnología de oxicombustión consiste en llevar a cabo la captura durante la combustión empleando para ello como comburente sólo oxígeno en lugar de aire.

Finalmente existen procesos industriales en los que a partir de un combustible y otras materias primas se obtiene un producto (gas, amoniaco, acero, ...) y una corriente de gases rica en CO_2 apta para llevarla a la fase de compresión, transporte y almacenamiento.

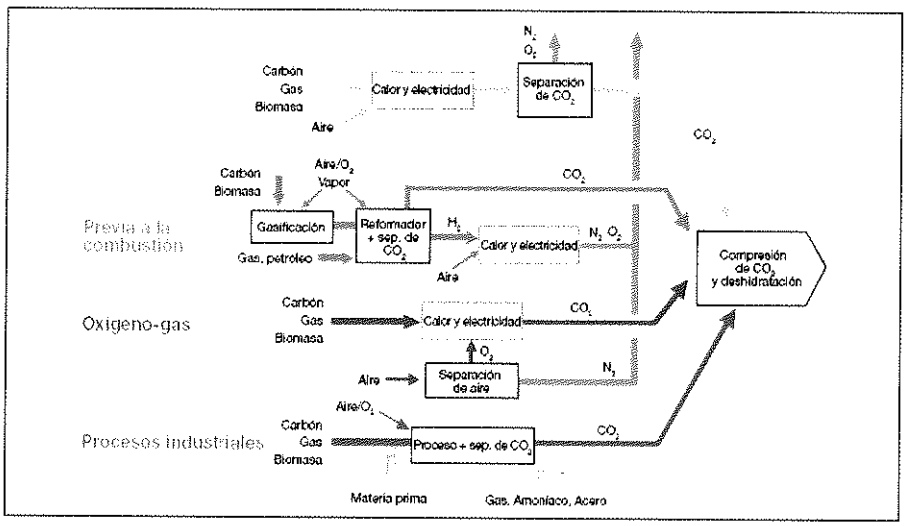


Figura 2.- Visión general de los procesos y sistemas de captura de CO_2

A continuación se presenta un resumen del estado del arte de las tecnologías más prometedoras de captura de CO_2 en centrales térmicas.

2.1. Captura posterior a la combustión: Postcombustión

Estos procesos tratan de separar el CO_2 tal y como se encuentra en los gases de escape, sin haber realizado ninguna operación previa a la combustión propiamente dicha.

Absorción

Los procesos de absorción química de CO_2 constituyen el método más utilizado industrialmente para la separación de CO_2 de un flujo de gases, siendo una tecnología madura en el campo de la purificación de gas natural y la producción de CO_2 para usos comerciales (industria de la alimentación, producción de NH3 y urea para la producción de fertilizantes).

Los reactivos más comúnmente utilizados en los procesos de absorción química están basados en disoluciones acuosas de alcanolaminas, como la monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) y metildietanolamina (MDEA). También se utilizan variaciones y modificaciones de estas aminas como la alanina, el metilaminopropanol o la piperazina y compuestos con nombre comercial como "Econamine FG", "Kerr-McGee MEA", "ExxonMobil Flexsorb" o "BASF piperazines".

Existen diferentes tecnologías, como son la absorción (química o física), la adsorción, membranas, destilación criogénica, ... Entre las ventajas de estas tecnologías se pueden citar:

- Muchas de ellas están disponibles comercialmente, especialmente la absorción química, si bien en esas aplicaciones los volúmenes de gases son menores que en una central térmica y además el CO_2 no va acompañado de otras impurezas.
- Requiere menores modificaciones de las centrales existentes.
- Permite utilizar varios sistemas en serie de forma que se optimice el proceso.

Entre las desventajas de esta tecnología, particularizadas para una central térmica de carbón:

- Mayor volumen de gases a tratar que en tecnologías precombustión.
- La presencia de impurezas (SOx y NOx) afecta al sistema de captura, siendo precisa una etapa de compresión posterior.
- El proceso requiere nuevas materias primas, muchas de ellas tóxicas y por tanto peligrosas.

La absorción química presenta un esquema como el mostrado en la Figura 3. La Figura 4 muestra un esquema algo más detallado de una planta de absorción química donde se aprecian las dos torres.

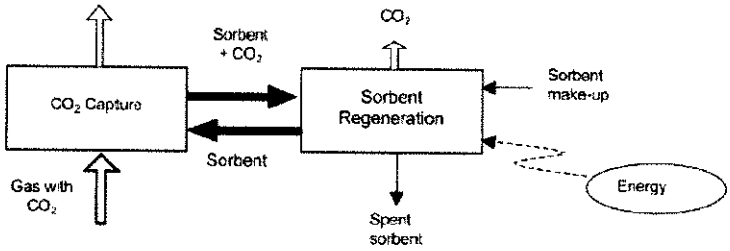


Figura 3.- Esquema del procedo de absorción química como tecnología de captura posterior a la combustión

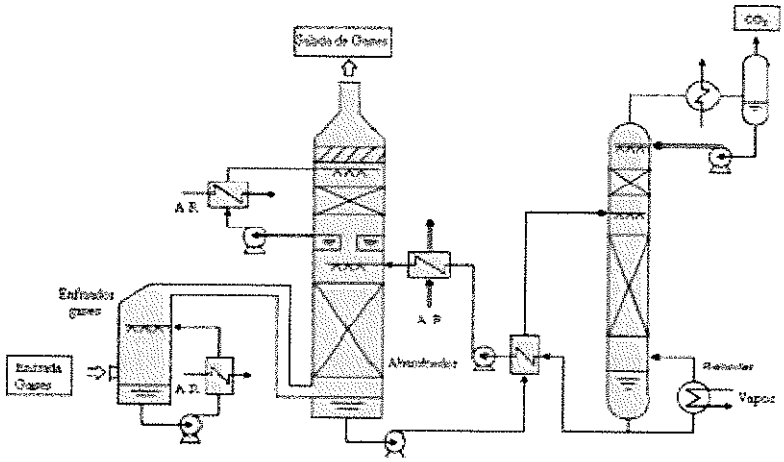


Figura 4.- Esquema de una planta de absorción química

El gas que contiene el CO_2 se introduce por la parte inferior del absorbedor y asciende por éste, pasando a contracorriente con la disolución de absorbente.

La solución rica en CO_2, denominada absorbente rico, se calienta mediante un intercambiador de calor, a contracorriente con la disolución de absorbente regenerado proveniente de la columna de regeneración y se introduce posteriormente por la partesuperior de esta columna.

El absorbente regenerado que sale por la parte inferior de la columna de regeneración, después de un enfriamiento parcial en el intercambiador de calor absorbente regenerado/absorbente rico, se enfría todavía más en un intercambiador de calor con agua o aire, y se introduce en la parte superior del absorbedor para así completar el ciclo.

El gas rico en CO_2 que ha sido extraído del absorbente en la columna de regeneración se enfría para así condensar una gran parte del vapor de agua. Este

agua condensada se reenvía al proceso para evitar que la disolución de aminas sea cada vez más elevada.

La principal desventaja de esta tecnología es que requiere unos gases de combustión muy limpios de impurezas, SO_X y NO_X y cenizas, ya que la presencia de estos compuestos limita la vida del absorbente. Esto impide su uso en centrales de carbón a menos que se tengan gases de escape especialmente limpios. La otra desventaja fundamental, es el alto consumo energético en la regeneración del absorbente.

Existen también esquemas de aplicación de tecnología postcombustión a centrales de ciclo combinado. El principal problema aquí es que la concentración de CO_2 en los productos de la combustión es mucho menor que en una central térmica de carbón (2 a 3% frente a 10 ó 15%). Esto dificulta mucho el proceso de absorción química, complicando la instalación y elevando considerablemente la inversión. Para evitarlo se trabaja en esquemas de recirculación de gases con los que lograr un aumento de la concentración de CO_2, llevándolo al 8 ó 10%, que resulte aceptable para un sistema de absorción química.

Ciclos de Carbonatación – Calcinación

Uno de los procesos más prometedores de captura de CO_2 para centrales térmicas existentes, es el basado en el ciclo calcinación-carbonatación (Figura 5). En este tipo de ciclos químicos se separa el CO_2 procedente de los gases de combustión, mediante un proceso de carbonatación, donde la corriente de gases de la combustión se pone en contacto con CaO para formar $CaCO_3$ en unas condiciones de temperatura entre 600-700° C y presión atmosférica. El $CaCO_3$ formado en el carbonatador se descompone en el calcinador, mediante la adición de calor. Es en este proceso, donde se libera el CO_2 altamente concentrado y se forma CaO dispuesto a iniciar el ciclo en el carbonatador. La cámara de combustión del calcinador trabaja a una temperatura entre 875 y 925° C.

La **carbonatación** es una reacción exotérmica donde los reactivos CaO y CO_2 reaccionan para producir como producto $CaCO_3$. La energía que se desprende de esta reacción es de 430 kcal/kg$CaCO_3$.

$$CaO + CO_2 <=> CaCO_3 + Q\ (1.800\ kJ/kg\text{-}CaCO_3)$$

De igual forma, en el carbonatador, el SO_2 de los gases de combustión reacciona con el CO_2 para producir sulfatos. Está reacción, al igual que la anterior es exotérmica, incrementando la cantidad de calor disponible en el carbonatador (aspecto a tener en consideración, ya que la capacidad de desulfuración de este sistema podría eliminar la necesidad de la desulfuración por vía húmeda).

$$CaO + SO_2 + 0.5O_2 = CaSO_4 + Q\ (3.550\ kJ/kg\text{-}CaSO_4)$$

La **calcinación** es el proceso endotérmico a partir del cual se produce la desorción del CO_2 y CaO mediante la reacción inversa, en el intervalo de temperaturas entre 850° C y 900° C. El calor puede venir de un proceso de combustión con oxígeno como comburente, que permita alcanzar el rango de

temperaturas mencionadas, obteniendo una corriente rica en CO_2 que podremos llevar a un almacenamiento geológico.

Conceptualmente el proceso es sencillo, pero se complica en la práctica cuando se tienen en cuenta las condiciones necesarias para que se den cada una de las reacciones. La siguiente lista recoge algunas de ellas:

1. El proceso de carbonatación requiere una temperatura de entre 600° C y 700° C y debe ser controlada para mantener altos rendimientos de captura.
2. La temperatura necesaria en el proceso de calcinación debe ser controlada igualmente, manteniéndose al menos entre 850° C y 925° C.
3. La existencia de SO_2 en el gas de combustión hace que tenga lugar una nueva reacción exotérmica entre el CaO y el SO_2 para dar $CaSO_4$. Esto obliga a tener cuidado con la temperatura en la unidad de calcinación, para evitar descomponer el $CaSO_4$, que contaminaría la corriente de CO_2. Por otra parte, la presencia de $CaSO_4$ impone una cantidad extra de sólidos que circulan de forma inerte por el ciclo de captura.
4. La capacidad de trabajo del CaO no es infinita y se degrada de forma gradual a medida que se van acumulando ciclos de carbonatación-calcinación. En consecuencia, es necesario incorporar al proceso de captura y de manera continuada una corriente fresca de $CaCO_3$ que sustituya al CaO degradado que es purgado del ciclo. La dosificación de caliza fresca debe tener en cuenta la formación de Sulfato Cálcico en el carbonatador.
5. Conseguir elevadas eficiencias de captura requiere un compromiso entre las cantidades de CaO que circulan por el proceso y las cantidades de $CaCO_3$ nuevo que se repone en cada ciclo.

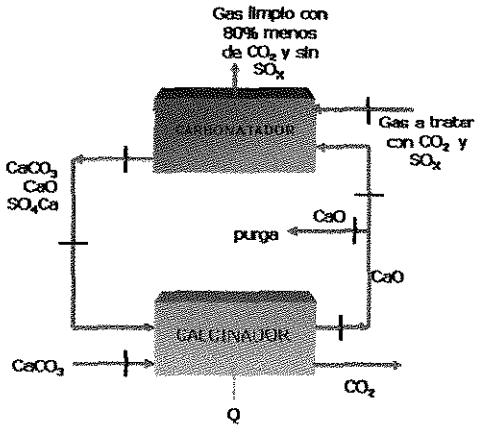


Figura 5.- Esquema de un ciclo de carbonatación-calcinación

2.2. Captura de CO_2 anterior a la combustión: Precombustión

Las tecnologías de precombustión pretenden eliminar la molécula de carbono existente en el gas de síntesis proveniente del carbón o gas natural, previo a su combustión en una turbina de gas en ciclo combinado. De esa manera se consigue un combustible cuyos principales componentes son hidrógeno y nitrógeno. Para ello el CO_2 presente en los gases ha de ser separado para su posterior compresión y almacenamiento. La principal ventaja de estos procesos es la mayor concentración del CO_2 en los gases y la baja cantidad de impurezas, lo que permite emplear un sistema de absorción química o física del CO_2 en condiciones muy favorables.

El gas de síntesis generado en un sistema IGCC, y que alimenta a la turbina de gas, es fundamentalmente CO e H_2.

La de-carbonatación en este proceso se consigue mediante la combinación de los siguientes pasos:

- Eliminación del H_2S y los mercaptanos (azufre orgánico) del gas de síntesis hasta niveles muy bajos.
- Conversión del CO en CO_2.
- Captura de CO_2 mediante un proceso de absorción química o física quedando en los gases tratados únicamente H_2 diluido con N_2.

Es una tecnología muy unida a la producción de hidrógeno por lo que podría ser interesante si la economía del hidrógeno se consolida. Se realiza principalmente en Gasificación Integrada en Ciclo Combinado (GICC) y en ciclos combinados. En todos los casos la idea es producir un gas de síntesis (H_2 y CO) que mediante un reactor de ajuste agua-gas ("Water Gas Shift") convierte el CO en CO_2. La Figura 6 muestra un esquema del proceso. Si el combustible es gas natural se requiere una primera etapa de reformado. Existen diferentes alternativas, como el reformado con vapor, el de oxidación parcial y el autotérmico, cada una con sus ventajas e inconvenientes. En todos los casos se obtiene un gas de síntesis que tras pasar por el reactor de ajuste agua-gas genera una corriente con H_2 y CO_2 de la que este último es separado mediante absorción química quedando así una corriente de hidrógeno bruto que seguidamente puede ser purificado.

La de-carbonatación del combustible (gas natural) se consigue a través de un proceso de reformado a partir de gas natural. Existen en la actualidad diferentes procesos de reformado del gas natural a nivel industrial, siendo los más interesantes los siguientes:

- Reformado auto-térmico (ATR) con soplado de aire.
- ATR con soplado de O_2.
- Reformado con vapor (SMR).

Las ventajas de este tipo de captura son:

- La separación mediante solventes químicos está probada. Los humos de salida se encuentran a mayor presión y con mayor concentración de CO_2 lo que reduce el coste de la captura.

- Los costes de compresión para el transporte son menores que en postcombustión ya que la corriente sale presurizada al estar integrada en ciclo combinado.
- La tecnología (GICC o ciclo combinado) consigue menor cantidad de impurezas (SO_x y NO_x).
- El producto principal es el gas de síntesis que puede ser utilizado directamente con fines comerciales.
- Es posible utilizar un amplio rango de combustibles fósiles.

La mayor incertidumbre existente en esta alternativa, es el empleo de un gas de síntesis con elevados porcentajes o enriquecido de H_2 como combustible en la turbina de gas.

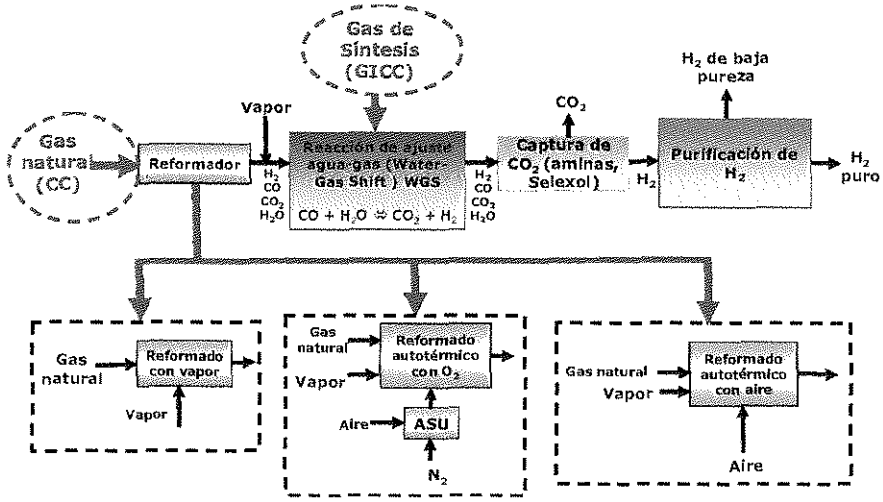


Figura 6.- Esquema de la captura previa a la combustión utilizando carbón o gas natural

2.3. Captura de CO_2 durante la combustión: Oxy-combustión

Las tecnologías de oxy-combustión están basadas en la combustión directa con oxígeno ausencia de nitrógeno. Para la obtención del oxígeno, es necesaria la presencia en el sistema de una unidad de separación de aire (ASU).

Los gases de combustión generados en este proceso de oxy-combustión, serán fundamentalmente CO_2 y H_2O, los cuales son fácilmente separables.

Las principales ventajas de está tecnología son los razonables costes de inversión asociados, así como el coste de la tonelada de CO_2 capturada (Se estima que se podría llegar alrededor de los 20euros/ton CO_2) y la flexibilidad y fiabilidad operativa que prometen similarlas a las existentes.

Algunas de las características de la combustión en este tipo de plantas son las siguientes:

- Alta temperatura en el hogar y elevada transmisión de calor por radiación, con disminución del volumen de la caldera y de la zona de recuperación de calor. Este efecto podría estar minorado por la opción CLFA.
- Baja formación de NO_X.
- Posibilidad de aparición de problemas de corrosión que exigen una cuidadosa selección de materiales en caldera.
- Hay producción neta de agua mediante la condensación de los gases de combustión.

Existen dos líneas claras de desarrollo de esta tecnología, una para lecho fluido circulante y otra para carbón pulverizado. En ambos casos los primeros diseños se están realizando con recirculación de gases de combustión. Mediante la recirculación de gases se consigue un mejor control de las temperaturas de combustión en caldera (punto crítico de esta tecnología), aunque por contra suponga un mayor consumo de auxiliares así como un mayor tamaño de la caldera y por lo tanto un incremento en el coste de inversión y operación. Se prevé que el porcentaje de gases recirculados, vaya disminuyendo en el diseño según se vaya adquiriendo experiencia en el comportamiento de esta tecnología a escala industrial.

La penalización en el rendimiento de estas plantas viene principalmente dado por el alto consumo energético que implica la ASU. A largo plazo se prevén mejoras en este campo mediante el empleo de otros sistemas de separación (membranas cerámicas).

Aunque en un estado menor de desarrollo y a falta de un esfuerzo importante, la oxycombustión en turbinas de gas se plantea como una opción de futuro para el diseño de los nuevos ciclos combinados. Este sería el posible diseño de un ciclo combinado en oxy-combustión.

La Figura7 muestra un esquema básico de esta tecnología. Al utilizar oxígeno puro como comburente los gases de combustión van a ser CO_2 y H_2O. Por tanto, una de las ventajas de la oxicombustión es que el CO_2 se obtiene con elevada pureza de modo que una vez separado del agua en un condensador puede ser llevado al tren de compresión de CO_2 y dejarlo listo para su fase de trasporte y almacenamiento.

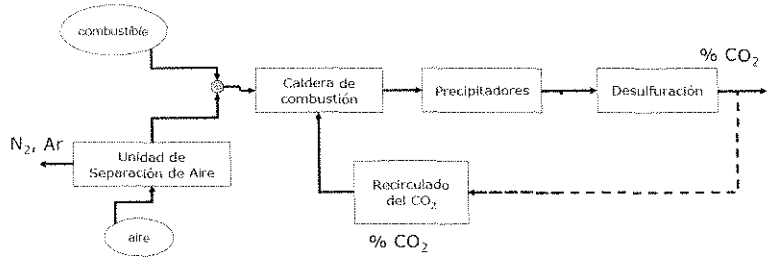


Figura 7.- Diagrama de bloques de la oxicombustión

La oxicombustión es una tecnología ligada a centrales de nueva generación supercríticas, ultrasupercríticas,... al tener rendimientos mayores, aunque también se puede aplicar en "retrofit" de centrales de carbón convencionales, así como en turbinas de gas con o sin calderas de recuperación. Entre las ventajas de la oxicombustión pueden citarse:

- La tecnología básica tiene ya un largo recorrido, existiendo proyectos de I+D en marcha actualmente.
- La reducción del caudal de gases al suprimir el nitrógeno, que implica en una reducción de los volúmenes del hogar y calderas, con las consiguientes sinergias económicas, así como una reducción de los costes.
- Generación de una corriente rica en CO_2 (90 a 95%) y pobre en NOx, reduciéndolo de un 60 a 70%.
- Mejora de la transferencia de calor especialmente debido a los mayores contenidos en CO_2 y elevada temperatura.

Entre las desventajas:

- Puede haber un aumento de inquemados.
- Necesita una unidad de separación de aire, lo que trae consigo costes elevados.
- Se requiere intensificar la investigación en aspectos operativos y de mantenimiento.
- Puede darse una degradación por corrosión en zonas de radiación.

Como ya se ha mencionado, la temperatura de combustión adiabática se incrementa. Uno de los problemas asociados es que se supere la temperatura de equilibrio por encima de la cual el CO_2 se descompone en CO. Para mantener la temperatura de la combustión en el valor adecuado es preciso recurrir a la recirculación de CO_2.

Las áreas críticas para el desarrollo de la oxicombustión son:

- *Unidad de separación de aire.* Se suele hacer mediante destilación criogénica, lo que lleva asociado un elevado consumo de auxiliares, del orden de 220 kWhe/ton de O_2, lo que puede penalizar el rendimiento de la central en 8 ó 10 puntos. Se está trabajando, sobre todo por empresas productoras de gases, en técnicas alternativas como las membranas cerámicas a alta temperatura, que permitirían un incremento en la eficiencia y reducir en gran medida el coste de la separación del oxigeno del aire.
- *Combustión con oxígeno.* Aún es preciso investigar problemas de ignición, estabilidad de llama, temperaturas y perfiles de la misma; volumen del hogar, absorción térmica por unidad de superficie ("heat flux") y el grado de recirculación de CO_2 adecuado.
- *Filosofía de operación.* Analizar la flexibilidad de operación, así como la integración térmica de la unidad de separación de aire y del

proceso de compresión de CO_2, pues producirá calores importantes que pueden ser aprovechados en el proceso.

- *Emisiones*. Existen interrogantes en cuando a la cinética del NO_x y de SO_2, así como en la composición de las cenizas.
- *Materiales*. Analizar las propiedades de operación a largo plazo con la atmósfera de proceso y las altas temperaturas, realizar ensayos de materiales avanzados para centrales ultrasupercríticas, investigar el potencial de corrosión especialmente para carbones con altos contenidos en cenizas, azufre y cloro.

Otra corriente importante de la que se está hablando es la aplicación de la oxicombustión a turbinas de gas. Existiría un condensador en el escape de la turbina que separaría el agua del CO_2. Parte del CO_2 sería recirculado a la aspiración del compresor para atemperar la temperatura y el resto iría al tren de compresores. En estas aplicaciones se habla de eficiencias del 60 a 65 % al alcanzar elevadas temperaturas en la combustión, siendo la producción de agua muy importante (unos 800.000 m^3/año para una central de 800 MWe).

Dentro de la oxicombustión la tecnología de Combustión en Lecho Fluido Atmosférico (CLFA) es muy prometedora. Hay una fuerte corriente de tecnólogos en Europa y USA que apuestan por esta variante de oxicombustión frente a la de carbón pulverizado, así como muchas empresas eléctricas, entre ellas ENDESA., la cual ha anunciado la construcción de una planta demostración de 500 MWe con tecnología CLFA oxicombustión y condiciones supercríticas de operación, dentro del programa de la UE de financiar 10-12 plantas de demostración comercial

La Figura 8 muestra un esquema de esta tecnología, CLFA, tecnología que deriva de la de lecho fluido burbujeante. Se dispone de un aire primario de fluidificación y que circula a velocidades mayores que en un lecho burbujeante, que pone en movimiento el lecho, de forma que en un momento dado estas partículas en suspensión entran a formar parte de lo que es la corriente de gases.

Posteriormente hay una zona de radiación donde el calor es transferido a las paredes por las que circula el agua. Los gases de la combustión, cargados con una importante cantidad de partículas pasan a un ciclón, que separa los gases de los sólidos; los sólidos pasan a un recuperador de calor que trabaja con un segundo lecho en este caso burbujeante y que a la vez sirve como precalentador del aire secundario. Los gases que se separaron en el ciclón pasan a la parte convenctiva donde están los sobrecalentadores, recalentadores y economizador.

Entre los parámetros más importantes de la combustión en lecho fluidizado atmosférico se encuentran: la velocidad de fluidificación, entre 2 y 8 m/s; el tamaño de las diferentes partículas que constituyen el lecho: la arena, de aproximadamente 150 μm, el carbón de hasta 6 mm y la caliza entre 100 y 300 μm; la temperatura del lecho entre 800 y 900ºC, con lo que se reducen los problemas térmicos respecto a una caldera de carbón pulverizado donde se exceden los 1000ºC; un ratio de circulación de sólidos entre 5 y 20 y finalmente el ratio de aire primario a secundario.

Las ventajas de este tipo de oxicombustión son:

- Las condiciones de funcionamiento (temperatura, gradientes de transferencia de calor) son similares a las de las calderas actuales.
- Temperatura más fiable y segura debido al mejor control de la temperatura y la transferencia de calor, lo que redunda en una reducción de los costes de separación, compresión y almacenamiento; una ventaja adicional es la flexibilidad en el uso de combustible.
- La generación de la corriente es rica en CO_2 (superior al 90%) y pobre en NO_x.
- La desulfuración de gases está integrada en el proceso.

Entre las desventajas:

- Es preciso trabajar en diseños específicos y escalados para la gran extracción de calor del material sólido del lecho.
- Se requiere trabajar con diferentes esquemas de fluidoficación.
- Se precisa la unidad de separación de aire, como en carbón pulverizado, siendo además preciso trabajar en la integración de los calores producidos en la compresión del CO2 previa al transporte.
- Corrosión a baja temperatura sobre todo en los puntos de inyección de combustible y especialmente para carbones con alto contenido en cenizas y azufre.

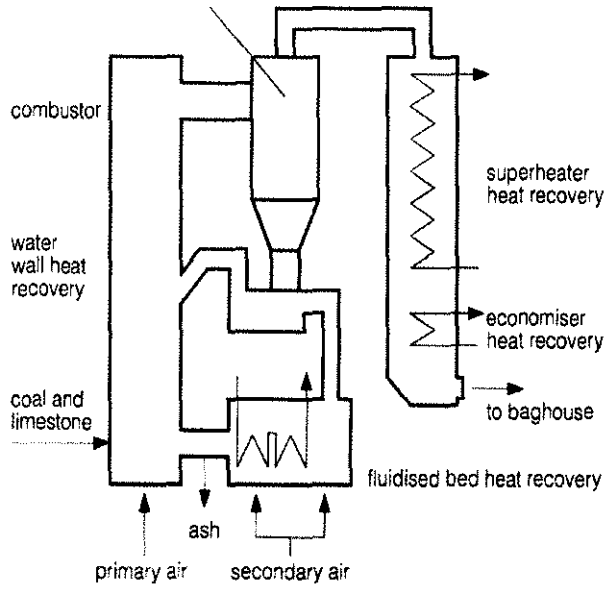


Figura 8.- Esquema de una caldera de oxicombustión en lecho fluido atmosférico

3. ALMACENAMIENTO DE CO_2

El secuestro del CO_2 engloba todas las formas de almacenamiento del mencionado gas. Océanos, plantas y formaciones geológicas funcionan como reservas significativas de dióxido de carbono en el planeta. Todas estas reservas intercambian CO_2 con la atmósfera, actuando por tanto, como reservas/almacén de carbono si el flujo entrante del citado gas es mayor que el saliente.

Existen tres categorías principales de almacenamiento del carbono:

- ***Terrestre:*** Es una forma indirecta de almacenamiento donde los ecosistemas terrestres se mantienen, incrementan o manipulan para incrementar su capacidad de almacenamiento de carbono.
- ***Geológica:*** Como veremos a continuación, existen diferentes formaciones geológicas que presentan las características necesarias para almacenar de forma segura el dióxido de carbono. Estas técnicas de almacenamiento tendrán grandes capacidades y permitirán un rápido almacenamiento del gas, evitando el peligroso incremento de la concentración de este gas en la atmósfera.
- ***Océanos:*** Absorben, liberan y almacenan grandes cantidades de CO_2 de la atmósfera. Como se verá posteriormente hay dos técnicas para incrementar el almacenamiento en los océanos: incremento de la productividad de sistemas biológicos en los océanos a través de la fertilización (algas, por ejemplo); otra técnica evaluada es la inyección de CO_2 en el fondo del océano.

Incrementar la fijación de CO_2 en los ecosistemas terrestres ofrece la posibilidad de reducir la concentración atmosférica de dicho gas a corto plazo; sin embargo su capacidad es limitada. La transferencia de carbono entre suelos y plantas y otros organismos es como conocido como el ciclo del carbono. El carbono es introducido en los ecosistemas de varias formas: fotosíntesis o descomposición de materia orgánica.

El objetivo del secuestro de carbono mediante fijación biológica en los ecosistemas terrestres es incrementar los niveles de fijación de CO_2; esto se puede alcanzar mediante prácticas de conservación, incrementar el ritmo de crecimiento de las plantas, reforestación, convertir terrenos marginales (pobre capacidad de producción) mediante el uso de sistemas de aprovechamiento, y restauración de tierras degradadas.

Las estructuras geológicas evaluadas tienen suficiente capacidad para almacenar gran parte de las emisiones antropogénicas de CO_2 generadas durante las próximas décadas (Figura 9). Estas deben contar con la característica genérica de ser suficientemente permeables –conexión entre poros–, y una capa superior impermeable, o sello, para retener el CO_2 inyectado en la capa.

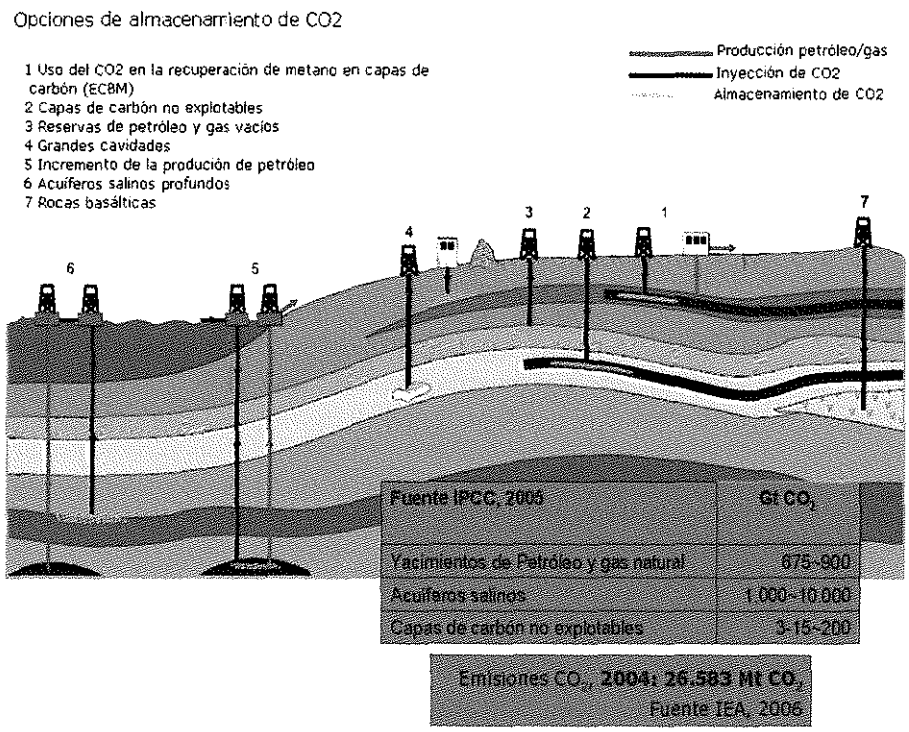


Figura 9.- Formaciones geológicas consideradas. Estimación de la capacidad teórica mundial y comparación con las emisiones mundiales de Gases Efecto Invernadero

Otra característica fundamental para la utilización de dichas estructuras como depósitos almacén de CO_2 es que deben estar a una profundidad superior a los 800 m, ya que de esta forma este gas se encuentra en estado supercrítico, lo que permite almacenar una gran cantidad del gas en un volumen relativamente pequeño. El almacén ideal debería reunir las condiciones de una alta presión (profundidad) y baja temperatura, ya que en estas condiciones el CO2 alcanza su mayor densidad. Por esto son deseables regiones con bajo gradiente geotérmico.

Formaciones geológicas consideradas

Existen cuatro posibles estructuras geológicas valoradas como almacenamiento de CO_2:

1. Reservas vacías de petróleo o gas: muchos campos de petróleo y gas están próximos a la finalización de su vida productiva. Algunos de ellos pueden actuar como depósitos de reservas de CO_2.

2. Formaciones salinas profundas: Existen muchos estratos rellenos de agua que pueden ser potencialmente empleados para almacenar CO_2. Los acuíferos que pueden ser usados para almacenar CO_2 deben ser profundos y contener agua salada, no válida para extraer como agua potable.
3. Capas de carbón no explotables: El CO_2 puede ser inyectado en capas de carbón donde es adsorbido el CO_2; de esta forma el gas es almacenado de forma permanente en la estructura del carbón. Además en determinadas capas con alto contenido de metano la inyección del CO2 desplaza al metano, permitiendo una recuperación con fines energéticos.
4. Mares y océanos: Esta solución podría ser la adoptada por aquellos países o regiones que no dispongan de ninguna de las opciones anteriormente mencionadas. El volumen de CO_2 que puede ser almacenado en los océanos podría alcanzar ser el total del carbono de todas las reservas conocidas de todos los combustibles fósiles. Sin embargo, no se conoce el comportamiento del CO_2 disuelto en el océano y su impacto en la fauna marina.
   El CO_2 se puede inyectar de diferentes formas:

   - En fase acuosa, disuelto en agua salada, como iones bicarbonatos
   - En minerales sólidos, como resultado de su reacción con la roca o formaciones acuosas
   - Adsorbido en hidrocarbonatos, particularmente asfaltos, bituminosos o carbones

La disolución del CO_2 en el agua es un proceso relativamente lento, por lo que no contribuye sustancialmente a la capacidad de almacenamiento de CO_2 en la reserva; sin embargo sí puede ayudar a fijar parte del CO_2 a largo plazo. Circunstancialmente, la reacción de dicho gas con las rocas que conforman el depósito, pueden fijar de forma permanente el CO_2.

La interacción del CO_2 con los hidrocarburos, puede tener fines comerciales, ya que mejora y aumenta la recuperación de petróleo o gas natural (EOR, EGR); también es posible la utilización del CO_2 como forma de aumentar la recuperación del metano presente en las capas de carbón (ECBM) (Fig. 10).

Una vez CO_2 en el depósito geológico, es necesario monitorizarlo, tanto por razones de distribución del almacenamiento, como para verificar que el almacenamiento se realiza de forma segura. Actualmente, las técnicas utilizadas son adaptadas de aquellas que se utilizan en la industria de extracción del gas natural y el petróleo.

A pesar de ello, son necesarios nuevos desarrollos tecnológicos específicos para monitorizar el depósito seleccionado de forma rigurosa y segura.

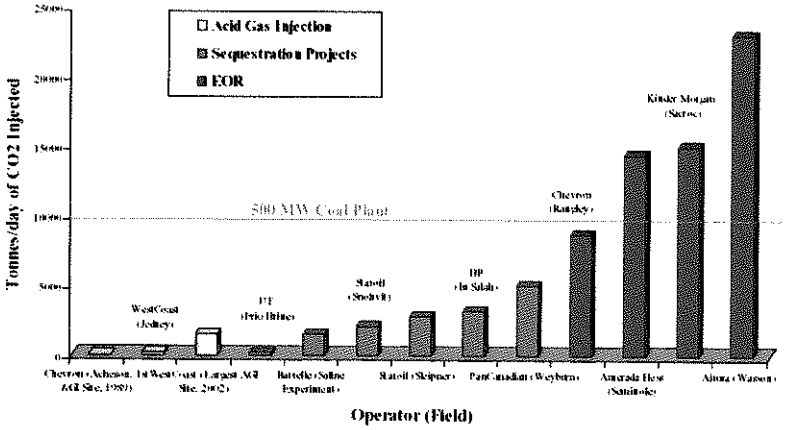


Figura 10.- Principales proyectos de inyección de CO_2 en el mundo (Fuente: MIT Laboratory for Energy and Environment)

Mecanismos de confinamiento

Las diferentes trampas, tanto físicas como químicas, para retener el dióxido de carbono en el depósito almacén son:

- Trampa estructural: el CO_2 es atrapado como gas o fluido supercrítico bajo una capa de baja permeabilidad. Esta trampa es similar al sistema de confinamiento de reservas de gas natural o almacenamiento en acuíferos (estratigrafía y estructura). Este mecanismo puede encontrarse en el almacenamiento de CO_2 en reservas de hidrocarburos.
- Trampa solubilidad: el CO_2 es disuelto en el agua de la formación; este proceso puede observarse en las reservas de hidrocarburos y acuíferos.
- Trampa hidrodinámica: el CO_2 inyectado se encuentra en la formación como fase diferente (estado supercrítico); el desplazamiento de esta "bolsa" de fluido es extremadamente lenta (del orden de cm/año); este mecanismo se observa en los acuíferos.
- Trampa mineral: El CO_2 reacciona directamente o indirectamente con minerales o materia orgánica in la formación para llegar a formar parte de la matriz de la roca.
- Trampa de adsorción: El gas es atrapado, mediante mecanismos físicos, en la superficie del carbón. Este mecanismo es observable en las capas de carbón (en función del rango y otras características del carbón).

Estos mecanismos actúan de forma diferente en el tiempo, contribuyendo algunos de ellos y en algunos de los tipos de estructuras consideradas a incrementar la seguridad de la estructura considerada como almacén de CO_2.

4. ITINERARIO TECNOLÓGICO

Todos los movimientos que están llevando a cabo las empresas del sector eléctrico se corresponden con las tendencias a nivel europeo e internacional en la captura y almacenamiento de CO_2.

A nivel europeo está la "Zero Emission Fossil Fuel Power Plant Technology Platform (ZEP)", en la que ENDESA ha trabajado de forma activa.

A nivel español existe la Plataforma Española del CO_2 (PTE-CO_2), que fue presentada el 7 de febrero de 2006, y de la que ENDESA forma parte, ostentando la presidencia. La Plataforma responde a un esquema básico donde hay un Consejo Rector, con una serie de Grupos Representantes donde figura la Administración, así como unos Grupos de Trabajo técnicos, que constituyen realmente el corazón de la Plataforma y que cubren todas las disciplinas que inciden en la tecnología CAC. Así, hay grupos de Reducción y Captura, de Uso y Almacenamiento, de Infraestructura, de Aspectos Regulatorios y de Difusión e Información.

En el último año se ha estado trabajando dentro de la plataforma con arreglo al esquema mostrado en la Figura 11, que ha sido presentado a la Administración (Ministerios de Industria, Medio Ambiente y Ciencia y Tecnología).

En el esquema de trabajo hay tres líneas básicas:

- **Captura**, donde se muestra que entre el 2007 al 2012 se van a desarrollar una serie de plantas piloto a escala de MW y de demostración; del 2012 a 2015 se van a realizar plantas a escala comercial, demostrándose su viabilidad comercial entre 2015 y 2020. Ello supone que entre el 2012 a 2020 se han de desarrollar las infraestructuras de transporte.
- **Almacenamiento**. Comenzó en 2006 con la exploración y caracterización de emplazamientos. En 2012 se espera tener algún emplazamiento (formaciones sedimentarias salinas) caracterizado de forma detallada. En 2015 todas las actividades de captura y almacenamiento deben converger. A partir de ahí se desarrollarían las plantas de demostración comerciales y se supone que a partir de 2020 la tecnología estaría ya probada, siendo las tecnología de CAC de uso habitual.
- **Eficiencia energética de los procesos industriales**. No se trata de una actividad nueva, pero no ha de descuidarse y al igual que las otras líneas va a converger con ellas al 2015. En este caso se está hablando sólo de eficiencia para procesos industriales.

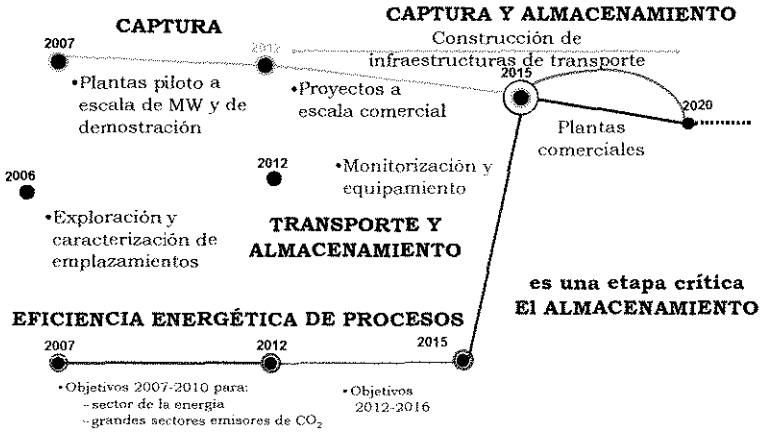


Figura 11.-Esquema de trabajo de la Plataforma Tecnológica Española del CO_2

La etapa crítica de este plan de trabajo es la de almacenamiento. La captura a nivel tecnológico se puede decir que va a estar lista dentro de unos pocos años, dado el nivel actual de investigación, pero el tema del almacenamiento va a ser la etapa crítica de la cadena de la tecnología CAC.

5. REFERENCIAS

IEA (2006). World Energy Outlook.

IPCC (2007). Climate Change 2007: The physical Science Basis (AR4), París.

Ministerio de Medio Ambiente (2007). "Estrategia Española de Cambio Climático y Energía Limpia. Horizonte 2012".

Specker, S. (2007) Electricity Technology in a Carbon-Constrained Future. (EPRI).

CAPÍTULO III

ALTERNATIVAS PARA EL SECUESTRO DE CARBONO EN SUELOS Y BIOMASA: APRENDIENDO DE LA NATURALEZA, APRENDIENDO DE LOS SUELOS

Felipe Macías (*); Marta Camps Arbestain (**)
(*) Departamento de Edafología; Facultad de Biología; Universidad de Santiago. 15706 Santiago de Compostela. felipe.macias.vazquez@usc.es
(**) Institute of Natural Resources, Massey University, Private Bag 11222, Palmerston North 4442, Nueva Zelanda.

Resumen

El contenido de Carbono existente en la Tierra es prácticamente constante. En cambio, hay grandes variaciones temporales en el contenido de los diferentes compartimentos biogequímicos (atmósfera, biosfera, edafosfera, hidrosfera y litosfera) como consecuencia de las transferencias causadas por los ciclos naturales o las actividades antrópicas. Dado que sólo los compuestos de C presentes en el compartimento atmosférico están relacionados con el forzamiento climático, cualquier proceso biogeoquímico o tecnológico que pueda retirar C de la atmósfera, o limitar su llegada a ella, es de gran relevancia y debe ser analizado en sus aspectos económicos, sociales y ambientales y, en su caso, incentivado. Hasta ahora, el incremento en la concentración atmosférica de CO_2 has sido más pequeño de lo esperado en función de las emisiones totales, lo que se atribuye a la existencia de mecanismos amortiguadores que han actuado como sumideros llevando el C fundamentalmente a los compartimentos oceánicos y terrestres por procesos naturales. Sin embargo, este sumidero no es suficiente y hay una urgente necesidad de generar nuevos mecanismos tecnológicos o de incentivar los procesos naturales de secuestro de C. Por ello, se realiza una revisión de algunos procesos naturales (ambientalmente menos peligrosos) que podrían representar alternativas válidas de secuestro de C en sistemas edáficos si se desarrollan las tecnologías y métodos adecuados. Esto incluye (i) procesos de carbonatación, (ii) procesos de carbonización, y (iii) el conocimiento de los mecanismos naturales que producen la estabilización del C en los "suelos negros" bajo diferentes condiciones edafoclimáticas aplicadas a la gestión de los residuos, la biomasa y los suelos.

Palabras claves: ciclo biogeoquímico de CO_2, sumideros naturales, carbonatación de suelos, carbonización de suelos, suelos negros.

Abstract

The global carbon (C) budget can be considered as being constant. However, the forms and amounts of C present in the different biogeochemical compartments (atmosphere, biosphere, pedosphere, hydrosphere and lithosphere) are not constant, and transfers occur either as a consequence of natural cycles or because of anthropogenic activities. Given that C compounds present in biogeochemical compartments other than the atmosphere do not interfere with the global climate, any process that can sequester C into these compartments are of fundamental relevance. Until present, the increase in atmospheric concentrations of CO_2 has been smaller than expected, based on total anthropogenic emissions, due to the existence of buffering mechanisms that have acted as sinks. These take place mainly in the oceanic and terrestrial compartments and are basically of natural origin. However, there is an urgent

need to generate anthropogenic mechanisms to produce a high rate C sequestration. In this paper, we review the main natural processes of C sequestration in terrestrial ecosystems that could be valid alternatives to enhance C sequestration in soils if adequate technologies are developed. This includes (i) carbonatation processes, (ii) carbonization processes, and (iii) the natural mechanisms that allow the stabilization of organic C stabilization in the main "black soils" found under different pedoclimatic conditions.

Key-words: CO_2 biogeochemical cycle, natural sinks, soil carbonation, soil carbonization, black soils.

1. INTRODUCCIÓN

En el 2007, el Comité Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC) dio a conocer la información disponible sobre el estado del conocimiento del cambio climático antropogénico (www.ipcc.ch). Estos informes, llamados en conjunto Informe de Evaluación 4 (AR4), afirman en una de sus principales conclusiones que con "alto grado de confianza" las actividades humanas, posteriores a 1750, han inducido un efecto neto de calentamiento sobre la Tierra, que se traduce en un "poder radiativo" de +1.6 [de +0.6 a +2.4] W m–2 (Solomon et al., 2007). Este aumento que se debe, sin duda, a las emisiones realizadas por el hombre, se produce por el continuo incremento de la concentración atmosférica de tres gases traza de efecto invernadero (GEI): dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), y oxido nitroso (N_2O) a partir de la revolución industrial. (Fig. 1).

El IPCC ha desarrollado también varios modelos para predecir las consecuencias de este incremento de GEI que suponen importantes modificaciones climáticas, con sus consecuencias derivadas, en prácticamente todo el planeta. Aunque la certeza de los efectos predichos puede discutirse, debido a la importante falta de conocimientos de los mecanismos de amortiguación de la Tierra que intervienen en el ciclo del Carbono (C) ((Houghton, 2007), no cabe duda que tanto por la aplicación de principio de precaución como, sobre todo, por la inequívoca responsabilidad que tenemos en el incremento de los GEI, es necesario tomar todas las medidas que podamos dentro de un marco de racionalidad científica, utilizando y poniendo en acción el conocimiento disponible.

Para ello, es necesario profundizar en el conocimiento del ciclo del C y de las modificaciones introducidas por el hombre y poner en marcha todas aquellas medidas que inviertan la situación anómala producida, retornando a la situación propia o, al menos, a la más próxima a la que producen los ciclos naturales.

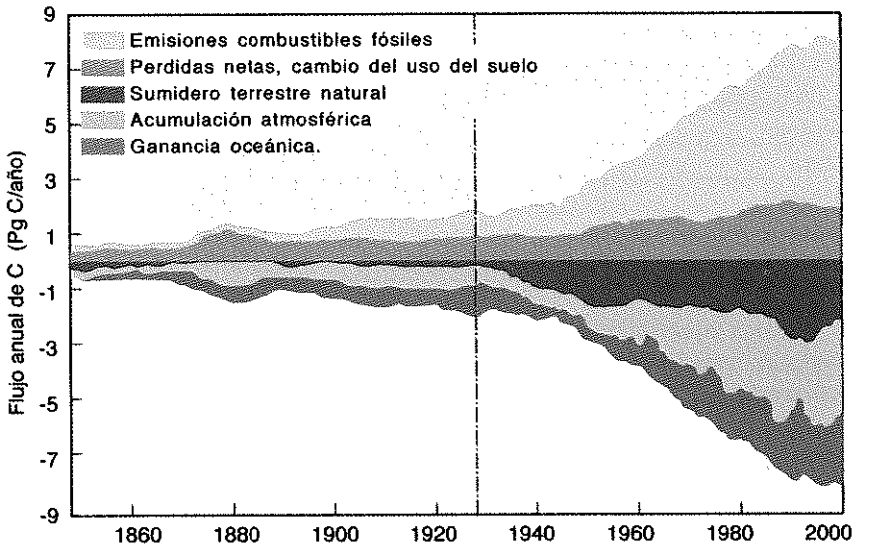


Figura 1.- Evolución del balance de emisiones de C durante el período industrial (Houghton, 2007)

2. EL CICLO DEL CARBONO Y LOS COMPARTIMENTOS GEOQUÍMICOS. LA NECESIDAD DE REDUCIR LAS EMISIONES A LA ATMÓSFERA Y ALTERNATIVAS DERIVADAS

Al igual que el resto de los elementos ligeros (excepto el H y el He) el C que existe en la Tierra se ha formado en los hornos de fusión de las estrellas, concentrándose en la superficie del planeta como una consecuencia de los diferentes procesos de diferenciación geoquímica que se han producido posteriormente. La cantidad total de C de la Tierra es prácticamente constante, a no ser por las pequeñas ganancias o pérdidas que suponen los choques de los meteoritos y el escape hacia el espacio de moléculas de bajo peso. Por ello, lo que puede cambiar no es la cantidad, sino la forma y el compartimento geoquímico en que se encuentra. De acuerdo con muchos autores la cantidad de C presente en la atmósfera es relativamente baja (la concentración de CO_2 es del orden del 0,038%) y solamente es inferior en el compartimento biosférico, siendo mucho más altas las cifras que representan el contenido de C de los sistemas edáficos, acuáticos y geológicos (Tabla 1).

Tabla 1.- Estimación de la capacidad de los diferentes reservorios de C terrestre según diferentes autores (datos en 109 tC). (Lal et al., 2001).

Reservorio	C inorgánico	C orgánico	C total
Atmósfera	760		760
Biosfera		560	560
Edafosfera	1.700	1.500	3.200
Hidrosfera	38.000	1.000	39.000
Litosfera	48.000.000	17.000.000	65.000.000

Estos compartimentos no son estancos, sino que, con diferentes ritmos, se producen transferencias entre ellos por ciclos naturales o como consecuencia de actuaciones antrópicas.

3. REDUCCIÓN DE EMISIONES INDUSTRIALES Y AGRONÓMICAS. ALTERNATIVAS DE GESTIÓN

En cualquiera de los 4 compartimentos, distintos al atmosférico, los compuestos de C no producen forzamiento climático, luego, la primera consecuencia que podemos deducir para elaborar las alternativas a nuestro problema es que hay que reducir el contenido de C de la atmósfera y eso supone hacer una transferencia neta a uno o varios de los cuatro sistemas restantes. Por ello, no cabe duda que la primera de las alternativas es la reducción de las emisiones de C hacia la atmósfera.

Sin duda, la quema de los combustibles fósiles en las actividades de transporte, producción de energía y actividades industriales representan la mayor parte de las emisiones y corresponde a estos sectores la búsqueda de soluciones de reducción de las emisiones; aunque, por supuesto, no resultan fáciles dada la importancia que tienen estos sectores en la economía y modo de vida actual y la dificultad de cambiar ambos en poco tiempo. Entre las medidas para paliar las emisiones de estas actividades se han propuesto algunas que suponen la sustitución de las emisiones a la atmósfera por emisiones a otros compartimentos geoquímicos. Así, se ha postulado la inyección del CO_2 industrial en aguas profundas marinas, donde las bajas temperaturas y la estratificación de las aguas limitarían la velocidad de difusión y prolongarían el tiempo de residencia del CO_2 en la hidrosfera durante largo tiempo (¿siglos?, ¿milenios?); se ha propuesto su inyección en "trampas geológicas", presentándose en estas jornadas gran parte de las ideas que sostienen estas alternativas de actuación; se ha considerado la posibilidad de formar carbonatos a partir de las emisiones de CO_2, lo que significaría el paso al compartimento geológico, con tiempos de estabilidad muy largos (milenios ó más) y, también, el paso a la biosfera recogiendo el CO_2 por medio de la fotosíntesis de cultivos de algas u otra forma de biomasa. Por supuesto, también se ha propuesto la

sustitución de, al menos, una parte de las fuentes de energía convencional por otras renovables o que no produzcan GEI.

Todas estas y otras muchas alternativas son posibles, pero debe producirse el desarrollo de las diferentes tecnologías (en algunos casos puede llevar décadas). En cualquier caso, puede concluirse que todas las mejoras de eficiencia energética, reducción de consumo de combustibles fósiles y disminución de pérdidas de C a la atmósfera por parte de los sectores industriales y del transporte serán actuaciones muy positivas, siempre que tengan un balance neto favorable de los GEI y no supongan un incremento del gasto energético y de los riesgos ambientales o un peso excesivo en los costes económicos, pero no son las únicas posibles.

Todavía en la actualidad la agricultura y la silvicultura constituyen uno de los grandes mecanismos de transferencia de C a la atmósfera, estimándolo Lal (2001) en torno a un 25%, pero señalando, también, que hasta 1970 este sector fue el principal responsable de las pérdidas de C a la atmósfera. Es decir, fue el cambio de uso del suelo (deforestación, cultivo intensivo, creación de praderas, ganadería intensiva,...) el que propició la salida de C del suelo hacia la atmósfera y el que redujo la captación de C por la biomasa, al disminuir fuertemente el espacio dedicado a las actividades de mayor capacidad de fijación (los bosques y los humedales) y aumentar la superficie urbana, industrial, con infraestructuras, campos de cultivo, etc., de baja a muy baja capacidad de retención. En este sentido, cabe señalar por ejemplo que, en Galicia, a pesar de las importantes precipitaciones existentes, la pérdida de C de los suelos cultivados respecto a los de vegetación forestal varía entre 39 y 49% dependiendo de la litología y esas mismas cifras oscilan entre 20 y 31% para la transformación en praderas (Calvo de Anta y Macías, 2001). Cifras similares se encuentran en prácticamente todos los países con elevadas precipitaciones, pero pueden ser muy superiores en regiones de climas más secos, como los de gran parte de la Península Ibérica, en los que la pérdida de C puede llegar a ser prácticamente total y puede estimarse en cifras medias superiores al 60%. Esto explica, entre otros procesos degradativos, la casi completa desaparición de los horizontes A móllicos de las regiones mediterráneas, que han quedado reducidos a pequeños enclaves en bosques o matorrales no o escasamente degradados.

La eliminación de la cobertura vegetal, el arado y la fertilización excesiva, la eliminación de los rastrojos, etc., favorecen la reducción de los aportes orgánicos y la oxidación de la materia orgánica y, con ello, propician la existencia de procesos erosivos. En este sentido, es importante conocer cuanto C puede tener un suelo natural por cada centímetro de suelo, encontrando en la Península Ibérica valores medios de 4 a 8 tC. ha-1 en suelos naturales de Galicia, que se reducen a 2-3 tC ha^{-1} en los cultivos (Macías et al. (2004 y 2005) y a cifras bastante menores (algo de C permanece en los sedimentos) cuando el suelo se erosiona. Para la superficie de Galicia, perder 1 cm de suelo equivale a emitir a la atmósfera un valor de unos 15-18 millones de tC y una cifra similar pero en el sentido de la sustracción de la atmósfera sería la que representaría un

incremento de 1 cm en el espesor de los suelos. En zonas más secas las cifras serían algo diferentes. Así, en el País Vasco (Camps Arbestain *et al.*, 2004) encuentran cifras del orden de 3-4 tC $ha^{-1} \cdot cm^{-1}$, mientras que en una de las zonas más secas de España, como es la de Almería, los suelos con vegetación natural (tomillar, espartal,..) contienen porcentajes de C orgánico en el horizonte superficial que oscilan entre 0,8 y 2,4%, con contenidos totales de C siempre inferiores a 80 tC ha^{-1} y contenidos entre 1 y 3 tC $ha^{-1} \cdot cm^{-1}$, según los datos de los suelos de la hoja del LUCDEME, Almería 1045 (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 1989). Generalizando estos bajos valores (aunque los contenidos de C son mucho más altos en otras zonas de Andalucía) perder 1 cm de suelo representa como mínimo cifras superiores a los 17 millones de tC orgánico (62,3 millones de toneladas de CO_2).

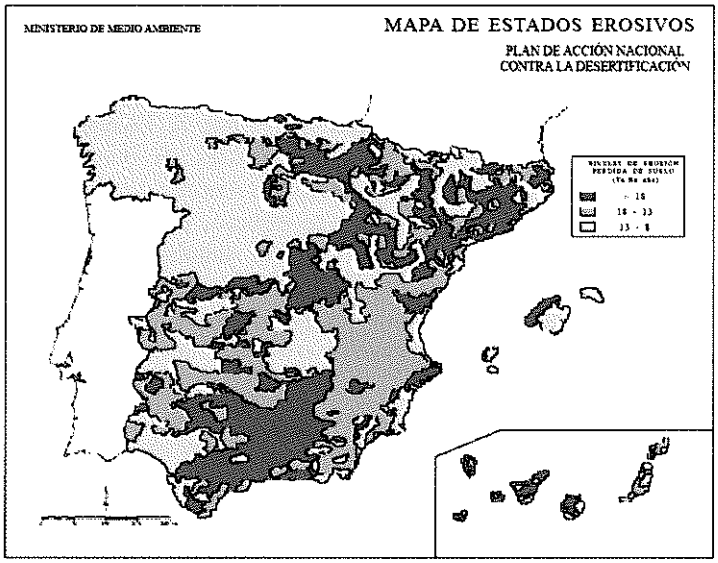


Figura 2.- Según el Mapa de Estados Erosivos del Ministerio de Medio Ambiente del orden de las 2/3 partes de España tiene pérdidas de suelo por erosión muy intensas, que se concentran en la región mediterránea, pero que, aunque no han sido cartografiadas como tales debido al método de trabajo utilizado en el control de la erosión, también afectan a las zonas húmedas con alta frecuencia de incendios e intensa deforestación. Esto lo pone de manifiesto el fuerte incremento de la superficie de Leptosoles, en Galicia, Asturias y, en general, en todas las zonas húmedas de la Península Ibérica.

Además, debe considerarse que gran parte de estos suelos contienen carbonatos que podrían ser parcialmente disueltos durante los procesos de erosión, transporte y sedimentación, por lo que la cifra global de pérdida de C por el compartimento edáfico sería muy superior. Eso mismo, con variantes en las cifras, puede generalizarse para la mayor parte del territorio español de características mediterráneas y con intensos procesos de erosión, pero se produce también en la España húmeda. (Fig. 2).

La tercera conclusión también parece clara. Incluso con los procesos degradativos que ha experimentado el suelo español y soportando condiciones climáticas desfavorables para su conservación, los suelos retienen una gran cantidad de C. De ahí, que la conservación de los suelos y la lucha contra la erosión, debe ser una actuación ineludible que deben abordar las diferentes administraciones.

Por otra parte, si perder suelo significa perder C, hacer suelo es ganarlo, retirándolo del aire, además de mejorar otras muchas funciones ambientales que proporcionan los suelos, como son las de incrementar los rendimientos productivos de las cosechas (incremento de biomasa), disminuir las pérdidas de suelo por erosión, aumentar la capacidad de retención y neutralización de contaminantes, mejorar la calidad de las aguas, incrementar la biodiversidad y atenuar el forzamiento climático, todo lo cual fue sintetizado por Michel Robert (2003 y 2004) diciendo que *"secuestrar Carbono en suelos es una estrategia "win-win", por los múltiples beneficios ambientales que produce"*.

La cuarta conclusión parece evidente: Es prioritario establecer un Plan de Conservación y Regeneración de Suelos que limite la erosión, acelere la formación de suelos e incremente la entrada de C y N en el suelo a través de una incentivación de nuevas formas de lo que podríamos denominar como "Agriculturas y Silviculturas del C y del N" o "Agriculturas y Silviculturas orientadas a la lucha contra el forzamiento climático". Algunas de las alternativas de estas nuevas técnicas agrícolas y silvícolas, como la fertilización de los bosques, el cultivo del arroz en condiciones no metanogénicas, la minimización del laboreo, etc., han sido descritas y propuestas, entre otros, por Lal y colaboradores (2001), Camps Arbestain *et al.*, (2004), Macías *et al.*, 2005a; Van Camp *et al.*, 2004, Cerri (2008), Izaurralde (2007), Smith (2008)... y otros muchos autores. Así, Cole *et al.* (1997) estiman que la agricultura puede contribuir a mitigar las emisiones de CO_2 a través de secuestro de carbono en el suelo por medio de prácticas mejoradas, tales como siembra directa (labranza cero), uso eficiente de nutrientes, manejo de residuos, etc. Izaurralde (2007) estima que la presente adopción de siembra directa a nivel mundial (~70 millones de hectáreas) podría estar induciendo un almacenamiento anual en el suelo de ~40 Tg C atmosférico (unos 147 millones de t CO_2). Una alternancia de sistemas ha sido propuesta recientemente como la mejor alternativa para el secuestro de C

Otro tema relacionado es la producción de biocombustibles, tema complejo por sus relaciones con la seguridad y el precio de los alimentos, pero

que, adecuadamente regulado (productos no alimenticios), y en los lugares adecuados (a ser posible suelos marginales), puede ser una importante aportación que debe ser considerada y estudiada como alternativa.

3. LAS EMISIONES PRODUCIDAS EN LA GESTIÓN DE RESIDUOS. NUEVAS ALTERNATIVAS: BIOCHAR, HIDROCHAR Y TECNOSOLES DERIVADOS DE RESIDUOS

El tercer tipo de grandes emisores son los residuos, o, mejor, los sistemas de gestión que aplicamos a los residuos orgánicos. Según la documentación de la Estrategia Europea de Protección del Suelo (van Camp *et al.*, 2004) la Europa de los 15 producía anualmente más de 1000 millones de toneladas de materia orgánica exógena. Su gestión se lleva a cabo mayoritariamente a través de vertederos, incineración, metanización y compostaje.

Tal como señala la Agencia Europea de Medio Ambiente la peor de las soluciones de gestión es el vertedero, puesto que no hay ningún tipo de valorización y en el medio anaerobio que se forma se originan CH_4, CO, CO_2 y NO_x que son eliminados a la atmósfera con su influencia negativa sobre el forzamiento climático. Si se aprovecha el CH_4 para obtener energía se incrementa la cantidad de CO2 liberado, por lo que, aunque es una solución más adecuada por la valorización energética, también genera cantidades importantes de GEI. Lo mismo sucede con la incineración con recuperación de energía; si bien, en todos estos procesos al ser materia orgánica degradable el balance neto sería nulo, pero, podemos beneficiarnos reduciendo su emisión.

El compostaje resulta muy adecuado desde el punto de vista sanitario, ya que, además de la eliminación de patógenos presentes en algunos tipos de residuos, produce una importante reducción de volumen, elimina características molestas y existe la posibilidad de aprovechamiento del subproducto. Sin embargo, es un sistema que apenas permite conservar el C y el N durante tiempos largos, que es lo que se requiere en una estrategia de lucha contra el forzamiento climático. Del orden del 50% del C y del 30% del N (las formas más lábiles) se pierde al aire en la elaboración, pero, además, el compost producido se degrada muy rápidamente, de modo que en unos 3 a 5 años se ha perdido prácticamente todo el C y el N (Macías *et al.*, 2006). El problema es que se trata de un sistema de gestión que está concebido para eliminar, con relativa rapidez y garantía sanitaria, los residuos, aprovechando sus nutrientes, por lo que la rápida mineralización y liberación de estos es positiva.

Sin embargo, el compostaje no es un proceso similar a la formación de la materia orgánica de los suelos por diferentes motivos: El compostaje es un proceso biológico, al igual que la humificación, pero en el primero, la materia orgánica se metaboliza en superficie (condiciones dominantemente oxidantes) y en ausencia de otros componentes del suelo que son esenciales para la retención

de la materia orgánica. El suelo no pudre la materia orgánica exclusivamente en superficie, sino también en el interior del mismo, y siempre lo hace en presencia de iones de diferentes elementos y de minerales de gran heterogeneidad en tamaño, carga, grado de orden y superficie reactiva y en condiciones de porosidad que inducen importantes variaciones del Eh, etc. Además, los productos de la oxidación y metabolismo inicial de la necromasa que llega al suelo interactúan con la atmósfera, hidrosfera, litosfera y biosfera del suelo, pasando la fracción lábil directamente a los microorganismos. A su vez, estos son metabolizados en ciclos más o menos largos hasta obtener un producto, el "humus", complejo, cambiante y heterogéneo, que por medio de la organización derivada de la asociación de la materia orgánica con las fracciones coloidales inorgánicas y de los elementos metálicos que retiene (principalmente Al, Fe y Ca) adquiere, dentro de su inestabilidad termodinámica, una cierta estabilización temporal. En la fig. 3 puede apreciarse la diferencia fundamental entre el modelo estiércol o compost, de materia orgánica fácilmente degradable, y el modelo humus con diferentes mecanismos de estabilización, por su interacción con los componentes minerales e iónicos del suelo (Macías, 2004; 2007).

En síntesis, el humus puede reciclarse en siglos, pero en algunos tipos de suelos como los Latosoles húmicos, Umbrisoles alumínicos, Andosoles, Chernozems, etc., gran parte del C y del N permanece durante milenios. El suelo no hace compost, hace humus, un compuesto más eficiente como sistema de secuestro de C y N que los composts, los estiércoles, purines y, en general, todas las formas de materia orgánica relativamente lábil. Aunque para la devolución de nutrientes y la garantía sanitaria el compost es muy positivo, y por eso su uso debe desarrollarse ampliamente, no lo es como sumidero de C, por la ausencia de mecanismos de estabilización que permitan tiempos de residencia largos del C y el N en el suelo.

Además del humus, hay otras formas de C más estables y, por tanto, con mayores tiempos de residencia, son los carbones (turba, leonardita, lignito, hulla y antracita) y los materiales carbonosos como el carbón vegetal y otros compuestos de materia orgánica recalcitrantes que pueden originarse en ciertos procesos de combustión naturales. Diferentes investigadores han comprobado que los incendios forestales producen compuestos de C con predominio de formas aromáticas, que se han definido como formas de C recalcitrantes o "black carbon", recogiendo este término todo el conjunto de formas de C difícilmente degradables por los mecanismos de oxidación (inorgánicos y metabólicos). (Almendros; 2004; González, *et al.*, 2004; González Vila, *et al.*, 2004...). Estas formas de C no son exclusivas de los suelos de Andalucía, sino que aparecen prácticamente en todos, pues es difícil que a lo largo de su evolución no se haya producido algún incendio. Así, en Galicia, se han encontrado clarísimas evidencias del enorme impacto causado por la utilización del fuego en los procesos de transformación del uso del suelo por las culturas megalíticas que iniciaron la agricultura hace unos 4000-5000 años (Kaal, *et al.*, 2008 a y b). También se ha encontrado materia orgánica y carbones en suelos y

paleosuelos con edades entre 1000 y más de 10000 años (Macías *et al.*, 2004) y, en Brasil, en suelos ferrálicos bajo la mata atlántica se han datado carbones con más de 30000 años (Silva *et al.*, 2007), lo que permite concluir que el origen de estas formas de C ligadas al fuego no debe atribuirse exclusivamente a la acción humana relacionada con la Agricultura. Procesos similares son conocidos en muchos lugares y son las técnicas modernas de estudio de la materia orgánica – e.g. pirólisis, cromatografía de gases-masas, 13C-RMN...,- las que han puesto de manifiesto la existencia y naturaleza de estos compuestos recalcitrantes.

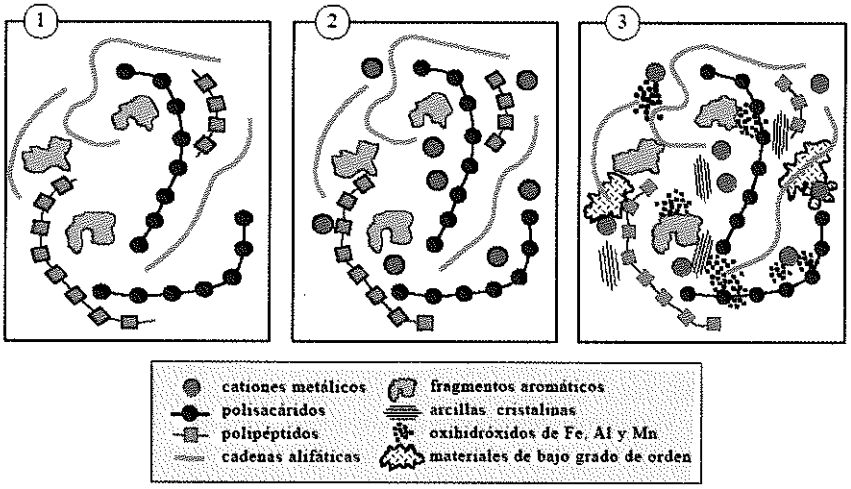


Figura 3.- Esquema molecular de distintos tipos de productos naturales y antropogeomórficos: 1.- Modelo compost o estiércol, los componentes orgánicos no están estabilizados por componentes inorgánicos. 2.- Modelo humus simple estabilizado con cationes metálicos (Piccolo, 1996). 3.- Modelo humus complejo o Tecnosol con componentes orgánicos estabilizados por iones metálicos y superficies adsorbentes inorgánicas heterogéneas

Estos nuevos datos han roto por completo la idea que se tenía de que toda la materia orgánica de los suelos tenía una evolución rápida, alcanzando unas condiciones de equilibrio en unos pocos siglos (100-300 años) por lo que los suelos no podían servir de almacén duradero de C. Efectivamente, todos los compuestos orgánicos, incluso los más recalcitrantes, son termodinámicamente inestables y gran parte de la materia orgánica del suelo pasa por los ciclos metabólicos con relativa rapidez (decenas a pocos siglos), pero hay formas de C que pueden prolongar su estabilidad durante milenios. Por ello, debemos conocer las formas recalcitrantes o, mejor aún, debemos fraccionar el C en sus diferentes formas de labilidad y aprender cómo hace el suelo para producirlas y conservarlas largo tiempo, ralentizando su paso a la atmósfera. Ese

conocimiento debe ser clave en la gestión del problema del forzamiento climático.

La existencia de grandes diferencias en la labilidad de los compuestos orgánicos es algo bien conocido. Formas como los azúcares son rápidamente degradadas (horas) mientras que otras, como los polifenoles, son mucho más duraderas (años) de ahí el desarrollo de la teoría que consideraba como la base del humus a estas formas más resistentes, como la lignina. Hoy sabemos que las estructuras poli-aromáticas son más resistentes, pero también lo son las grandes cadenas de hidrocarburos (Almendros, 2004;...). Aún así, es difícil encontrar compuestos orgánicos procedentes de la necromasa que puedan soportar el ataque conjunto de los oxidantes y los microorganismos que se produce en el suelo, de forma que puede afirmarse que todos ellos se degradan con relativa rapidez (años, pocos siglos). Este no es el caso de algunos complejos organometálicos ni de algunas interacciones de la materia orgánica con superficies minerales muy reactivas ni, tampoco, de los compuestos que han sido calentados existiendo una amplia información de cómo muchos restos orgánicos (celulósicos y lígnicos) se transforman bajo acción del calor en ausencia o bajo contenido de O_2 (pirólisis) en compuestos que tienen características próximas a las de los carbones geológicos y el carbón vegetal. Esto, y el estudio de algunos suelos especiales en los que se han dado procesos similares, ha permitido desarrollar la alternativa del denominado "biochar" (Lehman, 2003-2007; Steiner *et al.*, 2007) que consiste en el producto de un proceso de carbonización, similar al que se forma en las antiguas "carboneras" y al que dió origen a la "Terra Preta do Indio" (ver fig.4), un suelo antrópico, generado por la actuación de comunidades indígenas amazónicas desde antes del descubrimiento de América, que, con sus variantes, consiste en hacer un claro en la selva, quemar los restos de biomasa a baja temperatura (probablemente mucha materia orgánica húmeda con lo cual la temperatura no sube demasiado, se dificulta la difusión del O_2 y puede producirse la pirólisis), añadir otros residuos animales y vegetales (incluso excrementos) y suelos repitiendo las quemas y cultivando sobre el suelo resultante. A pesar de las condiciones de alta velocidad de mineralización de la zona se forma un suelo muy oscuro, rico en materia orgánica de alta estabilidad y con una capacidad productiva mucho más alta que la de los suelos de su entorno.

En el caso de la Terra Preta, la materia orgánica está estabilizada por la formación de estas moléculas resistentes y por su unión con los minerales dominantes en los suelos ferralíticos, es decir goethita, hematita, gibbsita y caolinita, coloides de baja carga, que, al pH propio de estos suelos, tienen muchas veces cargas positivas dominantes con las que interactúan los coloides electronegativos orgánicos.

Figura 4.- (1 y2b) Ferralsoles natural y modificado a Terra Preta do Indio (Steiner, 2007). (3 y 4) Muestreo en suelos de Terra Preta y autocombustión de estos suelos en condiciones de elevada temperatura y humedad. (5 y 6). Otros suelos con materiales antropogeomórficos: "plaggen" de las zonas costeras atlánticas y bálticas centro y noreuropeas y suelos formados a partir de acumulaciones de conchas de ostras, almejas, restos de cerámica y otros residuos abandonados por los indígenas de los manglares de Sao Paulo (Brasil) (sambaqui)

La formación de biochar en diferentes condiciones de temperatura y presión, en pirolizadores industriales, a partir de residuos de diferente composición, es una alternativa interesante que puede aportar importantes beneficios ambientales, por la eliminación de muchos residuos, la formación de un carbón vegetal estable que puede ser añadido a los suelos o ser utilizado industrialmente, una cierta recuperación energética, la posibilidad de obtener compuestos orgánicos útiles y el incremento y mejora de las funciones productivas de los suelos que se ha observado cuando se adicionan a los suelos (Lehman, 2003, 2006; Steiner *et al.*, 2007). A esto hay que añadir el paso de formas de C lábiles, que se devolverían rápidamente a la atmósfera, a formas estables durante períodos largos en la fase edáfica o geológica. Esto justificaría, por sí solo, la inclusión de esta alternativa entre las modificaciones del próximo período de compromiso del Protocolo de Kyoto, tal como ha sido discutido en la reunión de Poznan (10 diciembre de 2008).

Una modificación interesante que debe ser desarrollada en mayor detalle es la obtención del denominado "hidrochar" (Sevilla *et al.*, 2008) pues este proceso hidrotermal (pirólisis en presencia de agua) permite retener el 100% del C entre las fases sólida y fluida resultantes, mientras que en los procesos de obtención de biochar actuales no se supera el 60% de retención del C original en las condiciones de mayor eficiencia.

Los procesos de carbonización han tenido lugar a escala geológica coincidiendo la formación de la biomasa inicial con períodos de elevada concentración de CO_2 y elevadas temperaturas. En este sentido, la carbonización antrópica no sería más que un intento de imitar y aprender de los procesos naturales de formación de carbones fósiles. Sin embargo, dado el elevado coste económico del proceso de carbonización pirolítica, es imprescindible que el producto o los productos que se obtengan tengan una salida al mercado que permita su viabilidad económica. Es por ello que las mejoras observadas en la fertilidad (física, química y biológica) de los suelos junto con la posible contabilización del incremento de los stocks de C edáfico en los mercados de C, sean consideradas de gran interés para la explotación industrial de este proceso. (Glaser *et al.*, 2002.

En síntesis, la alternativa del "biochar" o la del "hidrochar", supone una estabilización importante de la materia orgánica por carbonización pirolítica que debe ser desarrollada en toda su extensión hasta obtener las condiciones adecuadas para cada tipo de residuo y producto final deseado, pero deben analizarse también los balances de C y N retenidos así como los energéticos y económicos de los procesos antes de su generalización.

Otra alternativa es la de explorar los procesos edáficos que conducen a la estabilización de la materia orgánica en condiciones de temperatura ambiente y aplicarlo a la gestión de los residuos. Es decir, aprender de los suelos más eficientes en la retención de C dentro de cada contexto climático y aplicarlo a la gestión de residuos.

La materia orgánica de los suelos procede, en último término, de la fotosíntesis, proceso que se realiza en el interior de las células verdes y que es fuertemente reductor, estimándose un valor del Eh en torno a los - 600 milivoltios. En los suelos, incluso en los más reductores, las condiciones del Eh son más elevadas, oscilando entre -300 y +900 mV., con la mayor parte en condiciones entre 300 y 500 mV., con presencia de oxígeno libre y de otros agentes oxidantes (Fig. 5). En consecuencia, toda la materia orgánica de los suelos (procedente de la necromasa vegetal y animal) es termodinámicamente inestable y tiende a destruirse por procesos aerobios, liberando finalmente CO_2 y H_2O o CH_4 e H_2, en condiciones anaerobias. Las formas de C estables varían con las condiciones Eh-pH, pero como se observa en la Fig. 5b las formas gaseosas o iónicas son las que lo hacen en la mayor parte de las condiciones existentes en los suelos, siendo difícil la acumulación de C orgánico y restringida a determinadas situaciones la acumulación de C inorgánico en forma de siderita, en ambientes subóxicos, o de carbonatos cálcico, magnésico o sódico, a valores de pH superiores a 8,2. Esta mayor estabilidad de los componentes inorgánicos en ambientes alcalinos, propios de los medios xéricos y arídicos (Sánchez *et al.*, 2004) y/o determinados subóxicos de suelos hidromorfos (Chesworth, 2004) debe ser tenida en cuenta, pues siempre se tiende a pensar exclusivamente en la retención del C orgánico.

La velocidad del proceso de descomposición de la materia orgánica y la naturaleza de los compuestos intermedios formados varía en función de las diferentes condiciones existentes en los suelos de Tª, humedad, disponibilidad de nutrientes, etc. Es muy rápida en condiciones oxidantes con presencia de oxígeno libre (Fig.6) y también lo es en condiciones fuertemente anaerobias, siendo mínima en lo que se denominan condiciones subóxicas (ausencia de O_2, pero Eh superior al necesario para que se produzca la reducción bacteriana de sulfatos a sulfuros. Estas condiciones (0-250 mvol., a pH 7,0) se denominan subóxicas y parece que la disminución de la velocidad de descomposición se debe a que en ese intervalo no resultan tan eficientes tanto las enzimas aeróbicas como las anaeróbicas, lo que facilita la mayor acumulación de materia orgánica.

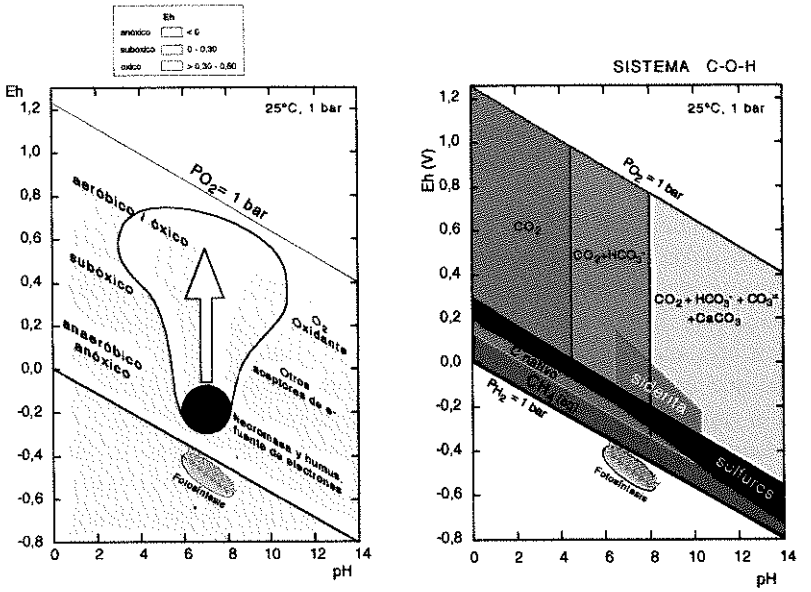


Figura 5. a) Condiciones Eh-pH de la fotosíntesis, necromasa inicial y suelos aerobios, subóxicos y anaerobios. La línea de forma de pera recoge las condiciones existentes en la mayor parte de los suelos. b).- Diagrama Eh-pH del C con las fases estables. c) Esquema simplificado de la variación de la velocidad de descomposición de la materia orgánica según diferentes condiciones del potencial redox y mecanismos metabólicos. Las mejores condiciones para la acumulación son las subóxicas, especialmente si no hay concentraciones importantes de otros oxidantes (NO^{3-}, Fe^{III}, Mn^{IV},...)

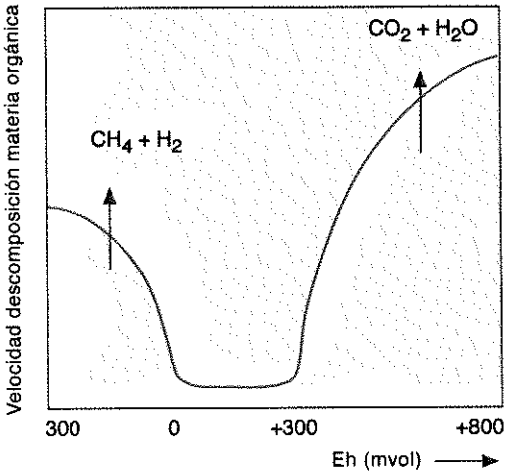


Figura 6.- Esquema de la variación de la velocidad de descomposición de la materia orgánica en condiciones anaerobia, subóxica y aeróbica

Estas condiciones son típicas de suelos hidromorfos, como los Gleysoles y algunos Histosoles, que, dentro de cada contexto climático, producen incrementos significativos del contenido de C respecto a los suelos naturales de su entorno. El problema es que estos suelos encharcados han sido muchas veces desecados o fuertemente modificados. Acciones aparentemente inocuas como la apertura de viales, con cunetas laterales de una cierta profundidad modifican la capacidad de acumulación de C, pues con descensos del nivel freático de 20-40 cm ya la materia orgánica superficial pasa a estar en condiciones oxidantes acelerando su descomposición. Por consiguiente, desde el punto de vista del secuestro de C, la conservación, recuperación e incluso incentivación de la formación de suelos hidromorfos (humedales) es una de las alternativas obligadas que se favorece, además, por los valores ambientales que aportan y por la acta capacidad de fijación de C que presentan (Pelley, 2008).

Lógicamente no pueden llevarse todos los suelos a condiciones subóxicas y, además, incluso en estas condiciones, la materia orgánica sigue siendo termodinámicamente inestable, por lo que deben buscarse otras alternativas, especialmente aquellas que estabilicen materia orgánica en condiciones oxidantes. Hay muchos mecanismos de estabilización en los diferentes suelos (Picolo, 1996; Saiz Jiménez, 1996; Cornejo y Hermosín, 1996; Six, *et al.*, 2002, Lützow *et al.*, 2007...) pero, en síntesis, los más importantes son:

- Protección física o encapsulamiento de la materia orgánica dentro de agregados o rasgos del suelo de escasa porosidad que limitan el acceso del oxígeno y de los microorganismos. Los recubrimientos protectores pueden ser muy variados como: $CaCO_3$ (en Calcisoles y Chernozems); oxihidróxidos de Fe y Al más o menos cristalinos (como en horizontes pláquicos, orstein de algunos espódicos, costras ferruginosas y corazas lateríticas,..); sílice amorfa, como en algunos "duripanes", arcillas, sales, etc.
- Estabilización por medio de enlaces con iones metálicos, siendo los más frecuentes los enlaces con iones alumínicos (como en Umbrisoles, Acrisoles, Ferralsoles y, en general, en todos los suelos ácidos) o cálcicos (Chernozem, Kastanozem, Calcisoles,...).
- Estabilización por medio de enlaces con partículas coloidales. Las más importantes son las que se producen con oxihidróxidos de Fe y Al y con aluminosilicatos, especialmente si su grado de orden es bajo y su carga superficial positiva. Estos procesos se producen en suelos como Andosoles aluándicos y silándicos, Ferralsoles (especialmente suelos como los clasificados en Brasil como Latossolos humíferos y Latossolos ferríferos), Cambisoles y Nitisoles (especialmente si hay muchas superficies oxídicas ricas en formas de Fe de baja cristalinidad), etc. También se pueden formar enlaces con arcillas cristalinas,

especialmente con arcillas 2:1 hinchables de gran superficie específica (Tierras negras andaluzas), o con zeolitas y minerales similares.

En cada horizonte pueden existir diferentes mecanismos de estabilización, de modo que la materia orgánica del suelo presenta una secuencia de formas de diferente labilidad, desde las muy fácilmente mineralizables a las muy recalcitrantes. En todo caso, en cada región climática, hay suelos que retienen más materia orgánica que los de su entorno. Es el caso de la "Terra preta do indio"y los Latosoles húmicos, los "Tirs" y las "Tierras negras" del Norte de Africa y Andalucía, los Chernozem en las estepas rusas, los Andosoles de zonas volcánicas, los Umbrisoles (especialmente los más alumínicos) en zonas húmedas, los Fluvisoles del Nilo inferior o los Nitosoles del este de Africa. Muchos de estos suelos se designan con el término "suelo negro" (Terra preta, Tierras negras en Andalucía, Chernozem, suelo negro, en Rusia o Andosol, suelo negro en japonés), pero sus mecanismos de estabilización dominantes son diferentes. Esto permite disponer de modelos muy variados para lograr incrementar los tiempos de residencia del contenido orgánico de los residuos. (Fig. 7).

Por otra parte, muchas culturas antiguas basaban el mantenimiento de la fertilidad de los suelos en la adición repetida de residuos orgánicos e inorgánicos. Los materiales antropogeomórficos obtenidos (FAO, ISRIC, IUSS,1998) tenían más productividad que los naturales en muchos casos, como en la "Terra preta" y los "sambaqui" brasileños, los suelos con grandes aportes de excrementos de aves marinas maoríes, los depósitos residuales de la alimentación con moluscos y peces de culturas castreñas litorales ("concheiros") o los "plaggen" de las costas atlánticas y bálticas, europeas entre otros también pueden ser utilizados como modelos para elaborar los "suelos derivados de residuos".

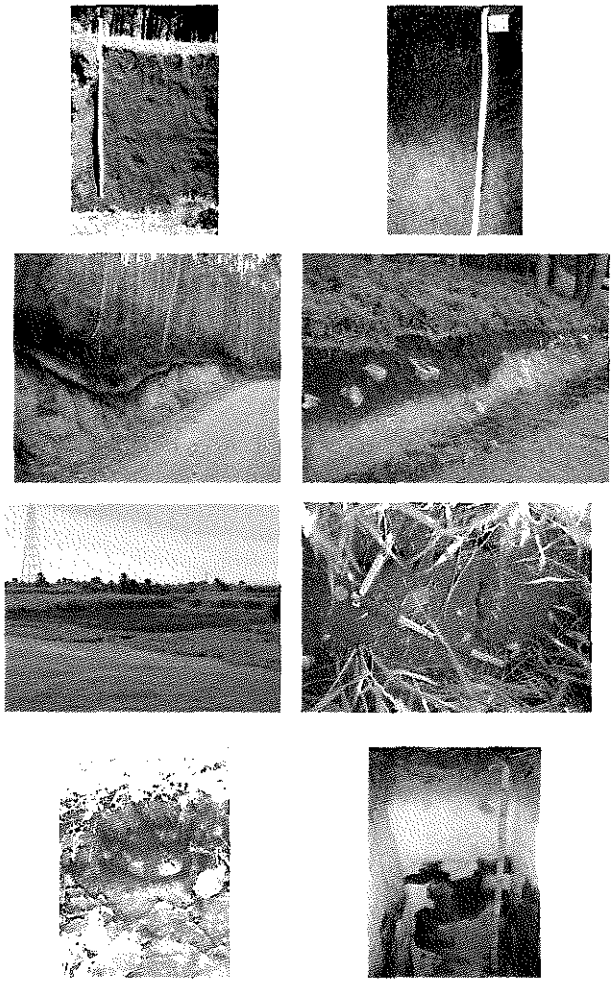


Figura. 7.-Algunos ejemplos de suelos con diferentes mecanismos de estabilización del C utilizados en los modelos de los Tecnosoles. 1.- Umbrisol (complejos organoalumínicos, Galicia). 2.- Latossol húmico (m.o. adsorbida en oxihidróxidos de Fe, Caolinita o Gibbsita y m.o. pirolizada, Minas Gerais). 3.- Podsol. (Complejos organoalumínicos en el Bh espódico y m.o.–oxihidróxidos poco cristalinos en el Bs. Galicia). 4.- Andosoles aluándicos. (m.o.-Superficies e iones reactivos de Al. Galicia) 5.- Fluvisol calcáreo (m.o.-arcillas hinchables-Ca+2. Valle final del Nilo). 6.- Vertisol (Adsorción en arcillas 2:1 hinchables y enlaces con Ca+2. Córdoba). 7.- Phaeozem (Floculación con Ca+2. Karst de Eslovenia). 8.- Podsol tropical (m.o.-Al y Fe. Restinga Sao Paulo)

Conocidos los mecanismos de estabilización de los suelos naturales podemos intentar reproducirlos lo más próximamente posibles con mezclas de residuos. Es lo que hemos definido como Tecnosoles derivados de residuos (Macías *et al.*, 2004 y 2008), entendiendo por ellos las mezclas sólidas de materiales naturales o antropogeomórficos, minerales y orgánicos, que, colocado en superficie, permite el cumplimiento de las funciones del suelo mejorando la situación ambiental precedente. A imagen de los suelos naturales los Tecnosoles se elaboran haciendo mezclas diversas de dos tipos de residuos: unos, fermentables, que aportan la materia orgánica y la mayor parte de los nutrientes y, otros, inorgánicos, a los que denominamos "acondicionadores", que tienen por principal objetivo la estabilización de los compuestos orgánicos, pero que también deben contribuir a proporcionar las condiciones deseadas de los equilibrios de solubilidad, ácido-base, redox y superficiales de la mezcla.

De esta forma, los residuos gestionados a imagen de los suelos pueden ser una excelente alternativa con múltiples aplicaciones ambientales, siempre que estos suelos antrópicos (Tecnosoles derivados de residuos) cumplan con las funciones ambientales y productivas de los suelos definidas por la Estrategia de Protección del Suelo en Europa (van Camp, 2004). Así, pueden ser utilizados en procesos de recuperación de espacios en los que los suelos han sido eliminados, como los suelos de mina, las áreas urbanizadas, el entorno de las infraestructuras viarias, los suelos degradados por erosión, las áreas de producción intensiva,.. etc. Además, pueden hacerse "a la carta" en función de los objetivos deseados (Macías García, 2006). Pueden hacerse Tecnosoles que fijen más C (Camps Arbestain *et al.*, 2008), más As (Macías-García, 2008), que inmovilicen más metales pesados (Camps Arbestain *et al.*, 2008) o contaminantes orgánicos, más o menos permeables, con mayor o menor Capacidad de Neutralización de Acidos (Yao *et al.*, 2008), que cambien iones "blandos" con las aguas duras, etc. Una legislación sobre su uso, características exigibles y delimitación de áreas en las que pueden y no pueden ser utilizados ha sido desarrollada en Galicia (Consellería de Medio Ambiente 2005 y 2008).

Los Technosoles derivados de residuos deberán de estar libres de ecotoxicidad y poseer características estructurales y nutricionales que garanticen su calidad como medio de cultivo y minimicen los riesgos ambientales e higiénico-sanitarios derivados de su aplicación. Con la obtención de estos "artefactos" (IUSS, ISRIC, FAO, 2006) se persigue: (i) solucionar simultáneamente la gestión de algunos tipos de residuos mediante su valorización y la recuperación de suelos degradados o contaminados a costes asumibles y métodos ambientalmente correctos, (ii) eliminar o reducir fuertemente los impactos de los residuos sobre los sistemas más sensibles (agua, aire y biota), (iii) estabilizar formas de C en los suelos y biomasa, (iv) cumplir las funciones productivas y ambientales de la Estrategia Europea de Protección del Suelo que recomienda la aplicación de materia orgánica exógena siempre que sea de buena calidad y se utilice de acuerdo con las "buenas prácticas", teniendo en cuenta las necesidades del suelo, su "naturalidad" y tipo de uso, así

como las condiciones climáticas. Tal como se señala en el documento, la correcta aplicación de materia orgánica a los suelos mejora las propiedades físicas, químicas y biológicas de los suelos, entre las que destacan el aumento de la actividad biológica, la biodiversidad, una mejor agregación y porosidad de los suelos, facilitando el laboreo y aumentando su capacidad de retención de agua. También se produce un aumento de la capacidad amortiguadora del suelo frente a diferentes impactos ambientales, reforzando su capacidad de depuración de aguas, al tiempo que contribuye a combatir el cambio climático, reducir la erosión y favorecer el reciclaje de elementos y la valorización de residuos.

La utilización de los Technosoles producirá, además, otros beneficios adicionales tales como:

- Proporcionar un material que puede substituir a materiales de interés ambiental, como las turbas, las leonarditas o la tierra vegetal extraída de otros suelos, utilizados en procesos de restauración de solos, cubrición de vertederos, zonas afectadas por obras urbanas, infraestructuras, zonas industrializadas, jardines, ...
- Disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2, CH_4 y NO_x) producidas en la gestión de residuos por los métodos de vertido, incineración o compostaje.
- Proporcionar una rápida y correcta integración, con garantía sanitaria, de diferentes elementos y substancias presentes en los residuos valorizándolos a través de su aprovechamiento en funciones ambientales y productivas (valorización biogeoquímica).

Por todo ello, la elaboración de suelos artificiales derivados de residuos (Tecnosoles) sustituyen de modo más eficiente a las alternativas tradicionales de gestión de residuos (vertido incontrolado, vertido controlado, procesos de inactivación e incineración, valorización y recuperación de materiales útiles) por los siguientes aspectos:

- minimización de las emisiones de C y N., con el ahorro que supone reducir la fijación de este último desde el aire.
- mayor eficacia en la redistribución superficial de la materia y energía disponible en los residuos
- mejor aprovechamiento de los nutrientes y enmendantes
- menor coste energético.

Sin embargo su uso debe ser regulado a fin de preservar la naturalidad de los suelos por lo que estarán totalmente prohibidos al menos en:

- Areas de la Red Natura 2000.
- Areas protegidas o de interés natural y paisajístico.

- Areas de elevada sensibilidad, tales como: turberas y marismas, o zonas hidromorfas
- Suelos singulares que deben ser protegidos como patrimonio edafogenético: bosques climácicos.
- Praderas y pastizales naturales.

En síntesis, una gestión de residuos, con mecanismos de estabilización de su C y N similares a los de los suelos de mayor eficiencia en la retención de materia orgánica, y su incorporación a los suelos adecuados en condiciones de "buenas prácticas ambientales", puede suponer una importante aportación a la lucha contra el forzamiento climático, no sólo por las emisiones de los sistemas de gestión actual que se evitan, sino por el incremento rápido de la capacidad del sumidero edáfico. Asociado a otras actuaciones que ya han sido propuestas supone una importante alternativa de actuación y mejora ambiental tal como se sintetiza en el esquema de la Fig. 8.

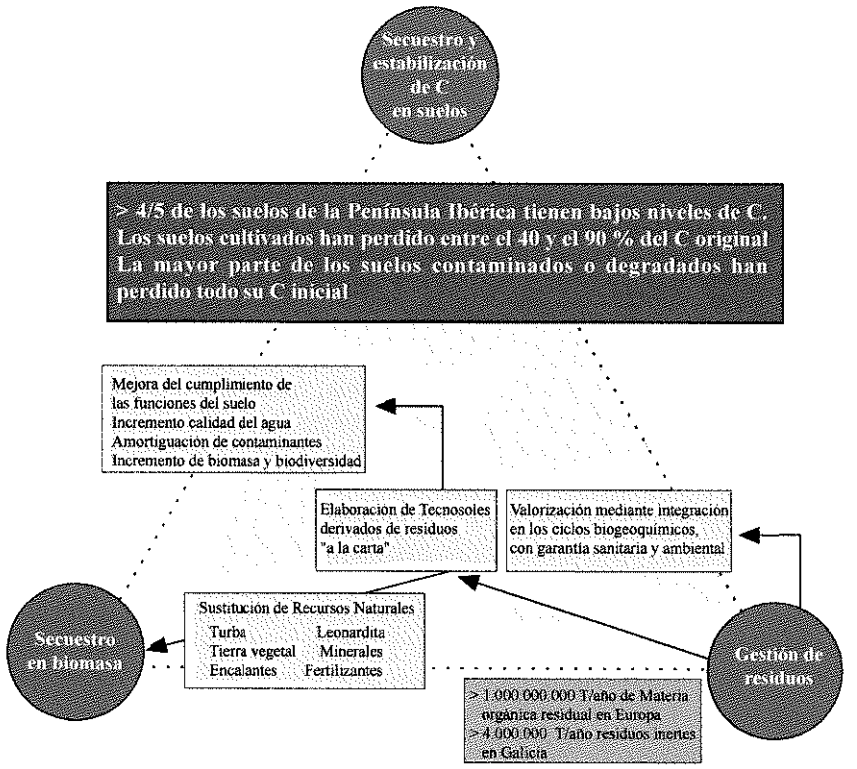


Figura 8.- Alternativa unificada de secuestro de C mediante mejoras en la gestión de suelos, biomasa y residuos

5. LAS ENSEÑANZAS DE LA EXPERIENCIA DE LA TIERRA

También podemos extraer conclusiones útiles aprendiendo de la naturaleza lo que sucede cuando sube la temperatura, como se considera que será el efecto del forzamiento climático que hemos provocado. En este sentido la experiencia de la naturaleza es grande, pues ha pasado por períodos mucho más cálidos que el supuesto para este interglaciar antrópico, como el Carbonífero, el Cretácico o el Oligoceno-Mioceno y por fases más frías, como los períodos glaciares y, dentro de ellos, como caso extremo, los períodos de "Tierra bola de nieve" o "Tierra blanca". Para los primeros se estima que la concentración de CO_2 atmosférico era mucho mayor que la prevista en el peor de los escenarios modelizados por el IPCC, con valores superiores a 1000 e incluso a varios miles de ppm (Berner *et al.*, 1983; Zachos *et al.*, 2003) y para los segundos se ha propuesto una concentración de unas 80 ppm para una de las situaciones precambrianas recientemente estudiadas. Luego hay experiencia suficiente.

Durante los períodos cálidos, la subida de la temperatura produce un incremento de la evaporación y, por tanto, de la precipitación global, si bien puede haber un incremento de la extensión de los desiertos. Más agua y más temperatura, suponen un incremento de la producción de biomasa, a lo que también contribuye la fertilización inducida por el aumento del CO_2. Asimismo, más CO_2, más lluvia y más temperatura, suponen una mayor velocidad de los procesos de alteración y edafogénesis, de modo que más iones HCO_3- serían arrastrados a los océanos y el espesor y grado de desarrollo de los suelos se incrementaría, con el consiguiente incremento de su reservorio de C. Ambos procesos (secuestro en biomasa y secuestro en suelos) son sistemas tampón que se oponen al incremento del CO_2, de forma similar a la que hace actualmente el denominado "sumidero desconocido" (Schindler, 1999; Robert, 2004) o "sumidero terrestre" (Houghton, 2007). Además, como llueve más, se acumula más agua en las zonas deprimidas, dando origen a suelos hidromorfos con vegetación acuática que fija CO2 en la biomasa y que crea grandes cantidades de necromasa que evoluciona en condiciones subóxicas y es cubierta por nuevos aportes torrenciales en períodos de un incremento de la aridez y las lluvias torrenciales (Fig. 9). El resultado es la alternancia de períodos de biostaxia, con formación de suelos muy evolucionados en las laderas bien drenadas y suelos hidromorfos (Gleisoles e Histosoles) en las depresiones, y ciclos de resistaxia que fosilizan las formaciones vegetales y edáficas de los fondos de valle con nuevos aportes sedimentarios que serán edafizados en el ciclo biostáxico siguiente. En los períodos de biostaxia, (los húmedos y cálidos), hay secuestro de C en biomasa y en los horizontes superficiales de los suelos que, al fosilizarse, evolucionan hacia la formación de carbón, mientras que en los horizontes minerales, es factible la formación de siderita incrementando así el efecto sumidero amortiguador.

Situaciones de este tipo son bien conocidas y un ejemplo puede ser bien estudiado en la cuenca de As Pontes (Galicia) en la que la formación de suelos y

sedimentos que los cubren ha sido cíclica y se han reconocido tanto suelos hidromorfos, en los que su horizonte A o H ha sido transformado en una capa de lignito y en los horizontes subsuperficiales (Bg, Cg o Cr) se formaba siderita, favorecida por el CO_2 liberado por la respiración radicular. Al menos 7 paleosuelos superpuestos y muchos rasgos de formación de carbón y siderita han sido claramente identificados (Macías García *et al.*, 2005).

En síntesis, cuando hace calor hay más CO_2 en la atmósfera, incrementa la alteración y la edafogénesis en las zonas lluviosas, hay un mayor desarrollo de la biomasa, especialmente en las depresiones, y se forman siderita y carbón. Todo ello, contribuye a mitigar y secuestrar C del compartimento atmosférico. Por tanto, son alternativas adecuadas, similares a las naturales, las actuaciones humanas que incrementen la producción de biomasa (arbórea en las zonas bien drenadas e hidromorfa en las depresiones húmedas), aceleren la formación de suelos, conserven los humedales y favorezcan la formación de carbón y otras formas de materia orgánica no toxicas y recalcitrantes y de siderita.

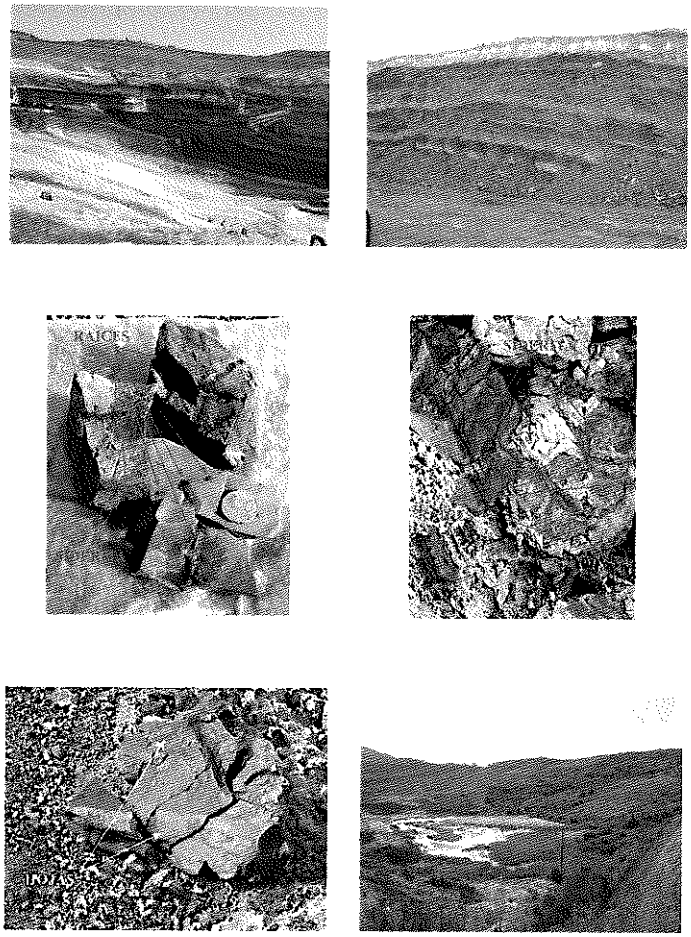


Figura 9.- Sobre sedimentos torrenciales Oligocenos y Miocenos, se formaron suelos hidromorfos en ciclos biostaxia-resistaxia. 1.- Los horizontes A y H dieron origen a las capas de carbón. 2.- Secuencia de paleosuelos hidromorfos. En los horizontes Bg y Cg, con hidromorfía alternante o permanente, se produjeron procesos de segregación de Fe y formación de nódulos y concreciones sideríticas. 3 y 4 Detalle de las raíces carbonizadas y de la siderita neoformada en las proximidades de las raíces. 5. Hojas carbonizadas y piritizadas, la más alargada parece de una Typha (se ha identificado su polen) y la pequeña es una mirtácea (se ha identificado polen y hojas de Aylanthus). 6. Aspecto actual de suelos hidromorfos con Juncus y Thypha sobre un pequeño abanico originado por arrastre de finos durante la fase de explotación. El aspecto debió ser similar, pero con más biomasa, durante el Oligoceno-Mioceno

Sintetizando las tres alternativas podemos proponer un desarrollo ideal (optimista) al balance de Houghton, en el que la acumulación atmosférica tienda a reducirse por la acción conjunta de la reducción de emisiones con el incremento del secuestro de C en suelos y biomasa (Fig. 10).

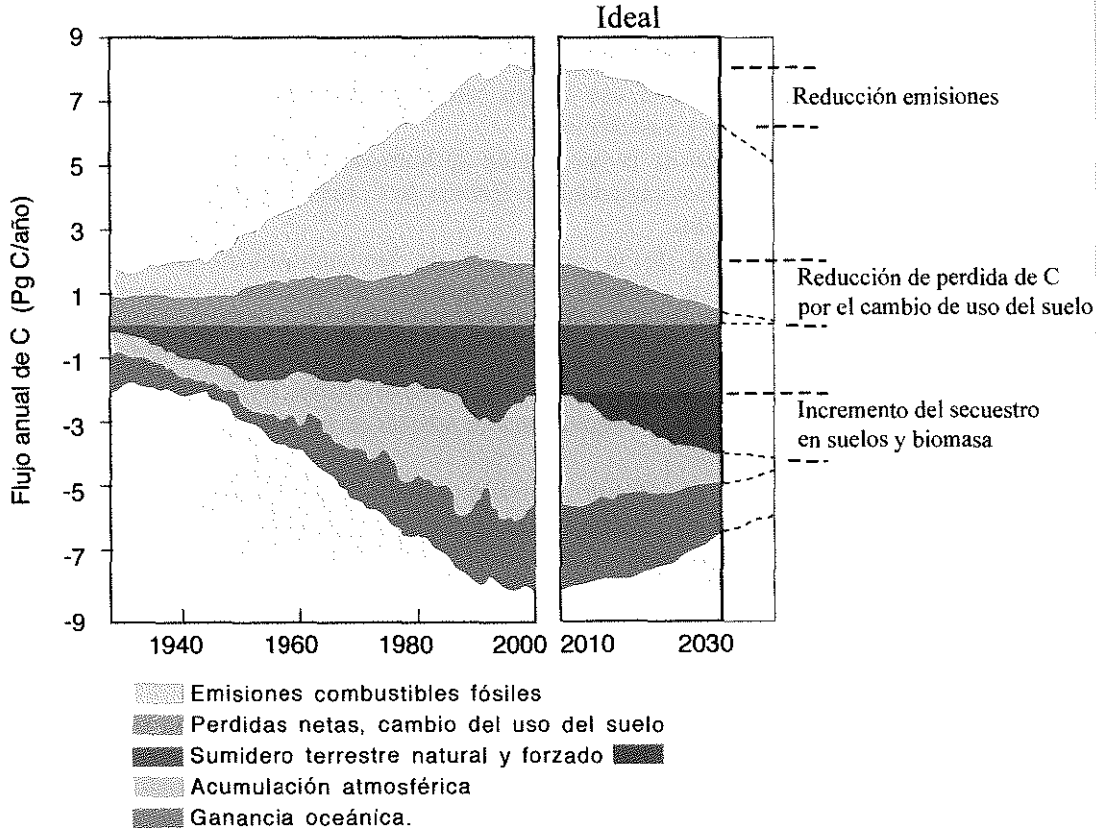


Figura 10.- Evolución "ideal" (optimista) del balance de C

6. CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los datos anteriores puede concluirse que:

1. Todas las iniciativas tecnológicas de mitigar el forzamiento climático deben ser exploradas.

2. De las iniciativas tecnológicas hay que evaluar costes, tiempos y balances globales de energía, C y N antes de proponer su aplicación.

3. Las opciones más próximas a las naturales deben ser inmediatamente aplicadas. Entre estas cabe señalar que podemos aprender de los suelos y, en

general, de la naturaleza y considerar seriamente el poner en acción las siguientes medidas a plazo corto.

- Disminución de emisiones de gases de efecto invernadero (control de vertederos, incineración de residuos; medidas de ahorro en la utilización de combustibles fósiles),
- Incremento del uso de las energías renovables que demuestren ser racionales y sostenibles.
- Incremento de la producción de biomasa (más árboles, especialmente los de mayor capacidad de fijación de C, más plantas hidromorfas y más leguminosas.
- Incremento de la producción de biocombustibles, con plantas no alimentarias y, en lo posible, en suelos marginales no competitivos con otras actividades productivas, siempre que sean económicamente rentables y con balance global de C y N positivo.
- Mantener la cobertura vegetal de forma estable. Evitar incendios.
- Incrementar las plantaciones de árboles en las zonas urbanas y en suelos marginales.
- Mejorar la gestión silvícola y agrícola, reduciendo emisiones y poniendo en marcha prácticas que mejoren la retención de C y N en suelos y biomasa.
- Evitar la erosión, degradación o contaminación de los suelos. Seguir los principios de la Estrategia Europea de Protección de Suelos.
- Hacer suelo, favoreciendo los procesos de biostaxia frente a los de resistaxia. Elaborar y poner en acción un Plan de Conservación y Regeneración de Suelos.
- Secuestrar el máximo posible de C y N en los suelos. Recuperar espacios contaminados o degradados,
- Favorecer la formación y acumulación de materia orgánica y formas de C recalcitrante no tóxicas en los suelos en general y en humedales, pantanales, marismas, . manglares,..evitando las condiciones que favorecen la formación de CH4 (ambientes metanogénicos)
- Hacer C recalcitrante a partir de los residuos utilizando los modelos Biochar, Hidrochar, Terra Preta, .con control de los problemas ambientales derivados de los PAH y con un balance global de energía, C y N, así como de los posibles efectos positivos (economía, productividad, etc.). Elaborar planes de incorporación a los suelos y otras alternativas de uso de los subproductos valorizados.
- Gestionar adecuadamente los residuos, evitando, o al menos minimizando, su gestión en vertederos y procesos de combustión y haciendo suelos derivados de residuos (Tecnosoles), que cumplan las funciones de los suelos, con garantía sanitaria y con mecanismos de

estabilización similares a los de los suelos naturales de mayor eficiencia en la retención de C.

Estas alternativas tienen las ventajas de no ser tecnológicamente difíciles, ser económica su puesta en funcionamiento, ser inmediatamente aplicables sin necesidad de grandes esperas para su desarrollo y, sobre todo, ser similares a los procesos que hace la naturaleza para controlar el C del compartimento atmosférico, por lo que su uso, con buenas prácticas y racionalidad, no deben causar riesgos ambientales sino contribuir a su solución. Aunque su respuesta no fuese la solución total de los problemas deben utilizarse, "no vaya a ser que no hagamos nada porque podemos hacer poco".

7. REFERENCIAS

Almendros, G. 2004. Investigaciones básicas sobre El origen y la estructura molecular de las formas estables de materia orgánica relacionadas con el proceso de secuestro de carbono. Edafología, 11 (2), 229-248.

Andreux, F. 1996. Humus in the World Soils. In: Piccolo, A. 1996 (ed). Humic substances in terestrial ecosystems. Elsevier, 44-100.

Berner, R. A.; Lasaga, A.; Garrels, R. M. 1983. The carbonate-silicat geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. Am. J. Sci., 283, 641-683.

Brookins, D. G. 1988. Eh-pH diagramas for Geochemistry. Springer-Verlag.

Calvo de Anta, R.; Macías, F. 2001. XXII Reunión Nacional de La Sociedad Española de Ciencia del Suelo. Santiago de Compostela.

Camps Arbestain, M., Z. Madinabeitia, M. Anza, F. Macías-García, S. Virgel, F. Macías. 2008. Extractability and geochemical mobility of heavy metals in mixtures of unconsolidated mixtures. Waste Management. (in press)

Camps Arbestain, M.; Madinabeitia, Z.; Ibargoitia, M.L.; Gil, M. V.; Virgel, S.; Morán, A.; Calvelo, R.; Macías, F. Organic carbon stabilization in Technosols elaborated from mixtures of unconsolidated wastes. Geoderma (in press)

Camps Arbestain, M.; Martinez de Arano, I.; Mendarte, S.; Aizpurúa, A.; Pinto, M. 2004. Pautas para inducir una acumulación adicional de carbono orgánico en biomasa forestal y en suelos agrícolas, pascícolas y forestales en la Comunidad Autónoma del Pais Vasco. Edafología 11(2), 171-196.

Cerri, C. C. 2008. Emissions due to land use changes in Brazil. Conference Soil and Climate Change. Can Soil make a difference? Brussels.

Chesworth, W. 2004. Redox, Soils and Carbon Sequestration. Edafología, 11 (1), 37-44.

Cole, C.V., J. Duxbury, J. Freney, O. Heinemeyer, K. Minami, A. Mosier, K. Paustian, N. Rosenberg, N. Sampson, D. Sauerbeck, and Q. Zhao. 1997.

Global estimates of potential mitigation of greenhouse gas emissions by agriculture. Nutrient Cycling in Agroecosystems 49:221-228.

Consellería de Medio Ambiente e Desenvolvemento Sostible. 2008. Resolución de 8 de xaneiro de 2008 referente a elaboración de solos (Tecnosoles) derivados de residuos. DOGA Nº 18, 1499-1511.

Consellería de Medio Ambiente. Xunta de Galicia. 2005. Instrucción Técnica de Residuos 01.65, de 29 de junio de 2005 referente a la elaboración de solos reciclados a partir de residuos. DOGA Nº 136, 12659-12667.

Cornejo, J.; Hermosín, M. C. 1996. Interactions of Humic Substances and Soil Clays. In: Piccolo, A. 1996 (ed). Humic substances in terestrial ecosystems. Elsevier, 595-624.

Egiarte, G., Corti, G., Pinto, M., Arostegui, J, Macías, F., Ruiz-Romero, E., Camps Arbestain, M. 2008. Fractionation of Cu, Pb, Cr and Zn in a Soil column atended with anaerobic municipal sewage sludge. Water, Air and Soil Pollution (in press). DOU 10,1007/s11270-008-9832-7

FAO-ISRIC-ISSS, 1998. World Reference Base for Soil Resources. http://www.fao.org/docrep/W8594E/W8594E00.htm.

Glaser, B.; Lehmann, J. Zech, W. 2002. Ameliorating physical and chemical properties of highly weatherd soils in the tropical with charcoal-A review. Biology and Fertility Soils 219, 220

González Vila, F.; González, J. A.; Polvillo, O.; Almendros, G.; Knicker, H. 2004. Pyrolytic and spectroscopic approaches to the study of refractory forms of organic carbon. soils affected by fires. Edafología 11(3), 23-28.

González, J. A.; González Vila, F. J.; Polvillo, O.; Almendros, G.; Knicker, H. 2004. A first approach to the estimation of black carbon production by forest fires in Andalusian mediterranean forest. Edafología, 11 (2)219-228.

Houghton, R. A. 2007. Balancing the Global Carbon Budget. Annu.Rev. Earth Planet. Sci. 35:315-347.

IUSS, ISRIC, FAO. 2006. World reference base for soil Resources 2006. World Soil resources Reports. 103. Rome.

Izaurralde, C. 2007. El Cambio climático y la Agricultura: Adaptación y Mitigación. IX Congreso Argentino de Ingeniería Rural (CADIR) Córdoba. Argentina.

Kaal, J.; Martinez Cortizas, A.; Buurman, P.; Criado Boado, F. 2008. 8000 yr of black carbon accumulation in a colluvial soil from NW Spain. Quaternay research, 69, 56-61.

Kaal, J.; van Mourik, J. M. 2008. Micromorphological evidence of black carbon in colluvial soils from NW Spain. European Journal of Soil Science, 59, 1133-1140.

Lal, R. (ed). 2001. Soil Carbon sequestration and the Greenhouse effect. SSSA Special publication number 57.

Lal, R. 2008. The roil of soil organic matter in the Global Carbon cycle. Conference Soil and Climate Change. Can Soil make a difference? Brussels.

Lal, R.; Kimble, J. M.; Follet, R. F. & Stewart, B. A.. 1999. The potencial of U. S. Cropland to Sequester Carbon and Mitigate the Greenhouse effect. Ann Arbor Press. Chelsea, MI.

Lehman, J. 2007. A handful of carbon. Nature, 447, 143-144.

Lehmann, J. & Rondon, M. 2006. Biochar sequestration in tererstrial ecosystmes: a review. Mitig. Adapt Strategy Global change, 11: 403-427.

Lehmann, J. & Rondon, M. 2006. Biochar soil mangement on highly weathered soils in the humid tropics. In: Uphoff N. (Ed.) Biological approaches to sustainable soil systems. Boca Ratón, FL: CRC Press.

Lehmann, J. 2007. Bio-energy in the black. Ecol. Environ. 5(7): 381-387.

Lehmann, J.; da Silva Jr.,J.P.Steiner, C. ET AL., 2003. Nutrient availability and leaching in an archaeological anthrosol and a feralsol of the Central Amazon basin : fertilizer, manure and charcoal amendments. Plant Soil 249, 343-357.

Lützow von, M.; Kögel-Knabner, I.; Ekschmitt, K.; Fless, H.; Guggenbeerger, G.; Matzner, E.; Marschner, B. 2007. SOM fractionation methods: Relevance to functional pools and to stabilization mechaisms. Soil Biology & Biochemistry, 39, 2183-2207.

Macías, F. 2004. Recuperación de suelos degradados, reutilización de residuos y secuestro de carbono. Una alternativa integral de mejora de la calidad ambiental. Recursos Rurais, 1, 49-56.

Macías, F. 2004. Sumideros de Carbono para el forzamiento climático Antropoceno. Una visión de alternativas de actuación desde la Ciencia del Suelo. Edafología 11 (1), 7-26.

Macías, F. *et al.* 1999.- Informe final del proyecto "Procesos de fijación de carbono en sistemas superficiales del Noroeste de España: Elaboración de estrategias de reducción de CO2 atmosférico a través del suelo y la biomasa". CICYT.

Macías, F. *et al.*, 2004. Capacidad de secuestro de carbono en suelos y biomasa de Galicia. Edafología, 11 (3), 82-95.

Macías, F.; Bao, M.; Macías-García, F.; Camps, m. 2007. Valorización biogeoquímica de residuos mediante la elaboración de Tecnosoles con diferentes aplicaciones ambientales. Aguas & Residuos, 2007, nº 5, 12-25.

Macías, F.; Camps Arbestain, M.; Rodriguez Lado, L. 2005. Alternativas de secuestro de carbono orgánico en suelos y biomasa de Galicia. Recursos Rurais, 1, 71-85

Macías, F.; Camps-Arbestain, M. 2005. Suelo y Cambio climático: Capacidad de fijación de Carbono en sistemas edáficos. En: Callaba, A. et al., Protección del suelo y el desarrollo sostenible. Publicaciones del Instituto Geológico Minero, 179-188.

Macías, F.; Macías-García, F.; Camps Arbestain, M. 2006. Compost y sistemas edáficos: Algunas consideraciones sobre su utilización. En: "Aspectos Normativos, tecnológicos y medioambientales del compostaje". Red Española de Compostaje. 168-179. Valencia.

Macías-García, F. 2006. Elaboración de Suelos derivados de residuos con diferentes aplicaciones ambientales. DEA. Medio Ambiente y Recursos Naturales. Universidad de Santiago.

Macías-García, I.; Pérez Alberti, A.; Nieto, C.; Otero, X. L.; Blanco, R.; Macías, F. et al. 2006. Caracterización de Paleogleisoles y Paleohistosoles Oligocénico-Miocenos de la cuenca de As Pontes (Galicia, NW España).

Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. 1989. Proyecto LUCDEME. Mapa de suelos Escala 1: 100.000. ALMERIA-1045. Revisatlas. Madrid.

Pelley, J. 2008. Can wetland restoration cool the planet? Restoration of saltwater marshes is a sure bet for sequestering carbon. ASAP Environ. Sci. Technol. ASAP Article 10/1021/es802790q.

Piccolo, A. 1996 (ed). Humic substances in terestrial ecosystems. Elsevier, 1-44

Piccolo, A. 1996. Humic substances in terestrial ecosystems. Elsevier.

Robert, M.; Saugier, B. 2004. Contribution des ecosystèmes continentaux a la séquestration du carbone. Comptes Rendus Geoscience, 2003, 335, 577-596. y Edafología 11(1), 45-65.

Saiz-Jiménez, C. 1996. The chemical structure of Humic Substances: Recent Advances.

Sánchez, J. Recatalá, L.; Goberna, M. 2004. Secuestro de Carbono inorgánico en el suelo: Una primera estimación en el ámbito semiárido español. 61-71.

Schindler, D. W. 1999. The mysterious missing sink. Nature, 398: 105-107.

Sevilla, M.; Fuertes, A. B.; Hernández, Z.; Piedra-Buena, A.; Cuadra, L.; Fernández, E.; Almendros, G. 2008 .Pyrolytic assessment of the recalcitrante of hidrotermal carbonization products from eucalypt sawdust as an index of its performance for atmospheric CO2 sequestration.

Silva, A.; Vidal, P.; Macías, F.; Saadi, A. 2002. Relaçoes entre solos e paisagens no sul de Minas Gerais. Sao Paulo. Geociências, 21, 97-111.

Silva, A.C.; Vidal, P.; González Pérez, M.; Martín Neto, L.; Macías, F. 2007. Relaçoes entre matéria orgânica do solo e declividade de vertentes em topossequência de Latossolos do sul de Minas Gerais. R. Brás. Ci. Solo, 31, 1059-1068.

Smith, M.W.I. & Noack, A. G. 2000. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges. Global Biogeochem. Cycles 14: 777-794.

Smith, P. 2008. The role of agricultural practices in kkeping or increasing soil organic matter. Conference Soil and Climate Change. Can Soil make a difference? Brussels.

Solomon, S., D. Qin, M. Manning, R.B. Alley, T. Berntsen, N.L. Bindoff, Z. Chen, A. Chidthaisong, J.M. Gregory, G.C. Hegerl, M. Heimann, B. Hewitson, B.J. Hoskins, F. Joos, J. Jouzel, V. Kattsov, U. Lohmann, T.

Matsuno, M. Molina, N. Nicholls, J. Overpeck, G. Raga, V. Ramaswamy, J. Ren, M. Rusticucci, R. Somerville, T.F. Stocker, P. Whetton, R.A. Wood and D. Wratt, 2007: Technical Summary. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Steiner, Ch.; Teixeira, W.M Lehmann, J.M Nelhs, T.; Jeferson, L.; Vasconcelos de Macedo, Blum, W.; Zech, W. 2007. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered central amazonian upland soil. Plant & Soil 291, 275-290.

Sys, J.; Conant, R. T.; Paul, E. A.; Paustian, K. 2002. Stabilization of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils.. Plant and soil, 241: 155-176.

Van-Camp, L.; Bujarrabal, B.; Gentile, A. R.; Jones, R. J. A.; Montanarella, L.; Olazábal, C. & Selvarajou, S. K. 2004. Reports of the Technical Working Groups Established under the Thematic Strategy for Soil Protection. EUR 21319 EN/3, 872 pp. European Comisión. Luxembourg.

Yao, F. X.; F. Macías; A. Santesteban; S. Virgel; F. Blanco; X. Jiang; M. Camps Arbestain. 2008. Influence of the acid buffering capacity of different types of Technosols on the Chemistry of their Leachates. Chemosphere 74, 250-258.

CAPÍTULO IV

ECOSISTEMAS TERRESTRES Y ACÚATICOS COMO SUMIDEROS NATURALES DE CO_2

M.E. Figueroa Clemente, I. Vecino, S. Redondo Gómez, M.T. Luque Palomo, F. Fernández Múñoz, E. Mateos Naranjo, L. Andrades Moreno, A.E. Rubio Casal, J. Cambrollé Silva
Universidad de Sevilla
figueroa@us.es

Resumen

El informe presentado en París por el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC), formado por más de 2.500 científicos de todo el mundo, en febrero de 2007 no deja lugar a dudas sobre la veracidad del cambio climático, inducido por el ser humano a través de las emisiones de gases de efecto invernadero. La situación generada hace precisa actuaciones a diferentes escalas, desde compromisos entre conjuntos de gobiernos hasta la responsabilidad local e individual.

El Protocolo de Kyoto marca un antes y un después en relación con acciones globales contra el cambio climático. Los objetivos de reducción que establece el Protocolo representan un inicio; son necesarios, pero insuficientes en el horizonte de las reducciones de emisiones que son realmente necesarias. La Unión Europea en su conjunto, ha alcanzado la reducción prevista por el Protocolo de Kyoto. No obstante, países como España, Gran Bretaña, Italia, Irlanda y Austria han superado sus cuotas de emisión.

España es el país industrializado donde más han aumentado las emisiones desde 1990. En el año 2005 estábamos un 52,8% por encima del nivel de referencia de las emisiones en 1990 establecido por Kyoto. Nuestro país se verá obligado a acudir a los Mecanismos de Flexibilidad del Protocolo de Kyoto, ya que supera en unos 100 millones de toneladas de CO_2 equivalente al año, unos 500 millones de toneladas entre 2008 y 2012, la cuota de emisiones establecidas en el Protocolo.

El concepto de sumidero de dióxido de carbono se adoptó como un aspecto clave en la Convención Marco sobre Cambio Climático de 1992. Considerándose sumideros aquellos sistemas o procesos por los cuales se extrae de la atmósfera un gas (dióxido de carbono) y se almacenan.

Los sumideros de carbono constituyen una de las vías de los Mecanismos de Flexibilidad de Kyoto. Los sumideros de CO_2, tanto a escala urbana como territorial, podrían ser una solución para aliviar nuestra deuda.

En este capítulo se pone de manifiesto la importancia que tienen tanto la vegetación urbana como las formaciones forestales y los Espacios Protegidos en el secuestro de dióxido de carbono.

Palabras claves: sumideros de dióxido de carbono; parques urbanos; arbolado urbano.

Abstract

The report presented in Paris by the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), composed of more than 2,500 scientists from around the world in February 2007 leaves no doubt about the veracity of climate change induced by humans through emissions of greenhouse gases. Therefore, it is necessary actions at different scales, from sets of commitments to local governments and individuals.

The Kyoto Protocol marks a turning point with regard to global action against climate change. The reduction targets established by the Protocol represents a beginning, are necessary but insufficient in the outlook for

emissions reductions that are really necessary. The European Union as a whole, has reached the planned reduction by the Kyoto Protocol. However, countries like Spain, Great Britain, Italy, Ireland and Austria have exceeded their emissions.

Spain is the industrialized country where emissions have increased since 1990. In the year 2005 were 52.8% above the reference level of emissions in 1990 by Kyoto. Our country will be forced to turn to the flexibility mechanisms of the Kyoto Protocol, which exceeds by about 100 million tons of CO_2 equivalent per year, about 500 million tons between 2008 and 2012, the share of emissions, set out in the Protocol.

The concept of carbon dioxide storage was adopted as a key to the Framework Convention on Climate Change 1992. Considering storage those systems or processes by which air is extracted from a gas (carbon dioxide) and stored.

Carbon storage are one of the ways of the flexibility mechanisms of Kyoto. Carbon dioxide storage at both urban and land could be a solution to alleviate our debt. This chapter highlights the importance of both vegetation and the urban forest and protected areas in the storage of carbon dioxide.
Keywords: carbon storage; urban forestry; *urban trees*.

1. INTRODUCCIÓN

En la Cumbre de Montreal, que se ha celebrado en el otoño de 2005, se destacó la necesidad de empezar a pensar en qué compromisos deberían asumirse para hacer frente al calentamiento global después del año 2012, que es el primer plazo de cumplimiento del Protocolo de Kyoto, ratificado por un elevado número de países, entre ellos España, el 16 de Febrero de 2005. El Protocolo de Kyoto marca un antes y un después en relación con acciones globales contra el cambio climático. España va a superar en el año 2006 en más de un 35% la cuota asignada por la Unión Europea para la emisión de dióxido de carbono. Si bien la Unión Europea en su conjunto ha alcanzado la reducción prevista por el Protocolo de Kyoto, España muestra los peores índices de incumplimiento de nuestro espacio común europeo, Gran Bretaña, Italia, Irlanda y Austria han superado sus cuotas de emisión. España es el país industrializado donde más han aumentado las emisiones desde 1990, y, sin embargo, nuestros indicadores sociales de desarrollo son de los últimos entre los países de nuestro entorno europeo, desde un punto de vista social y equitativo. En este sentido, Andalucía, en comparación con otras regiones europeas muestra indicadores muy pesimistas, con grandes diferencias sociales en el modelo de desarrollo que estamos teniendo. Diferentes reuniones internacionales posteriores ratifican la gravedad del cambio climática y la incidencia humana en el mismo.

El problema del cambio climático es muy serio y va a exigir nuevos comportamientos, inovadoras e imaginativas formas de enfocar los problemas y

estrategias sostenibles, así como responsabilidad individual y compromiso institucional. La responsabilidad social corporativa debe manifestarse en todas las actividades económicas, y los agentes sociales y económicos deben actuar al respecto.

2. EL CICLO BIOGEOQUÍMICO DEL CARBONO

El conocimiento y la reflexión sobre el denominado Ciclo Biogeoquímico del Carbono son ineludibles para establecer estrategias acerca de qué hacer con el dióxido de carbono. La mayor parte del carbono del planeta está dormido en las rocas del mismo. En concreto, en el ámbito de la superficie, que es la interfase de los intercambios con la atmósfera de dióxido de carbono, la mayor parte del carbono está en forma de rocas sedimentarias (carbonatos) y también como materia orgánica, tanto en los continentes como en los océanos. Resulta muy resaltable la cantidad de dióxido de carbono equivalente que contiene la biomasa de la vegetación terrestre. El sistema oceánico tiene un alto contenido en carbono, mostrando intensos intercambios con el sistema atmosférico.

2.1. El CO_2 en los ecosistemas acuáticos

El CO_2 atmosférico es más soluble en el agua que el oxígeno o el nitrógeno. La diferencia radica en la reactividad de la molécula de CO_2, cuya disolución en agua desencadena una serie de transformaciones químicas que constituyen el llamado sistema carbónico-carbonato. El dióxido de carbono pasa de la atmósfera al agua a una velocidad determinada por la diferencia entre las presiones parciales del gas en ambos medios. Los equilibrios de disolución de este gas en la hidrosfera, junto con el balance fotosíntesis-respiración, dan como resultado una concentración de CO_2 atmosférica estacionaria, perturbada, fundamentalmente, en los dos últimos siglos por las actividades antropogénicas (Figueruelo, J. E. et al. 2004). Una vez disuelto en la masa de agua, sólo una pequeña parte permanece como gas disuelto, mientras que la mayor parte reacciona con el agua para formar ácido carbónico (H_2CO_3) e ión bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato (CO_3^{2-}).

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$$

Las aguas superficiales de lagos y océanos se encuentran casi en equilibrio con la atmósfera en cuanto a intercambio de CO_2. Los intercambios entre agua y atmósfera están controlados por la diferencia entre las presiones respectivas y el coeficiente de difusión (Rodríguez, J. 1999). Las comunidades acuáticas realizan una activa fotosíntesis que representa una importante

incorporación de CO_2, limitada por la luz y los nutrientes. Sin embargo, el carbono plantea diferentes problemas de disponibilidad para las plantas acuáticas. Cuando el dióxido de carbono se disuelve en agua la mayoría de las moléculas forman ácido carbónico (H_2CO_3), generando un reservorio o almacenamiento de carbono inorgánico. Las moléculas de ácido carbónico, dependiendo del pH del medio acuático, se disocian en ión bicarbonato e ión carbonato, como hemos indicado en párrafos precedentes. En el agua existen concentraciones de CO_2 equivalentes, bajo las formas químicas indicadas, unas 100 veces la concentración en el aire (Ricklefs, R. E. 1998). Pero la velocidad de difusión del dióxido de carbono en el agua es 10.000 veces menor que en el aire. Los nutrientes constituyen un importante factor limitante para la fotosíntesis en los ecosistemas acuáticos, por lo que su capacidad de sumidero se ve mermada por dicha limitación.

La producción primaria (y la secundaria, a través de la transferencia de energía en la cadena trófica) es muy elevada en ciertos enclaves oceánicos, como parte de la plataforma costera, zonas de afloramientos, zonas estuarinas o arrecifes coralinos; en todos ellos la limitación de nutrientes se ve muy aminorada. De hecho, la denominada fertilización del océano ("ironing", en el caso de añadir hierro, fuerte limitante) se ha planteado como una posibilidad para incrementar la capacidad de secuestro del sistema oceánico. Pero las dificultades técnicas son muy grandes, ya que gran parte de los nutrientes acabarían sedimentando por gravedad a zonas profundas no generando el efecto deseado. La actividad fotosintética de los productores primarios (fitoplancton, bacterioplancton) se encarga de reducir la presión parcial en las aguas superficiales, creando un gradiente de difusión neto desde la atmósfera al océano. Sin embargo, la mayor parte de la materia orgánica sintetizada es consumida (zooplancton, peces) y respirada también en la capa superficial de las masas de agua, por lo que el CO_2 liberado en la respiración representa un flujo neto hacia la atmósfera que casi equilibra el de sentido opuesto que permite el paso del dióxido de carbono de la atmósfera a las masas de agua.

Pero una pequeña fracción de la materia orgánica sintetizada sedimenta hacia las aguas más profundas. Este proceso secuestra parte del CO_2 hacia capas internas de las masas de agua y lo retira de los intercambios durante un largo periodo de tiempo (cientos a miles de años). La suma de "fotosíntesis + sedimentación" en los ecosistemas acuáticos favorece la persistencia de un flujo neto, un bombeo continuo, de dióxido de carbono desde la atmósfera hacia capas profundas de las masas de agua, generando un importante secuestro de CO_2 (Rodríguez, J. 1999).

Este proceso se conoce como la "bomba biológica del carbono" (Fig. 1). De esta forma se puede diferenciar del proceso físico de precipitación de carbonato de calcio en las aguas, otra forma de retirar CO_2 de la atmósfera: la bomba biológica del CO_2. Los cambios en la composición química de los sedimentos después de su deposición generan un proceso global de diagénesis, que culminan en la formación de las rocas.

Por ello, finalmente, el carbono se incorpora de la atmósfera a las rocas, pasando a formar parte del gran sumidero de dióxido de carbono: la litosfera. Parte del dióxido de carbono entra a formar parte de las estructuras calcáreas de las biocenosis de los ecosistemas acuáticos. Muchos organismos desarrollan estructuras esqueléticas de carbonato cálcico, dando lugar, por ejemplo, a los arrecifes de coral. Tampoco hay que olvidar el papel del perifiton en los lagos o la vegetación litoral o los lechos de algas o fanerógamas marinas, importantes secuestradores de dióxido de carbono en los ecosistemas lacustrinos, litorales u oceánicos.

Una parte apreciable de las emisiones antropogénicas de CO_2 encuentran un sumidero natural en las aguas del océano. Las aguas superficiales oceánicas (los primeros cientos de metros) se mezclan muy lentamente con las aguas profundas, por lo que el CO_2 disuelto en superficie tarda realmente cientos de años en llegar a los fondos oceánicos, donde finalmente, como hemos comentado precipita como $CaCO_3$.

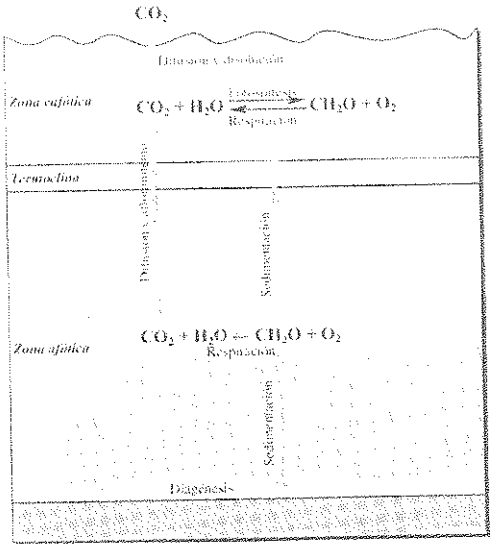


Figura 1.- La bomba biológica oceánica del carbono. (Rodríguez, J. 1999)

En consecuencia, aunque los océanos disolverán una gran parte del CO_2 emitido a la atmósfera, la escala de tiempo es a muy largo plazo. Se ha estimado que la disolución del 50% del CO_2 emitido a la atmósfera tardaría, en el más optimista de los escenarios, unos 35 años; y el 75% lo haría en 240 años. Pero si las capas de agua superficiales del océano se calientan debido al efecto invernadero que generamos, la solubilidad del CO_2 atmosférico disminuirá, frenando con ello su desaparición como $CaCO_3$, disminuyendo la eficiencia de secuestro del conjunto del océano e incrementando el tiempo de residencia del CO_2 en la atmósfera (Figueruelo, J. E. et al2004).

2.2. El CO_2 en los ecosistemas terrestres

La fotosíntesis es el proceso biológico que transfiere el carbono en forma oxidada de la atmósfera, CO_2, a las formas reducidas (orgánicas) responsables del crecimiento de los vegetales (Schlesinger, W. H. 2000). La fotosíntesis queda expresada en la siguiente ecuación:

$$nCO_2 + nH_2O \underset{\text{respiración}}{\overset{\text{+energía solar}}{\rightleftharpoons}} (CH_2O)_n + nO_2$$

A través de la fotosíntesis, las especies fotosintéticas se convierten en sumideros de dióxido de carbono, reduciendo químicamente el átomo de carbono en el dióxido de carbono. Actualmente, se estima que una gran parte del denominado "carbono perdido", de las emisiones antropogénicas, se encuentra dormido en la biomasa de la vegetación terrestre. Las especies fotosintéticas desprenden CO_2 a través del metabolismo debido a la actividad mitocondrial de sus células; en las plantas leñosas una fracción importante de la respiración es atribuible a los tallos y raíces debido a su contribución a la biomasa total de la planta (Schlesinger, W. H. 2000). Para liberar la energía almacenada de la luz a través de la fotosíntesis, tanto las plantas como los animales, que incorporan la energía por ingestión de plantas u otros animales, deshacen los resultados de la fotosíntesis, al oxidar el carbono nuevamente a dióxido de carbono; este proceso se conoce como respiración (Ricklefs, R. E. 1998); de esta forma se recupera la energía fijada en la fotosíntesis para las actividades metabólicas de los seres vivos. En el caso de las plantas leñosas de vida larga la respiración de mantenimiento aumenta con la edad, ya que se consume una fracción cada vez mayor de la fotosíntesis bruta; también aumenta con la temperatura. Por esta razón los grandes árboles (en su madera), aunque continúan activamente secuestrando dióxido de carbono, constituyen sumideros importantes de CO_2, como pondremos de manifiesto más adelante, además de ser importantes elementos absorbentes del mismo a través de su biomasa foliar.

Los tejidos vegetales suelen contener entre el 45 y el 50% de carbono. Las plantas asimilan más carbono en la fotosíntesis que el que oxidan en la respiración, de esta forma crecen y se convierten en sumideros naturales de CO_2. Sin embargo hay un problema, la concentración de CO_2 en la atmósfera, que es la que impulsa el movimiento de dióxido de carbono hacia las células de las plantas, es muchísimo menor que el gradiente de concentración que impulsa el vapor de agua de la planta a la atmósfera circundante. Este hecho convierte la conservación del agua en un problema para las plantas terrestres, especialmente en medios áridos o en periodos de sequía. Las plantas pueden llegar a evaporar 500 gramos de agua por cada gramo de carbono asimilado (Ricklefs, R. E. 1998). El agua es un importante factor limitante para la fotosíntesis en los ecosistemas terrestres, como los nutrientes lo eran en los ecosistemas oceánicos.

Al tratar la vegetación urbana como sumidero de dióxido de carbono discutiremos este aspecto, de forma que podemos caracterizar cuales son las mejores especies sumidero de CO_2 en medios con restricciones de agua. La producción primaria neta (PPN) es el resultado de restar la respiración (R) a la producción primaria bruta (PPB). Una parte de la PPN es consumida por los herbívoros, pasando a la cadena trófica, y otra va al suelo con la caída de las hojas, ramas y frutos. En conjunto todas las especies integradas en las cadenas o redes tróficas son sumideros temporales de carbono, y con ello de CO_2 (Tabla 1).

Tabla 1.- Sumideros temporales de carbono. Riecklefts, R.E. (1998)

Hábitat	**Producción primaria neta ($g.m^{-2}.año^{-1}$)**	**Biomasa ($kg.m^{-2}$)**	**Relación de acumulación de biomasa (años)**
Terrestres			
Bosque tropical	1.800	42	23
Bosque templado	1.250	32	26
Bosque boreal	800	20	25
Matorrales	600	6	10
Sabana	600	4	6
Praderas templadas	700	1,5	3
Tundra y alpino	140	0,6	4
Matorral xérico	70	0,7	10
Cultivos	650	1	1,5
Humedales	2.500	15	6
Acuáticos			
Océano abierto	125	0,003	0,02
Plataforma continental	360	0,01	0,03
Lechos de algas	2.000	2	1,00
Estuarios	1.800	1	0,56
Lagos y ríos	500	0,2	0.04

La mayoría de las estimas de PPN global del planeta se sitúan alrededor de 45-65 x 10^5 gramos de C al año. La biomasa total de las plantas terrestres podría contener alrededor de 560 x 10^{15} gramos de carbono. El cociente de biomasa a PPN es una estima del tiempo de residencia medio de un átomo de carbono en los tejidos de las formaciones vegetales de la Biosfera. Los valores globales en relación con la vegetación terrestre dan un tiempo de residencia de 9 años, pero pueden variar entre 3 y 20 años. Por ejemplo, un bosque templado muestra una productividad primaria de 6 x 10^{15} gramos de carbono al año (Margalef, R. 1974).

El tiempo de residencia (relación de acumulación de biomasa) del carbono en nuestros bosques podría estar entre 7 y 20 años, lo cual pone de manifiesto una importante capacidad de secuestro, teniendo en cuenta la biomasa de un bosque mediterráneo desarrollado. Comparativamente, la relación de acumulación de carbono de la biomasa del océano es de 0,02 años (Margalef, R. 1974). En los ecosistemas terrestres hay que incluir el carbono de la materia orgánica muerta (mantillo o broza), así como, el carbono acumulado en forma de humus y complejos órgano- metálicos en horizontes profundos del suelo. Por otro lado, el suelo manifiesta una respiración que hay que cuantificar para establecer el balance de dióxido de carbono en el suelo. El tiempo de residencia se puede determinar haciendo el cociente entre acumulación de mantillo y la tasa de caída de mantillo, ambos en unidades de gramos de carbono. En los trópicos este valor es de unos 3 meses, en cambio podría ser de 100 años en bosques de montañas templadas (Ricklefs, R. E. 1998).

Tabla 2.- Materia orgánica en suelos de distintos ecosistemas. Schlesinger, W.H. (2000)

Tipo de ecosistema	Materia orgánica en el suelo (kg C. m^{-2})
Bosque tropical	10,4
Bosque templado	11,8
Bosque boreal	14,9
Matorrales	6,9
Pradera templada	3,7
Tundra y alpinos	21,6
Desierto arbustivo	5,6
Desierto extremo	0,1
Cultivos	12,7
Zonas húmedas	68,6

La materia orgánica de los suelos, en forma de detritus o evolucionada a través del proceso de la descomposición hacia el humus del suelo, constituye un importante sumidero de dióxido de carbono que precisa de medidas en la actualidad para ser valorado de forma exacta en el marco del Protocolo de Kyoto. El contenido de CO_2 de los suelos podría constituir actualmente un importante reservorio, con un tiempo de residencia dependiente de la forma que adopte la materia orgánica en su evolución, acorde con el tipo de vegetación, los factores climáticos y la acción humana. En los ecosistemas agrícolas el contenido del carbono en el suelo es muy dependiente de las actividades que se realicen y en qué parte del año se hagan. Este aspecto exigiría una valoración global de gestión agrícola del territorio. Los espacios protegidos y las zonas forestales contienen un precioso capital de dióxido de carbono secuestrado en sus suelos (Tabla 2) que debe ser puesto en valor en relación con los Mecanismos de Flexibilidad del Protocolo de Kyoto.

La recolección directa de plantas como alimento, combustible o material de construcción representa actualmente el 6% de la producción mundial total terrestre. Debido a incendios, deforestación o contaminación podríamos estar reduciendo hasta en un 50% (entre 25 y 40% según los datos más optimistas) la producción total mundial, lo cual significa una pérdida muy grave de sumideros naturales de CO_2.

El aumento de dióxido de carbono podría incrementar la productividad primaria si no limitan otros factores ambientales, como el agua o la temperatura, en ausencia de impacto humano sobre la biomasa, especialmente, forestal del planeta.

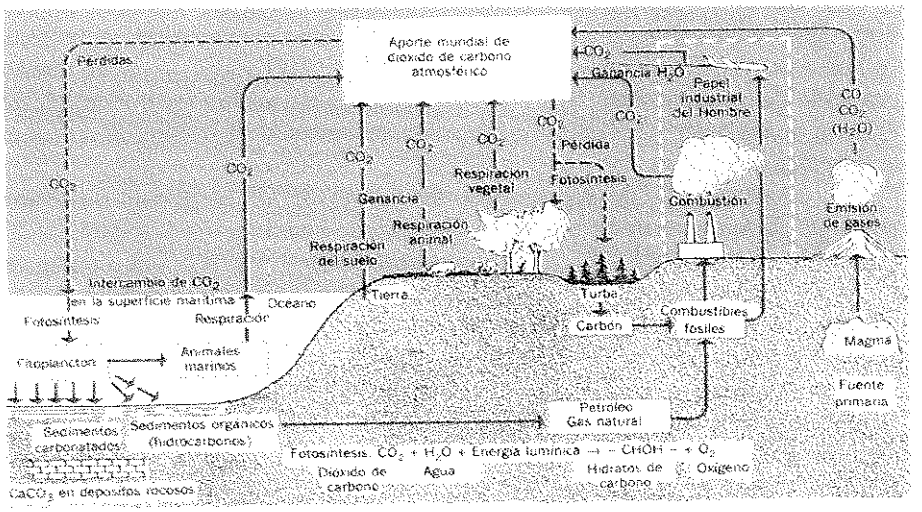


Figura 2.- Compartimentos y flujos del Ciclo Biogeoquímico del Carbono. (Strahler et al. 1989)

Resumiendo, hay procesos naturales como la respiración de los seres vivos, los suelos y sedimentos, que emiten carbono a la atmósfera, en forma de dióxido de carbono. Otros procesos naturales como la difusión oceánica, la fotosíntesis, la meteorización de las rocas, o la sedimentación retiran carbono de la atmósfera. El equilibrio de este ciclo biogeoquímico ha mantenido las concentraciones de CO_2 estables durante miles de años (Fig. 2).

Sin embargo, actualmente se emite desde la superficie de la tierra a la atmósfera (y especialmente desde las ciudades) más carbono, como CO_2, del que se absorbe naturalmente en el sistema continental y oceánico. Se está incrementado su contenido en la atmósfera y, debido a su papel como gas de efecto invernadero, la temperatura del planeta está aumentando.

En el ciclo biogeoquímico del carbono, es el CO_2 la forma activa del carbono con alta capacidad de transferencia. En este ciclo intervienen de forma decisiva los seres vivos, especialmente las especies capaces de realizar fotosíntesis, tanto en ecosistemas terrestres como en ecosistemas acuáticos, bien sean marinos o continentales. En los últimos años se ha puesto de manifiesto el papel esencial en el secuestro de dióxido de carbono que juega la vegetación terrestre con su papel de sumidero.

La relevancia del papel de la vegetación terrestre en detrimento del fitoplancton marino ha ido en línea con la investigación sobre la limitación por los nutrientes de la producción primaria marina. Si bien en los ecosistemas terrestres también lo son, la situación es diferente y permite a la vegetación terrestre actuar como un eficiente sumidero, teniendo en cuenta también su potencialidad de almacenamiento en la madera de los troncos y componentes leñosos.

Como se observa en la tabla 3 la mayor parte del carbono está no disponible (en los almacenamientos pasivos), permanece sumergido, secuestrado con tiempo de residencia de escala biológica en las rocas y en el interior profundo del planeta. Pero, como hemos indicado, una parte muy importante del dióxido de carbono del planeta se encuentra secuestrado de manera temporal en la vegetación terrestre.

El Protocolo de Kyoto trata de promover un desarrollo sostenible mediante el fomento de la eficiencia energética, potenciación y mejora de los sumideros naturales de CO_2 y fomento de medidas y políticas que limiten las emisiones de gases de efecto invernadero, entre otras acciones.

La importancia estratégica de los sumideros de dióxido de carbono, especialmente la vegetación terrestre, es patente si comparamos los valores de emisión de gases de efecto invernadero en los países industrializados teniendo en cuenta o no el papel de los sumideros, la diferencia son miles de toneladas de dióxido de carbono.

Por ello, la captura y almacenamiento temporal de CO_2 en la vegetación perenne de larga vida, se presenta como una opción factible, eficiente y sostenible en la lista de acciones para eliminar este gas de la atmósfera y estabilizar en valores adecuados su nivel en la misma. Sabemos que las plantas

atrapan CO_2 de la atmósfera y devuelven O_2, se estima que 1 km^2 de bosque genera 1000 toneladas de oxígeno al año. El carbono se almacena en las hojas, ramas, tronco, rizomas y raíces (Fig. 3). Este proceso natural, base del funcionamiento de la Biosfera desde hace 3,800 millones de años, en un misterioso y magnífico ejemplo de control de un sistema, debería ser potenciado por el ser humano.

Tabla 3.- Almacenamientos activos y pasivos de CO_2. Strahler et al. (1989)

Almacenamientos activos como CO_2 o CO_3^- en disolución	**Capacidad de almacenamiento (x 10^{12} moles)**
Atmósfera	58.000
Capas superficiales del océano	43.000
Capas profundas del océano	2.900.000
Como carbono orgánico	
Organismos terrestres	38.000
Materia orgánica de los suelos	58.000
Organismos marinos	830
Materia orgánica de los sedimentos	250.000
Cantidad total en los almacenamientos activos	3.347.830
Almacenamientos pasivos	
Como carbonato	
Carbonato en los sedimentos	1.700.000.000
Como carbono orgánico	
Combustibles fósiles	830.000
Cantidad total en los almacenamientos pasivos	1.700.830.000
Cantidad total de carbono	1.704.177.830

La fotosíntesis, la incorporación de CO_2 generándose biomasa por mediación de la luz solar como fuente energía, es el fenómeno clave y deben conocerse en cada enclave o formación vegetal los factores ambientales que la limitan para poder optimizar el proceso de secuestro. Con una eficiencia no superior al 8 % en condiciones naturales, se generan esas estructuras secuestradoras de dióxido de carbono que son los árboles. Las formaciones arbóreas son buenas secuestradoras, a nivel medio, con edades entre 20 y 200 años. Un bosque de 200 años tiene mucho carbono histórico secuestrado, aunque

su incorporación tras esa larga vida sea inferior a la que mostraba con menos años. El óptimo secuestro depende de la cantidad de árboles existentes por hectárea, su composición en especies y de la edad de los individuos, además de los factores ambiéntales de la zona en concreto. Los bosques pueden secuestrar entre 3,5 y 35 toneladas de carbono por hectárea y año, en los primeros 100 años de su vida. Por otro lado, en el mágico proceso de la fotosíntesis, base de la vida en el Planeta, se produce oxígeno. Así, una hectárea de superficie arbolada urbana puede producir el oxígeno que consumen 6 personas cada día. Un árbol sano de unos 20 años puede absorber una cantidad de carbono, en un año, equivalente a la que produce un vehículo conduciendo entre 10.000 y 20.000 kilómetros.

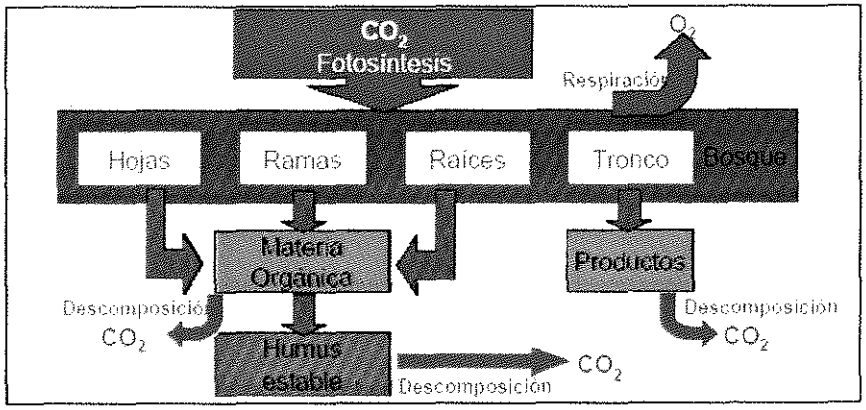


Figura 3.- Ciclo del carbono en los bosques. (Carlos del Álamo 2006)

Evidentemente los valores varían mucho entre especies y zonas geográficas, cada una con sus peculiaridades ecológicas y sus limitaciones, por lo que debe evaluarse el papel secuestrador de dióxido de carbono de manera precisa en cada enclave y en relación con las diferentes especies potenciales. La máquina energética que representa un árbol, en relación con sus hojas, verdaderos paneles solares, muestra una superficie captadora de dióxido de carbono, en forma de área foliar, hasta 1000 veces superior a la superficie que ocupa el árbol. La superficie total de las hojas de un árbol, que nos determina su potencial captador, su superficie de paneles solares, se denomina Índice de Área Foliar (IAF). Un individuo de plátano de sombra (*Platanus hispánica*) puede tener alrededor de 4000 hojas, lo cual supone que en una calle con 50 árboles mayores de veinte años exista una superficie captadora de dióxido de carbono de 400 m^2 lo que supone a su vez cientos de kilos de dióxido de carbono equivalente al año.

Por ello es necesario, evaluar el sistema verde desde la óptica de los sumideros de dióxido de carbono, conocer la cantidad total de dióxido de carbono que hay almacenada en la vegetación de los bosques, parques, ciudades,

etc. Así como conocer la capacidad de secuestro de dióxido de carbono de las especies arbóreas. Por ello debemos conocer, para cada especie la relación entre secuestro de dióxido de carbono y edad, y determinar modelos estacionales de secuestro de dióxido de carbono de los principales árboles, realizando un cálculo del dióxido de carbono secuestrado en la biomasa arbórea y el potencial de secuestro en cada momento en relación con las condiciones estacionales.

Para determinar la capacidad secuestradora de CO_2 de la vegetación se realizan diversas medidas de intercambio gaseoso. Estas medidas se basan en los tres procesos fisiológicos básicos que suponen el intercambio de gases entre la planta y su entorno: la fotosíntesis, la respiración y la transpiración.

La determinación de los flujos de gases del aire a la planta y al contrario se puede realizar siguiendo diferentes métodos, tales como la variación de peso de un órgano, la cantidad de ^{14}C que se localiza en los tejidos de las plantas o, más recientemente, mediante la espectroscopia en el infrarrojo. En este capítulo sólo vamos a considerar los relacionados con la utilización de analizadores de gas por infrarrojo (IRGA) para determinar los intercambios de CO_2 y vapor de agua.

Las tasas de asimilación de dióxido de carbono (A; tasa de fotosíntesis neta de CO_2) y de transpiración (E) describen la rapidez de la difusión de gases a favor de un gradiente, y por tanto cumplen la primera ley de Fick de la difusión de gases (cuando en un sistema termodinámico multicomponente hay un gradiente de concentraciones, se origina un flujo irreversible de materia, desde las altas concentraciones a las bajas).

Los analizadores de gas por infrarrojo (IRGA) se basan en que los gases con moléculas di-atómicas tales como el CO_2 y el H_2O, absorben radiación de ciertas longitudes de onda del infrarrojo. Cada gas presenta un espectro de absorción particular y, en consecuencia, la concentración de moléculas puede deducirse a partir de la absorción producida en bandas específicas del infrarrojo.

En el caso del dióxido de carbono, una región de fuerte absorción es la de 4,26 micras. Si se sitúa una fuente que emite a esa longitud de onda al final de un tubo, y en el extremo opuesto está instalado un sensor sensible a los fotones de 4,26 micras, se obtiene un sencillo analizador de gases por infrarrojo. Al pasar el dióxido de carbono por el detector, el gas absorbe parte del infrarrojo y la señal del sensor decrece. Un IRGA mide por tanto la cantidad de moléculas de CO_2 (o moléculas que absorben el infrarrojo) por unidad de volumen.

Para medir intercambios de gases, es necesario disponer de un circuito en que tengamos la cámara o cámaras de fotosíntesis, donde se coloca la hoja o la planta, el IRGA, y una serie de conexiones entre la fuente de aire, cámara e IRGA, con instrumentos para impulsar el aire en el circuito, filtrarlo, medir el flujo y determinar la presión, temperatura y humedad.

Por tanto, un IRGA consiste en tres partes básicas que son: la fuente de infrarrojo, la celda donde se coloca el gas a medir y un detector. El CO_2 en la celda de gas disminuirá la radiación que llegue al detector y le ocasionará una disminución en su respuesta.

La fuente de radiación infrarroja es una espiral de aleación de níquel y cromo, o tungsteno, calentada a unos 600 - 800°C. La espiral se recubre con óxido y se incrusta en un material de cerámica transparente.

Respecto a las celdas, la mayoría de los IRGA son instrumentos de doble haz, pasando cantidades iguales de radiación, denominadas la celda de análisis y la celda de referencia. La celda de referencia es de paso continuo, esto es que hay un flujo continuo del gas que se muestra a través de la celda.

En cuanto al detector, está dividido en dos cámaras separadas por un fino diafragma de cobre berilio, aluminio y oro, que forma un electrodo de un diafragma condensador. Las cámaras pueden estar en paralelo o en serie. En la configuración en paralelo la radiación que pasa a través de la celda de análisis entra a la otra: la radiación causará cambios periódicos de presión en el detector acompañados de vibración simultánea de la membrana. La amplitud de la vibración es determinada por las diferencias de presión entre las dos cámaras, que a su vez, es determinada por la diferencia de concentración de CO_2, entre la celda de análisis y la de referencia.

Una vez que se tienen los elementos básicos del analizador de gases, el siguiente paso es entender cómo se mide la fotosíntesis. Para esto es fácil entender que si se encierra una hoja en una cámara, se ilumina esta y se hace circular el aire, este puede ser introducido en el IRGA para medir los cambios de concentración en el tiempo. Como el vapor de agua también absorbe la radiación infrarroja (y como hay transpiración en la cámara) se coloca una sustancia que absorbe este vapor antes de llegar al IRGA.

Este analizador incluye una fuente externa de CO_2, de forma que se puede controlar la concentración de CO_2 que atraviesa el circuito. Además, el LI-6400 permite instalar en la cámara de confinamiento de la hoja una lámpara de luz fotosintéticamente activa (Figs 4a y 4b). La luz se obtiene a partir de diodos emisores de luz (LED = Light-Emitting Diode). Este dispositivo puede reproducir diferentes intensidades de luz, independientemente de la luz externa, lo que permite realizar medidas de tasa de fotosíntesis neta de CO_2 (A), concentración de CO_2 intercelular (Ci), tasa de conductancia estomática al CO_2 (Gs) y transpiración (E), a diferentes intensidades de luz y obtener así, curvas de saturación a la luz.

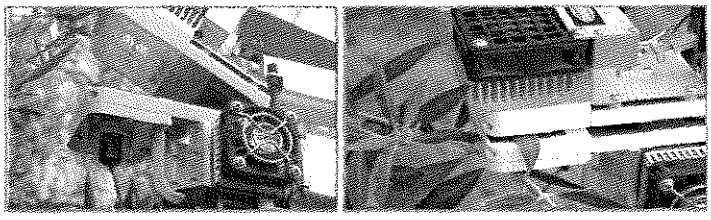


Figura 4a.- Cámara de confinamiento de la hoja del analizador de gases LI-6400, con fuente de LED instalada. (Figueroa et al. 2007)

Figura 4b.- Ejemplificación de modo de trabajo. (Figueroa et al. 2007)

Una vez descritas las características de los sistemas de medida, la expresión que se emplea para el cálculo de la tasa de fotosíntesis neta de CO_2 (A) quedaría como (Von Caemmerer, S. et al. 1981):

$$A = \frac{F(C_r - C_s)}{100 \cdot S} - C_s \cdot E$$

donde C_r y C_s son la concentraciones de CO_2 de referencia y de la muestra (μmol CO_2 (mol aire)$^{-1}$), F es el flujo de aire (μmol s^{-1}) y S la superficie foliar (cm^2).

La tasa de conductancia estomática al CO_2 (Gs) se calcula como:

$$Gs = \frac{1}{\frac{1}{g_{tw}} - \frac{k_f}{g_{bw}}}$$

donde k es una fracción de la conductancia estomática de una cara de la hoja a la otra, g_{tw} la conductancia total al vapor de agua (mol H_2O m^{-2} s^{-1}) y g_{bw} la conductancia de la capa límite al vapor de agua (mol H_2O m^{-2} s^{-1}).
La tasa de transpiración (E):

$$E = \frac{F(W_s - W_r)}{100 \cdot S(1000 - W_s)}$$

donde K es el flujo de aire (μmol s^{-1}), W_s y W_r son las fracciones molares de agua de la muestra y de referencia (mmol H_2O (mol de aire s^{-1})), y S la superficie foliar (cm^2).

Concentración de CO_2 intercelular (Ci):

$$Ci = \frac{(g_{tc} - (E/2)) \cdot C_s - A}{100 \cdot S}$$

donde g_{tc} es la conductancia total al CO_2.

A partir de los datos de fotosíntesis neta de CO_2 y de transpiración se puede calcular un nuevo parámetro, la eficiencia en el uso del agua (WUE = Water Use Efficiency), que nos indica la cantidad de dióxido de carbono fijado por unidad de agua usada. Valores más altos de WUE indican que se logra producir mayor cantidad de materia orgánica con un menor uso de agua.
La eficiencia en el uso del agua se calcula como:

$$WUE = \frac{A}{E}$$

Este parámetro es de gran relevancia ya que nos permite conocer la eficacia de las distintas especies en el uso de los recursos hídricos, lo que puede ser un factor determinante a la hora de seleccionar las especies que van a formar parte del viario urbano.

Para determinar la tasa de fijación de CO_2 de cada especie arbórea hay que tener en cuenta los diversos factores ambientales que influyen sobre esta tasa, como son la temperatura, la luz incidente, o la superficie fotosintética. Por tanto, las mediciones deben realizarse a diferentes temperaturas, a diferentes radiaciones lumínicas y en diferentes épocas del año ya que es necesario detectar las variaciones estacionales de la superficie fotosintética.

Para la cuantificación de la superficie fotosintética de un árbol se caracteriza la biomasa de cada uno de sus componentes por separado (tronco, ramas, hojas o acículas).

La determinación de la biomasa del árbol comienza con la selección de los árboles a estudiar. Se consideran dos fracciones: el tronco o fuste y la copa. La copa a su vez se divide en ramas finas, ramillos y hojas.

Con el fin de obtener estimaciones precisas de la biomasa se emplean dos métodos de muestreo específico (Valentine, H. T. et al. 1984), denominados Randomized Branco Sampling e Importance Sampling. Estos métodos se basan en seleccionar "un camino de muestreo" desde la base del árbol hasta una ramilla terminal de la copa. El camino empieza en el tronco, que constituye el primer segmento del mismo, y asciende hasta la primera ramificación; en ese punto se escoge aleatoriamente una de las ramas y se le asigna una probabilidad de selección (p_r), que es igual al producto de su longitud (l_r) por el cuadrado de su diámetro (d_{ins} r) y dividido por la suma de dichos productos de las n ramas que constituyen el nudo:

$$p_r = \frac{l_r \cdot d^2{}_{ins_r}}{\sum_{i=1}^{n} l_i \cdot d^2_{ins_i}}$$

El camino continúa por la rama escogida, que es el segundo segmento, hasta la siguiente bifurcación, donde se escoge una nueva rama al azar y se le asigna su probabilidad de elección. El camino finaliza cuando se alcanza una ramilla terminal de la copa. La probabilidad de elección de ese camino de

muestreo (P_k) es igual al producto de las probabilidades de cada uno de sus segmentos, teniendo en cuenta que el segmento inicial (del tronco hasta el primer nudo) tiene una probabilidad de elección de uno, puesto que forma parte de todos los caminos de muestreo posibles:

$$P_k = \prod_{r=1}^{k} p_r$$

El resto del árbol que no forma parte del camino de muestreo elegido no es necesario tenerlo en cuenta, lo que reduce enormemente el esfuerzo de muestreo. La biomasa total puede ser estimada con un único camino de muestreo.

En el camino de muestreo seleccionado se pesan las distintas fracciones de biomasa, y el peso total de cada fracción en el árbol será igual al peso obtenido en el muestreo, dividido por la probabilidad del camino hasta el segmento en el que la fracción considerada deja de formar parte de la muestra. Por ejemplo, el peso total de hojas será igual al peso de las hojas muestreadas dividido por la probabilidad total del camino de muestreo.

Además del peso, se puede determinar la superficie de las hojas del árbol. De forma que el producto de la superficie de las hojas muestreadas, por la biomasa total de hojas del árbol, dividido a su vez por el peso de las hojas muestreadas, permite estimar la superficie total de las hojas del árbol. Multiplicando este dato por la tasa de fotosíntesis neta medida en una hoja se obtiene la tasa de fijación de CO_2 del árbol por segundo, y a partir de aquí los gramos de CO_2 (multiplicando por el peso molecular de la molécula de CO_2) que es capaz de fijar el árbol en un día.

Para determinar la intensidad lumínica que llega a cada zona del dosel de la copa de un árbol o arbusto se emplea la fotografía de la copa desde la base con un objetivo fisheye, el cual permite conocer la densidad de hoja de la copa y la luz absorbida (Fig. 5).

Figura 5.- Imagen de dosel con anillos para la determinacion de la absorbancia. (Figueroa et al. 2008)

La realización de curvas de luz a diferentes temperaturas nos da información sobre cómo afecta la temperatura a la fotosíntesis en cada especie. Un ejemplo de esto son las variaciones en la tasa fotosintética del Pino piñonero a diferentes temperaturas (Fig. 6):

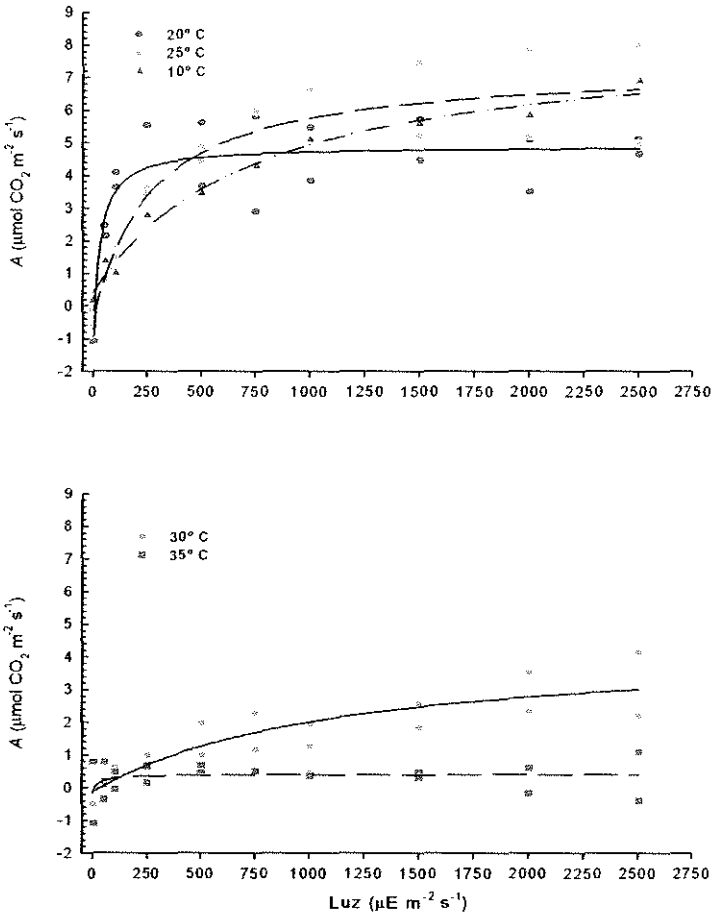


Figura 6.- Curva de luz-fotosíntesis del pino piñonero (*Pinus pinea*) a cinco temperaturas diferentes. Cada una de las líneas representa el ajuste de los puntos a una curva hiperbólica. (Figueroa et al 2007)

Estos datos nos indican que el pino piñonero es una especie que está muy influenciada por las altas temperaturas, provocando éstas una disminución

drástica de la asimilación de CO_2. Los niveles de respiración fueron bajos, con valores inferiores a –1 moles de CO_2 m^{-2} s^{-1}.

De estos datos también se puede obtener información relacionada con la eficiencia del uso del agua por parte de la planta durante la fotosíntesis. En la figura 7 se observa la evolución de la eficiencia en el uso del agua en función de la intensidad de radiación y de la temperatura.

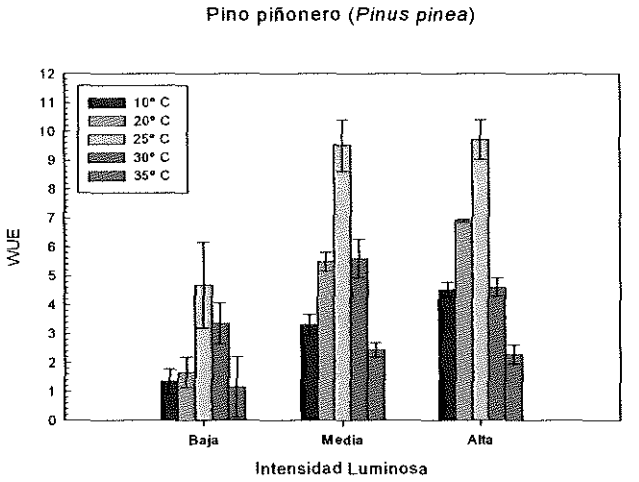


Figura 7.- Evolución de la eficiencia en uso del agua (WUE) y en el pino piñonero (*Pinus pinea*) a cinco temperaturas. (Figueroa et al 2007)

Esta tuvo un comportamiento parabólico, es decir, valores más bajos a temperaturas extremas y los registros más elevados se alcanzan en el centro de la distribución, es decir, a temperaturas medias de 25° C. Observamos que el pino piñonero alcanza su óptimo de eficiencia en el uso del agua a 25°C. Es importante comentar, que ha bajas temperaturas, donde el pino piñonero mostró fijación de CO_2 más altas que a otras temperaturas, la WUE es más baja proporcionalmente; este hecho es debido a que las tasas de traspiración de esta especie son más elevadas, provocando que el cociente entre fotosíntesis y traspiración disminuya. Podemos concluir con estos datos, que el pino piñonero es una especie derrochadora de agua a bajas temperaturas.

En la figura 8, se observa como no existe ningún tipo de diferencia en la tasa fotosintética entre los muestreos realizados a 10° C y 20° C a diferentes intensidades luminosas. La fotosíntesis sigue elevándose hasta una temperatura de 25° C, para a continuación comenzar a disminuir paralelamente al incremento de la temperatura. Ni la falta de agua ni la temperatura dentro del rango de 10° C y 25° C afectan de forma notable a su tasa fotosintética. Son las altas temperaturas las que provocan la limitación de la absorción de dióxido de carbono.

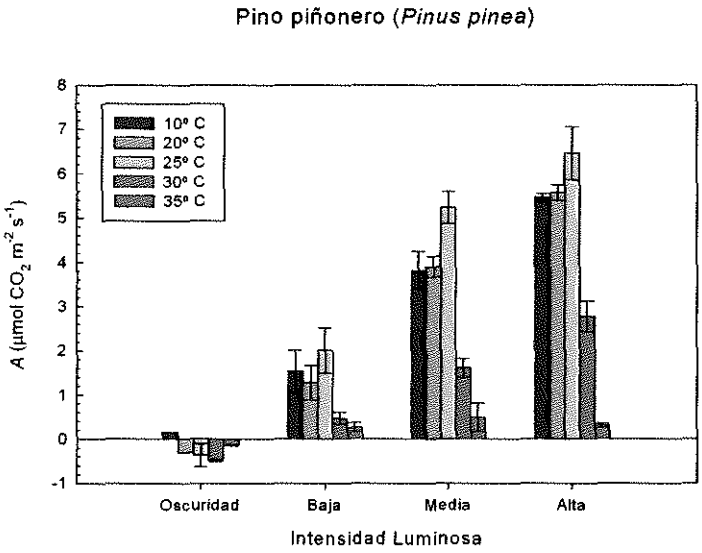


Figura 8.- Tasa de fijación de CO_2 para el pino piñonero (*Pinus pinea*) a diferentes rangos de irradiancia para cinco temperaturas diferentes. (Figueroa et al 2007)

Las tasas de fijación de algunas de las especies, tanto arbóreas como arbustivas, que se han estudiado quedan resumidas en la tabla adjunta. Sin embargo, es muy importante aclarar la idea de que una mayor tasa de fijación no implica que un individuo sea capaz de fijar más dióxido de carbono que otro. Los registros descritos en este capítulo se refieren a superficie foliar, por lo que una especie que fije más CO_2 por metro cuadrado, no significa que fije en global mayor cantidad de carbono, ya que, si su superficie foliar es baja, provocara que el balance global sea más bajo.

Conociendo la biomasa de los árboles y arbustos y combinando esta información con las medidas de intercambio gaseoso, descritas en la tabla 4, podemos calcular la cantidad de CO_2 fijado por cada una de las especies a lo largo del año.

Conocer bien la capacidad secuestradora y fijadora de los árboles y arbustos es el primer paso para conocer a fondo nuestros sumideros y su potencialidad, con idea de evaluar la capacidad total de sumidero de nuestro territorio, ya sean masas forestales, terrenos agrícolas o ciudades. Además, el conocimiento de los factores limitantes de la fotosíntesis nos permitiría poder establecer un catálogo de especies desde el punto de vista de su capacidad secuestradora de dióxido de carbono, de tal manera que la vegetación urbana pudiese gestionarse como sumideros de dióxido de carbono disminuyendo así nuestra huella ecológica.

Tabla 4: Medidas de intercambio gaseoso en distintos arboles y arbustos. ***Figueroa, M.E et al. 2007***

Árboles	Respiración en oscuridad (μmol de CO_2 m^{-2} s^{-1})	Tasa máxima de fotosíntesis neta (μmol de CO_2 m^{-2} s^{-1})	Eficiencia máxima en el uso del agua (mmol mol^{-1})
Acacia de tres espinas	- 0.4	9.5	5.4
Álamo	- 0.5	7.2	6.0
Árbol del amor	- 1.1	12.8	5.0
Brachichiton	- 0.6	3.4	12.1
Catalpa	- 0.6	1.0	2.6
Ciprés	- 1.2	7.0	**16.6**
Ciruelo japonés	- 1.2	5.2	2.6
Jacaranda	**- 1.5**	**20.2**	3.6
Laurel	- 0.3	3.6	8.4
Melia	- 0.6	10.4	8.6
Naranjo	- 0.2	8.8	7.6
Olmo	- 0.3	13.8	5.9
Plátano de sombra	**- 1.5**	4.5	3.8
Arbustos			
Adelfa	- 0.7	5.0	17.6
Aligustre	- 1.2	**14.9**	7.8
Durillo	- 0.2	4.1	7.8
Lantana	**- 1.4**	10.7	**24.3**
Lentisco	- 0.7	1.5	7.2
Madroño	- 1.2	14.1	8.8
Mirto	- 0.5	3.6	8.7
Palmito	- 0.3	4.1	5.1

En las ciudades de Estados Unidos se ha evaluado que el arbolado tiene secuestradas 1.000 millones de toneladas de carbono, teniendo en cuenta que un árbol sano, maduro, puede absorber unos 25 kilos netos al año de dióxido de carbono (productividad primaria neta a través de la fotosíntesis). Una formación arbórea activa fisiológicamente puede absorber alrededor de 6.000 kilos de dióxido de carbono por hectárea y año. Sin embargo, aún con lo acuciante del problema, existen pocos estudios que relacionen la capacidad de secuestro individual de la vegetación con la captación global del exceso antrópico del dióxido de carbono de la atmósfera.

El municipio de Cartaya (Huelva) cuenta con la mayor superficie forestal de pinares de Andalucía, con unas 11.000 hectáreas de ecosistemas de pinares con matorral mediterráneo, además de espacios naturales protegidos costeros, dehesas, zonas de monte bajo, pequeños bosques de eucaliptos

(recuerdo de una política de reforestación para la industria papelera) y zonas agrícolas. En conjunto, un amplio sistema de elementos secuestradores de dióxido de carbono. Los estudios realizados en esta zona (Fig. 9) dan idea de cuál es la cantidad de carbono que presenta secuestrado en forma de bosques, así como de la potencial capacidad de sumidero de este municipio. Se ha estimado que, sólo en las principales masas forestales del municipio hay cerca de 561.000 toneladas de carbono almacenadas. De esta cantidad de carbono acumulado, 474.000 toneladas se encuentran localizadas en la biomasa aérea de estos pinos, mientras que 87.200 toneladas lo están en las raíces. Estas cifras indican que en los pinos de Cartaya, la cantidad de carbono almacenado por superficie está cercana a las 53,44 T/ha.

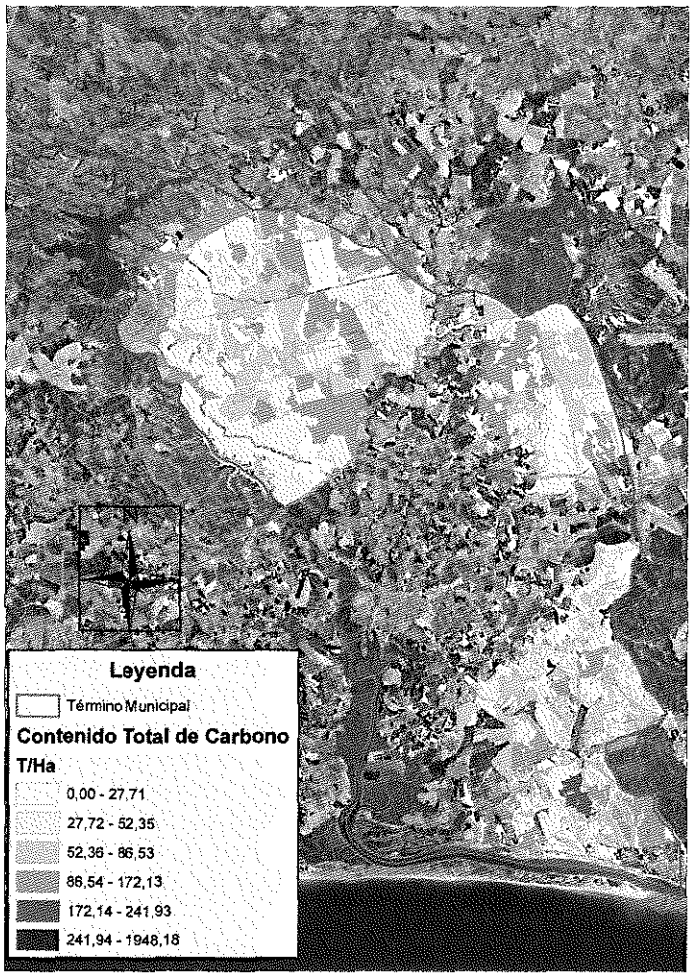


Figura 9.- Mapa de contenido en carbono de las masas forestales de Cartaya. (Figueroa et al 2007)

No solo debemos tener en cuenta el carbono atrapado en los arboles de masas forestales, sino también el que potencialmente, a través de la fotosíntesis puede ser fijado. En este sentido, los estudios deben ser detallados ya que, como se comentó anteriormente hay que estudiar la fotosíntesis estacionalmente y a diferentes temperaturas (Figs 10 a 12). Este trabajo se realizó en Cartaya, obteniéndose las siguientes imágenes en las que se puede observar, en que zonas (dependiendo de la vegetación) se da una mayor o menor fijación de CO_2, dependiendo de la temperatura.

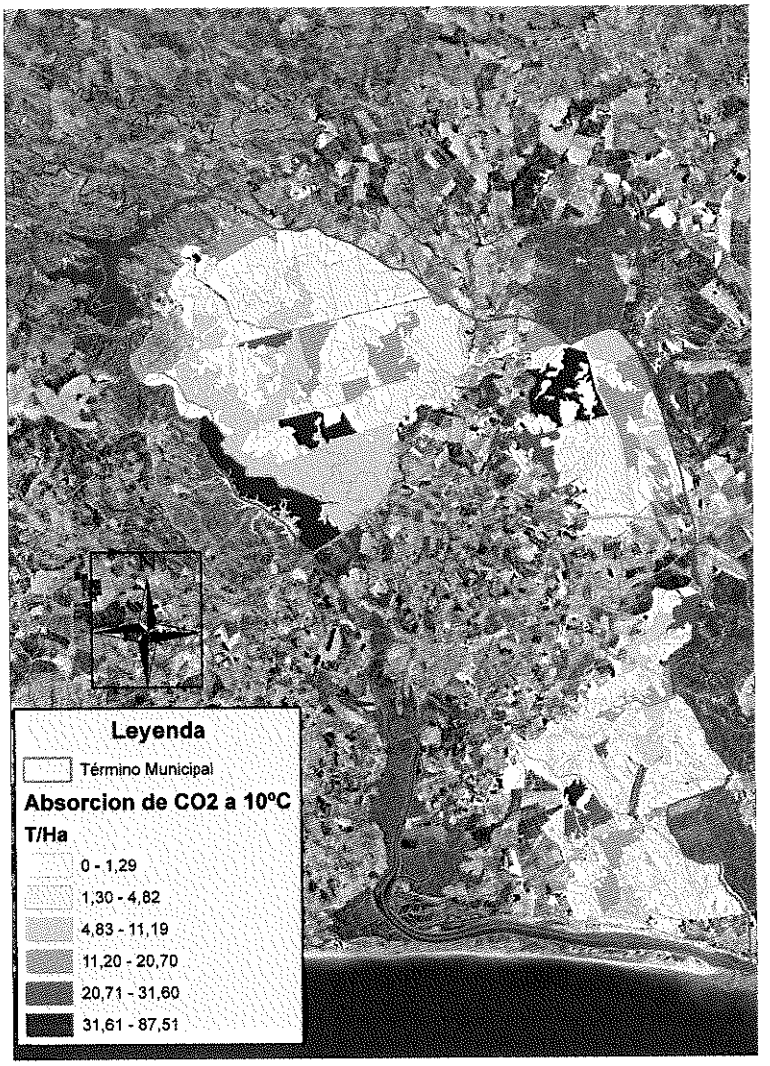


Figura 10.- Mapa de absorción de carbono, a 10ºC de las masas forestales de Cartaya. (Figueroa et al 2007)

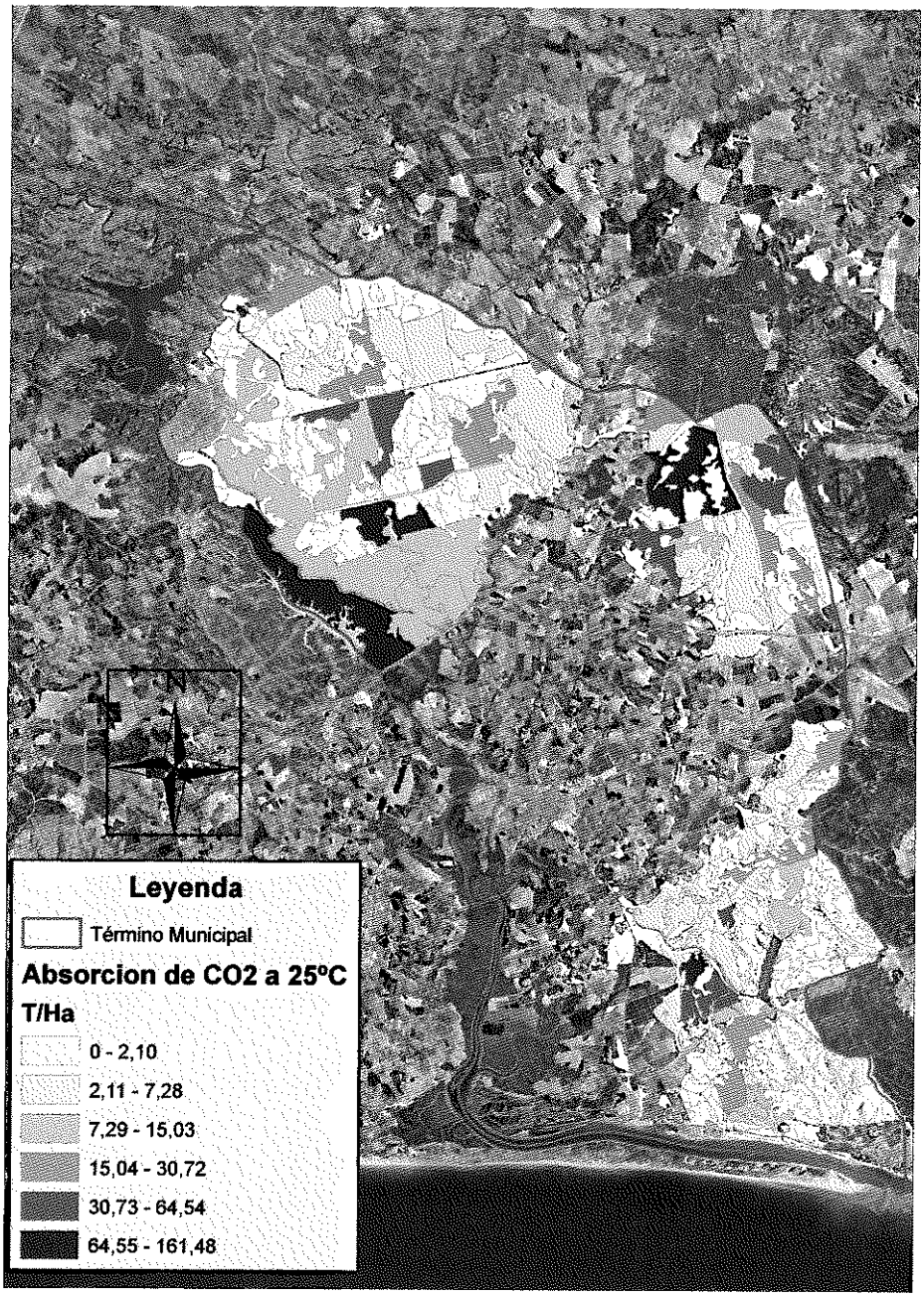


Figura 11.- Mapa de absorción de carbono, a 25°C de las masas forestales de Cartaya. (Figueroa et al 2007)

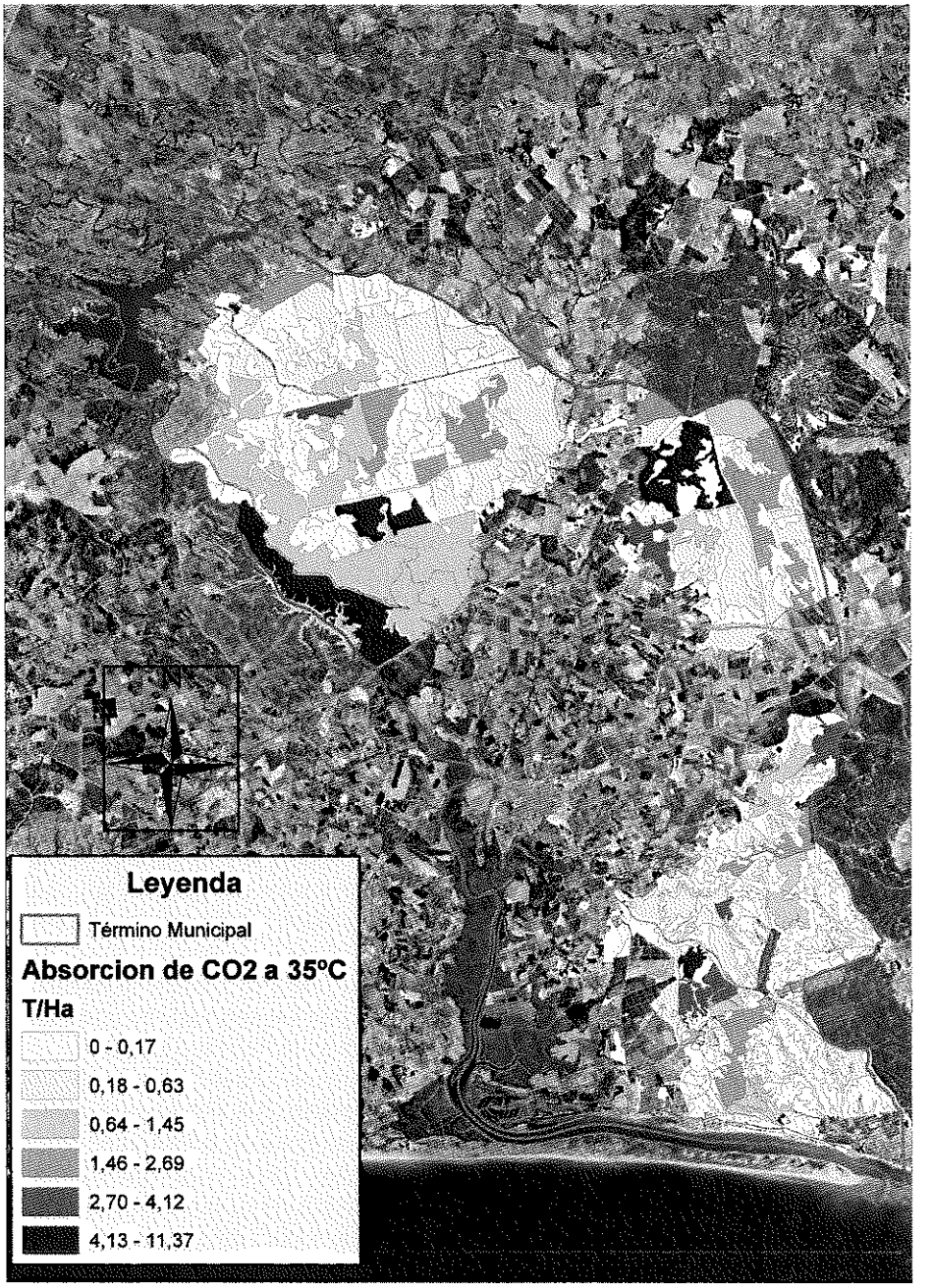


Figura 12.- Mapa de absorción de carbono, a 35ºC de las masas forestales de Cartaya. (Figueroa et al 2007)

Destacar, al comparar estas tres imágenes (Figs 10 a 12) con la imagen del carbono secuestrado en la masa forestal (Fig. 9), como en las zonas donde hay más carbono secuestrado en forma de biomasa (principalmente madera), es donde la captación de dióxido de carbono es más baja, independientemente de la temperatura. Este hecho está relacionado con los procesos de envejecimiento del bosque, este factor se modular a través de una gestión eficaz de los bosques y montes públicos.

En algunas ciudades se ha calculado un beneficio económico por árbol, teniendo en cuenta su funcionamiento biológico en relación con la retirada de contaminantes, secuestro de dióxido de carbono, captación de agua, mejora de microclima, de unos 100 euros/árbol, frente a un coste máximo de 25 euros/árbol por compra y mantenimiento.

En ciudades americanas, con una cobertura de árboles del 11 % de la ciudad (unos 500 árboles por hectárea), se ha estimado un ahorro de dinero público de un millón de dólares, en relación con ahorro de energía, sumidero de dióxido de carbono, retención de agua, absorción de nutrientes y mejora de microclimas.

Otros estudios han estimado la cantidad de dióxido de carbono que el arbolado del viario urbano retira de la atmósfera. En el caso de Cartaya, con 466 ejemplares de naranjo se estima que sólo este componente arbóreo está retirando de la atmósfera urbana 0.35 toneladas de CO_2 al día, tomando como referencia un día de primavera y teniendo en cuenta las suaves condiciones del invierno en Cartaya. Lo cual significa, en un año, alrededor de 129 toneladas de CO_2. Si tenemos en cuenta el total del arbolado urbano, 2.187 árboles repartidos por sus calles, parques y jardines se estaría secuestrando una cantidad de dióxido de carbono de 824 toneladas/año.

Se ha estimado que los naranjos ubicados en Sevilla (35000 ejemplares) están retirando de la atmósfera urbana 26 toneladas de CO_2 al día, tomando como referencia un día de primavera y teniendo en cuenta las suaves condiciones del invierno sevillano. Lo cual significa, en un año, alrededor de 9500 toneladas de CO_2.

En el área metropolitana de Sevilla, al año, se emiten alrededor de 219.000 toneladas de dióxido de carbono, sólo por los procesos de combustión generados por la movilidad. Solo la ciudad de Sevilla cuenta con 6.815.211 m^2 de zonas verdes y 200.000 árboles que podrían estar produciendo 7000 toneladas de oxígeno al año, a la vez que secuestran 174.500 toneladas/año de dióxido de carbono, por lo que el arbolado urbano absorbería alrededor del 80% de las emisiones de los vehículos. Aunque estos datos están referidos a un conjunto limitado de especies estudiadas, a un contexto global de la ciudad y a condiciones de primavera, nos dan una idea de cuán importante es tener en cuenta en la planificación de nuestras futuras zonas verdes su potencialidad como sumideros de dióxido de carbono.

Actualmente, estamos realizando estudios para la Consejería de Obras Públicas y Transportes que permitan determinar qué especies arbóreas y

arbustivas son las más adecuadas su empleo en la red de carreteras de Andalucía, así como la generación de un modelo estacional de funcionamiento de sumideros, que conduzca a un potencial escenario de carreteras de balance cero de dióxido de carbono en Andalucía.

Así mismo, colaboramos con la Consejería de Medioambiente dentro del programa estratégico Ciudad XXI, en el apartado Bosques por las ciudades, con el objetivo de determinar la capacidad de sumidero de dióxido de carbono de jardines y parques públicos inmersos en la maya urbana de las ciudades andaluzas.

A raíz de estos datos deducimos que una elección idónea del arbolado viario de nuestra ciudad tiene una importancia excepcional teniendo en cuenta las distintas funciones que este puede ejercer en la ciudad. El árbol es un componente importante del paisaje perceptible de la ciudad (fenopaisaje). Como componente del paisaje urbano perceptible por el ciudadano es fundamental. Por otro lado, su papel funcional como elemento estructurante del criptopaisaje es esencial.

Por tanto, se hace indispensable en el diseño del arbolado de calles, parques, carreteras, etc. Introducir un nuevo elemento a tener en cuenta: el papel del arbolado como sumidero de dióxido de carbono. En el escenario de cambio climático en que nos movemos y con los compromisos que hemos adquirido al ratificar el Protocolo de Kyoto el 16 de Febrero de 2005, el papel de los sumideros de dióxido de carbono cobra una importancia excepcional. Los mecanismos de flexibilidad del Protocolo de Kyoto tratan de atenuar el impacto en la economía que supone la aceptación de las cuotas de emisión que se plantean con límite en el año 2012. Un importante mecanismo de flexibilidad es precisamente la potenciación de sumideros de dióxido de carbono.

España tiene muy difícil cumplir el compromiso adquirido ya que disminuir el porcentaje de emisión de un valor del 52,8 % (2005) a un 15 %, por encima del valor de referencia de 1990 es muy complicado. El apoyo en los sumideros podría atenuar el coste económico que posiblemente va a suponer adecuarnos a las exigencias de Kyoto.

En Andalucía existen un gran número de ciudades con un elevado número de habitantes lo cual supone, potencialmente, si las políticas en relación con la vegetación urbana son correctas, una gran superficie de zonas verdes. Hay que tener en cuenta que Andalucía con un 23 % de la superficie de la comunidad autónoma protegida supone una importante superficie de potenciales sumideros, que hay que cuantificar y optimizar a través de la gestión.

Consideramos que estos estudios deberían constituir un elemento de referencia importante para los gestores y diseñadores de zonas verdes urbanas, añadiendo el criterio de sumidero a otros criterios de diseño, ante un escenario de cambio climático.

Estudios más profundos pueden llevarnos a cuantificar de una manera exacta el papel de sumidero de dióxido de carbono que tiene la vegetación tanto

forestal como urbana, así como la cantidad de dióxido de carbono equivalente que hay secuestrado en la madera de los árboles.

3. REFERENCIAS

Begon, M.; Harper, J. L.; Townsend, C. 1999. *Ecología.* Omega. Barcelona.

Figueruelo, J. E.; Marino Dávila, M.2004. *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales.* Reverté. Barcelona.

Figueroa Clemente, M. E.; Redondo Gómez, S.; Luque Palomo, M.T.; Fernández Muñoz, F.; Mateos Naranjo, E.; Vecino Bueno, I.; Castillo Segura, J. M.; Rubio Casal, A. E.; Miquel, L.; Miquel Mena, D.; Arenillas, T. 2007. Los Sumideros Naturales de Co_2. Una estrategia sostenible entre el Cambio Climático y el Protocolo de Kyoto, desde las perspectivas urbana y territorial.

Figueroa Clemente, M. E.; Rubio Casal, A. E.; Leira, P.; Vecino Bueno, I.;Redondo Gómez, S.; Luque Palomo, M.T.; Mateos Naranjo, E.; Castillo Segura, J. M.; Doblas Pruvost, D. 2007. Los Pinares de Cartaya como sumideros de Co_2

Margalef, R. 1974. *Ecología.* Omega. Barcelona.

Ricklefs, R. E. 1998. *Invitación a la Ecología. La Economía de la Naturaleza.* Panamericana. Madrid.

Rodríguez, J. 1999. *Ecología.* Pirámide. Madrid.

Schlesinger, W. H. 2000. *Biogeoquímica. Un análisis del cambio global.* Ariel Ciencia. Barcelona.

Strahler, A. H.; Strahler, A. N. 1989. *Geografía Física.* Omega. Barcelona.

Valentine, H. T.; Tritton, L. M.; Furnival, G. M. 1984. *Subsampling trees for biomass, volume, or mineral content.* For. Sci. 30, 673-681.

CAPÍTULO V

CAPTURA DEL CO_2 ORIGINADO POR EL EMPLEO DE COMBUSTIBLES FÓSILES

Vicente Cortés Galeano, Benito Navarrete Rubia
Fundación Ciudad de la Energía
vcortes@eis.us.es

Resumen

La disponibilidad de fuentes de energía diversificada, segura, asequibles y aceptables medioambientalmente es esencial para un desarrollo sostenible. Posiblemente, el reto más importante al que se enfrenta la comunidad internacional actualmente es el de conseguir dar respuesta a la creciente demanda de energía haciendo frente al mismo tiempo y de forma efectiva a los riesgos del cambio climático global.

Las acciones requeridas para reducir las emisiones de CO_2 y así mitigar los efectos del cambio climático son múltiples y entre ellas la captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CAC) tiene una importancia crucial. La contribución de la CAC, en un escenario de estabilización de emisiones, podría llegar a alcanzar el 20% de la reducción necesaria. Para ello se contempla su aplicación en centrales térmicas, fundamentalmente de carbón aunque no de forma exclusiva, procesos de combustión en la industria y en el refino y procesado de gas natural.

En este artículo se hará un repaso de las diferentes tecnologías de captura existentes y en desarrollo, su estado actual y las perspectivas de aplicación a los diferentes sectores industriales que las demandan, así como los condicionantes económicos y los esquemas de desarrollo necesarios para su implantación.

Palabras clave: CAC en centrales térmicas, tecnologías de captura, aspectos económicos.

Abstract

The actions for the CO_2 emission reduction are varied: Among them the capture and storage (CCS) has an essential importance. The contribution of CCS in the emission stability can reach up to 20% of the needed reduction. The CCS is to be applied to the thermal station power industry and refined natural gas.

This paper reviews the present technologies of capture and these in progress, as well as the possibilities to be applied to differentindustrial sectors. The economy aspects for their introduction in the industry are also treated.

Keywords: CCS in thermal station, capture technologies, economical aspects.

1. INTRODUCCIÓN

La era industrial se ha caracterizado por un aumento creciente de la demanda energética, como motor de desarrollo de las sociedades modernas. La base de la producción de energía primaria mundial, para dar satisfacción a esa creciente demanda, ha estado constituida mayoritariamente por el uso de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural). El empleo de este tipo de fuentes energéticas ha implicado problemas de índole medioambiental, derivados de la producción, durante el proceso de combustión, de ciertos compuestos químicos que se forman a partir de algunos componentes minoritarios de los combustibles y que actúan como contaminantes atmosféricos, principalmente SO_x, NO_x y partículas. A esta problemática se ha sumado en los últimos años la que deriva del papel del CO_2 como gas de efecto invernadero, cuya concentración en la atmósfera ha pasado desde las 280 ppmv de la era preindustrial hasta las 380 ppmv actuales. Este aumento en las concentraciones de CO_2 como consecuencia de la actividad humana ha sido identificado por el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC) como el principal responsable del calentamiento global que está experimentando la Tierra en el último siglo.

En este marco, por tanto, la disponibilidad de fuentes de energías diversificadas, seguras, asequibles y aceptables medioambientalmente es esencial para un desarrollo sostenible. En los momentos actuales es muy probable que el reto más importante al que se enfrenta la comunidad internacional sea conseguir dar respuesta a las elevadas demandas de energía que mantienen los países desarrollados y a las cada vez más crecientes necesidades de los países en vías de desarrollo. Todo esto debe ser satisfecho haciendo frente al mismo tiempo y de forma efectiva a los riesgos del calentamiento global.

Según recoge la Agencia Internacional de la Energía (IEA) en su Escenario de Referencia del World Energy Outlook 2007 (2), la demanda de energía primaria mundial experimentará un aumento de un 55% entre 2005 y 2030, con un crecimiento medio anual del 1,8 %, hasta alcanzar 17,7 Gtep. Los combustibles fósiles continuarán en esa fecha siendo la fuente principal de energía primaria (alrededor del 80%), y entre ellos el petróleo mantendrá la primera posición, aunque verá reducida su contribución del 35 al 32%. En línea con el crecimiento espectacular de los últimos años, el carbón será el combustible que experimentará el mayor crecimiento en términos absolutos, aumentando del 25 al 28% su aportación a la demanda global. Ello se debe fundamentalmente a las necesidades de China y la India, como grandes potencias emergentes, y a las características propias del carbón, que favorecen su uso en una situación de fuerte aumento de la demanda: disponibilidad, asequible y estabilizador de los mercados energéticos.

Derivado de lo anterior, en un escenario "business-as-usual", las emisiones de CO_2 asociadas al uso y transformación de energía se incrementarán en un 55% en el mismo periodo, en una situación claramente insostenible.

Las acciones requeridas para reducir las emisiones de CO_2 son múltiples (Figura 1) y pasan fundamentalmente por el ahorro y la eficiencia energética, el desarrollo de las energías renovables, el uso continuado de la energía nuclear y la captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CAC), entendiendo por tal la producción de una corriente concentrada de CO_2 susceptible de ser transportada hasta un almacenamiento geológico profundo, en el que pueda ser confinada durante tiempo ilimitado.

La contribución de la CAC, en un escenario de estabilización de emisiones, podría llegar, según el citado informe de la IEA, al 20% de la reducción necesaria (6,5 Gt/a de CO_2 capturadas y almacenadas a partir de 2050). Por economía de escala, el esfuerzo deberá centrarse en aquellas instalaciones industriales que concentran principalmente los focos más intensivos de emisión de CO_2: a) centrales térmicas, fundamentalmente de carbón aunque no de forma exclusiva, b) procesos de combustión en la industria y en el refino y c) procesado de gas natural (3). El 25% de este tipo de focos que emiten más de 1Mt/a son responsables del 85% de las emisiones mundiales de CO_2.

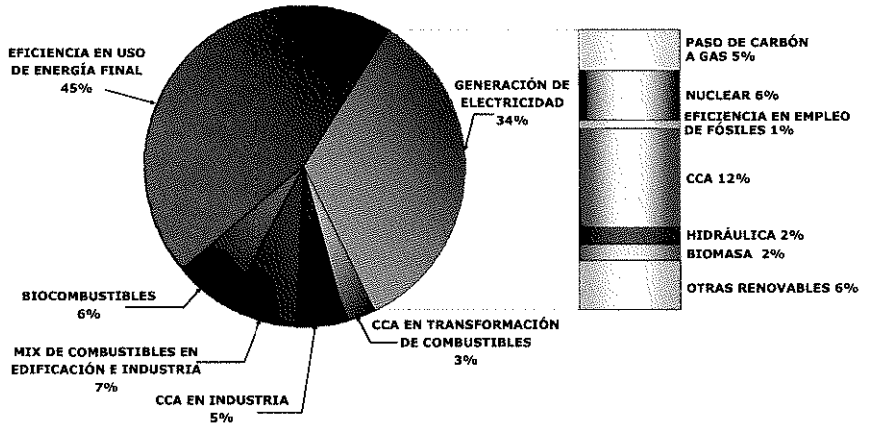


Figura 1. Contribución relativa de las diversas acciones necesarias para reducir las emisiones de CO_2 en 2050 a los valores de 2003. Escenario ACT-MAP (IEA)

2. TECNOLOGÍAS DE CAPTURA

Las tecnologías que pueden ser empleadas para la captura de CO_2 pasan todas ellas por el empleo de técnicas de separación que permiten transformar las

corrientes en las que actualmente el CO_2 aparece como un gas diluido en otras corrientes altamente concentradas en CO_2, con las condiciones adecuadas para su transporte e inyección en un almacenamiento profundo. Las concentraciones de CO_2 en los gases procedentes de los diferentes procesos varían entre el 4% (ciclo combinado de gas natural) y algo más del 30% (fabricación de cemento), siendo habitual una media de 12-15% en la combustión del carbón. En todos los casos será necesario someter esas corrientes a un tratamiento para conseguir unas concentraciones mucho más elevadas, con la finalidad de reducir costes de compresión y transporte y para eliminar las impurezas hasta los niveles que exija la legislación para su almacenamiento geológico.

Existen tres opciones tecnológicas, todas ellas actualmente en desarrollo, para la captura de CO_2 en procesos industriales (Figura 2):

Postcombustión: Captura de CO_2 aplicable a plantas con tecnología convencional de combustión. Tras los tratamientos adecuados de limpieza y depuración, el CO_2 presente en los gases de salida de caldera es separado mediante técnicas de lavado de gases, principalmente absorción y adsorción (POST en lo que sigue).

Precombustión: Se puede aplicar al gas procedente de un proceso de reformado de gas natural o al producido mediante la gasificación de carbón. En ambos casos se requiere un proceso de limpieza y el tratamiento posterior en un reactor de desplazamiento para obtener CO_2 e H_2. El gas procedente del reactor de desplazamiento es sometido a un proceso de separación, normalmente de adsorción física, que consigue una corriente de CO_2 de gran pureza y a presión, si la gasificación opera en esas condiciones. (PRE en lo que sigue).

Oxicombustión (OXI): La combustión tiene lugar empleando oxígeno de pureza variable como comburente, en vez de aire, utilizándose una recirculación de gases de combustión para reducir la temperatura de hogar y facilitar la transferencia de calor. En este caso se consigue de forma directa una corriente que está constituida casi exclusivamente por CO_2 y H_2O a la salida de la instalación de combustión, de la que el H_2O puede ser fácilmente eliminado por condensación. En este caso la separación debe ser efectuada previamente para obtener O_2 puro a partir del aire ambiente, normalmente mediante técnicas criogénicas.

Este tipo de tecnologías están basadas en operaciones de separación, necesarias para retirar el CO_2, el H_2 o el O_2 de las corrientes que los contienen, dependiendo de la opción tecnológica de captura seleccionada. Las operaciones de separación son ampliamente empleadas en distintos campos de la industria química y de procesos. La separación de CO_2 se realiza con éxito en aplicaciones industriales de indudable interés, como la depuración del gas natural o las plantas de producción de fertilizantes. Sin embargo, no existe aún ninguna planta comercial capaz de capturar el CO_2 producido en grandes

instalaciones de combustión por ninguna de las vías anteriormente descritas. Esto viene motivado en primer lugar por el importante salto de escala que la industria debe vencer entre las actuales instalaciones de separación y las requeridas para la CAC. Por ejemplo, las plantas comerciales de separación de CO_2 de mayor tamaño se emplean para la producción de urea en la industria de los fertilizantes. En su concepción actual podrían ser aplicables para la tecnología POST, pero las plantas de mayores dimensiones presentan producciones máximas de 250.000 t CO_2/año, frente a las que requeriría por ejemplo una central térmica convencional: más de 4.000.000 t CO_2/año. Además, para lograr alcanzar la escala comercial en las tres alternativas tecnológicas, será necesario acometer grandes esfuerzos de desarrollo e investigación para resolver los problemas técnicos asociados que se plantean y para conseguir la integración y optimización de los nuevos componentes de forma que se reduzca la penalización energética adicional y los costes de separación. Como consecuencia de todo ello, el estado del arte para las tecnologías de captura se encuentra situado en la fase de ensayos a escala piloto, que se están desarrollando principalmente en el marco de grandes proyectos de investigación, actualmente en las etapas de diseño y/o construcción. En la Unión Europea, Estados Unidos, Japón y Australia se están construyendo un creciente número de unidades piloto grandes, con capacidades térmicas de decenas de MW_t, en cada una de las tres opciones de captura, algunas asociadas también a almacenamiento. En algunos casos se aventura su disponibilidad comercial entre 2015 y 2020, lo que será tratado posteriormente.

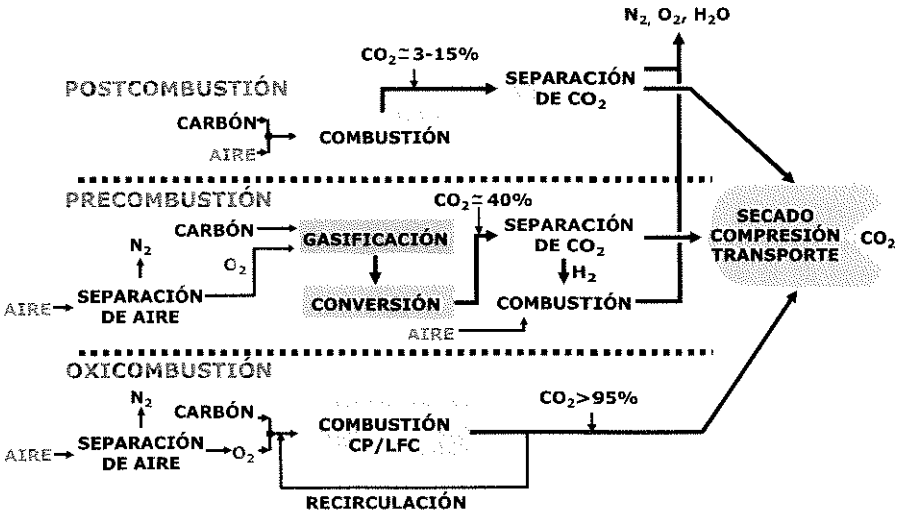


Figura 2. Opciones de captura de CO_2 más próximas a su aplicación comercial

La Tabla 1 compara las diferentes tecnologías a partir de sus características principales.

Tabla 1. Comparación de características principales de las tres vías de captura de CO_2.

	APLICABLE A			NO REQUIERE	
TECNOLOGÍA	Carbón pulverizado existente	Plantas nuevas preparadas para captura	Fracción del caudal de gas de combustión	Oxígeno	Captura de CO_2 antes de compresión.
POST	X	X	X	X	
PRE		X, poco probable	X, poco probable		
OXI	X, con reservas				X

3. TÉCNICAS DE SEPARACIÓN DE GASES

Las técnicas más empleadas para conseguir la separación de gases en corrientes industriales, susceptibles de ser empleadas en las tres alternativas tecnológicas para la captura de CO_2 son las siguientes:

3.1. Separación mediante absorción y adsorción

La separación se consigue poniendo en contacto íntimo el gas que contiene el CO_2 con un líquido absorbente o con un sólido o adsorbente, capaces de capturar el CO_2 por mecanismos de tipo físico o por reacción química. En ambos casos se produce una transferencia neta del CO_2 presente en la corriente a través de la interfase gas-líquido o gas-sólido, dando lugar a los procesos de absorción física o química y de adsorción física. Las instalaciones de absorción emplean esquemas de funcionamiento regenerativos, como el que se esquematiza en la figura 3. En la columna de captura, el gas se pone en contacto con la fase líquida absorbente, a la que se incorpora de forma selectiva el CO_2 separándose de la fase gas. El sorbente cargado con CO_2 es conducido a una segunda columna de regeneración, en la que, mediante un aumento brusco de temperatura o a través de una bajada de presión, se produce la liberación del CO_2 previamente capturado, dando lugar a una corriente prácticamente pura de CO_2. El sorbente, tras la regeneración, se devuelve a las condiciones iniciales de presión y temperatura y se envía de nuevo a la columna de captura para iniciar un nuevo ciclo de captura-regeneración.

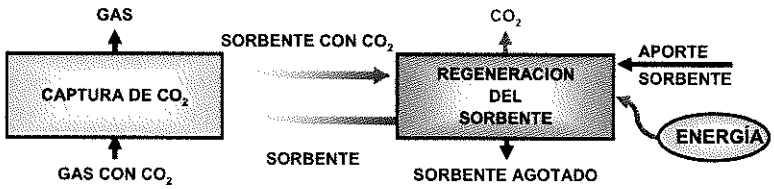


Figura 3. Esquema básico de operación de los procesos de absorción y adsorción con regeneración continúa

Cuando el agente de captura es un sólido (adsorción), normalmente no se produce un movimiento continuo del mismo entre el equipo de captura y el de regeneración, sino que el sólido se suele mantener fijo en una misma columna, haciendo pasar el gas a través de él y sometiéndolo a ciclos discontinuos alternativos de captura y regeneración en un proceso tipo batch. En ese caso se disponen varias columnas en paralelo para que puedan dar continuidad a la captura, de modo que siempre se encuentren activas las columnas necesarias, mientras el resto se encuentran en proceso de regeneración.

En todos los casos es necesario el aporte de sorbente fresco en proporciones adecuadas para compensar la reducción de actividad del sorbente con el tiempo y las ligeras pérdidas que se produzcan en el ciclo.

El esquema general de la Figura 4 representa el modo de funcionamiento de un buen número de sistemas de captura de CO_2, incluyendo las técnicas emergentes de chemical looping y las de carbonatación/descarbonatación.

El principal inconveniente de la aplicación de estos procesos, sobre todo si se aplican a la alternativa POST, radica en los enormes caudales de sorbente que hay que poner en juego para el tratamiento de las corrientes de gas de las grandes instalaciones de combustión, que pueden llegar a alcanzar $2 \cdot 10^6$ m^3/h en una central térmica convencional o hasta $5 \cdot 10^6$ m^3/h en una instalación de ciclo combinado de gas natural. El tamaño de los equipos y la energía requerida para el transporte y la regeneración del sorbente son por tanto muy elevados y trasladan una importante penalización al rendimiento del proceso global. Los mayores esfuerzos en el desarrollo de este tipo de técnicas de captura se están centrando en la búsqueda de nuevos agentes sorbentes, que permitan superar los inconvenientes de los actualmente empleados, entre ellos y principalmente, la reducción de las necesidades energéticas de la regeneración. El objetivo es conseguir agentes sorbentes baratos, selectivos, con una elevada capacidad de carga específica de CO_2 (kg CO_2/kg sorbente), resistentes a la degradación por reacción con componentes minoritarios del gas (principalmente SO_2 y O_2) y fáciles de regenerar.

3.2. Separación con membranas

El uso de membranas selectivas para la separación de componentes en mezclas es una de las técnicas que se encuentra actualmente ante unas

excelentes perspectivas de desarrollo. Las membranas se fabrican a partir de materiales poliméricos, metálicos o cerámicos, de forma que permitan la permeación selectiva de un determinado compuesto químico a través de ellas y se pueden aplicar tanto a separaciones en fase gas como líquida. La selectividad de una membrana, a la hora de aplicarla a la separación de un determinado componente de una mezcla gaseosa, está directamente relacionada con la naturaleza del material, mientras que el flujo de gas depende de la diferencia de presiones que se aplica entre ambas caras de la membrana. Así, la diferencia de presiones actúa como fuerza impulsora de la transferencia. Esto hace que la separación con membranas sea mucho más efectiva cuando se aplica a procesos que se producen a alta presión y, por tanto, resulte poco atractiva para procesos que tienen lugar a presión atmosférica.

La separación con membranas podría encontrar su aplicación dentro de las tecnologías CAC en la captura del CO_2 de las corrientes de postcombustión, en la separación del H_2 en un gas de gasificación o reformado y en la separación de O_2 del aire para la gasificación y la oxicombustión. Actualmente existen ya bastantes aplicaciones comerciales para el uso de membranas, algunas incluso a escala de grandes aplicaciones industriales, como la separación de CO_2 en la depuración de gas natural. Si embargo, todavía no se ha alcanzado el grado de desarrollo suficiente como para que puedan ser aplicadas a la captura de CO_2 en las condiciones de fiabilidad y bajo coste requeridas para su entrada en el mercado. Se está acometiendo un notable esfuerzo en numerosos programas internacionales de I+D para conseguir su fabricación a partir de materiales compatibles con su aplicación a gran escala en la captura de CO_2.

3.3. Separación por destilación

La combinación de etapas de compresión-expansión y enfriamiento sucesivas puede conducir a licuefacción de una mezcla de gases y a la separación de sus componentes por destilación fraccionada. Esta es la técnica que se utiliza actualmente a gran escala para la separación del O_2 del aire, aplicable en las vías de captura de pre y oxicombustión.

Lo mismo que ocurre con las técnicas anteriormente descritas, la limitación principal para la aplicación de este tipo de separación se halla ligada a la escala de producción, dados los enormes caudales de O_2 necesarios.

La separación criogénica también podría ser una alternativa en captura de CO_2. Podría aplicarse a la separación de impurezas o contaminantes por ejemplo en las corrientes de alto contenido en CO_2, como las procedentes de la oxicombustión o para la separación de CO_2 en corrientes de salida de la reacción de conversión de CO a CO_2, después de la gasificación de carbón o del reformado de gas natural.

4. TECNOLOGÍAS DE CAPTURA EN POSTCOMBUSTIÓN.

La mayor parte de las fuentes antropogénicas estacionarias de emisión de CO_2 se localizan en la actualidad en instalaciones de combustión, como grandes centrales térmicas, fábricas de cemento, plantas siderometalúrgicas, hornos y calderas de procesos industriales, etc. En este tipo de instalaciones a gran escala, la tecnología más económica para extraer y usar la energía química que pueden aportar los combustibles ha sido durante siglos la de la oxidación directa con aire en una cámara de combustión. Esto da idea del papel estratégico tan importante que pueden llegar a jugar las tecnologías de postcombustión para abordar el problema de la captura cuando lo enfrentamos a la realidad industrial de estas fuentes mayoritarias de emisión.

La gran ventaja de las tecnologías de captura en postcombustión es que pueden ser aplicadas a grandes instalaciones convencionales sin modificar el diseño del proceso en sí. Constituirían un elemento más en el tren de depuración de gases, en el que se separaría en último término el CO_2, tras la eliminación de los contaminantes gaseosos y las partículas. Además también podrían ser aplicados para conseguir la captura de CO_2 en instalaciones más pequeñas, incluyendo las de combustión de biomasa.

El gran desafío para la captura en postcombustión, como se señaló con anterioridad, radica en la necesidad de adaptarla a la enorme escala de las corrientes de gases que deben ser tratadas. Las plantas térmicas que utilizan combustibles fósiles operan a presión atmosférica. La baja presión, la presencia mayoritaria de nitrógeno introducido con el aire que actúa como comburente y el gran tamaño de las unidades de producción conduce a la aparición de unos caudales de gases efluentes de enormes proporciones, que condicionan unos tamaños de equipos y unos consumos energéticos muy elevados.

En principio, los sistemas de captura en postcombustión pueden ser aplicados a cualquier tipo de combustible. Sin embargo, la presencia y concentración de las diferentes impurezas que pueda contener el combustible condicionan de forma decisiva el diseño y el coste final de la instalación. Los gases de combustión del carbón son los más problemáticos en este sentido. No sólo contienen CO_2, N_2, O_2, H_2O, sino también contaminantes tales como SO_x, NO_x, partículas HCl, HF, mercurio, otros metales y otros compuestos traza de origen orgánico e inorgánico, que deben ser eliminados en una serie equipos de depuración en postcombustión.

La mayoría de los procesos industriales de separación de CO_2 están basados en la absorción química. Se emplean principalmente en la producción de urea, espumas y agentes contraincendio, bebidas carbonatadas y fabricación de hielo seco. Dado que el CO_2 capturado se usa como una "commodity" comercial, el proceso de absorción, aunque caro, resulta rentable por su valor de mercado.

Los procesos de absorción química que se emplearían para la captura en postcombustión responden al esquema general de separación descrito en el

apartado 3.1 (Figura 3). En este caso la absorción se realizaría sobre columnas de relleno. En la primera de ellas (columna de absorción) el CO_2 se transferiría al líquido que contienen al agente absorbente (normalmente una disolución acuosa del mismo) mediante la disolución y posterior formación de un enlace químico entre ambos. La regeneración del absorbente tendría lugar en otra columna de desorción a la que se conduciría la corriente de líquido cargado, tras pasar por una etapa de calentamiento. Allí, ante las nuevas condiciones de temperatura, del orden de 100-120°C, se libera el CO_2 junto con una fracción de vapor de agua procedente de la corriente de líquido. La corriente de CO_2 y vapor de agua es sometido posteriormente a una operación de condensación en la que se elimina éste último, resultando una corriente final altamente concentrada en CO_2 (por encima del 99%), disponible para poder ser comprimida hasta las condiciones de almacenamiento. El absorbente descargado se enfría hasta 40-65°C y es enviado de nuevo a la columna de absorción para completar el ciclo.

Los tipos de absorbentes más utilizado para los procesos de absorción de CO_2 son las aminas y dentro de ellas, la monoetanolamina (MEA). Las aminas primarias y secundarias reaccionan con el CO_2 en presencia de agua siguiendo el siguiente esquema preferente, con la formación de carbamato:

$$2\ R\text{-}NH_2 + CO_2 \rightleftharpoons R\text{-}NH_3^+ + R\text{-}NH\text{-}COO^-$$

Este esquema justifica una capacidad de absorción máxima de 0,5 moles de CO_2 por cada mol de amina, mientras que para el caso de aminas terciarias y aminas con impedimento estérico, el esquema de reacción preferente transcurre mediante la formación de bicarbonato:

$$R\text{-}NH_2 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons R\text{-}NH_3^+ + HCO_3^-$$

Con lo que la capacidad teórica de absorción podría elevarse al doble que en el caso anterior.

Durante el proceso de absorción las reacciones transcurren en el sentido hacia la derecha, mientras que en la regeneración, con el cambio de condiciones termodinámicas, se producen las reacciones en el sentido contrario, hacia la izquierda. El principal consumo energético del proceso tiene lugar en la columna de regeneración. Si a ello se le suman los costes en la refrigeración de la corriente de disolvente de salida de la regeneradora, la impulsión en las bombas y la compresión, se obtiene un elevado input de energía, que repercute negativamente en el rendimiento térmico de la planta, comparado con el que presenta antes de la captura.

Partiendo de este diseño clásico de los procesos de absorción, se está investigando en busca de nuevos desarrollos que permitan reducir los costes fijos y el consumo energético de la instalación de captura, así como el tamaño de las columnas y los equipos auxiliares.

Una importante innovación tecnológica en este campo podría venir de la mano de la puesta a punto de procesos de absorción combinados con membranas. Se han desarrollado membranas microporosas, fabricadas a partir de politetrafluoroetileno cuyo uso permitiría aumentar la superficie de interfase gas líquido que se consigue actualmente en las columnas de relleno. La membrana no realiza por sí misma la función de separación, sino que hace de puente entre ambas fases, suministrando la superficie de intercambio necesaria. Sería el disolvente el que proporcionaría la selectividad para la transferencia del CO_2. El uso de este tipo de membranas aportaría las siguientes ventajas frente a las torres de relleno: a) una alta densidad de superficie de intercambio y por lo tanto una notable reducción en el tamaño de los equipos, b) gran flexibilidad en la operación con respecto a los caudales a tratar y a la selección del agente absorbente, c) evitaría los problemas típicos de los rellenos: ensuciamiento, formación de caminos preferenciales, inundación, problemas en la distribución de líquido, etc., d) la unidad podría ser fácilmente transportable, por ejemplo si se requiriese en instalaciones off-shore, d) se conseguirían unos muy significativos ahorros de peso de la instalación.

Aunque se han considerado otras alternativas viables técnicamente para su aplicación en los tratamientos de captura en postcombustión como por ejemplo la separación de CO_2 directamente por membranas, la destilación criogénica y la adsorción mediante el uso de tamices moleculares, todos ellos resultan menos eficientes desde el punto de vista energético y presentan unos mayores costes de inversión.

4. TECNOLOGÍAS DE CAPTURA EN PRECOMBUSTIÓN

Los procedimientos de captura aplicados antes de la combustión, tras los procesos de reformado de algún combustible gaseoso o líquido o tras la gasificación de un combustible sólido, presentan algunas ventajas diferenciales con respecto a las técnicas de postcombustión: a) el CO_2 aun no se encuentra diluido por el aire de combustión y b) la corriente portadora de CO_2 suele estar en condiciones de elevada presión, por lo que los métodos de separación en los que la diferencia de presiones actúa como fuerza impulsora podrán operar más eficientemente.

Así, por ejemplo, los procesos de absorción tipo PSA mediante el uso de absorbentes físicos como metanol o polietilenglicol (comercialmente denominados procesos Rectisol y Selexol, respectivamente) pueden encontrar aquí un uso eficiente.

En los procesos de gasificación de carbón integrada con ciclo combinado (GICC) el combustible primario se gasifica para producir un gas de síntesis compuesto principalmente por CO e H_2. Posteriormente este gas se combina con vapor de agua en un reactor de desplazamiento o "shift conversión", en el que se produce CO_2 y más H_2. A esta corriente se le aplican las técnicas de separación,

capturando el CO_2 y dejando el H_2 como gas combustible. Este tratamiento tiene ventajas adicionales, como la de constituir un sistema de producción de H_2 que puede ser empleado para fines diferentes a la combustión en el ciclo combinado, como por ejemplo en pilas de combustible para automoción.

Una de las principales barreras que presenta la tecnología GICC para su implantación, y por tanto para la viabilidad de la captura en precombustión, es que la generación de energía eléctrica vía carbón resulta actualmente más barata en instalaciones de combustión de carbón pulverizado, a pesar de los mejores valores de rendimiento de las plantas GICC. Ello es debido principalmente a la complejidad del proceso de gasificación y a los altos índices de indisponibilidad de las plantas actualmente en operación.

Los procesos de captura en precombustión podrían ser igualmente aplicados a las plantas de reformado de gas natural, en el que el combustible reacciona con vapor de agua para producir CO_2 e H_2. Sin embargo, en los estudios realizados hasta la fecha no queda claro si la tecnología de precombustión puede conseguir mejoras frente a la alternativa de tratamiento en postcombustión.

En la Figura 4 se recoge un esquema de las instalaciones de este tipo aplicadas a un GICC de carbón y al reformado de gas natural.

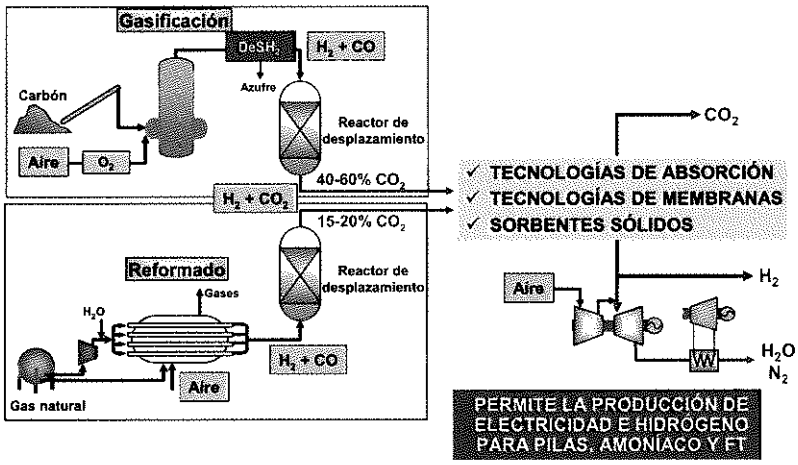


Figura 4. Esquema de proceso de las instalaciones de captura en precombustión

En su variante de aplicación industrial, existen también instalaciones de gasificación de carbón que no tienen como objetivo principal la generación de energía eléctrica, sino la producción de gas de síntesis y otros subproductos de la gasificación. En estas plantas, a la salida del proceso de gasificación, el CO_2 se separa del resto de los componentes, tales como metano, hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. El gas de síntesis o el hidrógeno se utilizan como materia prima en procesos químicos, como por ejemplo en la

síntesis de amoniaco. El CO_2 puede ser empleado como materia prima química, para la fabricación de hielo seco, para el uso con bebidas carbonatadas o para la mejora de la extracción de gas y petróleo en yacimientos parcialmente agotados (Enhanced Oil Recovery: EOR). Como ejemplo de esta aplicación se puede citar la planta Great Plains Synfuel en Dakota del Norte (USA), que gasifica 16.300 t/día de lignito produciendo 3,5 millones de m^3/dia de gas de síntesis y 7 millones de m^3/dia de CO_2, de los cuáles 2,5 millones de m^3/dia son capturados por medio de adsorción con metanol, comprimidos y transportados a 325 km de distancia hasta el campo petrolífero de Weyburn, donde el CO_2 se utiliza para recuperación de petróleo según las técnicas EOR.

5. TECNOLOGÍAS DE CAPTURA VÍA OXICOMBUSTIÓN

La combustión convencional de los combustibles fósiles se lleva a cabo utilizando el aire ambiente como comburente. Ello conduce a que el nitrógeno presente en el aire en una proporción del 79% en volumen, constituya también el compuesto mayoritario de los gases de salida del proceso, reduciendo con ello la concentración del CO_2 presente en esos gases hasta valores que pueden variar entre el 5 y el 15%. En cualquier otro proceso industrial susceptible de aplicación de las tecnologías CAC, la concentración de CO_2 no suele sobrepasar el 30% en volumen. Esto, como se ha mostrado con anterioridad, encarece de manera significativa la captura de CO_2 mediante procesos de absorción química, que son los más próximos a estar disponibles en el mercado para este tipo de aplicaciones, dados los elevadísimos caudales de gas a tratar.

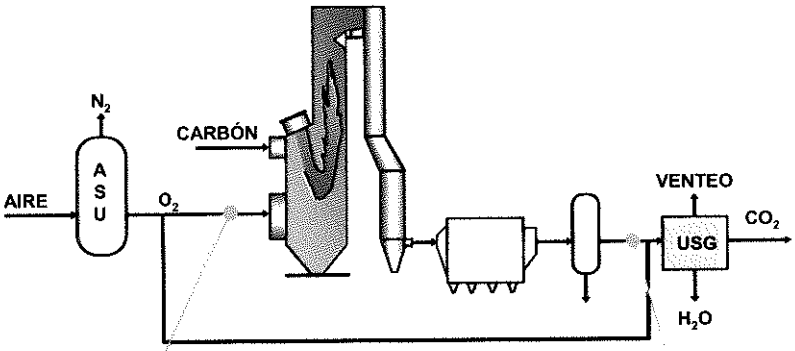
Una forma de reducir sustancialmente el caudal de gases de combustión consistiría por tanto en prescindir del N_2 en la corriente de comburente, que al fin y al cabo tiene un papel de mero acompañante del O_2, ya que no participa en el proceso de combustión. Se denominan procesos de oxicombustión a aquellos en los que la combustión tiene lugar cuando se alimenta como gas comburente oxígeno de alta pureza (típicamente 95% en volumen), en proporciones próximas a las estequiométricas en relación a la composición del combustible. De ello se deriva un gas de combustión que contiene fundamentalmente CO2 (> 90-95% en base seca), vapor de agua, pequeñas cantidades de gases nobles y, en función de la composición del combustible, SO_x, NO_x y cenizas.

Para controlar la temperatura del hogar es necesario recircular una parte de los gases de salida, reintroduciéndolos en la caldera junto con el O_2 entrante. Se consigue con ello asegurar un flujo de gas suficiente para permitir la adecuada transferencia de calor al ciclo de agua-vapor. La recirculación puede ser húmeda (si se toma de la corriente de gases de combustión tras separación del NO_x y/o las partículas) o seca (si se toma tras la condensación del agua y, según los esquemas, exenta o no de SO_x y NO_x).

La oxicombustión, asociada a la separación y compresión del CO_2 es una tecnología de emisiones próxima a cero, que puede ser potencialmente aplicada

a instalaciones tanto existentes como nuevas. Es evidente que se requieren algunas modificaciones de las configuraciones usuales para incorporar la separación de O_2, recirculación de gases, secado de gases, separación, compresión, transporte y almacenamiento de CO_2. Esta opción, según diversos estudios de análisis de costes, resulta más eficiente que la de combustión convencional dotada de captura en postcombustión.

En la Figura 5 se muestra el esquema de una instalación de captura vía oxicombustión aplicada a una caldera de carbón pulverizado, con la composición que presentarían los gases en caso de combustión convencional con aire, oxicombustión sin recirculación y oxicombustión con recirculación. Se puede apreciar la alta concentración en CO_2 que alcanzan los gases en el caso con recirculación y la notable reducción de caudal que se consigue frente a la opción de combustión convencional (en torno al 35%).



	N_2	CO_2	H_2O	O_2	VOL REL
AIRE	75	15	7	3	100
O_2	5	67	25	3	22
30% O_2	6	83,5	7	3,5	65

Figura 5. Esquema de proceso de una instalación de captura para oxicombustión de carbón pulverizado

En la actualidad no existe ninguna planta comercial que emplee técnicas de oxicombustión con el objetivo de capturar CO_2. Las aplicaciones industriales de la oxicombustión se circunscriben a hornos de producción de cerámica o vidrio de pequeñas dimensiones en comparación con las plantas que nos ocupan, u otras aplicaciones semejantes cuyo fin es la consecución de muy altas temperaturas de operación.

Hasta la puesta en mercado de esta alternativa de captura queda aún por recorrer todo el proceso de desarrollo tecnológico. Actualmente se encuentran

en fase de diseño o construcción una serie de plantas piloto de I+D a nivel internacional, que se recogen en la tabla 2. De entre todas ellas destaca la iniciativa española de la Fundación Ciudad de la Energía, que montará dos combustores, uno de carbón pulverizado de 20 MW_t y otro de lecho fluido circulante de 30 MW_t. Contará con varios tipos de quemadores y operará con diferentes tipos de carbón, incluyendo antracita autóctona de la zona del Bierzo. Incluye adicionalmente un tren de depuración de gases que cumplirá con las más estrictas exigencias de los procesos de captura en postcombustión, un tren de compresión y una planta de captura de CO_2 con aminas en postcombustión. Su puesta en marcha está prevista para mediados de 2010.

Tabla 2. Principales iniciativas internacionales de I+D+d en oxicombustión

GRANDES PLANTAS PILOTO INTEGRADAS						
PROYECTO	LOCALIZACIÓN	MWt		PUESTA EN MARCHA	COMBUSTIBLE	OBSERVACIONES
		CP	LFC			
VATTENFALL	ALEMANIA	30		2008	LIGNITOS	QUEMADORES 1
TOTAL	FRANCIA	30		2009	GN/HC	QUEMADORES 1 CALDERA INDUSTRIAL
CIUDEN	ESPAÑA	20	30	2010	ANT./ BIT./ COQUE	QUEMADORES 2+2
INSTALACIONES DE ENSAYO DE QUEMADORES						
B&W	E.E.U.U.	30		2007	BIT., SUB B, LIGN.	QUEMADORES 1
OXY-COAL UK	REINO UNIDO	40		2008		QUEMADORES 1
RETROFITTINGS DE CALDERAS EXISTENTES EN CENTRALES TÉRMICAS						
PEARL PLANT	E.E.U.U.	66		2009	BITUMINOSOS	TECNOLOGÍA JÚPITER
CALLIDE	AUSTRALIA	90		2010	BITUMINOSOS	RETROFITTING

Como tecnologías emergentes dentro de la alternativa de oxicombustión cabe resaltar la que hace uso de los transportadores sólidos de O_2 o chemical looping y las membranas de conducción mixta. La primera consiste básicamente en la utilización de metales que en una primera etapa se oxidan con el oxígeno del aire en un reactor que opera en lecho fluido circulante. Los óxidos así formados son trasladados a un segundo reactor de reducción, del tipo lecho fluido burbujeante, en el que ceden el O_2 a un combustible gaseoso, que puede ser gas natural o gases procedentes de la gasificación de carbón. El combustible se oxida, produciendo CO_2 y agua y el metal se reduce quedando en disposición de volver a ser introducido en el reactor de oxidación. Esta técnica presenta como ventajas: a) que la captura de CO_2 puede llegar a ser prácticamente del 100%, b) que existen numerosos potenciales portadores de O_2 tales como Fe, Ni, Mn, Cu, ..., c) no consume energía en la separación de O_2 y en la captura de CO_2, y d) no produce NO_x.

En cuanto a las membranas de conducción mixta es de destacar que se fabrican con materiales de tipo perovskita y que conducen el oxígeno iónico y

los electrones de forma separada en un proceso con menores requerimientos energéticos que las actuales técnicas de separación de O_2.

6. COSTES ECONÓMICOS EN LOS PROCESOS DE CAPTURA

Desde el punto de vista económico, las tres tecnologías llevan asociados unos mayores costes de inversión y de operación, comparados con los correspondientes a las plantas convencionales homólogas, con penalizaciones importantes derivadas de la compresión del CO_2, la separación del oxígeno del aire para PRE y OXI y la captura de CO_2 en POST y PRE.

El aumento de costes, ligado principalmente a las mayores necesidades de consumo energético, se traduce en una reducción neta del rendimiento de la planta, de modo que las instalaciones de producción eléctrica precisarán una mayor cantidad de combustible para generar cada kWh de electricidad producida. Se han publicado numerosos trabajos en los que se analiza el previsible incremento en el consumo de combustible para las diferentes tipologías de plantas de combustión en combinación con las distintas alternativas de captura. Tomando como referencia el kWh eléctrico producido en plantas que utilicen las mejores técnicas disponibles para la captura del 90% del CO_2 producido, se manejan cifras que oscilan entre un 24 y un 40% para nuevas plantas de carbón de ciclo supercrítico, de un 11 a un 22% para ciclos combinados de gas natural y entre un 14 y un 25% en sistemas GICC de carbón, siempre comparadas con plantas homólogas sin captura. En términos de pérdida de rendimiento de ciclo, se han cuantificado las penalizaciones citadas en valores que oscilan entre un 7 y un 10% según las alternativas. El resultado final es que los rendimientos sobre PCI son típicamente del 33 ÷ 35% en las plantas que incorporen cualquiera de las tres tecnologías.

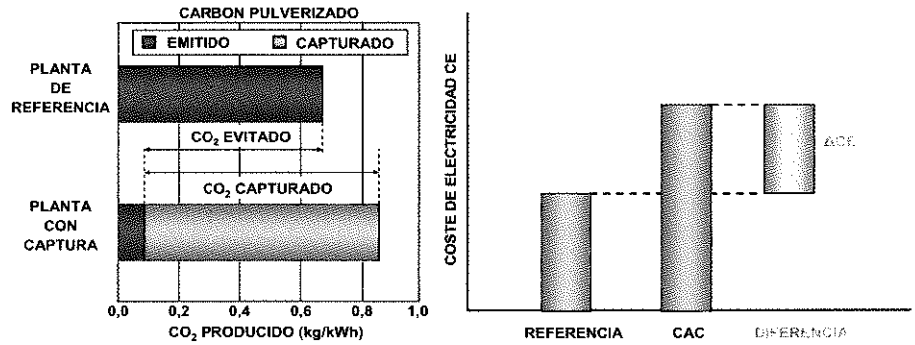


Figura 6. CO_2 evitado, capturado y sus costes

La Figura 6 ilustra la definición de los términos $CO_{2,\ evitado}$ y $CO_{2,\ capturado}$ utilizados en la cuantificación de los costes. Los datos de costes más actualizados procedentes del informe Mc Kinsey, que ha sido elaborado a instancias de la Plataforma Europea de Cero Emisiones con fecha de Julio de 2008 cuantifican la captura en el entorno de los 30-45 €/t $CO_{2,\ capturado}$.

El aumento de las necesidades de combustible ligado a la captura conlleva asimismo un aumento en la producción de contaminantes por cada kWh generado, lo que se traduce en un encarecimiento de los procesos de control empleados para su eliminación. Se producirá un aumento del consumo unitario de NH_3 y caliza para el tratamiento de NO_x y SO_x y un incremento de la producción de cenizas volantes.

Con respecto a estas consideraciones de tipo económico cabe hacer las siguientes observaciones:

1. Las tecnologías de captura deberán encontrar su mejor campo de aplicación en centrales avanzadas, con rendimientos elevados, en las que las penalizaciones son menores en términos relativos.
2. Los trabajos de investigación y desarrollo deben ir dirigidos a reducir el diferencial $CO_{2,capturado}$ - $CO_{2,evitado}$ mediante la disminución de las penalizaciones en el rendimiento. Por ejemplo, la producción de oxígeno en PRE y OXI requiere en una unidad criogénica o VPSA convencional 200 kWh/t CO_2 frente a los 30 kWh teóricamente necesarios para comprimir el oxígeno de 0,21 a 1 atm, nivel necesario para separación por membranas.
3. En la medida en que el rendimiento en los procesos de separación en POST y PRE se vea incrementado se reducirá el diferencial $(CO_{2,\ CCA})_{producido}$ - $(CO_{2,\ CCA})_{capturado}$. (Figura 5).

7. ANÁLISIS DE LOS HORIZONTES TEMPORALES DE IMPLANTACIÓN

Como se indica en la Tabla 1, existe una diferencia clara entre la vía POST y las opciones PRE y OXI, que se concreta en la aplicabilidad de la primera a centrales de carbón pulverizado existentes (la inmensa mayoría del parque instalado en el mundo) y a plantas nuevas que se construyan de aquí al 2020 que deberá estar preparadas para captura en la UE.

Se considera que el lanzamiento global de las tecnologías de CAC (con la óptica de la captura de CO_2 más que con la del desarrollo de la tecnología) deberá ir precedida de dos tramos de acción previos de proyectos de demostración para aprendizaje ("learning-by-doing") y un lanzamiento inicial en países desarrollados. La observación inicial de este apartado hace que el análisis y los calendarios sean distintos para la alternativa POST y la opción PRE/OXI.

La Figura 7 muestra indistintamente para la captura PRE y OXI los dos tramos necesarios para llevar a cabo un aprendizaje que permita la

disponibilidad comercial de las tecnologías. El primer tramo, que puede ser asociado a un número relativamente pequeño de plantas de demostración, se concibe para cubrir una serie de conceptos. Se trataría fundamentalmente de escalados a partir de unidades piloto, con tamaños algo menores que las unidades comerciales. A continuación se produce un segundo tramo, basado en el aprendizaje del primero, que incorpora mayor número de unidades de capacidad también mayor. Estas tecnologías requieren presumiblemente una central térmica completa (especialmente la OXI), por lo que los tiempos de diseño y construcción son típicamente 5 años. Con el aprendizaje acumulado es posible el lanzamiento en país desarrollado en 2020 y lanzamiento global en 2025.

La Figura 8 muestra para la captura en postcombustión la entrada en servicio relativamente temprana de un conjunto de plantas especialmente en "retrofittings" y un segundo tramo que solapa con él dadas las características de la tecnología. Tras el aprendizaje derivado de los dos tramos se podría abordar el lanzamiento de la tecnología en países desarrollados en 2016 y en 2020 de forma global. Ello supone un adelanto potencial de 4/5 años sobre las opciones PRE y OXI, lo que explicaría que el concurso abierto por el Gobierno británico para contribuir a la financiación y costes de operación de una unidad de demostración favorezca aunque sin excluir la OXI, la opción POST.

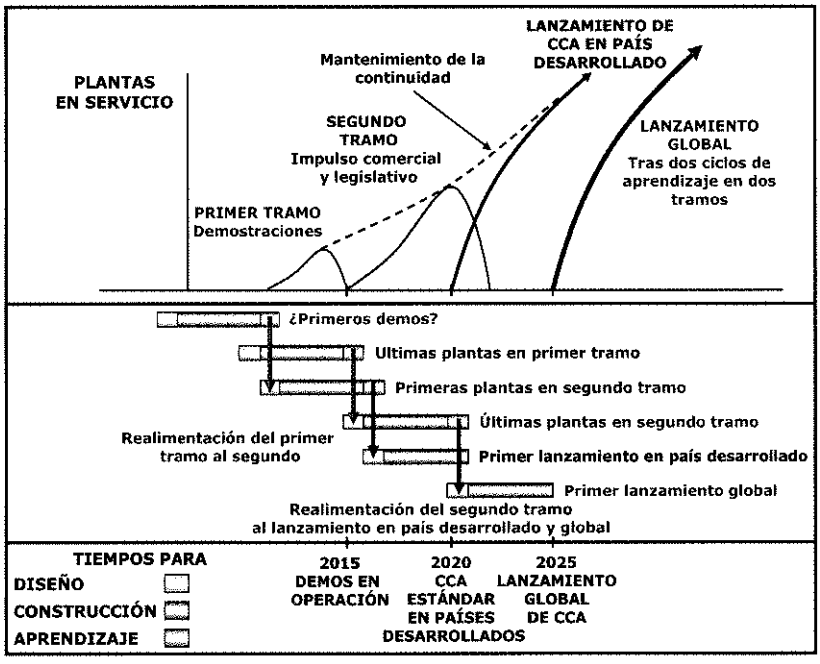


Figura 7. Esquema de desarrollo de la captura en pre y oxicombustión

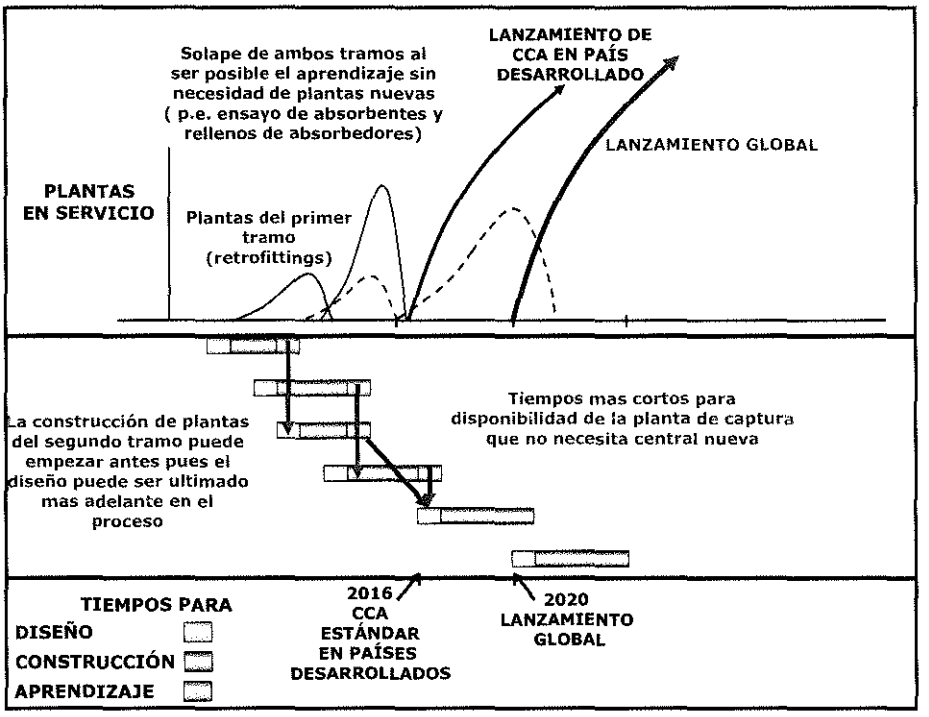


Figura 8. Esquema de desarrollo de la captura en postcombustión

Es conveniente poner en relación las fechas anteriores (2016 y 2020) con las exigencias derivadas de la Directiva sobre CAC que se encuentra en vías de aprobación en el Parlamento Europeo, para poner de manifiesto que los plazos son ya extraordinariamente ajustados. Cualquier dilación significativa comprometería gravemente los compromisos de reducción de emisiones de la Unión Europea, que necesitan inexcusablemente la contribución de los procesos de captura y almacenamiento de CO_2.

8. REFERENCIAS

A program to Accelerate the Deployment of CO_2 Capture and Storage (CCS): Rationale, Objectives and Costs. Kuuscra, V.A.. Pew Center on Global Climate Change, Diciembre 2007.

Bohm, M.C., et al. (2007) Capture-ready coal plants. Options, Technologies and Economics. Int. J. Greenhouse Gas Control I,113-120.

Carbon Capture & Storage (2008). Assessing the Economics. Mc Kinsey & Company.

Commission of the European Communities (2007): Technology Map. Accompanying document to the Communication from the Commission. A European Strategic Energy Technology Plan. SEC (2007) 1510, 22.1

Gibbins, J., Chalmers, H. (2008) Preparing for global rollout: A 'developed country first' demonstration programme for rapid CCS deployment. Energy Policy, 36, 2,501-507.

IPCC (2005). Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005

Kavouridis, K. Koukouzas, N. (2008) Coal and Sustainable energy supply challenges and barriers. Energy Policy, 36 ,2 , 693-703.

MIT (2007). The future of Coal. Massachussets Institute of Technology.

Near-Term Opportunities for Carbon Dioxide Capture and Storage (2007). Global Assessment Workshop. In Support of the G8 Plan of Action. CSLF/IEA

Reducing Greenhouse Gas Emissions (2005). The Potential of Coal. Coal Industry Advisory Board. International Energy Agency.

UNESA: Prospectiva de Generación Eléctrica 2030. Disponible en <http://www.unesa.es>.

Wall, T. F. (2007) Combustion processes for carbon capture. Proceedings al the Combustion Institute 31: 31-47.

World Energy Outlook (2007). International Energy Agency.

ZEP (2006). Final Report from WG1, Power Plant and Carbon Dioxide Capture.

ZEP (2008): Recommendations for RTD, support Actions and International Collaboration Activities within FP7 energy Work Programmes and National RTD Programmes. 4th Draft. ZEP TF on Technology

CAPÍTULO VI

ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DE CO_2. RESUMEN CONCEPTUAL DE RAZONES Y SOLUCIONES, EN UN PLANTEAMIENTO GLOBAL DE SEGURIDAD A LARGO PLAZO

Modesto Montoto San Miguel
Director del Programa Almacenamiento Geológico de CO_2
Fundación Ciudad de la Energía
Catedrático de Petrología. Universidad de Oviedo
mmontoto@geol.uniovi.es

Resumen

La dependencia de combustibles fósiles como fuente de energía está condicionando un elevado crecimiento de emisiones de CO_2 a la atmósfera; para frenar sus implicaciones adversas, se han adoptado, internacionalmente, diversas soluciones. Surge así, la "Captura y Almacenamiento de CO_2 – CAC", combinada con la necesidad de lograr una mayor eficiencia energética y aumentar el uso de energías renovables; este conjunto de soluciones constituye, sin duda, de uno de los grandes retos tecnológicos, económicos y sociales del siglo XXI.

Una de las incógnitas que implica CAC se refiere a la evaluación del comportamiento y la seguridad a largo plazo, del CO_2 almacenado; sin embargo, en los análogos naturales se encuentran valiosísimas lecciones para dar respuesta a tales incógnitas; estos análogos son yacimientos naturales CO_2 y el estudio de sus dos modalidades de almacenamiento y de escape resulta esencial en este tema.

Para optimizar el proceso tecnológico CAC, existen iniciativas en todo el mundo; desde las actuales Plantas Piloto, esencialmente de I+D+i, a las futuras de Demostración, claramente comerciales. Se plantea, además, la experiencia que implica la inyección de CO_2 para lograr la recuperación terciaria del petróleo y gas (EOR-EGR); sin embargo, en CAC la inyección de CO2 en el subsuelo geológico tiene como único fin su almacenamiento definitivo y no se contempla, en principio, ningún tipo de extracción, esto plantea serias dudas sobre la validez de tal experiencia, sea en ingeniería de almacenamiento, sea en seguridad a largo plazo.

Las técnicas y retos que implica CAC son abordados por la Fundación Ciudad de la Energía en sus "Programas de Captura y de Almacenamiento Geológico de CO_2". A lo largo de la conferencia se resumen los objetivos y acciones de CIUDEN en almacenamiento; se incluyen así desde estrategias de Comunicación y Percepción Social hasta la creación de una Planta Piloto para I+D+i cuyo objetivo es integrar en un ámbito de desarrollo científico y tecnológico todas las etapas, tareas y profesionales implicadas en el "Ciclo de vida de una almacenamiento geológico industrial de CO_2".

Palabras clave: Almacenamiento geológico de CO_2, tecnologías de almacenamiento en profundidad.

Abstract

Fossil fuel dependency as energy source is conditioning a high growth of CO_2 emissions to the atmosphere; to stop its adverse implications, internationally, several solutions have been taken. So it emerges, the "Capture and Storage of CO_2 - CCS", combined with the need of having higher energy efficiency and to increase the renewable energies use; this pack of solutions means, without doubt, one of the biggest technologic, economic and social challenges of XXI century.

One of the unknown factors that CCS implies is related to long term behaviour assessment and security of stored CO_2; however, very valuable lessons can be found on natural analogues to give an answer to those unknown factors; these analogues are natural reservoirs of CO2 and the study of its two types, storage and leakage, results essential in this issue.

To optimize the CCS technologic process, initiatives all around the world can be found; from the actual Pilot Plants, essentially for R+D, to the future Demonstration Plants, clearly commercial. Furthermore, the experience that implies CO_2 injection for having oil and gas tertiary recovery (EOR-EGR) must be considered; however, on CCS, CO_2 injection in the geological subsurface has as unique purpose its definitive storage and no extraction is being considered at present; this suggests serious doubts on the validity of that experience, as well on storage engineering, as on long term security.

The techniques and challenges that CCS implies are tackled by the "Fundación Ciudad de la Energía" in their Capture and Geological Storage of CO_2 programs. During the conference the CIUDEN's objectives and actions on storage are resumed; it includes from Social Perception and Communication strategy to the creation of a Pilot Plant for R+D, which objective is to integrate on a scientific and technologic development field, all the stages, tasks and professionals implied on the "life cycle" of an industrial CO_2 geological storage.

Key-words: CO_2 geological storage, deep storage technologies.

1. EMISIONES CO_2

Las emisiones anuales de gases de efecto invernadero, tanto a escala mundial como de la Unión Europea, Estados Unidos, China y España constituyen volúmenes colosales de miles de millones de toneladas (Fig.1); su ritmo se prevé que aumentará de manera muy importante en los próximos años, tal como se refleja en la figura adjunta. La solución planteada y universalmente aceptada para ayudar a mitigar ese exceso actual de emisiones a la atmósfera es la "Captura y almacenamiento de CO_2 - CAC" (Carbon Capture and Storage - CCS); una de sus actividades clave, para hacer efectiva tal solución, es de naturaleza geológica, ya que implica su almacenamiento en adecuadas formaciones geológicas profundas.

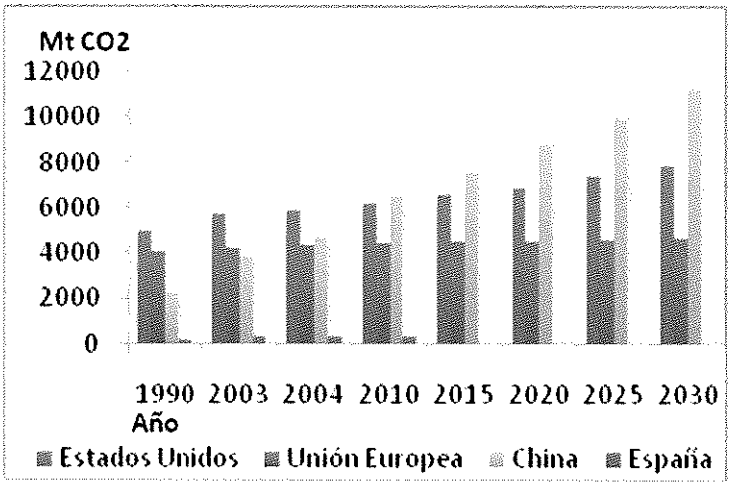


Fig. 1. Valores históricos y previstos de emisiones de CO_2 en Estados Unidos, China, Unión Europea y España.

2. SOLUCIÓN GEOLÓGICA

Dados los colosales volúmenes de gases de efecto invernadero implicados, su almacenamiento en superficie, mediante depósitos presurizados, es lógicamente inviable. Debe realizarse en profundidad ya que a unos 800m el CO_2 sufre un drástico incremento en su densidad (Fig. 2) por lo que se requiere menos volumen de roca almacén; así, a esa profundidad, una tonelada de CO_2 requiere sólo unos $18m^3$ de roca de porosidad medio-alta, mientras que en superficie, la misma cantidad, ocuparía un volumen de $500m^3$ (Fig. 3). Dicho almacenamiento tiene lugar en el espacio poroso del medio geológico, fundamentalmente en el de la matriz rocosa (Fig. 4).

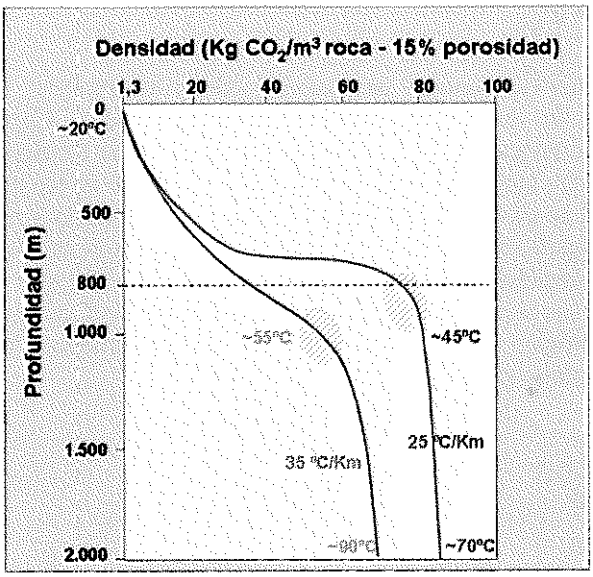


Fig. 2. Variación de la densidad del CO_2 en función de la profundidad y del gradiente geotérmico local

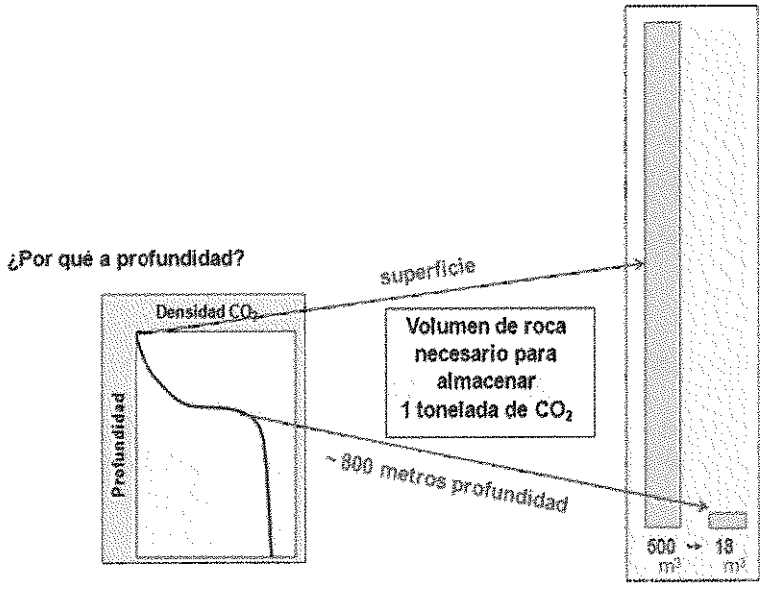


Fig. 3. Comparación del volumen de roca necesario para almacenar una tonelada de CO_2 en profundidad y en superficie

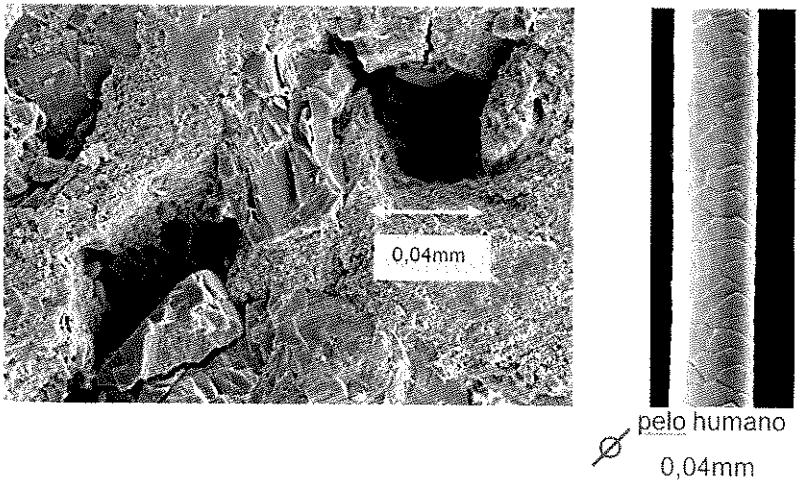


Fig. 4. Características del sistema poroso de una roca almacén

El atrapamiento geológico de CO_2 exige unos requisitos mínimos de estanqueidad y seguridad a largo plazo; las cumplen aquellas formaciones geológicas que contienen una roca almacén porosa con alta permeabilidad interna, es decir, que permita inyectar altos caudales diarios de CO_2 y que esté aislada mediante una roca impermeable que actúe de sello para evitar la migración del gas a niveles superiores. El almacenamiento en capas de carbón, conceptualmente diferente, se comenta más adelante.

Las formaciones que se barajan actualmente para este fin son por tanto, formaciones permeables, porosas y con un sello estructural y litológico que han demostrado su capacidad de retención de fluidos a escala de tiempo geológico. Partiendo de estas características, los candidatos ideales son yacimientos de petróleo y gas agotados, los cuales tienen una garantía de seguridad demostrada y además tienen la ventaja de que están muy bien caracterizados y la inyección puede ser aprovechada para recuperar el petróleo o gas restante, que fue imposible recuperar mediante técnicas convencionales.

En los países donde existen importantes yacimientos petrolíferos que permitan, una vez explotados, su utilización posterior para almacenar gases, ésta es, sin duda, la solución más inmediata y económica. Sin embargo, en los países con escasos recursos de esos yacimientos, caso de España, alternativamente, se consideran adecuadas las formaciones profundas de agua salobre; éstas se encuentran a mayores profundidades que las que contienen agua dulce y, debido a su elevada salinidad, su aprovechamiento como recurso hídrico está descartado. Son sin duda las formaciones permeables más abundantes y con mayor capacidad de almacenamiento de CO_2, aunque su conocimiento sea en la actualidad muy limitado.

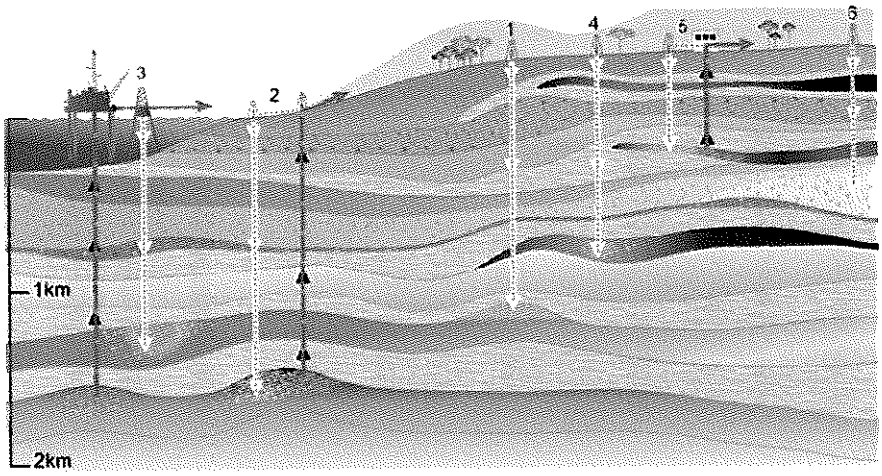


Fig. 5. Tipos de emplazamientos para almacenamientos de CO_2

La conocida Fig. 5, del IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), resume, conceptualmente, los diferentes escenarios de geoatrapamiento posibles que puedan garantizar la seguridad a largo plazo y se justifican los requisitos petrofísicos que se exigirán a las formaciones almacén y sello.

En el caso de las capas profundas de carbón, la capacidad de "geoatrapamiento" por adsorción de diversos gases como el metano, el dióxido de carbono, el nitrógeno, etc., en la superficie de las paredes del sistema poroso del carbón, bajo determinadas condiciones de presión y temperatura, pone de manifiesto el potencial que tienen este tipo de yacimientos como almacenes potenciales de CO_2.

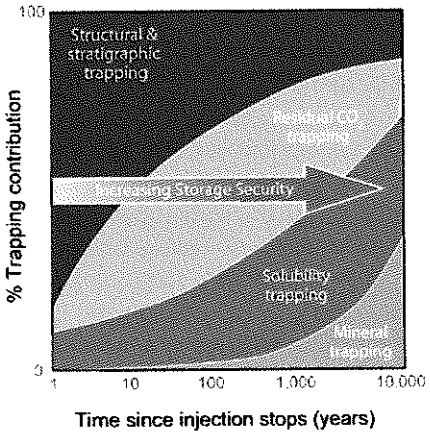


Fig. 6. Porcentaje de contribución al atrapamiento en relación con el tiempo transcurrido desde la finalización de la inyección

Una vez el CO_2 es inyectado en la roca, puede experimentar diversos tipos de mecanismos de atrapamiento, pueden ser físicos como en el caso de los yacimientos agotados de petróleo o gas, o químicos como en el caso de las formaciones permeables profundas de agua salada en las que el CO_2 puede disolverse en el fluido e incluso sufrir una mineralización pasando a constituir parte de la roca. En las capas de carbón el atrapamiento es también químico quedando adsorbido en las paredes de los poros del carbón.

Todo esto no es nuevo para la naturaleza, ya que en ella existen almacenamientos geológicos de fluidos presurizados que han mantenido sus características durante largos periodos de tiempo; es el caso de los yacimientos de petróleo, gas natural, agua y, también, de CO_2.

Tampoco es una tecnología nueva para el hombre, hace años que industrias gasistas y petroleras utilizan la inyección profunda de fluidos para recuperar petróleo y gas adicional que de otra manera habría permanecido atrapado en la roca.

Además, en varios puntos del mundo se han llevado a cabo ensayos de inyección de CO_2 con geoatrapamiento como es el caso del campo petrolífero de Weyburn (Canadá) operado por ENCANA, el proyecto de Sleipner (Noruega) y otros. (Fig. 7 y 8).

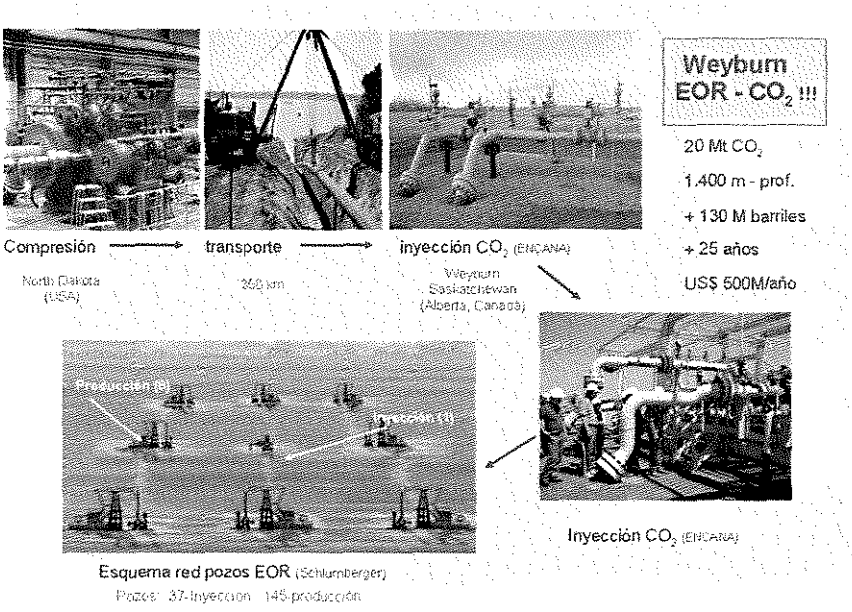


Fig. 7. Esquema de las etapas de transporte e inyección en Weyburn (Saskatchewan, Canadá).

Si se desea obtener una perspectiva actual y, muy posiblemente futura en este tema, no puede obviarse explicar las razones por las cuales las soluciones

iniciales así como el desarrollo tecnológico asociado al almacenamiento geológico del CO_2, vaya ligado a actividades "Upstream" de empresas petroleras y gasistas. Enlazando con esas razones y, en relación a los costos indicativos que normalmente se esgrimen para estas actividades, se comenta en esta conferencia la negativa adecuación de tales costos para países que, como España, carecen de abundantes recursos en hidrocarburos, así como de tecnología extractiva asociada.

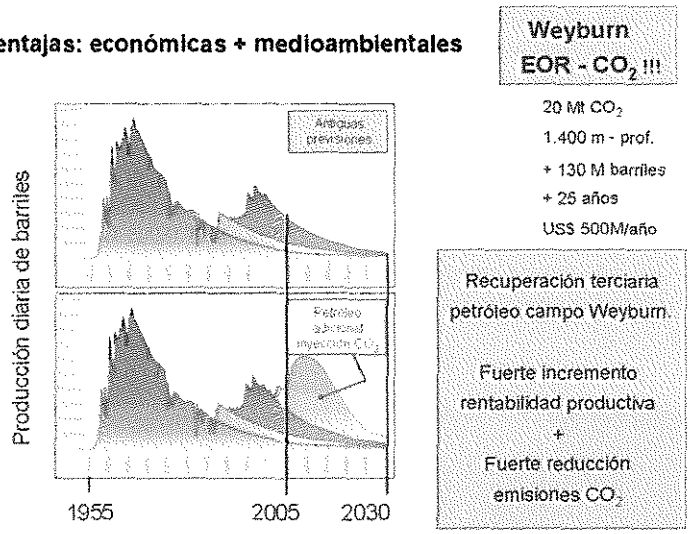


Fig. 8. Beneficio económico que la solución EOR (recuperación terciaria del petróleo), mediante inyección de CO_2 en el yacimiento, representa en Weyburn (Canadá).

3. ANÁLOGOS NATURALES

Existen también depósitos de CO_2 creados por la naturaleza y de los que el hombre viene beneficiándose económicamente como una más de sus numerosas "industrias extractivas"; el caso de la empresa Air Liquid, con una planta industrial en Arezzo (Italia), explotando un depósito de CO_2 a 2.800 m de profundidad es un buen ejemplo de buenas prácticas de seguridad en la pareja Geología-Industria relacionada con el CO_2.

En consecuencia, lo que se pretende en los almacenamientos industriales de CO_2 es copiar exactamente lo que ha hecho la naturaleza; es decir, buscar idénticas condiciones geológicas para almacenar el CO_2 con esa misma capacidad de aislamiento y de seguridad. Los estudios geológicos de selección y de caracterización de emplazamientos constituyen el requisito lógico

con el que demostrar que en el futuro almacenamiento industrial existen condiciones análogas a las de un depósito de este gas fabricado por la naturaleza.

A partir de todos estos estudios y experiencias, sobre todo los relativos a depósitos naturales de CO_2, surge la lógica conclusión: "Si la corteza terrestre ha sido capaz de generar y almacenar CO_2 sin riesgos para la población, el hombre puede almacenar, en condiciones semejantes, el CO_2 que genera en sus actividades industriales".

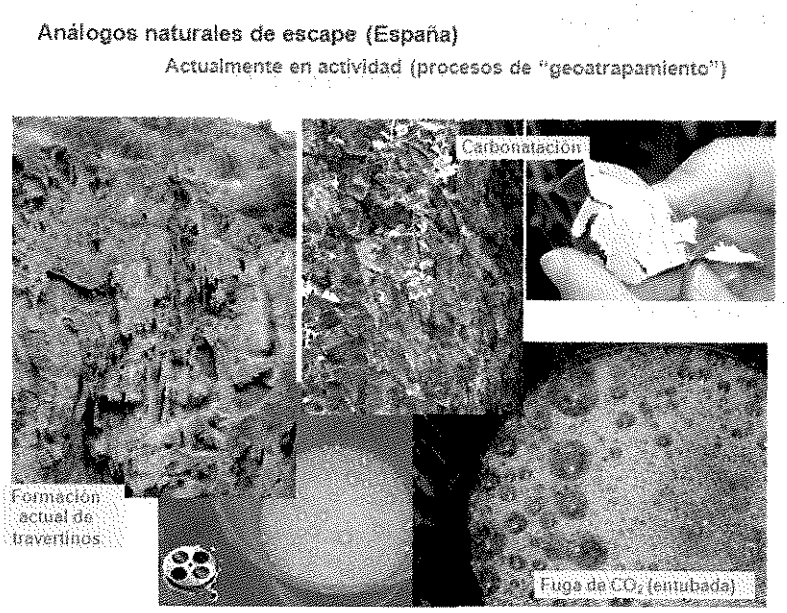


Fig. 9. Análogos naturales de almacenamiento geológico de CO_2 en España

Por tanto, a partir de estos estudios en Análogos naturales será posible verificar el comportamiento a largo plazo del CO_2 en la naturaleza y extrapolar ese conocimiento al de un futuro almacenamiento industrial, para ello es necesario implementar tecnologías para aplicar en Plantas Piloto y en futuros almacenamientos a escala industrial.

De todo esto se deduce el interés de todos los países industrializados, con fuertes programas en almacenamiento geológico de CO_2, en los estudios de "Análogos Naturales de CO_2"; éstos van a permitir, entre otros muchos otros aspectos, extrapolar su comportamiento durante miles, cientos de miles o millones de años, al que, a largo plazo, van a tener los "yacimientos artificiales de CO_2" creados por el hombre, o sea, los almacenamientos presurizados de este gas en la profundidad de formaciones geológicas.

Pero, como ya se ha mencionado, las industrias de gas y petróleo vienen inyectando millones de toneladas de CO_2 presurizado en cerca de 100

yacimientos para optimizar su rendimiento (recuperación terciaria de gas o de petróleo). Entre los ejemplos más conocidos por sus elevadas tasas de inyección diaria de CO_2 destacan los ya citados anteriormente: Sleipner en el mar del Norte (Statoil, Noruega) e In-Salah (BP, Argelia), con cerca de 3.000t/dia cada uno; Weyburn (Canadá) alrededor de 3.000t/dia; etc. También los volúmenes de CO_2 ya almacenados en ellos, en millones de toneladas, son importantes; por ejemplo, 5 en Weyburn y 10 en Sleipner. Sobre su seguridad no hay noticia alguna adversa; la situación más extrema se ejemplariza en el almacenamiento subterráneo de CO_2 de Nagaoka (Japón) donde un terremoto 6,8 Richter a 20Km de distancia no causó fuga alguna, ni durante el sismo, ni posteriormente a él; tampoco se tienen noticias de fugas en los numerosos yacimientos de gas y petróleo existentes en California cuya sismicidad es notoria.

4. EJEMPLOS ACTUALES DE ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DE CO_2

Se resumen las principales acciones que, sobre almacenamiento geológico del CO_2, se están realizando y promoviendo a escala internacional; además, se exponen brevemente los fines y actividades actuales de la Fundación Ciudad de la Energía en este tema.

Actualmente se están llevando a cabo proyectos concretos por todo el mundo tanto a escala industrial (Weyburn - Saskatchewan, Canadá; In-Salah - Argelia; Sleipner - Noruega;...), como de demostración (K12B - Holanda, Scharze Pumpe – Alemania; Teapot Dome - Estados Unidos;...) y piloto (Otway - Australia, Pembina – Canadá; Ketzin – Alemania...).

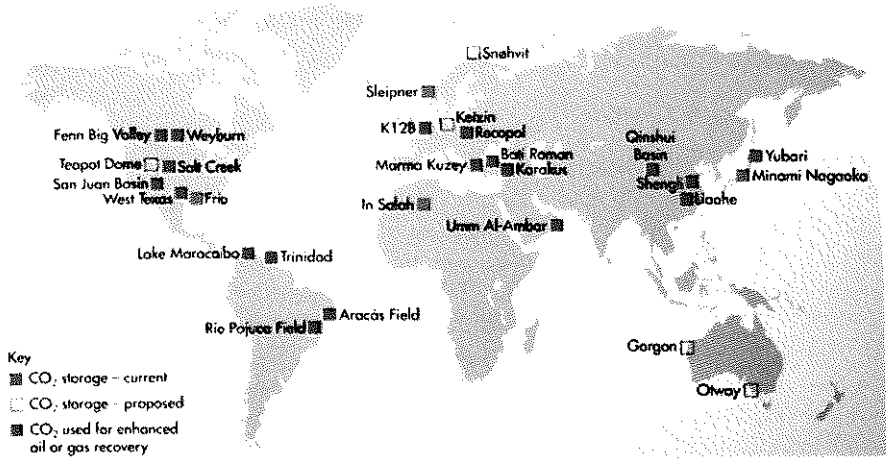


Fig. 10. Localización de los principales proyectos de almacenamiento de CO2.

A modo orientativo y en función de las tasas de inyección diaria (en t de CO_2) y capacidad total de almacenamiento (en kt de CO_2), pueden agruparse los proyectos en industriales, de demostración y piloto (Tabla 1).

Tabla 1. Escalas de inyección y almacenamiento en los diferentes tipos de proyectos implicados en el almacenamiento geológico de CO_2.

Tipos de proyectos CCS en función de sus tasas de inyección diaria y capacidad de almacenamiento.

Tipo de Proyecto	Inyeccion t CO_2 / dia	Almacenamiento kt CO_2
Industrial	3.000 - 10.000	17.000 - 27.000
Demo	10 - 1.000	0.2 - 8.000
Piloto	1 - 150	0.01 - 100

En el caso de España, CIUDEN está en el proceso de puesta en funcionamiento de una Planta Piloto, para ensayos a escala real, en una formación geológica, análoga a la de un futuro almacenamiento industrial; es decir, los resultados y experiencias técnicas obtenidas podrán transferirse a los futuros almacenamientos industriales.

5. RETOS TECNOLÓGICOS, ECONÓMICOS Y SOCIALES

Otro eje de esta conferencia gira en torno a los principales retos que, de todo tipo, plantea el almacenamiento geológico del CO_2, tanto a escala del yacimiento geológico, como de inyección diaria de miles de toneladas de CO_2 a profundidades de cientos de metros, reacciones a considerar entre el CO_2 y la roca en la que se almacena, comportamiento del almacenamiento y su seguridad a largo plazo, retorno de la inversión realizada, regulación de estas actividades, aceptabilidad social, etc.

Existen una serie de aspectos que deben ser resueltos en el almacenamiento geológico. Aspectos sociales, geológicos, tecnológicos, financieros...etc. Entre todos ellos, uno de los más importantes es la garantía de la estanqueidad del pozo de inyección, ya que el atrapamiento definitivo del CO_2 se produce tras un periodo de tiempo largo y cada mecanismo de atrapamiento cobra importancia en distintos periodos de tiempo una vez inyectado.

Al revisar el estado actual de conocimientos surge una pregunta esencial: ¿se requiere más experiencia y más investigación en este campo? La respuesta es claramente afirmativa; las razones son numerosas; entre ellas destacan:

- Necesidad de identificar y evaluar emplazamientos potenciales con capacidades de almacenamiento industrial
- Lograr una mayor eficiencia en todas estas actividades
- Reducir, muy significativamente, los elevados costos actuales, tanto tecnológicos como de caracterización de las zonas favorables.
- Modelizar el comportamiento a largo plazo del CO_2 inyectado y evaluar las condiciones de seguridad del emplazamiento

Para lograr tan ambiciosos objetivos, es necesario establecer consorcios, tanto públicos como privados, en I+D+i a escala internacional que, mediante adecuadas plantas piloto, pueden sentar las pautas apropiadas de actuación para implantar los futuros almacenamientos industriales de CO_2.

6. PERCEPCIÓN SOCIAL DEL RIESGO TECNOLÓGICO Y COMUNICACIÓN

Se ha dejado para las postrimerías de esta conferencia un tema prioritario, fundamental, en principio alejado de las actividades geológicas relacionadas con el uso industrial del subsuelo pero que sin embargo, en la realidad, puede ser y, como se sabe, en España y en otros países ha sido condicionante para poder realizarlas. Se trata de la respuesta social. La experiencia demuestra que este tema debe programarse con anticipación a todas las actividades geológicas a realizar en el terreno y utilizando unas metodologías científicas ya claramente establecidas y experimentadas.

En general las preguntas más frecuentes y tradicionales de los ciudadanos sobre este tipo de almacenamiento geológico, así como sus posiciones personales y/o colectivas, suelen estar relacionadas con la seguridad. Por la importancia que representa esta "incertidumbre" en los Programas de Almacenamiento Geológico de CO_2, se ha dedicado, en esta conferencia, una especial atención a esta cuestión sobre "Percepción Social del riesgo tecnológico y Comunicación".

Además de una amplia serie de preguntas habituales y generalistas, que se describen más adelante, se plantean otras más específicamente geológicas y de carácter más técnico tales como:

- Cómo puede materializarse tal almacenamiento en el subsuelo.
- Si se produjese un terremoto en la zona ¿no se escaparía el CO_2 almacenado?

- ¿Cómo puede afirmarse que dicho almacenamiento es seguro durante muy largos periodos de tiempo si se trata de una actividad que ha empezado muy recientemente?
- ¿Dónde está la experiencia a largo plazo de actividades semejantes que permita confirmar tal seguridad?

Todo ese conjunto de preguntas conduce a otra más específica y técnica: ¿Qué tipo de estudios hay que realizar y qué resultados deben obtenerse para que pueda garantizarse la seguridad del almacenamiento? Estos últimos aspectos y otros muchos más se contemplan en la reciente propuesta legislativa de la Comisión Europea (2008.01.23) sobre regulación del almacenamiento geológico del CO_2; concretamente, en las: "Directives of the European Parliament and of the Council" relacionadas con "The geological storage of carbon dioxide - Impact Assessment" y "The geological storage of carbon dioxide and amending Council Directives..."

Donde todas esas preguntas encuentran adecuada respuesta, en un marco de rigurosidad científica, es a partir de los conocimientos adquiridos en los estudios sobre comportamiento de los depósitos naturales de hidrocarburos de tipo gas y petróleo y más recientemente de CO_2. Éstos han sido desarrollados por la naturaleza durante largos de períodos de tiempo geológico y han permanecido confinados en profundidad hasta que la actividad humana los ha "liberado" hacia la superficie.

Además, tales industrias han venido explotando desde hace ciento cincuenta años, de forma controlada y con un claro rendimiento económico, esos fluidos presentes a altas presiones en el subsuelo. En esa combinación de industrias extractivas actuando desde hace siglo y medio en depósitos naturales de hidrocarburos, se encuentra otro importante soporte de garantía de conocimiento científico y experiencia geotecnológica. En el caso de las más recientes industrias de gas natural, éstas ya vienen utilizando rutinariamente el subsuelo geológico, en más de 600 emplazamientos distribuidos por todo el mundo; en ellos vienen almacenando, temporalmente, ese combustible como parte de sus actividades habituales en cantidades nada despreciables, $340Gm^3$. Es decir, 340 mil millones de m^3 de gas combustible están sometidos a permanente inyección y extracción en depósitos geológicos profundos; la falta de noticias adversas a esta actividad es una buena prueba de su seguridad.

Otro ejemplo, el yacimiento ya citado de Weyburn tiene un total de 720 pozos; los verticales se perforaron con un patrón de red de "9 puntos"; es decir, ocho pozos de producción en un cuadrado alrededor de un pozo de inyección y habitualmente con un espacio de aproximadamente 150m (Fig. 11). De este modo el CO_2 a alta presión se bombea hacia los 37 pozos de inyección, ayudando al petróleo a fluir hacia los 145 pozos productores activos. El procedimiento aplicado de recuperación terciaria del petróleo (EOR- Enhanced Oil Recovery) está permitiendo producir 130 millones de barriles de petróleo adicionales, ampliando la vida comercial de este campo en aproximadamente 25 años.

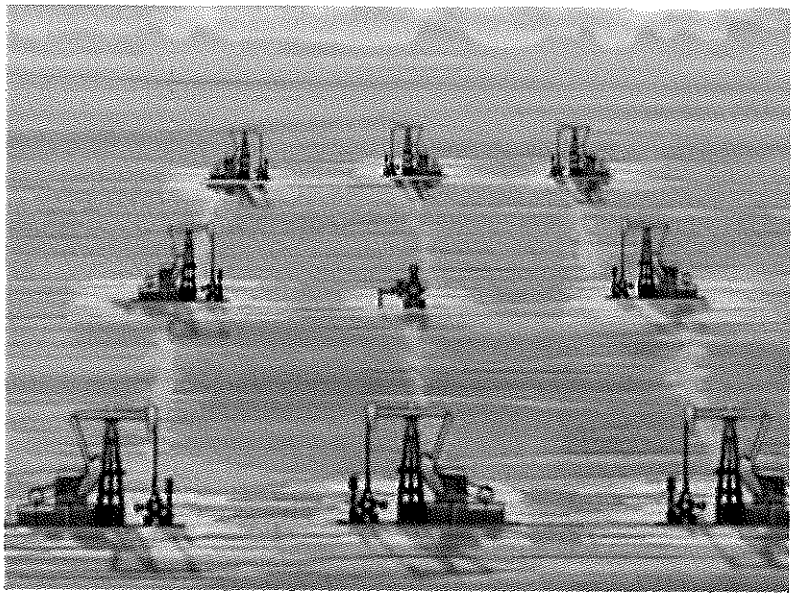


Fig. 11. Esquema de red de pozos de producción e inyección en Weyburn

Para afrontar este tema de percepción social es importante definir una estrategia comunicativa que tenga en cuenta la dimensión del riesgo asociado a estas tecnologías. Es por ello, que en los temas de CAC, el Centro de investigaciones Socio-técnicas del CIEMAT, con demostrada experiencia en el tema de percepción social del riesgo tecnológico, ha sido contratado por CIUDEN para diseñar una estrategia específica de comunicación con la que aumentar el conocimiento público y aceptación. Esta parte del documento ha sido extraída de trabajos redactados por nuestra compañera Rosario Solá, a la que deseamos expresar nuestro agradecimiento; ella es responsable de estas investigaciones de Percepción Social y Comunicación y, a su vez, Directora de Proyectos Estratégicos del CIEMAT.

Como se ha comentado, la etapa de comunicación social se considera previa al inicio de los estudios que deban realizarse en el terreno; se pretende así prevenir potenciales rechazos añadidos por el hecho de suministrar información que no responda a las verdaderas demandas y preocupaciones del público y de actores sociales representativos de la zona. Así se pretende contribuir a implantar un adecuado proceso de gobernanza que incluya la dimensión participativa, tal como recomienda la directiva Aharus. Por consiguiente, es importante que tanto los actores sociales como el público afectado, estén involucrados desde el principio, en el proceso, conociendo de primera mano tanto la naturaleza y objetivos de los estudios que se van a realizar en su territorio, como participando en el proceso de toma de decisiones.

Como demuestran las experiencias positivas logradas al aplicar estos sistemas de gobernanza, se ha minimizado la controversia social, tan improductiva, y se ha maximizado la rentabilidad del proceso al aumentar la aceptación de la tecnología (Fig. 12).

Los objetivos fundamentales de la estrategia de comunicación social para nuestro caso concreto son:

- Anticipar las preguntas y preocupaciones antes de que aparezcan.
- Preparar mensajes para dar respuesta a esas preocupaciones del público.

Estudios previos en este tema realizados por dicho Centro del CIEMAT han alcanzado las siguientes conclusiones:

- Existe un alto grado de desconocimiento público sobre esta tecnología.
- La actitud de rechazo está motivada por los riesgos percibidos y la preferencia por otras tecnologías energéticas.
- La aceptación se basa en la percepción de la importancia de la CAC en la solución del cambio climático y en su correcta gestión y vigilancia de la seguridad.

Dichos estudios han permitido concluir que las principales preocupaciones y preguntas que el público se hace en relación con la CAC son las siguientes:

- ¿Por qué almacenar CO_2? - ¿Qué límite hay de almacenamiento?
- ¿Se puede reutilizar el CO_2?
- ¿Es tóxico el CO_2, explota?
- ¿Quién gestiona y vigila la seguridad?
- ¿No sería "meter la suciedad debajo de la cama" o una excusa para emitir más gases?
- ¿No obstaculizaría el desarrollo de energías renovables?
- ¿Pueden producirse escapes que pongan en peligro a la población, flora y fauna?

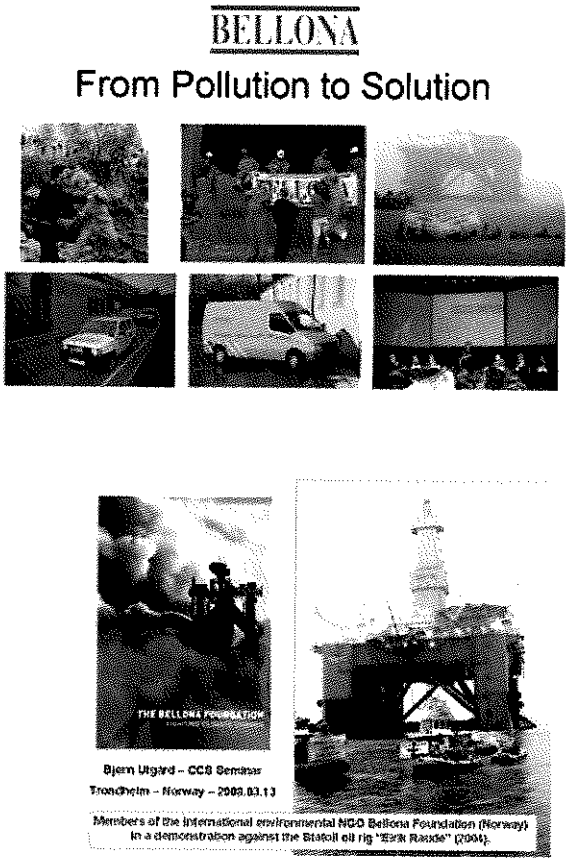


Fig. 12. Ejemplo de actuaciones de un grupo de defensa medioambiental de la Fundación Bellona (Noruega) en relación con actividades de StatoilHydro (Noruega); Bellona ha conseguido tanto la credibilidad social como la participación en la toma de decisiones en los temas CAC

De todo ello se deduce que el proceso de comunicación debe construir un discurso que englobe todo aquello que el conocimiento científico actual ofrece en relación con:

- El papel clave de la CAC para combatir el cambio climático.
- La seguridad del almacenamiento comunicada en función de las dimensiones de la percepción del riesgo por el público (dimensiones Slovic).
- Análogos naturales y casos en los que estas tecnologías se están implementado con éxito en otras partes del mundo.

Para reforzar toda esta etapa de comunicación se aportan al público, de forma didáctica y asequible, ejemplos muy diversos ya expuestos en esta conferencia sobre: almacenamientos naturales de CO_2 realizados por la naturaleza, uso del CO_2 en la industria petrolera para mejorar la explotación de petróleo, proyectos que en la actualidad y en todo el mundo ya están almacenando CO_2, experiencias industriales con otro gas, en este caso gas natural combustible, con más de 600 depósitos geológicos almacenándolo temporalmente en cantidades del orden de $350Gm^3$, etc.

7. EL PROGRAMA DE ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DE CO_2 DE LA FUNDACIÓN CIUDAD DE LA ENERGÍA

La Fundación Ciudad de la Energía se crea en 2006 como fundación pública estatal con una serie de objetivos entre los que destacan los relacionados con la energía y el medio ambiente. Así, entre sus cláusulas fundacionales puede leerse, "...la promoción e impulso del desarrollo de investigaciones energéticas..., y la gestión de los proyectos de I+D+i que coadyuven a ello,..."; más concretamente, "la puesta en marcha, gestión y control del Centro de Investigación en Tecnologías Avanzadas para la Captura y Almacenamiento del CO_2".

Para ello se han creado los programas de captura y almacenamiento geológico de CO_2, dirigidos a compatibilizar el uso del carbón con los objetivos de reducción de las emisiones de CO_2. Por consiguiente, forman parte de la estrategia española de lucha contra el cambio climático en la que España pretende alcanzar una posición de liderazgo internacional y responden igualmente a las estrategias de la Comisión Europea.

Sus objetivos más inmediatos son demostrar la viabilidad tecnológica y económica de las actividades de captura, transporte y almacenamiento geológico de CO_2 (CAC); al mismo tiempo, con ellos se pretende generar el conocimiento científico y tecnológico que permita a España y a las empresas españolas, afrontar con éxito las consecuencias de la estrategia comunitaria en materia de reducción de emisiones y tomar una posición competitiva en este mercado tecnológico emergente, abriendo así oportunidades de negocio a nivel internacional.

En materia de almacenamiento geológico, el objetivo de este programa es avanzar en el conocimiento en aspectos relativos a todas las tecnologías implicadas en la ingeniería de almacenamiento: desde las iniciales de identificación y caracterización geológica sin olvidar la imprescindible modelización del comportamiento y evolución del CO_2 en su zona de almacenamiento, hasta las de inyección, monitorización, seguridad y fiabilidad de almacenamiento, etc. Además, la incorporación del almacenamiento geológico al proceso industrial exigirá conocer con mayor precisión los costes

económicos, resolver el problema de la respuesta de la opinión pública y desarrollar un sistema normativo legal regulatorio.

En resumen, el interés del programa, en consonancia con la estrategia comunitaria, reside en la oportunidad de proporcionar a nuestro país una autonomía y capacidad técnica que le permita afrontar la reducción de emisiones mediante el almacenamiento geológico.

Para lograr todo lo señalado, la Fundación está centrando sus actividades en la construcción y gestión de dos plantas experimentales de captura y almacenamiento geológico. La creación de esta infraestructura, coloca además a España en una ventajosa posición para optar a una de las futuras unidades de demostración de la Unión Europea. Para fortalecer esta posibilidad, se están desarrollando un conjunto de actuaciones de distinto tipo: Integración de empresas españolas de ingeniería y servicios, con el propósito de realizar una asimilación real de los desarrollos tecnológicos; colaboración con Universidades y Centros de Investigación, que participan en la dirección y ejecución de ambos programas; colaboración con empresas eléctricas y cementeras; presencia en foros internacionales, Agencia Internacional de la Energía y Plataforma Europea de Cero Emisiones y nacionales, Plataforma y Asociación Española del CO2, Club de la Energía, Congreso Nacional de Medio Ambiente,... y presentación del programa ante las instituciones comunitarias: Comisión Europea, Parlamento Europeo.

Complementando lo anterior, los objetivos de este programa son:

a) Demostrar que el almacenamiento geológico del CO_2 es técnicamente factible y medioambientalmente seguro y, por consiguiente la solución global de CAC es viable en España.
b) Integrar en un ámbito de desarrollo científico y tecnológico, todas las etapas, tareas y profesionales implicadas en el "Ciclo de vida de una almacenamiento geológico industrial de CO_2". En especial:

   - Establecer los modelos de comportamiento y evolución del CO_2 en su zona de almacenamiento como garantía de conocimiento de lo que, a largo plazo, ocurrirá en ésta. Concretamente, modelos: Geológico-estructural, de flujo, geoquímico y de riesgos.
   - Realizar ensayos de inyección de CO_2 y desarrollo de ingeniería de inyectabilidad.
   - Validar la fiabilidad de las actuales técnicas de monitorización de los movimientos del CO_2 y promover el desarrollo de nuevas tecnologías en este tema.
   - Aumentar la eficiencia de todas las tecnologías involucradas en el almacenamiento geológico de CO_2, reduciendo los elevados costes actuales.

c) Posibilitar al Organismo Regulador disponer de criterios más concretos y contrastados en los que basar sus resoluciones; asimismo, disponer de una zona de ensayos en la que realizar determinadas pruebas para verificar comportamientos y parametrizar resoluciones.

Esta Planta Piloto es, evidentemente, insustituible para investigar en la problemática sobre almacenamiento geológico que implica CAC, pero los beneficios esperados no se dirigirán exclusivamente en esa dirección; será, además, una fuente inagotable de I+D+i en el desarrollo en tecnologías y metodologías que permitirán la necesaria eficiencia en muchas otras actividades relacionadas con la exploración geológica del subsuelo.

Se beneficiarán así campos tan variados como recursos minerales, acuíferos y, más ampliamente, todos los relacionados con el denominado "uso industrial del subsuelo" con vertientes a otros como almacenamiento de energía o de productos energéticos, vías de comunicación, etc. y a algunos muy innovadores como equipamientos sociales y viviendas en países sin suelo disponible en sus zonas urbanas. Debe recordarse que estas actividades se iniciaron en la década de los 70´ con motivo de la primera crisis de la energía y se descartaron al bajar el precio de ésta.

7.1. Selección del emplazamiento para la Planta Piloto

Se inició con la selección de las cuencas sedimentarias más favorables y en las que la información geológica disponible fuese más abundante y fiable. De este modo se ha conseguido una reducción notoria de los costes y del tiempo necesario para concluir esta etapa preliminar. Inicialmente se seleccionaron dos cuencas, denominadas respectivamente como Cuenca I (Vasco Cantábrica) y Cuenca II (Guadalquivir). Se están realizando estudios documentales más específicos y está previsto, para finales de este año 2008, tener seleccionado un emplazamiento inicialmente favorable en el que iniciar los estudios geológicos de caracterización que permitan demostrar la idoneidad de tal selección.

En estas tareas de identificación de zonas favorables y en otras asociadas, están involucrados numerosos grupos de investigación públicos y privados, desarrollando estudios preliminares de diversa índole: geológicos, geofísicos, hidrogeológicos, hidrológicos, hidrogeoquímicos, inyectabilidad, seguridad a largo plazo, percepción social, análogos naturales, etc.

Una vez identificada la ubicación definitiva de la Planta Piloto de almacenamiento geológico de CO_2, se pasará inmediatamente, o a inicios de 2009, a los estudios de verificación que, entre otros, incluyen los siguientes hitos:

- Caracterización detallada de la estructura geológica seleccionada para la ubicación de la Planta Piloto (hidrogeología, hidrogeoquímica, geología estructural, sondeos profundos monitorizados, geofísica - sísmica 3D-, etc.).
- Acciones y estudios socio-técnicos tendentes a lograr la imprescindible aceptación social del almacenamiento geológico del CO_2. Es importante que tanto los actores sociales como el público afectado, estén involucrados desde el principio, en el proceso, conociendo de primera mano tanto la naturaleza y objetivos de los estudios que se van a realizar en su territorio, como participando en el proceso de toma de decisiones. Esta etapa de comunicación social se considera previa al inicio de los estudios que deban realizarse en el terreno.
- Proseguir el desarrollo de un subprograma de análogos naturales que permita entre otros aspectos, poner a punto tecnologías analíticas de gases y de monitorización geofísica y geoquímica de movimiento de CO_2 in situ para su aplicación inmediata, cuando así lo requieran los estudios en la Planta Piloto. Intervienen también socios científicos e industriales de Italia.
- Proseguir con el desarrollo de un subprograma de evaluación del comportamiento y seguridad a largo plazo. Permitirá entender el comportamiento del CO_2 inyectado, evaluar todos los aspectos de seguridad de estas actividades e identificar las potenciales implicaciones ambientales caso de fuga de algún porcentaje del CO_2 inyectado.

8. EPÍLOGO

El almacenamiento geológico de CO_2 se enmarca, por sus objetivos, metodología y planteamientos globales, entre las numerosas actividades existentes sobre "Uso industrial del subsuelo". Dadas sus peculiares características, debe admitirse que se trata de uno de los grandes retos geotecnológicos del siglo XXI; esto exige un fuerte impulso en estudios específicos de naturaleza científico-tecnológica, los cuales deben, además, lograr una mayor eficiencia en sus actuaciones.

Por otra parte, la imperativa necesidad de implementar CAC por parte de los grandes Consorcios productores de energía, principales actores en este tema y de las colosales cifras en juego, tanto en volúmenes a capturar, transportar y almacenar, como en financiación, obliga a adoptar sólidas políticas por parte de los países más industrializados.

En resumen, la implantación de las técnicas CAC exige afrontar un conjunto de notable retos tecnológicos, económicos y sociales, pero, al mismo tiempo, representa, para España, una clara oportunidad de desarrollo tecnológico.

CAPÍTULO VII

CHEMICAL REACTIONS DURING THE GEOLOGICAL STORAGE OF CO_2

Luigi Marini(*) and Marina Accornero(**)
(*) Laboratory of Geochemistry, Dip.Te.Ris., University of Genova, Corso Europa 26, I-16132 Genova, Italy
(**) D'Appolonia S.p.A., Via San Nazaro, 19, I-16145, Genova, Italy, marina.accornero@dappolonia.it

Resumen

Las reacciones químicas que ocurren en el curso del almacenamiento geológico del CO_2 pueden ser investigadas por medio de la modelización del recorrido de reacción. Esta es una poderosa herramienta geoquímica que fue propuesta al final de los años sesenta por Harold C. Helgeson de la Universidad de California en Berkeley, el cual presentó los fundamentos teóricos necesarios para calcular los cambios de masa irreversibles entre gases, solución acuosa y rocas (Helgeson, 1968). Además, Helgeson y colaboradores desarrollaron el primer programa de cálculo para la modelización del percurso de reacción, PATHI, y presentaron diferentes aplicaciones en una serie de trabajos científicos de elevado nivel (e.g., Helgeson et al., 1969, 1970). Más recien, otros programas de cálculo de este tipo fueron preparados, incluyendo CHEMEQL, EQ3/6, The Geochemist's Workbench, PHREEQC, and SOLVEQ/CHILLER (ver Bethke, 2008 para ulteriores detalles).

La modelización del recorrido de reacción puede ser efectuada en modalidad estequiométrica, es decir haciendo referencia a la variable progreso de reacción, o en modalidad cinética, es decir describiendo la evolución del proceso de interés en respecto al tiempo. En este segundo caso, es necesario especificar en el modelo la velocidad de las reacciones de disolución y precipitación de las fases minerales involucradas en el proceso y sus superficies (es decir las áreas de contacto entre cada fase sólida y 1000 g de solución acuosa).

El sistema de interés puede ser considerado cerrado o abierto. Esto significa que las fases sólidas secundarias permanecen en el sistema mismo o son removidas, respectivamente. Además, el sistema puede ser hipotizado abierto o cerrado en respecto a uno o más gases, es decir en conexión o no conectado con uno o más reservorios de tamaño infinito de cada gas, que fijan sus fugacidades a valores oportunamente seleccionados.

Por lo que se refiere específicamente al almacenamiento geológico del CO_2, cabe subrayar que la reactividad de las rocas que constituyen el acuífero no fue tomada en cuenta en muchas investigaciones desarrollada hace bastante tiempo, a pesar del hecho que los efectos reactivos pueden ser muy importantes, sobre todo a largo plazo. Sin embargo, los estudios más recientes finalizados a la modelización del recorrido de reacción en el curso del almacenamiento geológico del CO_2 en acuíferos profundos tomaron en consideración no solamente el entrape hidrodinámico y por solubilización, sino también el entrape mineral a través de la precipitación de minerales carbonáticos incluyendo la calcita, la dolomita, la magnesita, la siderita y también la dawsonita [$NaAlCO_3(OH)_2$]. La producción de este última fase es muy importante debido al papel activo de Na y Al, que son constituyentes muy abundantes de las rocas clásticas presentes en las cuencas sedimentarias. Por ende, las propiedades termodinámicas y cinéticas de la dawsonita han sido objecto de investigaciones recientes (Bénézeth *et al.*, 2007; Hellevang *et al.*, 2005).

En general, la modelización del recorrido de reacción sugiere que tiempos relativamente largos, en el orden de por lo menos unos centenares de años, son necesarios por un progreso significativo de las reacciones de carbonatación (Marini, 2007).

Debido a la diferencia entre los volúmenes molares de los minerales primarios disueltos y de los minerales secundarios precipitados, las reacciones que ocurren en el curso del almacenamiento geológico del CO_2 pueden determinar importantes reducciones de la porosidad y por ende de la permeabilidad del acuífero (Marini, 2007). También la eficaz del capa sello puede ser comprometida por efectos reactivos (Gaus *et al.*, 2005).

Hoy en día, la modelización geoquímica de las reacciones que ocurren en el curso del almacenamiento geológico del CO_2 es complicada por la presencia de diferentes obstáculos. Recordando que el objetivo principal del almacenamiento geológico del CO_2 es representado por las cuencas sedimentarias, en las cuales se encuentran comúnmente salmueras, es decir soluciones acuosa de elevada salinidad, cabe subrayar las necesidades de describir las interacciones específicas entre los componentes disueltos en las salmueras, para calcular correctamente sus coeficientes de actividad, y de extender estos parámetros de interacción a las condiciones de temperatura y presión del acuífero.

Desde los años setenta, cuando la teoría de Pitzer ha sido propuesta, muchos parámetros de interacción han sido derivados por los principales cationes y aniones, la sílice acuosa y la CO_2 disuelta a través del estudio de electrolitos simples. Sin embargo, permanece una importante falta de información sobre el Al, un componente químico de interés fundamental para la modelización geoquímica de los fluidos geológicos, a pesar de unos trabajos recientes (e.g., Christov *et al.*, 2007; Accornero &Marini, 2008 a,b). En particular, los parámetros de interacción de Pitzer (λN-j) para las parejas SiO2(aq)-Al^{3+}, SiO_2(aq)-$AlOH^{2+}$ y SiO_2(aq)-AlO^{+} han sido evaluados empíricamente por Accornero y Marini (2008 a,b) en base a la dependencia linear entre los λN-j conocidos (Azaroual *et al.*, 1997) y el campo electrostático de superficie, es decir la razón |Zj|/re,j, donde Zj es la carga y re,j es el radio electrostático del catión j. El mismo enfoque ha sido utilizado también para estimar los λN-j de las parejas CO_2(aq)-Al^{3+}, CO_2(aq)-$AlOH^{2+}$ y CO_2(aq)-AlO^{+} en base a los datos de He y Morse (1993). Estos resultados preliminares, aunque afectados por unas incertidumbres, permiten considerar las salmueras en la modelización del recorrido de reacción.

Desafortunadamente, las bases de datos termodinámicas y cinéticas de los programas de cálculo, necesarios para la descripción de las reacciones químicas entre CO_2, la solución acuosa y las fases sólidas del acuífero, son lacustres. Consecuentemente, la evolución geoquímica del sistema de interés debido a inyección de CO_2 presurizado no puede ser predicha, hoy día, con precisión muy elevada por medio de los experimentos computerizados. Sin embargo, la modelización geoquímica es la única herramienta disponible para

evaluar los efectos reactivos a largo plazo que ocurren en el curso del almacenamiento geológico del CO_2. A pesar de las posibles mejorías en los experimentos de laboratorio y de campo, su duración no puede ser extendida hasta llegar a múltiplos de la vida de los seres humanos. Por otro lado, los experimentos computerizados no tienen ninguna limitación temporal y pueden ser mejorados en el porvenir, para una mejor comprensión de la evolución a largo plazo del sistema de interés.

Palabras clave: Reactividad química del CO_2 con las rocas, modelización de las reacciones geoquímicas.

Abstract

Chemical reactions occurring during the geological storage of CO_2 can be investigated through reaction path modelling. This is a powerful geochemical tool proposed near the end of the sixties by Harold C. Helgeson of the University of California, Berkeley, who presented the theoretical relationships needed to compute the irreversible mass exchanges among the aqueous solution, gases, and rocks (Helgeson, 1968). Besides, Helgeson and coworkers implemented the first computer code for reaction path modelling, PATHI, and presented several applications in a series of ground-breaking scientific papers (e.g., Helgeson *et al.*, 1969, 1970). More recently, PATHI has been superseded by other computer codes, including CHEMEQL, EQ3/6, The Geochemist's Workbench, PHREEQC, and SOLVEQ/CHILLER (see Bethke, 2008 for further details).

Reaction path modelling can be carried out in stochiometric mode, that is referring to the reaction progress variable, or in kinetic mode, that is describing the evolution of the process of interest with respect to time. In the second case, it is necessary to introduce in the model the rate of dissolution/precipitation reactions of the mineral phases implied in the process as well as their surfaces, i.e., the areas of contact between each solid phase and 1000 g of aqueous solution.

The system of interest can be considered either closed or open in relation to the mass. This means that secondary solid phases either remain in the considered system or are removed from it, respectively. Besides, the system can be considered open or closed with respect to one or more gases, that is connected or not with one or more infinitely large reservoirs of each gas, fixing their fugacities at suitably selected values.

As far the geological storage of CO_2 is concerned, it must be underscored that reactivity of aquifer rocks was disregarded in several investigations carried out in the past, although reactive effects can be very important, especially in the long term. However, recent studies on the geological storage of CO_2 in deep aquifers took into account not only the consequences of

hydrodynamic trapping and solubility trapping, but also those of mineral trapping through precipitation of carbonate minerals such as calcite, dolomite, magnesite, siderite and dawsonite [$NaAlCO_3(OH)_2$]. The production of the latter solid phase is very important owing to the active role of Na and Al, which are abundant constituents of clastic rocks occurring in sedimentary basins. Therefore, the thermodynamic and kinetic properties of dawsonite have been the subject of recent investigations (Bénézeth *et al.*, 2007; Hellevang *et al.*, 2005).

In general, reaction path modelling suggests that comparatively large lapses of time, in the order of at least some hundred years, are needed for a significant progress of carbonation reactions (Marini, 2007).

Owing to the difference between the molar volumes of destroyed primary solid phases and those of precipitating secondary minerals, chemical reactions occurring during the geological storage of CO_2 may lead to remarkable lowering in aquifer porosity and, consequently, in aquifer permeability (Marini, 2007). Even the integrity of cap-rocks may be compromised owing to reactive effects (Gaus *et al.*, 2005).

Today, geochemical modelling of reactions occurring during the geological storage of CO_2 is complicated by different drawbacks. Keeping in mind that the main target of the geological storage of CO_2 is represented by sedimentary basins, where brines are commonly present, it is necessary both to describe specific interactions among solute species at the pertinent salinities, for computing their activity coefficients in a correct way, and to extend these interaction parameters at the temperature, pressure conditions of the aquifer of interest.

For sake of precision, since the seventies, when the Pitzer's theory was proposed, several interaction parameters have been derived for main cations and anions, aqueous silica and dissolved carbon dioxide, through the study of simple electrolytes. However, an important lack of information still exists particularly for aluminium, a chemical component of fundamental interest for the geochemical modelling of geological fluids, as acknowledged by a few recent works (e.g., Christov *et al.*, 2007; Accornero & Marini, 2008 a,b). In particular, the Pitzer's interaction parameters (λN-j) have been empirically evaluated for the $SiO_2(aq)$-Al^{3+}, $SiO_2(aq)$-$AlOH^{2+}$ and $SiO_2(aq)$-AlO^{+} pairs by Accornero and Marini (2008 a,b) based on the linear dependence between known λN-j values (Azaroual *et al.*, 1997) and the surface electrostatic field, that is the $|Zj|/re,j$ ratio, where Zj is the charge and re,j is the electrostatic radius of the j-th cation. The same approach was used to estimate the λN-j for the $CO_2(aq)$-Al^{3+}, $CO_2(aq)$-AlOH2+ and $CO_2(aq)$-AlO^{+} pairs starting from the data of He and Morse (1993). These preliminary results, although affected by some uncertainties, allow one to consider brines in reaction path modelling.

Unfortunately, the thermodynamic and kinetic databases of available computer codes, which are needed for describing chemical reactions among CO_2, the aqueous solution and the aquifer solid phases, are incomplete. Consequently, the geochemical evolution of the system of interest, owing to

injection of pressurised CO_2, cannot be predicted with a very high precision through computer experiments at present. Nevertheless, geochemical modelling is the only available tool to evaluate long-term reactive effects occurring in the geological storage of CO_2. In spite of possible improvements in laboratory and field experiments, their duration cannot be extended up to multiples of the life time of human beings. In contrast, computer experiments have no limitation in time and can be improved in future, for a better understanding of the long-term evolution of the system of interest.

Key-words: CO_2 chemical reactivity with rocks, geochemical reactions modellization.

1. INTRODUCTION

This contribution is aimed at elucidating the importance of the chemical reactions occurring during the geological storage of CO_2, especially the long-term reactive effects. First, the present understanding of the processes of interest, chiefly gained through the investigations carried out at the Sleipner gas field in the North Sea, is briefly recalled. Second, the essential background of reaction path modelling, the geochemical tool needed to evaluate reactive effects, is summarised. Third, an example of reaction path modelling is presented, concerning the geological sequestration of CO_2 in serpentinitic rocks. Then, two open problems are taken into account, namely the role of dawsonite and the geochemical modelling of the high-salinity aqueous solutions typically hosted in sedimentary basins, which represent the main target for the geological storage of carbon dioxide. What to do in the next future? We must improve the thermodynamic and kinetic databases of available computer codes since geochemical modelling is the only practicable way to investigate long-term reactive effects in the geological storage of CO_2.

2. PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES OCCURRING DURING THE GEOLOGICAL STORAGE OF CO_2

According to Hitchon (1996), geological storage of CO_2 through injection into deep reservoirs involves three different processes:

1. hydrodynamic trapping as gas or supercritical fluid below a cap-rock of low permeability;
2. solubility trapping, through dissolution of CO_2 into deep aqueous solutions;

3. mineral trapping, through precipitation of secondary carbonates caused by dissolution of primary silicates and Al-silicates upon injection of CO_2 into the deep aquifer.

Other authors (e.g., Metz *et al.*, 2005) have proposed a distinction between:

1. physical trapping, comprising both the stratigraphic and structural trapping and the residual trapping. The former occurs below low-permeability seals or cap-rocks, whereas the second takes place in saline formations, where fluids migrate very slowly over long distances even in the absence of closed traps;
2. geochemical trapping, encompassing solubility trapping and mineral trapping.

Mineral trapping is especially attractive as the virtually permanent fixation of CO_2 in form of carbonates into relatively deep geological formations prevents its return to the atmosphere. However, it requires relatively long lapses of time, as sketched in Figure 1 (from Metz *et al.*, 2005).

It must be underscored that Figure 1 presents a rough picture of the time scales of the different processes recalled above. In particular, the time scale of mineral trapping greatly varies, from case to case, depending on several factors, including the supply of CO_2 to the system of interest, the temperature and pressure of the aquifer, the rates of the dissolution/precipitation reactions of relevant minerals and their reactive surfaces. These, in turn, will probably change during the process, as product phases will likely armour the remaining reactants, thereby decreasing their reactive surface areas. In spite of these complexities, reaction path modelling represents a sound way to gain information on mineral trapping.

What do we know on the physico-chemical processes occurring during the geological storage of CO_2 in a deep aquifer hosting high-salinity aqueous solutions? Our present knowledge is largely based on the data gathered in the Sleipner gas field, Norwegian sector of the North Sea, where a commercial-scale project of CO_2 disposal started in 1996 (e.g., Arts *et al.*, 2004; Chadwick *et al.*, 2004; Holloway *et al.*, 2004; Metz *et al.*, 2005; Torp & Gale, 2004; Bickle *et al.*, 2007; Nooner *et al.*, 2007).

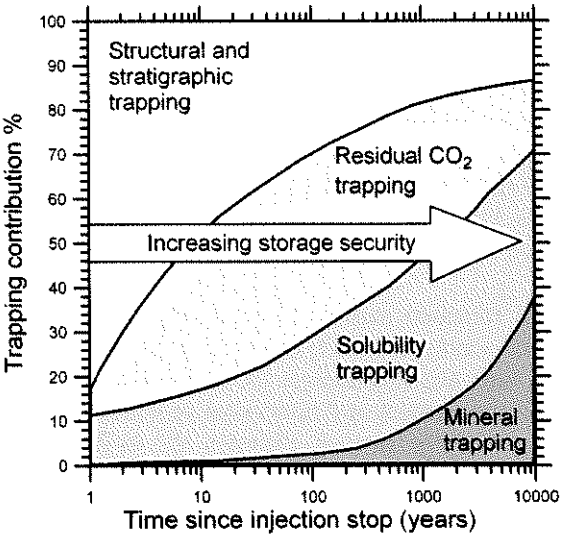


Figure 1. Approximated time scales of the different physical and chemical trapping processes occurring during the geological storage of CO_2 (Metz *et al.*, 2005)

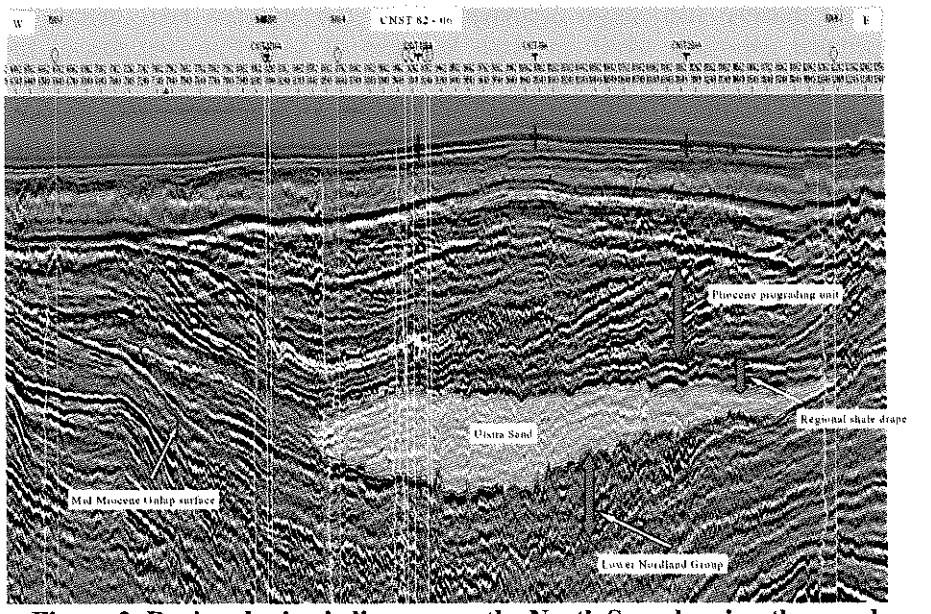


Figure 2. Regional seismic line across the North Sea, showing the poorly cemented sands of the Utsira Formation and the overlying cap-rock (Chadwick *et al.* 2004; Holloway *et al.*, 2004; Torp and Gale, 2004)

Approximately 106 tons of CO_2 are separated yearly from the natural gas produced at Sleipner and disposed at depth, for an expected total of 20×106 tons of CO_2 over the whole duration of the project1. Carbon dioxide is injected, at depths of 800–1000 m below the sea floor, into the poorly cemented sands of the Utsira Formation, which have a very high storage capacity and are covered by a thick layer of shale and/or clay acting as a regional impervious seal (Figure 2). Secondary thin layers of shale and/or clay are present into the sandstone formation and have an enormous impact on the migration pathways of injected CO_2 (see below).

Results of repeated seismic surveys through the CO_2 plume, which formed in the Utsira sands upon CO_2 disposal at depth, allow one to monitor its development with time and to elaborate the conceptual model of the system. As a matter of fact, in the vertical and horizontal seismic sections of Figure 3, are well evident: (a) a nearly vertical chimney (C in Figure 3) of high CO_2 saturation above the injection point, which is marked by a black dot, and (b) the bright reflections corresponding to high acoustic response owing to the presence of supercritical CO_2 into the sandstone layers below both the thin low-permeability horizons within the Utsira Formation reservoir and the uppermost cap-rock. Note the progressive growth of a sort of large CO_2 bubble, whose upwards migration is governed by buoyancy forces, whereas its outwards spread is controlled by the presence of the thin low-permeability levels within the sand reservoir, causing the enlargement of the plume over greater and greater areas. Seismic results also show accumulation of the injected CO_2 below the uppermost cap-rock, which prevents leakages of CO_2 from the top of the reservoir.

Dissolution of a CO_2 bubble in water is a moderately quick process, with a 50% reduction in diameter in 12 minutes at 5.3°C and 49 bar (Teng and Yamasaki, 2000). However, since the CO_2 injected into the porous medium displaces the aqueous phase outwards (owing to immiscibility between these two phases), the CO_2/liquid contact occurs essentially at the outer margins of this sort of large CO_2 bubble. This is the only place where CO_2 dissolution into the aqueous solution may occur, a fact delaying substantially this process. Reservoir simulation models (e.g., Lindeberg and Wessel-Berg, 1997; Ennis-King and Paterson, 2003) predict that, owing to CO_2 dissolution, the brine just below the upper seal becomes denser than the underlying brine. If vertical permeability is sufficiently high, this triggers convective movements, substituting the CO_2-saturated denser brine close to the CO_2 bubble with undersaturated brine and speeding up CO_2 dissolution.

[1] For comparison, the total anthropogenic emission of CO_2 in the year 1990, chiefly due to fossil fuel combustion and very subordinately to cement production, is estimated to be $20 \pm 2 \times 10^9$ tons of CO_2 (IPCC, 2000).

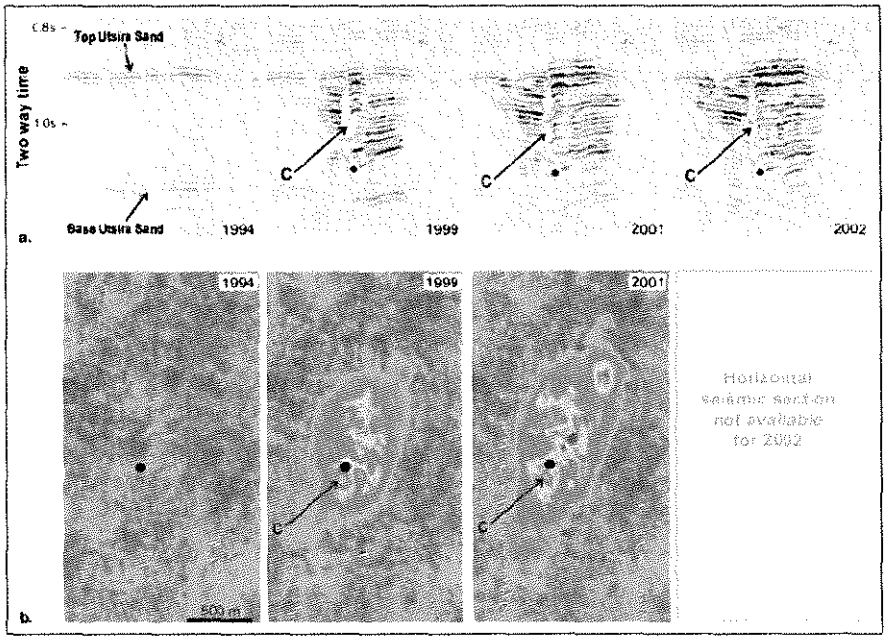


Figure 3. (a) Vertical and (b) horizontal seismic sections through the CO_2 plume in the Utsira Sand at the Sleipner gas field, North Sea, showing its development over time (from Metz *et al.*, 2005; courtesy of Andy Chadwick and the CO_2STORE project)

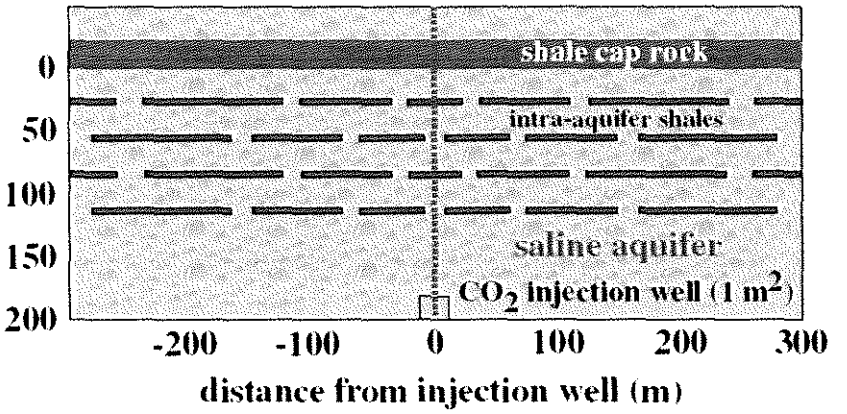


Figure 4. Sketch of the most detailed spatial domain adopted by Johnson *et al.* (2001) for reactive transport simulations of CO_2 injection at Sleipner (from Johnson *et al.*, 2001)

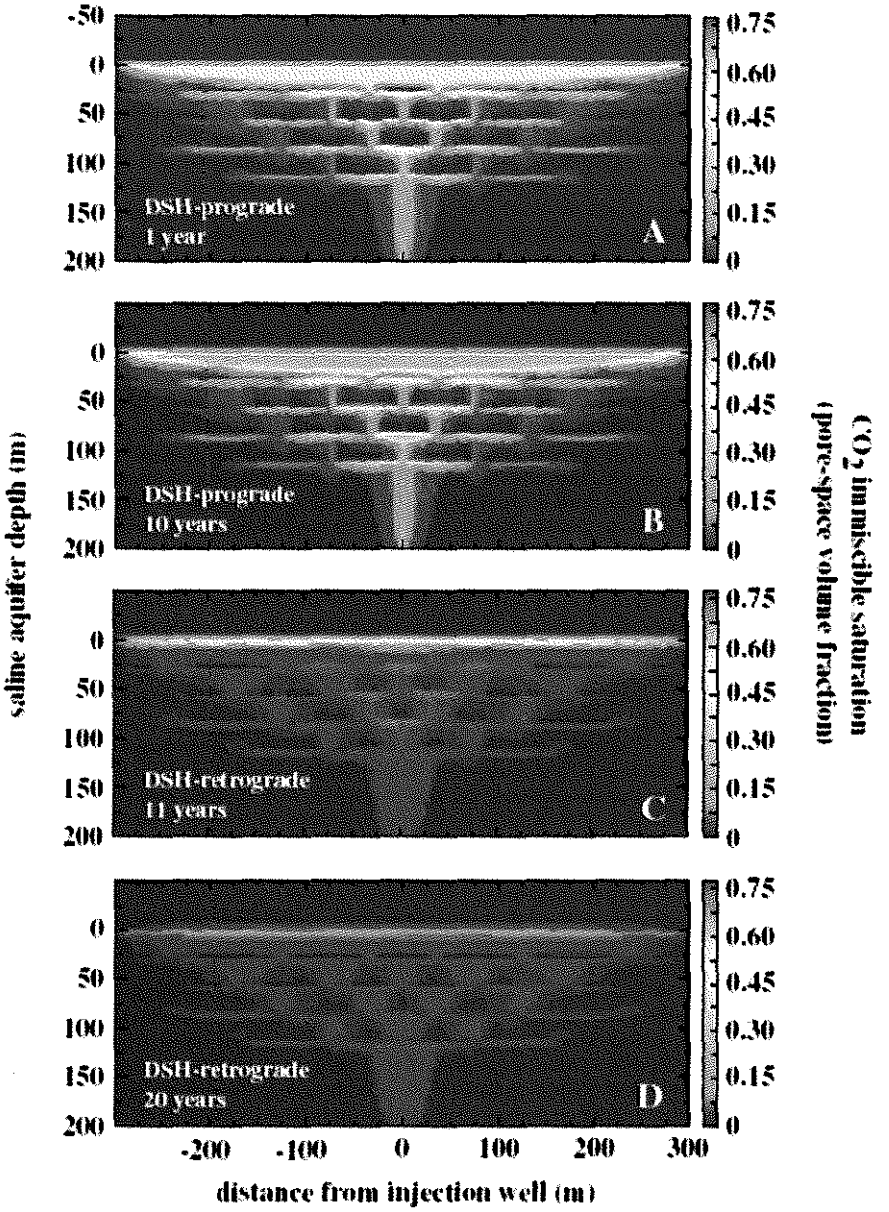


Figure 5. Evolution of CO_2 immiscible saturation during prograde (at 1 and 10 years after the beginning of CO_2 disposal) and retrograde (11 and 20 years) phases (from Johnson *et al.*, 2001)

The physical and chemical processes outlined above have been simulated through reactive transport modelling by Johnson et al. (2001), who carried out a series of simulations within a spatial domain representing the Sleipner environment and over a time frame comprising prograde and retrograde phases of equal duration, 10 years each. In the most detailed scenario, an Utsira-like sand aquifer (200 m in thickness) is confined above by a shale seal (25 m thick), whereas four thin (3 m thick), laterally-discontinuous, intra-aquifer shale layers are present, at distances of 25 m from each other and from the upper seal (Figure 4). Results of the simulation during the prograde phase (at 1 and 10 years after the beginning of CO_2 disposal, see Figure 5) are surprisingly similar to the seismic sections of Figure 3. This means that reactive transport modelling provides a realistic simulation of the physical and chemical processes occurring in the considered spatial domain within the adopted time frame. Considering that this extends over 20 years only, the most important geochemical effects concern the dissolution of CO_2 in the aqueous solution, especially during the retrograde phase, whereas mineral dissolution/precipitation is certainly less important in this time window. In fact, modelling predicts that ~85% of the injected CO_2 mass migrates as an immiscible fluid phase, ~15% dissolves into the aqueous phase, and less than 1% precipitates in form of carbonate minerals, namely calcite, magnesite and dawsonite (Johnson *et al.*, 2001). However, reactive effects are expected to become more and more important in the long term and even the integrity of the cap-rock could be compromised by water-rock-gas reactions (Gaus *et al.*, 2005).

3. AN INTRODUCTION TO REACTION PATH MODELLING

How can we calculate reactive effects, especially those caused by mineral dissolution and precipitation, which are expected to be important in the long term?

Let us consider a system constituted by a deep aquifer hosted in a given sedimentary basin. Before CO_2 injection, it is reasonable to assume that the deep brine is in chemical equilibrium with a certain number of solid phases, one for each compatible chemical component, apart from two, usually H^+ and HCO^{3-}, which are hypothesized to be constrained by electroneutrality and equilibrium with gaseous CO_2, under a specified fugacity value. Upon CO_2 injection, this state of equilibrium is perturbed to a degree depending on the new imposed f_{CO_2}. Owing to this induced displacement from the initial equilibrium condition, the CO_2-enriched brine will begin to react with the primary minerals of the hosting rock. These will be dissolved and secondary solid phases, including carbonates, silicates and oxide minerals, will be produced. Nevertheless, the attainment of a new state of equilibrium, either stable or metastable, is unlikely, as far as CO_2 is supplied to the considered system. As long as this process goes on, primary

silicate minerals are expected to be destroyed and secondary solid phases to be produced.

These irreversible mass exchanges driven by CO_2 injection do not depend on the initial and final states only, that is the chemical evolution of the considered system can follow different reaction paths. Since the system of interest comprises several phases, different chemical reactions will occur simultaneously and its overall chemical evolution will be rather complicated. The chemical evolution of the system, possibly (but not necessarily) towards the final state of overall chemical equilibrium, is suitably described by using a variable named either reaction progress or extent of reaction, which is generally indicated by the Greek letter ξ and is expressed in moles (e.g., De Donder, 1920; Prigogine, 1955; Denbigh, 1971).

The thermodynamic relationships needed to describe the irreversible water-rock mass transfers and to handle a number of simultaneous chemical reactions were established near the end of the sixties by Harold C. Helgeson of the University of California, Berkeley (Helgeson, 1968). PATHI (path-one), the first computer code for reaction path modelling, was implemented by Helgeson and coworkers, who presented several applications in excellent scientific papers (e.g., Helgeson *et al.*, 1969; 1970). Among the other codes developed afterwards, the EQ3/6 Software Package (Wolery, 1979, 1992; Wolery and Daveler, 1992; Wolery and Jarek, 2003) is one of the most known and is that preferred by us2. Other similar computer codes are: CHEMEQL, The Geochemist's Workbench, PHREEQC, and SOLVEQ/CHILLER (see Bethke, 2008 for further details).

At this point, it is instructive to consider the relatively simple situation in which one reaction only occurs in the system of interest. In this case, the relation between the reaction progress variable, the variation in the number of moles of a given species i (either solutes or primary solid phases destroyed or secondary solid phases produced), dni, and the stoichiometric coefficient, νi (adimensional), is:

$$dn_i = \nu_i \, d\xi. \tag{1}$$

Equation (1) can be easily integrated obtaining:

$$n_i = n_i^{\circ} + \nu_i \, \Delta\xi \, . \tag{2}$$

where n_i° represents the number of moles of the i-th species initially present in the system. Let us now take the derivative of equation (1) with respect to time:

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \cdot \frac{d\xi}{dt} \, . \tag{3}$$

[2] The most important part of the computer code, its central core, is the thermodynamic and kinetic database. For instance, the distinct algorithms possibly used to solve a system of mass balance and mass action equations make little difference.

Considering that the ratio dξ/dt is the rate of the reaction, R in units of mole/s, equation (3) can be rewritten in the following form:

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \cdot R \quad . \tag{4}$$

Then, after separating pertinent variables, equation (4) can be integrated, under the hypothesis of constant R, obtaining:

$$ni = ni° + \nu i\ R\ \Delta t, \tag{5}$$

If the reaction of interest is the dissolution of a mineral phase, its rate R (in units of mole/s) is related to the dissolution rate, r (expressed in mole m-2 s-1), and to the reaction surface, AS (in m2), by the simple equation:

$$R = r\ AS. \tag{6}$$

Therefore, equation (5) can be written as follows, again under the hypothesis of constant r and AS:

$$ni = ni° + \nu i\ r\ AS\ \Delta t \tag{7}$$

Let us now compare equations (2) and (7). They look very similar. Equation (2) describes the increase in the number of moles of the i-th species, with respect to the initial situation, referring to the reaction progress, whereas equation (7) makes reference to time. In other words, equations (2) are (7) are the fundamental relations for reaction path modelling, which can be performed either in stoichiometric mode, making reference to the reaction progress variable only, or in kinetic mode, that is describing the chemical evolution of the process of interest with respect to time. In the second case, it is necessary to know and introduce in the geochemical model the rate of dissolution/precipitation reactions of the solid phases implied in the process as well as their surfaces.

Among the different types of rate laws that can be programmed in the EQ6 code, that based on the Transition State Theory (TST) has the strongest theoretical basis and is the most suitable to describe dissolution/precipitation reactions. A general expression of the TST-based rate law for a dissolution (forward) reaction is (Wolery & Jarek, 2003):

$$r_j = f_j \cdot A_{S,j} \cdot \sum_{i=1}^{i_{T+,j}} k_{+,ij} \cdot \left(\prod_{n=1}^{n_{T+,ij}} \cdot a_n^{-N_{+,ij}} \right) \cdot \left(1 - e^{\frac{A_{+,j}}{\sigma_{+,ij} \cdot RT}} \right) \quad . \tag{8}$$

In equation (8), AS,j is the total surface area of the j-th solid phase (that is the surface of contact between the mineral and 1000 g of the aqueous solution) and fj is a factor representing the fraction of effective to total surface area, which is generally set equal to 1. Equation (8) may take into account a total number iT+,j of parallel mechanisms, each one comprising a rate constant (k+,ij), a kinetic activity product, and a term depending on thermodynamic affinity (A+,j). The kinetic activity product involves the activities of nT+,ij

aqueous species, each one raised to a non-zero, mechanism-specific reaction order (-N+,ij). For most solid phases, the kinetic activity product is used to describe the dependence of the reaction mechanism on pH; if so, it involves the activity of hydrogen ion raised to its reaction order. When thermodynamic affinity goes to zero (i.e., at equilibrium), the affinity factor goes to zero, causing the reaction rate to do the same in the forward and the backward directions. In addition to the universal gas constant (R), and the absolute temperature (T), a stoichiometric factor (σ+,ij) is also present in the affinity term; it is the average stoichiometric number of Temkin, that is the ratio between the rate of decomposition of the activated complex and the overall dissolution rate; in other terms, it relates the thermodynamic affinity of a macroscopic reaction (A+,j) to that of the corresponding elementary or microscopic reaction (A+,j/σ+,ij). It must be underscored that equation (8) can used to describe the dissolution (and precipitation) rate of reactants of type "pure mineral" or "solid solution", for which the thermodynamic and kinetic properties are known. Incidentally, other reactants, of which the stoichiometry only is defined, can be introduced in the simulation through the Double Solid Reactant Method, which has been recently proposed by Accornero and Marini (2008c). This method is especially useful to describe the fate of trace elements.

Starting from these premises, geochemical modelling or more properly reaction path modelling allows one to compute the amounts of precipitated secondary solid phases and the chemical composition of the aqueous solution during the progressive dissolution of one or more mineral phases constituting a given rock. In this way, the amounts of CO_2 sequestered through geochemical trapping, encompassing solubility trapping and mineral trapping, can be evaluated.

The system to be investigated, made up of primary minerals, an aqueous solution and possible secondary solid phases, can be considered in communication with one or more external gas reservoirs fixing the partial pressure of each considered gas at a constant value, specified at the beginning of each simulation. In this case, the system is said to be open with respect to the considered gas. Among these gases, CO_2 plays a key role in driving dissolution/precipitation processes. Alternatively, whether CO_2 is not continuously provided to the system (closed-system condition), the initial dissolved amount of this gas, directly implied in acid-base neutralization reactions, will experience a progressive decrease in the system in the course of the simulation.

Furthermore, the investigated system can be treated as closed or open with respect to secondary solid phases, in case they either remain within the system or are removed from it (Figure 6). At present, application of the second approach by using the EQ6 code (the so called flow-through open system) is unfortunately complicated by computation problems related to the management of moles of secondary phases.

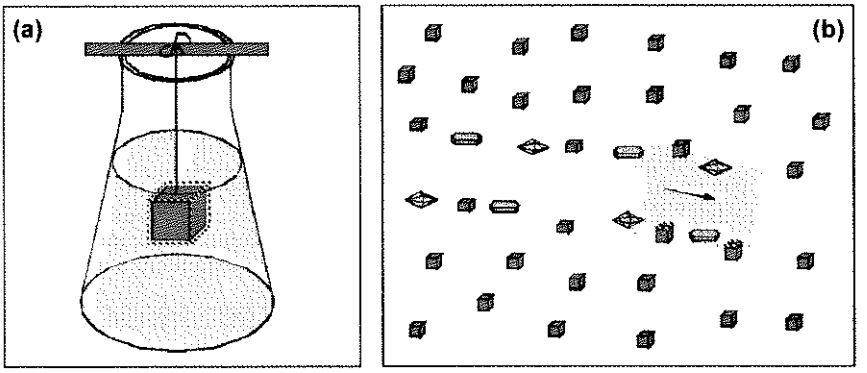


Figure 6. Conceptual model of irreversible reaction in a system either (a) closed or (b) open (fluid-centred flow-through open system condition) with respect to secondary solid phases (from Wolery and Daveler, 1992)

3.1. An example of reaction path modelling: the geological sequestration of CO_2 in the serpentinites of the Voltri Group (Central Liguria-Southern Piedmont, Italy)

As recognised by Lackner *et al.* (1995, 1997), ultramafic rocks (including dunites, harzburgites, lherzolites, etc.) have the highest potential of CO_2 sequestration through mineral trapping, due to their high contents of MgO and, secondarily, CaO. For instance, a dunite is formed on average by 49.5 wt% MgO and only 0.3 wt % CaO, a harzburgite contains 45.4 wt% MgO and only 0.7 wt % CaO, whereas a lherzolite is constituted by 28.1 wt% MgO and 7.3 wt% CaO (Lackner et al., 1995). Ultramafic rocks are frequently affected by serpentinization processes and are possibly transformed into serpentinites, which are typically made up of 40 wt% MgO and CaO close to 0 (Lackner *et al.*, 1995).

As shown by simple stoichiometric calculations, the quantities of ultramafic rocks needed to bind chemically 1 kg of CO_2 through reaction with CaO and MgO are 1.8 kg of dunite, 2.0 kg of harzburgite, 2.7 kg of lherzolite, and 2.3 kg of serpentinite (Lackner *et al.*, 1995).

Ultramafic rocks are comparatively frequent near the earth surface and the total amount of MgO present in these rocks exceeds by far the global coal reserves which are evaluated to be in the order of 1016 kg (Lackner *et al.*, 1995, 1997).

In the light of the previous considerations, it is not surprising that the geological storage of CO_2 in ultramafic rocks has been the subject of several investigations (Xu *et al.*, 2000; Xu *et al.*, 2004; Cipolli *et al.*, 2004; Marini, 2007).

Before taking into account reaction path modelling of geological sequestration of CO_2 in serpentinitic rocks, it is interesting to recall briefly the geochemical characteristics of the waters circulating in deep aquifers hosted in ultramafic rocks variably affected by serpentinization, which can be assumed to be representative of the initial (prior to CO_2 injection) aqueous solution. These waters, discharging from a number of epithermal springs in the Voltri Group area, have high pH, typically from 11 to 12, and peculiar composition, with Ca2+ as main cation and OH^- as dominant anion (Bruni *et al.*, 2002; Marini and Ottonello, 2002; Cipolli *et al.*, 2004). Besides, they are characterised by negative Eh (from -460 to -520 mV), low Mg^{2+} contents (as low as 1 ppb), low total dissolved carbon (generally between 0.5 and 17 ppm as HCO^{3-}) and, consequently, very low CO_2 partial pressures, from 10-8 to 10-11 bar. Downstream of the surface outlet, these waters deposit calcium carbonate (Figure 7), due to sorption of atmospheric CO_2, a process that was described long ago (e.g., Palmarini, 1833).

According to Bruni et al. (2002), Marini and Ottonello (2002) and Cipolli et al. (2004), the Ca-OH chemistry of these spring waters is due to prolonged water-rock interaction under closed-system with CO_2 and highly reducing conditions. Carbon depletion may be caused by calcite precipitation and/or reduction of carbonate-C to organic-C and ultimately to methane.

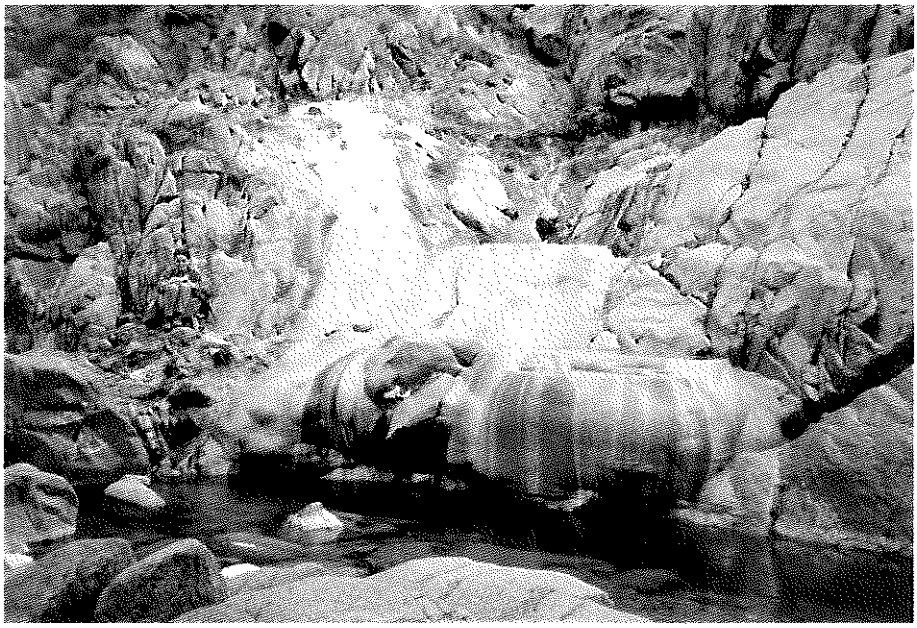


Figure 7. Travertine deposits of the Tugello spring covering serpentinised lherzolites (from Marini and Ottonello, 2002).

4. SETTING UP THE WATER-ROCK INTERACTION MODEL

The irreversible mass exchanges occurring during high-pressure CO_2 injection into a deep aquifer hosted in serpentinitic rocks were simulated by means of the software package EQ3/6 version 7.2b (Marini, 2007). The system of interest was considered to include 20.04 moles of serpentine, 0.62 moles of magnetite, and 1.32 moles of kaolinite, whose initial surface areas were assumed to be 3820, 48.51, and 231.5 cm^2, respectively, on the basis of a simple geometric model.

The initial aqueous solution was hypothesized to be represented by a local Ca-OH spring water, whose heating from the outlet temperature of 20.3°C to the aquifer temperature of 60°C was simulated by means of EQ6. Considering that the fugacity coefficient of CO_2 is equal to 0.679 at 60°C and 100 bar total pressure (based on the thermophysical properties of CO_2 reported by Linstrom and Mallard, 2005) a constant f_{CO_2} of 67.9 bar (corresponding to 100 bar pressure) was assumed throughout reaction path modelling. Serpentinite dissolution upon CO_2 injection was simulated in time mode, specifying both the kinetic parameters and the initial surface areas of the three primary solid phases. During the run, the surface areas of primary minerals were changed in proportion to their remaining amounts. Instantaneous partial equilibrium was assumed for secondary minerals, as it is difficult to define the surface area of minerals which are initially absent in the system of interest. This means to hypothesize that the rate-limiting step of the overall process is represented by the dissolution of reactants.

4.1. The solid reactants and products

Figure 8a shows that serpentine (chrysotile) is the solid reactant contributing most chemical components to the system of interest, owing to both its high amount and surface area (see section 4.1) as well as its relatively high dissolution rate, in the order of 6.4 × 10-13 mol cm-2 s-1 at far from equilibrium and pH of 4.85. Although kaolinite is much more abundant than magnetite (see section 4.1), the amounts of magnetite destroyed are over two orders of magnitude greater than those of kaolinite, owing to the higher dissolution rate of the former with respect to that of the latter, for instance 5.2 × 10-14 against 2.5 × 10-17 mol cm-2 s-1, respectively, at far from equilibrium and pH of 3.83, that is in the first steps of the simulation.

It must be underscored that the dissolution rates of both serpentine and magnetite are virtually independent of thermodynamic affinity (and depend on pH only) as the aqueous solution maintains strongly undersaturated with respect to both reactants (Aserpentine < -16 kcal/mol; Amagnetite < -3.4 kcal/mol) throughout the simulation. In contrast, the aqueous solution equilibrates with kaolinite for □ of 0.025 moles and a significant decrease in the dissolution rate

of this mineral occurs, before attainment of this conditions, in response to changes in thermodynamic affinity.

Figure 8b shows that the secondary solid phases which are expected to be generated through high-pressure CO_2 injection in a deep aquifer hosted in serpentinitic rocks are chalcedony, pyrite, dolomite, magnesite, goethite, and siderite (in order of appearance). However, pyrite, dolomite, goethite and siderite are produced in little to very little quantities. Moreover, pyrite has ephemeral existence. Only chalcedony and magnesite are produced in major amounts and, for $\xi > 0.05$ moles, the stoichiometry of the overall process is described by the following reaction:

$$\underset{\text{Serpentine}}{Mg_3Si_2O_5(OH)_4} + 3\ CO_2 \rightarrow 3\ \underset{\text{Magnesite}}{MgCO_3} + 2\ \underset{\text{Chalcedony}}{SiO_2} + 2\ H_2O. \qquad (9)$$

In practice, 3 moles of magnesite and 2 moles of chalcedony are generated for each mole of serpentine destroyed. The mass of magnesite increases almost linearly with time, attaining 196 g after 10 years, 874 g after 50 years, and so on. Consequently, the considered process has a very high CO2 sequestration capacity, as expected based on previous findings by Lackner et al. (1995, 1997, see above). A lapse of time of some tens of years might seem large, but it is small with respect to the residence time of high-pH Ca-OH waters in local deep aquifers, which is in the order of 100 to 10,000 years (Cipolli *et al.*, 2004).

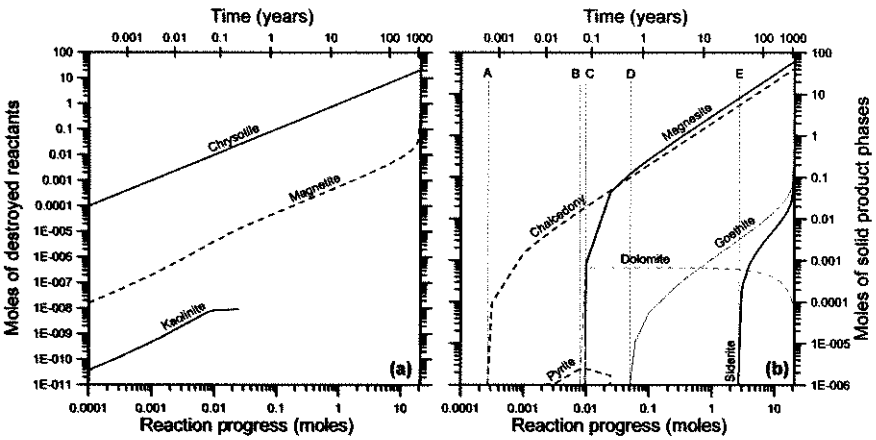


Figure 8. (a) Moles of reactant minerals destroyed and (b) moles of product minerals formed during high-pressure ($P_{tot} = PCO_2 = 100$ bar) CO_2 injection in a deep aquifer (T = 60°C) hosted in serpentinitic rocks as a function of time and the reaction progress variable. Letters A to E mark the onset of the precipitation of different secondary minerals (from Marini, 2007)

4.2. The aqueous solution

Throughout the whole run, the main solute is dissolved CO_2, whose concentration is constrained at 48,400 ppm (1100 mmoles/kg) by constant CO_2 fugacity, at fixed temperature and pressure (Figure 9a). The main anion is HCO_3^- and the prevailing cation is Mg^{2+}. Both experience an initial increase, for $\xi < 0.01$ moles, but then they maintain constant at 62 and 28 mmoles/kg, respectively, upon precipitation of magnesite (point C), that is for $\xi > 0.01$ moles. In this part of the simulation, also Ca^{2+} concentration remains constant as it is fixed by equilibrium with dolomite which establishes at point B. Similarly, the concentrations of dissolved SiO_2 and Fe^{2+} keep constant after points A and E, owing to precipitation of chalcedony and siderite, respectively. The only solute showing a significant decrease in the last part of the simulation is chloride. This is ascribable to the corresponding increase in the mass of H_2O, which is supplied to the system by serpentine dissolution, a hydrous mineral. This dilution process, chiefly induced by serpentine dissolution (reaction 9), is the opposite of dry-up, which is caused by precipitation of water-bearing solid phases (Reed, 1997).

Progressive serpentinite dissolution upon high-pressure CO_2 injection determines an increase in pH from 3.83 to 4.85 (Figure 9 b), taking place essentially from points A and C, which mark the beginning of chalcedony and magnesite production, respectively. Upon magnesite precipitation pH maintains constant at 4.85, as it is buffered by carbonate equilibria at constant temperature and CO_2 fugacity.

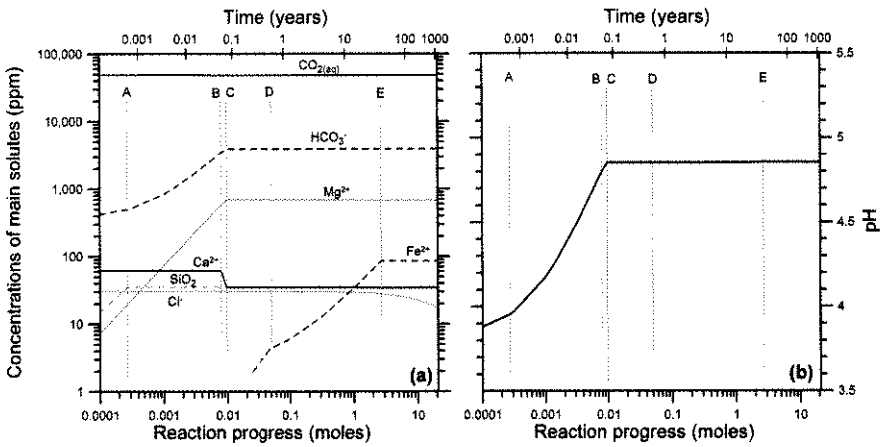


Figure 9. (a) Concentrations of solutes and (b) pH during high-pressure (Ptot = PCO_2 = 100 bar) CO_2 injection in a deep aquifer (T = 60°C) hosted in serpentinitic rocks as a function of time and the reaction progress variable. Letters A to E mark the onset of the precipitation of different secondary minerals as shown in Figure 8 b (from Marini, 2007).

4.3. The masses of sequestered CO_2

In Figure 10a, the masses of CO_2 sequestered through both solubility trapping and mineral trapping (chiefly in magnesite and subordinately in siderite and dolomite, see section 4.2) are reported against both the reaction progress variable and time. Also shown is the total mass of sequestered CO_2, given by the sum of these two contributions. Sequestration of CO_2 through solubility trapping is nearly instantaneous (assuming that supercritical CO_2 is in contact with the aqueous solution), but comparatively small, as ~50 g only can be dissolved in 1 kg of aqueous solution, at the specified temperature of 60°C and Ptot = PCO_2 of 100 bar.

In contrast, incorporation of CO_2 in secondary solid carbonates starts much later, at points B (dolomite), C (magnesite), and E (siderite). Notwithstanding, the logarithm of the mass of CO_2 sequestered through mineral trapping increases linearly with the logarithm of the reaction progress variable, reaching values much higher than the log-mass of CO_2 sequestered through solubility trapping, although relatively long lapses of time are required. As an example, the contribution of mineral trapping equals that of solubility trapping after ~5 years. However, mineral trapping becomes important in the long term, whereas solubility trapping does not vary with time. As already noted above, the process has a very high sequestration capacity in a lapse of time lower than the residence time of high-pH Ca-OH waters in local deep aquifers, which is in the order of 100 to 10,000 years.

4.4. Changes in the porosity of aquifer rocks

Variations in aquifer porosity caused by high-pressure CO_2 injection are conveniently evaluated referring to 1 kg of aqueous solution, by using the percent change in the volume of solid phases, $\Delta V/V$. This parameter is defined by the following relation:

$$\Delta V/V = \frac{\sum_P n_P \cdot v_P^o - \sum_R n_R \cdot v_R^o}{\sum_R n_R \cdot v_R^o} \cdot 100 \qquad (10)$$

where ni and v_i^o are the moles and the molar volume of the i-th solid phase, respectively, whereas subscripts R and P stand for reactants and products, respectively.

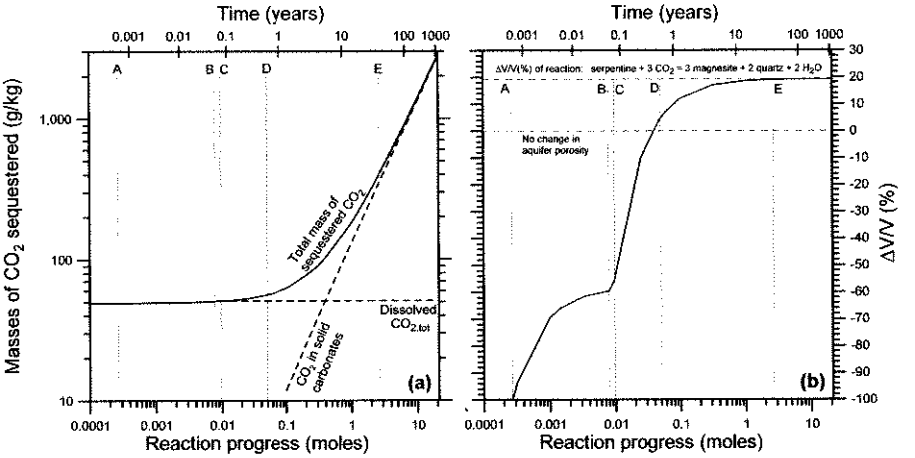


Figure 10. (a) Masses of CO_2 sequestered through solubility trapping, mineral trapping and total mass of sequestered CO_2 and (b) variation of the ΔV/V parameter as a function of both the reaction progress variable and time during high-pressure (Ptot = PCO_2 = 100 bar) CO_2 injection in a deep aquifer (T = 60°C) hosted in serpentinitic rocks. Letters A to E mark the onset of the precipitation of different secondary minerals as shown in Figure 8b (from Marini, 2007)

In Figure 10 b, the ΔV/V parameter is plotted against both the reaction progress variable and time. Initially (for $\xi < 0.0003$ moles) the ΔV/V parameter is -100 % as rock-forming minerals dissolve congruently, i.e., without production of secondary minerals. A first sharp increase in ΔV/V is caused by precipitation of chalcedony (from point A) and a second one by production of magnesite (from point C), with the ΔV/V parameter progressively approaching +19.3 %, which is the limiting value of reaction (9).

For ΔV/V = 0, the primary minerals destroyed are substituted by an equal volume of secondary minerals produced and aquifer porosity remains the same. In the present case, however, the ΔV/V parameter reaches positive values and significantly higher than zero. Consequently, the occurring processes, mainly reaction (9), cause a gradual decrease in aquifer porosity. This would become equal to zero if its initial value were 19 %, whereas aquifer porosities > 0 are only possible for initial values > 19 %. Precipitation of amorphous silica instead of chalcedony would cause a decrease in aquifer porosity even greater, with a ΔV/V of 30.9%. An initial aquifer porosity of 19 % appears to be too high a figure for serpentinitic rocks. Nevertheless: (1) secondary minerals might be deposited outside the reference volume where serpentine dissolution occurs (open-system rather than closed-system behaviour) and (2) injection of pressurized CO_2 might induce fracturing, with consequent increases in aquifer

porosity and permeability. It must be outlined that magnesite veins with nodules of opal are locally found in the serpentinitic rocks of Southern Tuscany (Arisi Rota *et al.*, 1971), in correspondence with high fluxes of both heat (> 100 mW m^{-2}, Baldi *et al.*, 1994) and carbon dioxide (Marini & Chiodini, 1994), confirming that reaction (9) took place in these natural environments.

5. OPEN PROBLEMS

5.1. The role of dawsonite

In the serpentinite example discussed in section 4, Ca-, Mg- and Fe-carbonate minerals (chiefly magnesite, with subordinate amounts of dolomite and siderite) are expected to be generated during the geological disposal of CO_2. The production of another secondary carbonate mineral, dawsonite [$NaAlCO_3(OH)_2$], is predicted by reaction path modelling of the geological storage of CO_2, through injection of CO_2 at 60°C, 100 bar PCO_2, in tholeiitic flood basalts and basaltic glass whose chemical compositions normalised to one Si atom are:

Si $Ti_{0.02}$ $Al_{0.38}$ Fe(III)$_{0.02}$ Fe(II)0.17 $Mg_{0.22}$ $Ca_{0.22}$ $Na_{0.11}$ $K_{0.013}$ $H_{0.21}$ $O_{3.45}$ and Si $Ti_{0.02}$ $Al_{0.36}$ Fe(III)$_{0.02}$ Fe(II)$_{0.17}$ $Mg_{0.28}$ $Ca_{0.26}$ $Na_{0.08}$ $K_{0.008}$ $O_{3.38}$, respectively (Marini, 2007). Dawsonite is expected to be generated also during the geosequestration of carbon dioxide in the Gulf Coast sediments, containing 20 wt% oligoclase, in response to injection of CO_2 at 80°C, 260 bar PCO_2 (Xu *et al.*, 2004), as well as in other similar computer modelling exercises (e.g., Johnson et al., 2001; Knauss *et al.*, 2005; Zerai *et al.*, 2006). The production of dawsonite may be very important in sedimentary basins, representing the main objective of the geological disposal of CO_2 (see below), where clastic rocks containing significant amounts of Na and Al are typically present. This is also testified by the occurrence of dawsonite in natural analogues of geosequestration sites of anthropogenic CO_2, such as the Springerville–St. Johns Field, in Arizona and New Mexico (Moore *et al.*, 2005), the Triassic Lam Formation, Shabwa Basin, Yemen (Worden, 2006), and the Late Permian Wittingham Coal Measures, Sydney Basin, Australia (Golab *et al.*, 2006, 2007).

In contrast to the findings of both reaction path modelling and geochemical studies of these natural analogues, analcime [$Na_{0.96}Al_{0.96}Si_{2.0}4O_6 \cdot H_2O$] instead of dawsonite was generated by Kaszuba et al. (2003, 2005) in CO_2-injection hydrothermal experiments carried out at 200°C, 200 bar on a synthetic system made up of arkose and argillaceous shale. To elucidate this matter, the reaction expressing analcime-dawsonite-chalcedony coexistence may be considered:

$$Na_{0.96}Al0.96Si_{2.04}O_6 \cdot H_2O + 0.96\ CO_2(g) = 0.96\ NaAlCO_3(OH)_2 + 2.04\ SiO_2 + 0.04\ H_2O \quad (11)$$

Analcime Dawsonite Chalcedony

whose thermodynamic equilibrium constant can be rearranged as follows:

$$\log f_{CO_2} = \log K/0.96 \quad , \tag{12}$$

assuming that all solid phases are pure and the aqueous phase is dilute. Based on the thermodynamic data of the EQ3/6 database (derived from Robie *et al.*, 19953), the f_{CO_2} of analcime-dawsonite-chalcedony coexistence is 0.23 bar at 60°C, 7.2 bar at 100°C, 296 bar at 150°C and 7800 bar at 200°C. In other words, relatively low CO_2 fugacities (0.1-0.9 bar) are needed to convert analcime in dawsonite at low temperatures (50-75°C), whereas this conversion requires very high CO_2 fugacities (1.1 to 7.8 kbar) at 170-200°C! Since Kaszuba et al. (2003, 2005) worked at 200°C, 200 bar, the presence of analcime and the absence of dawsonite in their experimental runs is consistent with these simple thermodynamic considerations. Also the activity-fugacity plots of Figure 11 indicate that high CO_2 fugacities are needed to stabilise dawsonite at high temperatures.

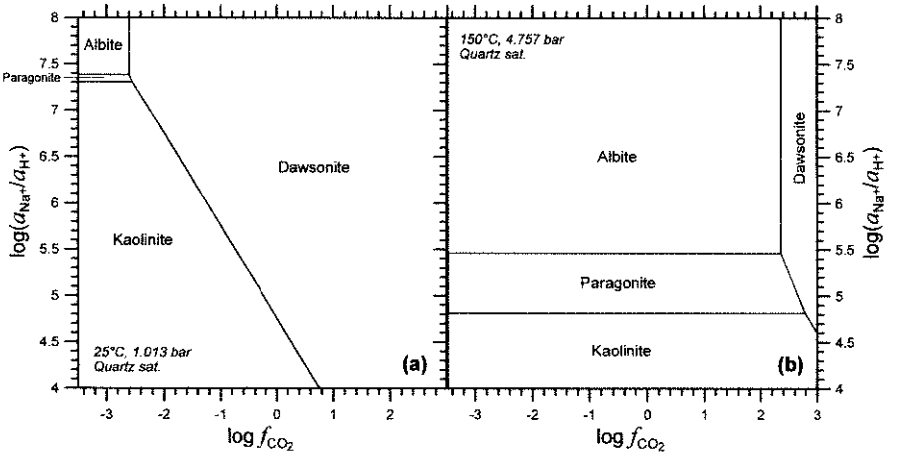


Figure 11. Activity-fugacity plots for the Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O-CO_2 system at quartz saturation and (a) 25°C, 1.013 bar and (b) 150°C, 4.757 bar

[3] Dawsonite has been the subject of several recent studies aimed at elucidating its thermodynamic properties (Bénézeth *et al.*, 2007) and kinetic parameters (Hellevang *et al.*, 2005). The thermodynamic data of dawsonite, derived from the experiments of Benezeth *et al.* (2007) show very small differences with those previously compiled by Robie and Hemingway (1995).

6. GEOCHE AL MODELLING OF HIGH-SALINITY AQUEOUS SOLUTIONS

Highly permeable layers in sedimentary basins at depths greater than ~800 m are considered to be the main target for the geological storage of carbon dioxide (Metz *et al.*, 2005). As discussed above, CO_2 is expected to dissolve in brines typically hosted in these sedimentary basins and the resulting highly reactive fluids are expected to interact with aquifer rocks. These processes can be predicted by geochemical modelling, but the interaction parameters among solute species in brines, at the pressure and temperature of the aquifer of interest, are needed to compute their activity coefficients, for instance through the Pitzer's theory.

Indeed, to model ionic interactions in highly saline solutions it is compulsory to supersede mere electrostatic approaches (i.e., the Debye-Hückel theory and alike, which are independent from the chemical nature of the ions and depend only on their charges as well as on the ionic strength of the medium) for others (called, on the whole, Specific Ion Interaction, SIT, methods4) embodying short-range forces through specific ion-interaction coefficients for single pairs or triplets entering the specific chemical system (such as the methods of Brønsted-Guggenheim-Scatchard, Pitzer and Brewer and the Pitzer's virial coefficient equations). Of course, this route, even though unavoidable, implies to gather a huge number of information from experimental determinations and/or by means of extra-thermodynamic considerations, and much work have still to be performed in forthcoming years to create comprehensive reference databases allowing to deal with natural systems.

In fact, Pitzer's interaction parameters are known for main dissolved cations, anions, aqueous silica and dissolved CO_2, but there is still a lack of knowledge for Al^{3+} ion and the aqueous complexes $AlOH^{2+}$ and AlO^{+}, which are expected to be the main dissolved species of Al under the acidic to slightly acidic conditions achieved upon dissolution of CO_2 in brines, in spite of some recent investigations (e.g., Christov *et al.*, 2007; Accornero & Marini, 2008 a,b).

In particular, the Pitzer's interaction parameters (λN-j) for Al^{3+}, $AlOH^{2+}$ and AlO+ with both dissolved SiO_2 (in the range 25-300°C) and aqueous CO_2 (in the interval 0-90°C) were estimated by Accornero & Marini (2008 a,b) based on the empirical linear relationships relating the λN-j and the so called surface electrostatic field, that is the ratio between the absolute value of the charge, Zj, and the electrostatic radius, re,j, of the j-th cation, relying on previous suggestions of Schott and Dandurand (1987) and Azaroual *et al.* (1997). At each considered temperature, electrostatic radii were computed through the equation (Shock & Helgeson, 1988):

[4] see Guggenheim and Turgeon (1955), Lewis et al. (1961), Grenthe and Wanner (2000) and quoted references.

$$r_{e,j,T} = \frac{Z_j \cdot (\eta \cdot Y_T - 100)}{S^{\circ}_{j,T} - 71.5 \cdot |Z_j|}, \quad (13)$$

where the constant η takes the value 1.66027 · 105 Å cal mol-1, YT is the Born function (Helgeson & Kirkham, 1974):

$$Y_T = \frac{1}{\varepsilon^2} \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P \quad (14)$$

involving the dielectric constant of water ε and $S^{\circ}_{j,T}$ is the entropy of the j-th cation, which was calculated by means of the code SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992) based on the thermodynamic properties of Shock et al. (1997). These empirical relationships between the λN-j and the electrostatic field were derived at various temperatures within the experimental ranges from the λN-j involving Na^+, K^+, Mg^{2+} and Ca^{2+} ions given by Azaroual *et al.* (1997) for SiO_2(aq) and He and Morse (1993) for CO_2(aq).

Interestingly, the Pitzer's interaction parameter thus obtained for the pair CO_2(aq)-Al^{3+} at 25°C, 0.298 is satisfactorily close to the value derived from the measured solubilities of CO_2 in concentrated solutions of $AlCl_3$ and $Al_2(SO_4)_3$ (Kobe & Williams, 1935; Yasunishi & Yoshida, 1979), 0.270 ± 0.004 (2σ).

The Pitzer's interaction coefficients for Al^{3+}, $AlOH^{2+}$ and AlO^+ with dissolved SiO2 were tested against the solubility of kaolinite determined at ambient temperatures in $HCl/AlCl_3$ aqueous media (Kittrick, 1966) and at 25°C in $HNO_3/NaNO_3$ aqueous solutions (May *et al.*, 1986). In all these experiments ionic strength does not exceed 0.12 mol/kg. It was found that the log K values of the kaolinite dissolution reaction computed adopting the Pitzer's equations are close to those calculated using the Debye-Hückel equation, with deviations not exceeding 0.11-0.12 log units, although this condition is needed, but not sufficient, to prove the validity of the Pitzer's interaction coefficients estimated by Accornero & Marini (2008 a,b).

Then, Accornero and Marini (2008 b) performed reaction path modelling of the injection of high-pressure CO_2 into a hypothetical sandstone aquifer constituted by albite, quartz and kaolinite in equal amounts (by volume) and containing an aqueous phase with a total chloride concentration of either 0.03 or 3 mol/kg. This exercise was repeated twice, adopting alternatively the Pitzer's equations and the ion pairing model. Temperature and CO_2 fugacity were kept constant at 80°C and 111 bar, respectively. This f_{CO_2} value corresponds to a P_{CO_2} of 150 bar, based on the thermophysical properties of carbon dioxide reported by Linstrom & Mallard (2005). The two runs for chloride concentration of 3 mol/kg (one based on the Pitzer's equations and the other relying on the Debye-Hückel equation) show significant differences in the

amounts of both primary minerals destroyed and secondary minerals produced, as well as in the pH values and concentrations of dissolved Al, C and Si of the aqueous solution. In contrast, the two runs for chloride concentration of 0.03 mol/kg (Pitzer- and Debye-Hückel-based) are fully comparable in terms of water chemistry and quantities of both primary minerals destroyed and secondary minerals produced.

These results confirm that modelling of reactive effects in sedimentary basins hosting high-salinity aqueous solutions and representing the main target of geological storage of CO_2 requires adequate consideration of specific interactions among solute species, for instance adopting the Pitzer's theory.

7. CONCLUSIONS

In principle, available computer codes allow one to simulate chemical reactions among CO_2, the aqueous solution and the aquifer solid phases at the specific P, T reservoir conditions. In practice, the use of these geochemical tools is still hindered by the incompleteness of the thermodynamic and kinetic databases, including the specific interaction parameters which are needed to compute activity coefficients of aqueous solutes adopting the Pitzer's theory or similar approaches.

Therefore, the reactive effects expected upon injection of pressurised CO_2 in sedimentary basins hosting high-salinity aqueous solutions (e.g., the changes in the composition of the aqueous phase and the amounts of destroyed primary minerals and produced secondary minerals), cannot be predicted with a very high precision by means of computer simulations at present.

Nevertheless, geochemical modelling represents the only tool available for evaluating long-term reactive effects occurring as a consequence of geological disposal of carbon dioxide. Although laboratory and field experiments may be improved, their duration cannot be extended up to multiples of the life time of human beings. In contrast, there is no time limitation for computer experiments, which have to be improved in future for understanding the long-term evolution of the system of interest.

Acknowledgements – This contribution was developed from a presentation to the Seminar "Captura y Almacenamiento de CO_2", which has been perfectly organised by Prof. Dr. Emilio Galán on behalf of the Real Academia Sevillana de Ciencias. The senior author would like to thank the organiser of that meeting for his kind invitation as well as the editors of this volume for their patience.

8. REFERENCES

Accornero, M.; Marini, L. (2008a) Improvement of the Pitzer thermodynamic database of the EQ3/6 software package for the geochemical modeling of geological CO_2 disposal. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 10, EGU General Assembly 2008.

Accornero, M.; Marini, L. (2008b) Empirical prediction of the Pitzer's interaction parameters for cationic Al species with both $SiO_{2(aq)}$ and $CO_{2(aq)}$. Implications for the geological disposal of CO_2. *Appl. Geochem.* (submitted).

Accornero, M.; Marini, L. (2008c) The Double Solid Reactant Method for modeling the release of trace elements from dissolving solid phases: I. Outline and limitations. *Environmental Geology* (in press) DOI 10.1007/s00254-007-1112-0.

Arisi Rota, F.; Brondi, A.; Dessau, G.; Branzini, M.; Stea, B.; Vighi, L. (1971) I giacimenti minerari. In: "*La Toscana Meridionale. Fondamenti geologico-minerari per una prospettiva di valorizzazione delle risorse naturali*". *Rendiconti S.I.M.P.*, **27**, 357-544.

Arts, R.; Eiken, O.; Chadwick, A; Zweigel, P.; van der Meer, L.; Zinszner, B. (2004) Monitoring of CO_2 injected at Sleipner using time-lapse seismic data. *Energy*, **29**, 1383-1392.

Azaroual, M.; Fouillac, C.; Matray, J.M. (1997) Solubility of silica polymorphs in electrolyte solutions, I. Activity coefficient of aqueous silica from 25° to 250°C, Pitzer's parameterisation. *Chem Geol.*, **140**, 155-165.

Baldi, P.; Bellini, S.; Ceccarelli, A.; Fiordalisi, A.; Squarci, P.; Taffi, L. (1994) Correlazioni fra le anomalie termiche ed altri elementi geofisici e strutturali della Toscana Meridionale. *Studi Geol. Camerti*, **1**, 139-149.

Bénézeth, P.; Palmer, D.A.; Anovitz, L.M.; Horita, J. (2007) Dawsonite synthesis and reevaluation of its thermodynamic properties from solubility measurements: Implications for mineral trapping of CO_2. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 4438–4455.

Bethke C.M. (2008) *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*. Second Edition. Cambridge University Press, 543 pp.

Bickle, M.; Chadwick, A.; Huppert, H.E.; Hallworth, M.; Lyle, S. (2007) Modelling carbon dioxide accumulation at Sleipner: Implications for underground carbon storage. *Earth Planet. Sci. Letters*, **255**, 164-176.

Bruni, J.; Canepa, M.; Cipolli, F.; Marini, L.; Ottonello, G.; Vetuschi Zuccolini, M.; Chiodini, G.; Cioni, R.; Longinelli, A. (2002) Irreversible water-rock mass transfer accompanying the generation of theneutral, Mg-HCO_3 and high-pH, Ca-OH spring waters of the Genova province, Italy. *Appl. Geochem.*, **17**, 455-474.

Chadwick, R.A.; Zweigel, P.; Gregersen, U.; Kirby, G.A.; Holloway, S.; Johannessen, P.N. (2004) Geological reservoir characterization of a CO_2 storage site: The Utsira Sand, Sleipner, northern North Sea. *Energy*, **29**, 1371–1381.

Christov, C.; Dickson, A.G.; Moller, N. (2007) Thermodynamic modeling of aqueous aluminum chemistry and solid-liquid equilibria to high solution concentration and temperature. I. The acidic H-Al-Na-K-Cl-H_2O system from 0 to 100 °C. *J. Solution Chem.* **36**, 1495–1523.

Cipolli, F.; Gambardella, B.; Marini, L.; Ottonello, G.; Vetuschi Zuccolini, M. (2004) Geochemistry of high-pH waters from serpentinites of the Gruppo di Voltri (Genova, Italy) and reaction path modeling of CO_2 sequestration in serpentinite aquifers. *Appl. Geochem.*, **19**, 787-802.

De Donder, T. (1920) *Leçons de Thermodynamique et de Chimie-Physique.* Gauthier-Villars, Paris.

Denbigh K. (1971) *The principles of chemical equilibrium.* Third Edition. Cambridge University Press, 494 pp.

Ennis-King, J.P.; Paterson L. (2003) Role of convective mixing in the long-term storage of carbon dioxide in deep saline formations. Presented at Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, 5–8 October 2003, SPE paper no. 84344.

Gaus, I.; Azaroual, M.; Czernichowski-Lauriol, I. (2005) Reactive transport modelling of the impact of CO_2 injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). *Chem. Geol.*, **217**, 319-337.

Golab, A.N.; Carr, P.F.; Palamara, D.R. (2006) Influence of localised igneous activity on cleat dawsonite formation in Late Permian coal measures, Upper Hunter Valley, Australia. *Int. Jour. Coal Geol.*, **66**, 296-304.

Golab, A.N.; Hutton, A.C.; French, D. (2007) Petrography, carbonate mineralogy and geochemistry of thermally altered coal in Permian coal measures, Hunter Valley, Australia. *Int. Jour. Coal Geol.*, **70**, 150-165.

Grenthe, I.; Wanner H. (2000) *Guidelines for the extrapola ion to zero ionic strength.* AEN-NEA report TDB-2, 34 pp. http://www.nea.fr/html/dbtdb/guidelines/tdb2.pdf

Guggenheim, E.A. and Turgeon, J. C. (1955) Specific interaction of ions. *Trans. Faraday Soc.* , **51**, 747. DOI: 10.1039/TF9555100747.

He, S.; Morse, J.W. (1993) The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO_4 solutions from 0 to 90°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 3533-3554.

Hellevang, H.; Aagaard, P.; Oelkers, E.; Kvamme, B. (2005) Can dawsonite permanently trap CO_2? *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 8281-8287.

Helgeson, H.C. (1968) Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions: I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**, 853-877.

Helgeson, H.C.; Kirkham, D.H. (1974) Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. *Am. J. Sci.*, **274**, 1089-1198.

Helgeson, H.C.; Garrels, R.M.; Mackenzie, F.T. (1969) Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and

aqueous solutions: II. Applications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 455-481.

Helgeson, H.C.; Brown, T.H.; Nigrini, A.; Jones, T.A. (1970) Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 569-592.

Hitchon, B. (Ed.) (1996) *Aquifer Disposal of Carbon Dioxide*. Geoscience Publishing Ltd, Sherwood Park, Alberta, Canada.

Holloway, S.; Chadwick, A.; Lindeberg, E.; Czernichowski-Lauriol, I.; Arts, R. (Eds.) (2004) *Best Practice manual: Saline Aquifer CO_2 Storage Project (SACS)*, 53 pp.

IPCC (2000) *IPCC Special Report. Emission Scenarios. Summary for Policymakers*. Cambridge University Press, also available at http://www.grida.no/climate/ipcc/spmpdf/sres-e.pdf

Johnson, J.W.; Oelkers, E.H.; Helgeson, H.C. (1992) SUPCRT 92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000°C. *Computers & Geosciences*, **18**, 899-947.

Johnson, J.W.; Nitao, J.J.; Steefel, C.I.; Knauss, K.G. (2001) Reactive transport modeling of geologic CO_2 sequestration in saline aquifers: the influence of intra-aquifer shales and the relative effectiveness of structural, solubility, and mineral trapping during prograde and retrograde sequestration. First National Conference on Carbon Sequestration. National Energy Technology Laboratory, Washington D.C., http://www.netl.doe.gov

Kaszuba, J.P.; Janecky, D.R.; Snow, M.G. (2003) Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200°C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Appl. Geochem.*, **18**, 1065–1080.

Kaszuba, J.P.; Janecky, D.R.; Snow, M.G. (2005) Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: Relevance to the integrity of a geologic carbon repository. *Chem. Geol.*, **217**, 277-293.

Kittrick, J.A. (1966) Free energy of formation of kaolinite from solubility measurements. *Am. Mineral.*, **51**, 1457-1466.

Knauss, K.G.; Johnson, J.W.; Steefel C.I. (2005) Evaluation of the impact of CO_2, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO_2. *Chem. Geol.*, **217**, 339– 350.

Kobe, K.A.; Williams, J.S. (1935) Confining liquids for gas analysis. Solubility of carbon dioxide in salt solutions. *Ind. Eng. Chem.*, **7**, 37-38.

Lackner, K.S.; Wendt, C.H.; Butt, D.P.; Joyce, E.L.Jr.; Sharp, D.H. (1995) Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy*, **20**, 1153-1170.

Lackner, K.S.; Butt, D.P.; Wendt, C.H. (1997) Progress on binding CO_2 in mineral substrates. *Energy Convers. Mgmt.*, **38**, S259-S264.

Lewis, G. N.; Randall, M.; Pitzer, K. S.; Brewer, L., (1961) *Thermodynamics*, New York: McGraw-Hill, 2nd ed. 723 p.

Lindeberg, E.; Wessel-Berg, D. (1997) Vertical convection in an aquifer column under a gas cap of CO_2. *Energy Convers. Mgmt.*, 38 (Suppl.), S229–S234.

Linstrom, P.J. and Mallard, W.G. (Eds.) (2005) NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. http://webbook.nist.gov/chemistry/

Metz, B.; Davidson, O.; de Coninck, H.; Loos, M.; Meyer, L. (Eds.) (2005) *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge University Press, New York, 431 pp.

Marini, L. (2007) *Geological sequestration of carbon dioxide: Thermodynamics, kinetics, and reaction path modeling*. Developments in Geochemistry, Elsevier Science, 453 pp.

Marini, L.; Chiodini, G. (1994) The role of carbon dioxide in the carbonate-evaporite geothermal systems of Tuscany and Latium (Italy). *Acta Vulcanologica*, **5**, 95-104.

Marini, L.; Ottonello, G. (Eds.) (2002). *Atlante degli acquiferi della Liguria. Volume III: Le acque dei complessi ofiolitici (bacini: Arrestra, Branega, Cassinelle, Cerusa, Erro, Gorzente, Leira, Lemme, Lerone, Orba, Piota, Polcevera, Rumaro, Sansobbia, Stura, Teiro, Varenna, Visone*, Pacini Editore, Pisa, 102 pp.

May, H.; Kinniburgh, D.G.; Helmke, P.A.; Jackson, M.L. (1986) Aqueous dissolution, solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicate clay minerals: Kaolinite and smectites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1667-1677.

Moore, J.; Adams, M.; Allis, R.; Lutz, S.; Rauzi, S. (2005) Mineralogical and geochemical consequences of the long-term presence of CO_2 in natural reservoirs: An example from the Springerville–St. Johns Field, Arizona, and New Mexico, U.S.A. *Chem. Geol.*, 217, 365– 385.

Nooner, S.L.; Eiken, O.; Hermanrud, C.; Sasagawa, G.S.; Stenvold, T.; Zumberge, M.A. (2007) Constraints on the in situ density of CO2 within the Utsira formation from time-lapse seafloor gravity measurements. *Int. J. Greenhouse Gas Control.*, 1, 198-214

Palmarini G. (1833) *Descrizione dell'Acqua Solforea detta Acqua Santa presso Voltri*. Tipografia Ponthenier e F., Genova, 33 pp.

Prigogine, I. (1955) *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*. Wiley, New York.

Reed M.H. (1997) Hydrothermal alteration and its relationship to ore fluid composition. In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 3d Edition* (H. L. Barnes, editor), Wiley, 517-611.

Robie, R.A.; Hemingway, B.S. (1995) *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures*. U.S. Geological Survey Bulletin 2131, 461 pp.

Shock, E.L.; Helgeson, H.C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures:

Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2009-2036.

Shock, E.L.; Sassani, D.C.; Willis, M.; Sverjensky, D.A. (1997) Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 907-950.

Schott, J.; Dandurand, J.-L. (1987) Prediction of the thermodynamic behavior of aqueous silica in aqueous complex solutions at various temperatures. In: H.C. Helgeson (Ed.), *Chemical Transport in Metasomatic Processes*. Reidel, Dordrecht, 733-754.

Teng, H.; Yamasaki, A. (2000) Dissolution of buoyant CO_2 drops in a counterflow water tunnel simulating the deep ocean waters. *Energy Convers. Mgmt.*, **41**, 929-937

Torp, T. A.; Gale, J. (2004) Demonstrating storage of CO_2 in geological reservoirs: The Sleipner and SACS projects. *Energy*, **29**, 1361–1369.

Wolery, T.J. (1979) *Calculation of chemical equilibrium between aqueous solutions and minerals: the EQ3/6 software package*. Report UCRL-52658, Lawrence Livermore National Laboratory. Livermore.

Wolery, T.J. (1992) *EQ3NR, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide and related documentation (version 7.0)*. Report UCRL-MA-110662 PT III. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore.

Wolery, T.J.; Daveler, S.A. (1992) *EQ6, A computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0)*. Report UCRL-MA-110662 PT IV. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore.

Wolery, T.W.; Jarek, R.L. (2003) *Software user's manual. EQ3/6, Version 8.0*. Sandia National Laboratories – U.S. Dept. of Energy Report.

Worden, R.H. (2006) Dawsonite cement in the Triassic Lam Formation, Shabwa Basin, Yemen: A natural analogue for a potential mineral product of subsurface CO_2 storage for greenhouse gas reduction. *Marine and Petroleum Geology*, **23**, 61-77.

Xu, T.; Apps, J.A.; Pruess, K. (2000) *Analysis of mineral trapping for CO_2 disposal in deep aquifers*. Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-47315, Berkeley, California.

Xu, T.; Apps, J.A.; Pruess, K. (2004) Numerical simulation of CO_2 disposal by mineral trapping in deep aquifers. *Appl. Geochem.*, **19**, 917-936.

Yasunishi, A.; Yoshida, F. (1979) Solubility of carbon dioxide in aqueous electrolyte solutions. *J. Chem. Eng. Data*, **24**, 11-14.

Zerai, B.; Saylor, B.Z.; Matisoff, G. (2006) Computer simulation of CO_2 trapped through mineral precipitation in the Rose Run Sandstone, Ohio. *Appl. Geochem.*, **21**, 223-240

CAPÍTULO VIII

INVESTIGACIÓN DEL SUBSUELO ORIENTADA AL ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DE CO_2

José Pedro Calvo Sorando
Instituto Geológico y Minero de España
C/ Ríos Rosas 23, 28003 Madrid

Resumen

Los tipos de formaciones y estructuras geológicas más propicios para el almacenamiento profundo de CO_2 han sido ampliamente documentados en la literatura científica y técnica generada en los últimos años. El almacenamiento geológico de CO_2 supone el desarrollo de un conjunto de tecnologías novedosas que toman como base las técnicas de investigación del subsuelo utilizadas por las compañías petroleras a lo largo de varias décadas. En España se han llevado a cabo diversos estudios dirigidos a la evaluación de potenciales emplazamientos para el almacén geológico de CO_2, aunque se carece de un plan detallado y sistemático de selección de zonas favorables en el que se plasmen claramente los criterios que definan dicha 'favorabilidad', propiciando simultáneamente la definición de zonas excluyentes. El Instituto Geológico y Minero de España tiene preparado un Plan de Selección de Almacenamientos Geológicos de CO_2, que continúa y amplía estudios preliminares desarrollados por este Organismo, en colaboración con otros organismos de investigación y empresas.

Palabras clave: almacenamiento geológico, criterios de selección, España

Abstract

More suitable geological structures for carbon dioxide storage have been largely documented in the scientific and technical literature available in recent years. CO_2 geological storage implies development of new technologies that are based on subsurface geophysical and geological techniques commonly used by oil companies. In Spain, a number of surveys dealing with the evaluation of potential locations suitable for CO_2 storage have been already carried out. However, no detailed and systematic research programmes have been yet undertaken neither to select the most favourable zones nor to exclude unsuitable areas for CO_2 storage. The Spanish Geological Survey (IGME) gets ready a Program for Selection of Geological Sites for CO_2 Storage that enlarges previous preliminary surveys in collaboration with research institutions and companies.

Key-words: geological storage, suitable areas, Spain.

1. INTRODUCCIÓN

El almacenamiento geológico de CO_2 supone el desarrollo de un conjunto de tecnologías novedosas que toman como base las técnicas de investigación del subsuelo utilizadas por las compañías petroleras a lo largo de varias décadas. Junto con la exploración y prospección de hidrocarburos (petróleo y gas), la investigación geológica y geofísica del subsuelo se ha centrado también en la exploración de tipos diversos de yacimientos minerales así como en la detección de reservorios de agua subterránea, en algunos casos almacenada en ambientes muy profundos.

Más recientemente, la investigación del subsuelo para el almacenamiento temporal de gas o de aire comprimido, el almacenamiento geológico subterráneo de residuos radiactivos y la investigación de recursos geotérmicos ("roca caliente seca" o "energía geotérmica estimulada") se añade a los retos de investigación geológica y geofísica tradicionales.

El desarrollo de técnicas de investigación del subsuelo ha adquirido con todo ello una notable madurez. La sísmica de reflexión de alta resolución 3D y 4D proporciona una información muy detallada de las estructuras geológicas profundas que constituyen potenciales almacenes de hidrocarburos y las formaciones que los sellan (Fig. 1). Otras técnicas de investigación geofísica, como la gravimetría o la teluro-magnética, aportan información de enorme interés al conocimiento de la geología del subsuelo.

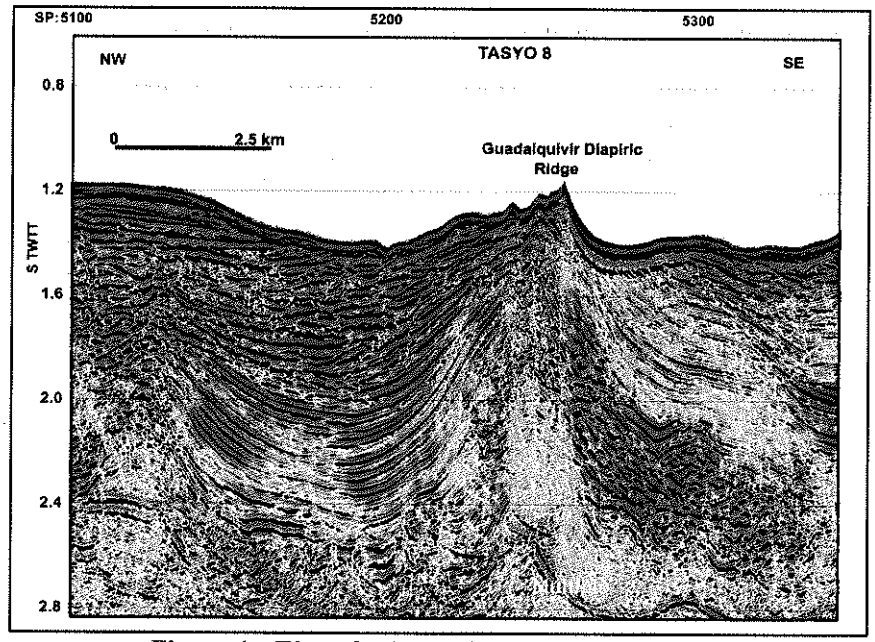


Figura 1.- Ejemplo de perfil sísmico de reflexión

2. ESPECIFICIDAD DE LA INVESTIGACIÓN DEL SUBSUELO ORIENTADA AL ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DE CO_2

La sísmica de reflexión, esencial en la investigación de hidrocarburos, es directamente aplicable a la investigación de zonas favorables para el almacenamiento geológico de CO_2, con la particularidad de que las formaciones y estructuras geológicas objetivo se sitúan en una franja de profundidades comprendida entre los 700-1200 m.

A esas profundidades, se posibilita una serie de reacciones que conducen previsiblemente a la fijación de CO_2 en estado supercrítico, esto es, en un estado en que ocupa un volumen unas 400 veces inferior a si fuera gas, con lo que se optimiza el almacenamiento. La efectividad de este procedimiento es clara y viene apoyada por los siguientes datos: una tonelada de CO_2 en condiciones normales (0° C y 1 bar de presión) ocupa un volumen de 509 m^3 mientras que una tonelada de CO_2 a 35° C de temperatura y 100 bars ocupa 1,39 m^3. Si consideramos una formación rocosa permeable con un 30% de porosidad situada entre 700 y 1200 m de profundidad (en la que, dependiendo del gradiente geotérmico, se darían las condiciones de temperatura y presión antes señaladas, implicando que el CO_2 se encuentra en estado supercrítico), la tonelada de CO_2 ocuparía un volumen de unos 6 m^3 dentro de la roca almacén.

Los cálculos anteriores deben ir complementados con la formulación de modelos hidrodinámicos de flujo del CO_2 en estado supercrítico durante y después de su inyección en la formación almacén investigada, lo que supone la evaluación clara de las características de las estructuras geológicas del subsuelo y, en particular, la evolución lateral, tanto geométrica como de facies, de éstas. En los lugares donde se está lleva a cabo almacenamiento geológico de CO_2, caso del yacimiento de Sleipner, en el Mar del Norte, la sísmica de reflexión de alta resolución proporciona imágenes de la pauta de emplazamiento del fluido en la Formación Utsira, constituida básicamente por areniscas, a lo largo del tiempo (Fig. 2).

Junto con la delimitación de estructuras almacén y sello que favorezcan el almacenamiento geológico de CO_2, la investigación geológica y geofísica debe ir dirigida de forma complementaria a la detección de fallas y conjuntos rocosos fisurados que pueden ser pasos para el escape del fluido almacenado. De esta forma, la investigación del subsuelo se convierte en un aspecto decisivo dentro del concepto de estricta seguridad planteado para las operaciones de almacenamiento de CO_2. El diseño de los sistemas de monitorización vendrá condicionado por la imagen del terreno derivada de la investigación geológica y geofísica.

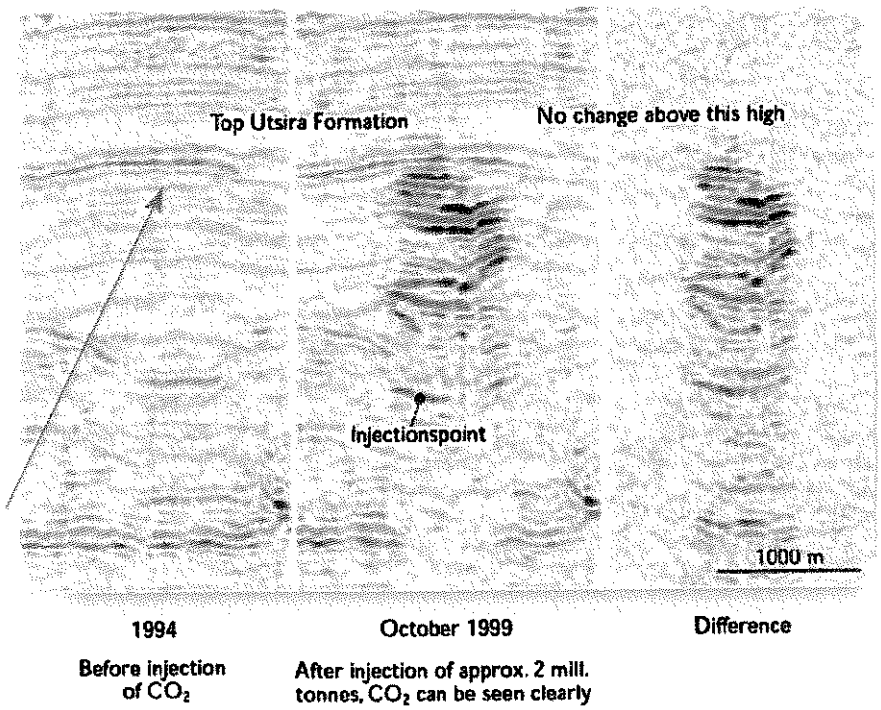


Figura 2.- Evolución en el tiempo, mediante sísmica de reflexión 3D, de la inyección de CO_2 en el almacenamiento geológico de Sleipner, Mar del Norte

La información de subsuelo obtenida con la utilización de las técnicas señaladas anteriormente se complementa y precisa mediante la realización de sondeos mecánicos dirigidos a caracterizar las formaciones rocosas almacén y las que constituyen su sello. La realización de estos sondeos permite la obtención de diagrafías de pozo y toma de muestras en forma de ripios y testigos continuos. Estos últimos son imprescindibles para la modelización del comportamiento del CO_2 almacenado ya que permiten caracterizar petrofísicamente la roca almacén y, en función de su composición y textura, predecir la reactibilidad y productos diagenéticos resultantes. El concepto es que las reacciones entre el fluido almacenado y los componentes minerales de la roca conducen, con el paso del tiempo, a la formación de nuevos minerales, lo que supone una estabilización del conjunto.

El tipo de investigación de subsuelo que se ha descrito está plenamente en consonancia con la reciente Propuesta de Directiva Europea 2008/15, según la cual la formación geológica en la que se almacenará esta sustancia (a) debe tener unos requisitos mínimos de porosidad y permeabilidad, (b) debe estar asociada geométricamente con una formación geológica impermeable

confinante, y (c) debe tener una capacidad de almacenamiento superior a la de la emisión durante la vida útil del foco emisor (por ejemplo, una central térmica). A estos requisitos se une el que el uso de la formación geológica en la que se almacene CO_2 no supondrá la afección a otros recursos naturales y, al tiempo, se deberá tener asegurada la estanqueidad, estabilidad y seguridad de la operación.

3. TIPOS DE FORMACIONES MÁS PROPICIAS PARA EL ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DE CO_2

Los tipos de formaciones y estructuras geológicas más propicios para el almacenamiento profundo de CO_2 han sido ampliamente documentados en la literatura científica y técnica generada en los últimos años: 1) capas de carbón ricas en metano, 2) yacimientos agotados o en proceso de agotamiento de hidrocarburos (petróleo y gas), 3) acuíferos salinos profundos, y 4) cavidades en formaciones salinas. Los tres primeros tipos se postulan como objetivos más destacados, aunque su presencia y capacidad de almacenamiento, es decir, sus dimensiones, están condicionados por los rasgos geológicos específicos de cada territorio.

Ejemplos de yacimientos de de petróleo y gas en los que se están desarrollando operaciones de almacenamiento de CO_2 o se está investigando su potencial son los de In-Salah (Argelia), Weyburn (Canadá) y Otway (Australia). Asimismo se están realizando experiencias en formaciones con capas de carbón en las que se puede recuperar metano, como es el caso de Puertollano (Ciudad Real) y Asturias. Las experiencias más sólidas en lo que se refiere a acuíferos salinos profundos son las de Sleipner (Noruega), donde se viene inyectando CO_2 a razón de aproximadamente un millón de Tm/año desde mitad de los años noventa, y la planta piloto de Ketzin (Alemania) (Fig. 3), cuyas operaciones de almacenamiento de CO_2, a razón de unas 60.000 Tm/año, se han iniciado en 2007. En la figura 4 se muestra la situación de los diferentes proyectos de almacenamiento geológico de CO_2 actualmente en marcha en el mundo.

Existe una relativamente amplia literatura sobre la captura y almacenamiento de CO_2 (CAC, en su abreviación en castellano) y también, en particular, sobre las características de los tipos de potenciales almacenes geológicos de CO_2. Entre los volúmenes impresos que abordan esta temática se pueden destacar los libros publicados por Baines y Worden (2004), Benson, S. y Cook, P. (2005), Braunschweig (2005), Lombardi et al. (2006), Bachu et al. (2007) y Marini (2007). A ello se añade la abundante información publicada en forma de "proceedings" y en formato CD con motivo de reuniones temáticas de carácter nacional e internacional. De igual forma, la información expuesta en internet es amplísima y puede encontrarse en las páginas web de plataformas y asociaciones relacionadas con la captura y almacenamiento de CO_2, así como en las generadas por proyectos de investigación y desarrollo sobre esta temática. Por citar algunos ejemplos de estas formas de organización, de carácter más o

menos continuo a nivel nacional e internacional, se señalará la Plataforma Tecnológica Española del CO_2 (www.peco2.es), la Asociación Española del CO_2, los proyectos Castor, GESTCO, Geocapacity, las redes CO2NET, Energ, etc.

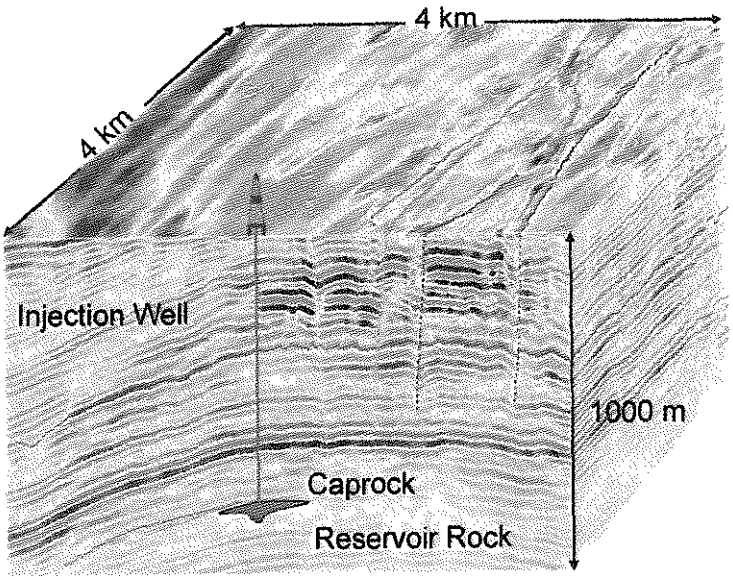


Figura 3.- Imagen en sísmica 3D de la estructura subterránea en la planta piloto de almacenamiento de CO_2 de Ketzin, Alemania (Fuente: CO_2SINK)

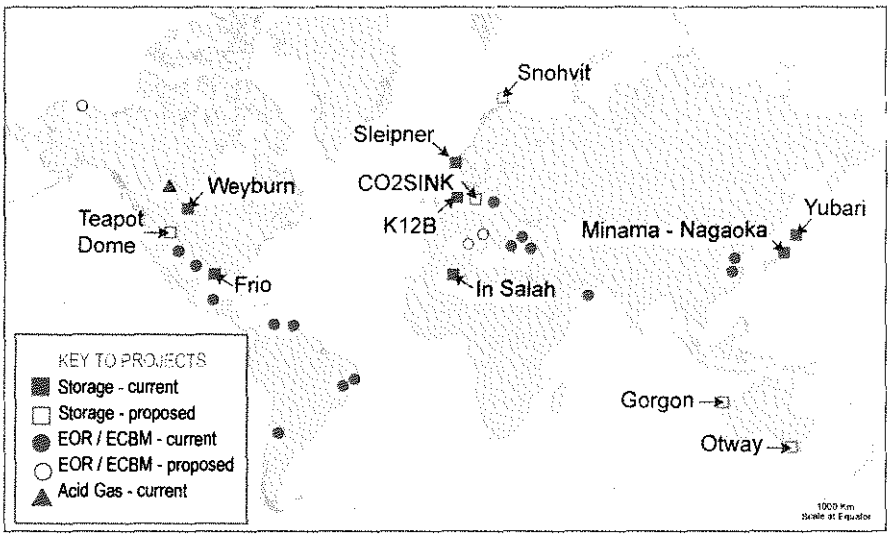


Figura 4.- Situación de los proyectos de almacenamiento geológico de CO_2 actualmente en desarrollo en el mundo

4. ANTECEDENTES, SITUACIÓN ACTUAL Y NECESIDAD DE UN PLAN DE SELECCIÓN DE ALMACENAMIENTOS GEOLÓGICOS DE CO_2 EN ESPAÑA

En España se han llevado a cabo diversos estudios dirigidos a la evaluación de potenciales emplazamientos para el almacén geológico de CO_2, e incluso en fechas recientes se han publicado en el BOE varias resoluciones de inscripción de propuestas de reserva provisional a favor del Estado de estructuras subterráneas susceptibles de ser almacenamientos de dióxido de carbono (FEE, 2008). En lo que se refiere al Instituto Geológico y Minero de España (IGME), su actividad en el campo del almacenamiento geológico de CO_2 es pionera y se remonta a finales de 2002 (Calvo Sorando et al., 2007), orientándose en aquel momento al estudio de metano en capas de carbón. Esta actividad se concretó en los años 2003 y 2004 en un estudio en colaboración con ELCOGAS sobre las posibilidades de almacenamiento de CO_2 en Puertollano. Posteriormente, se generó un Proyecto Singular Estratégico (PSE-CO_2) sobre Tecnologías Avanzadas de Generación, Captura y Almacenamiento de CO_2, con subvención del Ministerio de Educación y Ciencia. Dicho proyecto ha estado liderado por el CIEMAT y ha servido para ir agrupando a los principales actores del desarrollo de las tecnologías CAC en nuestro país. A partir de 2006, el proyecto CENIT CO_2, financiado por CDTI, ha impulsado de forma notable la investigación en CAC en España.

El desarrollo de los proyectos anteriormente citados ha sentado las bases para la constitución de organizaciones como la Plataforma Tecnológica Española del CO_2 y su forma jurídica más estable, la Asociación Española del CO_2, con presencia en ellas de una amplia representación de organismos públicos de investigación, universidades, fundaciones y empresas públicas y privadas con implicación en las tareas de I+D+i relacionadas con la CAC en nuestro país. En el listado bibliográfico que figura al final de este artículo se señalan algunos de los documentos y referencias electrónicas a las que dirigirse para una información más detallada sobre las actividades de estas organizaciones.

Buena parte de la actividad sobre investigación y desarrollo en CAC desarrollada se está realizando en colaboración internacional, generalmente en forma de proyectos y redes de grupos de investigación. Cabe destacar la labor realizada dentro de los proyectos Castor, GESTCO y Geocapacity, así como en el foro de la Plataforma Europea de Emisión Cero ((ZEFFPPE) y en las Redes CO_2NET y Energ Network.

Fruto de las experiencias señaladas anteriormente, la contribución de entidades públicas y privadas al desarrollo de aspectos relacionados con el almacenamiento geológico de CO_2 es creciente y en muchas de ellas se han creado grupos específicos de I+D+i en esta temática. En el caso del IGME, funciona desde hace cuatro años una unidad para el estudio del almacenamiento geológico de CO_2 y esta temática queda integrada en una de las siete Líneas

Estratégicas mayores en que se configura la actividad científico-técnica del Organismo.

No obstante, a pesar de todo el esfuerzo de integración de las iniciativas apuntadas y de la existencia de diversos estudios de carácter preliminar sobre evaluación de potenciales emplazamientos en España (Fig. 5) y de su capacidad de almacenamiento (IGME, 2006; Zapatero et al., 2008), se carece aún de un plan perfectamente detallado y sistemático de selección de zonas favorables en nuestro país, lo que debe suponer una plasmación clara de los criterios que definan dicha 'favorabilidad', propiciando simultáneamente la definición de zonas excluyentes.

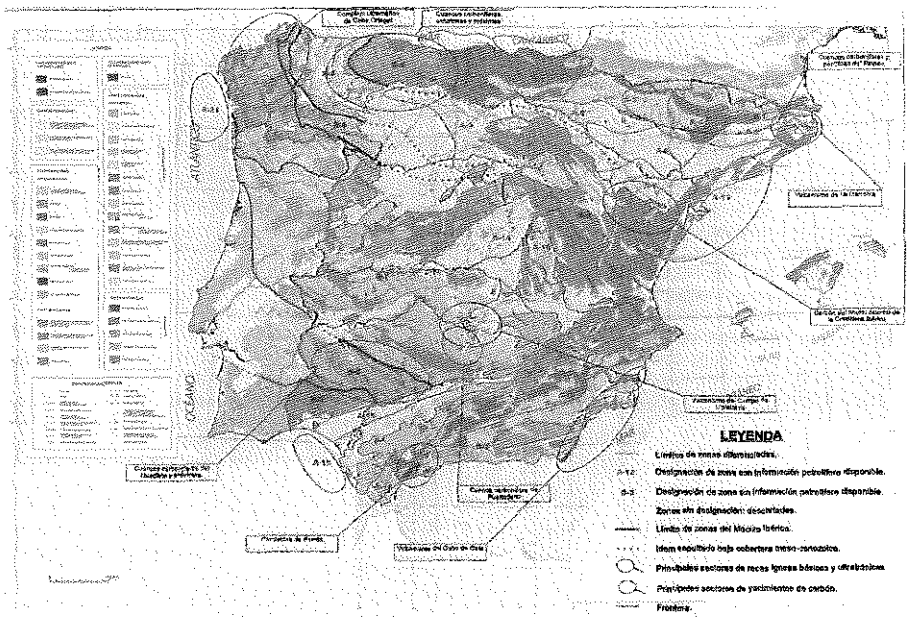


Figura 5.- Mapa en el que se muestra de forma preliminar la distribución de áreas potencialmente favorables para el almacenamiento geológico de CO_2 en España (IGME, 2006; Calvo Sorando et al., 2007)

El IGME tiene preparado un Plan de Selección de Almacenamientos Geológicos de CO_2, que continúa y amplía estudios preliminares desarrollados por este Organismo, en colaboración con otros organismos de investigación y empresas. Los objetivos generales del Plan son:

- Identificación y selección de formaciones geológicas en el subsuelo susceptibles de almacenar CO_2 en cantidad suficiente como para mitigar las emisiones de origen antrópico, y en un contexto geológico seguro y socioeconómico adecuado.

- Caracterización espacial en 3D (geometría de la formación, estructura, espesor, distribución de facies, etc) y de los parámetros físicos (litología, porosidad, permeabilidad, hidroquímica, etc) de los almacenes geológicos de CO_2 seleccionados.

Para alcanzar estos objetivos, se contemplan varias líneas de acción, entre las que destaca la dirigida a la **identificación y caracterización geológica** de unidades litoestratigráficas que, por su litología, espesor, porosidad, permeabilidad, estructuración, profundidad, etc, sean susceptibles de almacenar CO_2 en condiciones seguras.

El desarrollo de esta línea está previsto que se realice en etapas sucesivas, marcando claramente el final de cada una de ellas que posibilita el inicio de la siguiente.

En una *fase previa* se llevarán a cabo las siguientes actividades:

- Implementación de un sistema de calidad que regule los procedimientos de actuación científico-técnica y la toma de decisiones.
- Definición de factores excluyentes para el almacenamiento geológico de CO_2 (geológicos, socio-económicos, políticos y legales).
- Definición de parámetros y criterios de favorabilidad de unidades litoestratigráficas para su uso como almacenes. Estos criterios deberán ser georreferenciables.
- Establecimiento de valores numéricos (rangos) para cada uno de los criterios de favorabilidad.
- Implementación de un Sistema de Información Geográfica integrador de la información cartográfica necesaria para el proceso de selección de formaciones geológicas favorables y de aquella información georreferenciada relevante para el desarrollo de las diferentes etapas del Plan.

La *primera etapa* consiste en la **Preselección de áreas favorables** a partir de la información existente, áreas con formaciones geológicas cuyas características, disposición estructural y cobertera permitan considerarlas como potencialmente aceptables como almacenamiento de CO_2. Incluye las siguientes actividades:

- Recopilación de información geológica (superficie y subsuelo) y temática pluridisciplinar (socio-económica) del territorio.
- Elaboración de mapas a escala 1:200.000. Aplicación de factores excluyentes y de criterios de favorabilidad a cada una de las unidades litoestratigráficas.
- Superposición de "mapas de favorabilidad", por criterios, y **selección de áreas favorables** para el almacenamiento geológico de CO_2

La *segunda etapa*, **Selección de zonas favorables**, tiene los siguientes objetivos:

- Confirmar y redefinir la posición (situación y límites) de las formaciones almacén pre-seleccionadas y su idoneidad, reconociendo también las formaciones de sellado.
- Establecer modelos geológico-estructurales e hidrogeológicos que permitan evaluar la complejidad estructural y enmarcar el funcionamiento hidrogeológico local.
- Identificar, delimitar y seleccionar las zonas que reúnen las condiciones y factores geológicos e hidrogeológicos favorables para el almacenamiento geológico de CO_2.

El cumplimiento de estos objetivos supone 1) la realización de cartografías geológicas detalladas (escala 1:50.000) y reconocimientos de campo para el análisis estructural, sismotectónico y de facies, 2) geofísica de apoyo para valorar las características geométricas, petrofísicas, geomecánicas e hidráulicas de las formaciones previamente seleccionadas, 3) elaboración de cortes geológicos compensados y bloques diagrama 3D de las zonas con unidades litoestratigráficas favorables (ULF), teniendo en cuenta los binomios almacen-confinante, 4) realización de mapas de isolíneas de las ULF, en particular de isopacas e isobatas del techo de las formaciones almacén y confinante, 5) realización de estudios para la modelización hidrogeológica e hidrogeoquímica, y 6) aplicación de criterios de favorabilidad mediante Sistemas de Información Geográfica, superposición de mapas y **selección de posibles almacenes geológicos** de CO_2 (zonas favorables).

La *tercera etapa* consiste en la **Caracterización de almacenes geológicos de CO_2** en las zonas previamente seleccionadas, con el objetivo de:

- Evaluar las características de la formación almacén, así como las de las formaciones adyacentes y suprayacentes, determinando su disposición espacial y geometría.
- Evaluar los parámetros condicionantes de la capacidad de almacenamiento de CO_2 de las formaciones seleccionadas y la estanqueidad de la cobertera.
- Elaborar modelos conceptuales y matemáticos de la capacidad de almacenamiento de CO_2 y seleccionar lugares para la realización de ensayos piloto de inyección de CO_2.

Esta etapa de caracterización de almacenes supone la realización de cartografía geológica y estructural de detalle de las zonas seleccionadas, acompañada de cortes geológicos compensados y de bloques diagrama para

estimar la geometría en 3D de las formaciones almacén y confinante. Asimismo, incluye la realización de sísmica de reflexión de alta resolución para precisar geometrías de la formación almacén, confinante y adyacentes, la posición de discontinuidades sedimentarias y estructurales, y la identificación de fallas significativas que puedan afectar el almacenamiento.

La investigación del subsuelo en esta etapa, que es previa a la realización de ensayos de inyección y al diseño de sistemas de monitorización para control de la evolución del almacenamiento, se continuará con la perforación de un mínimo de 2-3 sondeos, con el desarrollo de un programa de diagrafías en sondeos, ensayos in situ y de laboratorio, y con la realización de ensayos hidrodinámicos y análisis para evaluar, en particular, la capacidad de movilización de fluidos en las formaciones almacén y la estanqueidad de las formaciones confinantes.

La caracterización de **almacenes geológicos de CO_2** llevada a cabo en este etapa del Plan contribuye a la actualización del modelo geológico-estructural de las zonas seleccionadas, así como a la modelización matemática de la variación espacial de los parámetros significativos de la formación almacén, y simulación de las condiciones y gradientes de presión y temperatura, y de la migración del CO_2 a inyectar, y de otras variaciones y/o alteraciones que se puedan producir en la formación almacén en las diferentes fases de la inyección de CO_2. Por último, se persigue en esta etapa del Plan el desarrollo de aplicaciones en el Sistema de Información Geográfica Implementado que permitan la explotación de la información de carácter gráfico y la alfanumérica asociada que se haya ido generando en las diferentes etapas del proyecto.

La descripción de este Plan de Selección de Almacenamientos Geológicos de CO_2 sirve para exponer de una forma resumida los principales trazos de la investigación del subsuelo dirigida a ese objetivo. Dicha investigación se nutre de las experiencias desarrolladas por muy diversos grupos de investigación y empresas trabajando a escala internacional y de las redes y plataformas tecnológicas que están contribuyendo de forma decidida al impulso de este tipo de operaciones.

5. COMENTARIOS FINALES

El almacenamiento geológico de CO_2 se propugna como una de las soluciones para la reducción de emisiones de este gas y, por tanto, como una de las herramientas disponibles para paliar los efectos no deseados del cambio climático. El desarrollo de las tecnologías de CAC forma parte de las recomendaciones hechas por el Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC, 2007) y asimismo es recogido de forma explícita en el documento elaborado en 2006 por el Ministerio de Medio Ambiente del *Plan Nacional de Adaptación al Cambio Climático* así como en el documento de *Estrategia Española de Cambio Climático y Energía Limpia. Horizonte 2007-2012-2020*,

aprobado por el Consejo de Ministros del 2 de Noviembre de 2007. En estos documentos se establece que España considera la CAC como una opción válida de mitigación del cambio climático, en paralelo con el desarrollo del uso de las energías renovables y el logro de la máxima eficiencia energética.

El desarrollo del almacenamiento geológico de CO_2 en nuestro país supone la determinación del potencial de esta tecnología en España, el apoyo a la I+D+i en colaboración con los centros de investigación nacionales así como con las empresas del sector, la cuantificación de la cantidad de CO_2 disponible para su captura y almacenamiento en las instalaciones españolas y el desarrollo de un marco jurídico de referencia.

Estas actuaciones deben ir acompañadas de una información transparente sobre lo que puede significar el almacenamiento geológico de CO_2 para la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero así como de las características de esta tecnología y los dispositivos que aseguren la operabilidad del CAC. Esta información tiene ya su concreción en el Documento de Visión elaborado por la Plataforma Tecnológica Española del CO_2 y en las iniciativas llevadas a cabo por la Fundación CIUDEN y el CIEMAT. Aún siendo totalmente respetables, algunos de los planteamientos realizados por varias organizaciones ecologistas exigen una clara matización y, en cualquier caso, no parece en absoluto aconsejable la publicitación de potenciales emplazamientos sin interlocución previa y abierta con las administraciones y colectivos implicados.

6. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo constituye la ampliación de los contenidos de una de las conferencias presentadas en el Seminario "Captura y Almacenamiento de CO_2", organizado por la Real Academia Sevillana de Ciencias los días 28 y 29 de abril de 2008. Agradezco muy sinceramente al Dr. Emilio Galán Huertos su invitación a participar en dicho Seminario, felicitándole al mismo tiempo por su iniciativa de abrir ese foro de debate. Agradezco asimismo la ayuda de los Drs. Miguel Ángel Zapatero, Roberto Martínez, Isabel Suárez y Vicente Gabaldón, del Instituto Geológico y Minero de España, y su aportación a los contenidos de este manuscrito. Al Dr. Modesto Montoto, de la Universidad de Oviedo y Fundación CIUDEN por sus comentarios y opiniones sobre la temática abordada en este trabajo.

7. REFERENCIAS

Bachu, S.; Bonijoly, D.; Christiensen, N.P.; Holloway, S.; Burruss, R.; Bradshaw, J. (2007). *Estimation of CO_2 Storage in Geological Media.* Carbon Sequestration Leadership Forum.

Baines, S.J.; Worden, R.H. (Eds.) (2004). *Geological storage of carbon dioxide.* Spec. Publ. Geol. Soc., London.

Benson, S.; Cook, P. (2005). *Underground Geological Storage. IPCC Special Report on Carbon Dioxide. Capture and Storage.* Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático

Braunschweig, B. (Ed.) (2005). CO_2 Capture and Geological Storage: State-of-the-Art. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, vol. 60, 441-582.

Calvo Sorando, J.P.; Zapatero Rodríguez, M.A.; Martínez Orio, R.; Suárez Díaz, I. (2007). Almacenamiento geológico de CO_2 en España. Cuadernos de Energía, Junio 2007, 20-25.

FEE (2008). *El futuro del carbón en la política energética española.* Fundación para Estudios sobre la Energía, Madrid, 256 pp.

IGME (2006).

Lombardi, S.; Altunina, L.K.; Beaubien, S.E. (Eds.) (2006). Advances in the geological storage of carbon dioxide: Internacional approaches to reduce anthropogenic greenhouse gas emissions. NATO Science Series IV. Earth and environment sciences. Springer, Dordrecht.

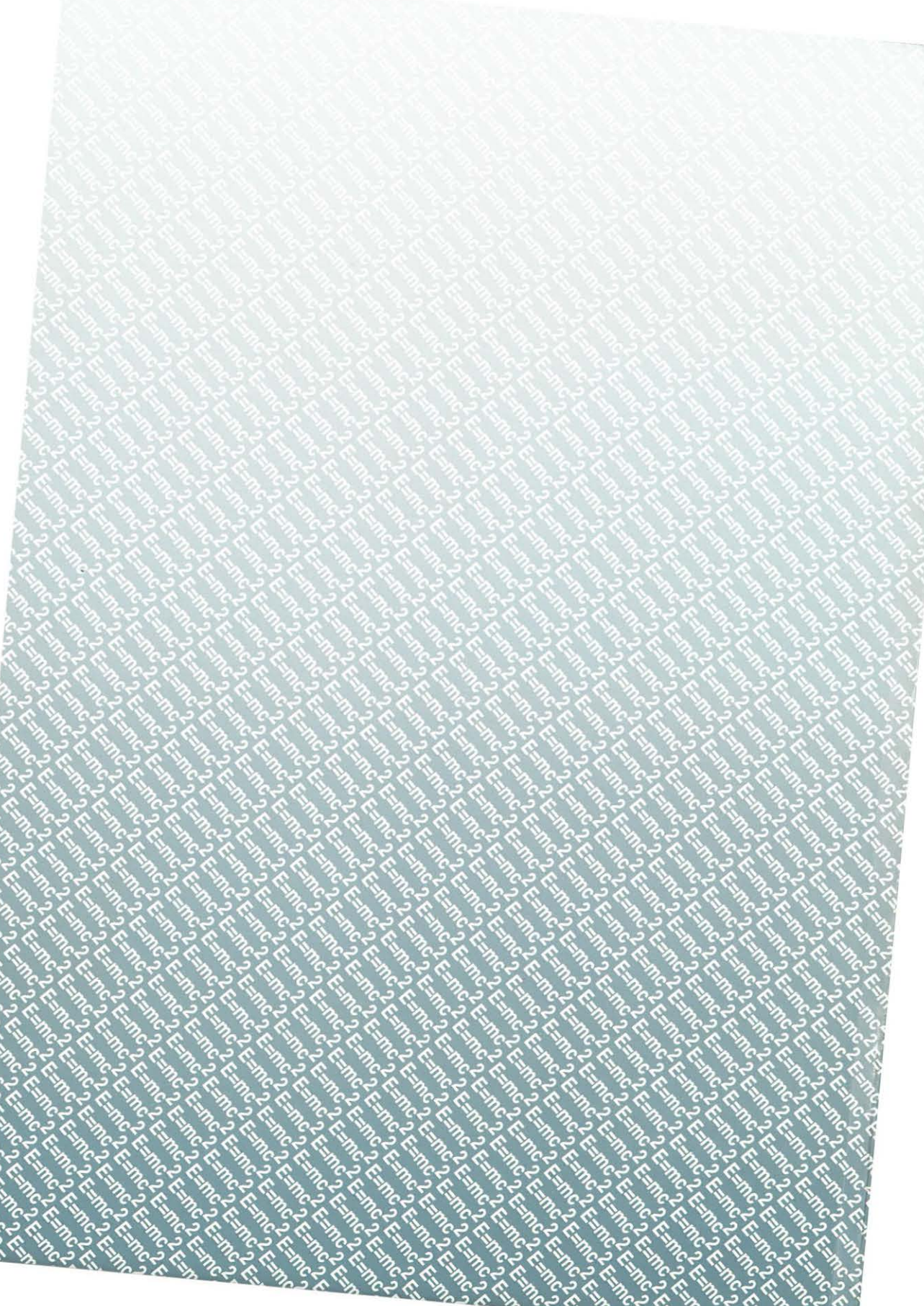
Marini, L. (2007). *Geological sequestration of carbon dioxide: Thermodynamics, kinetics and reaction path modeling.* Developm. in Geochemistry, Elsevier Science, 453 pp.

Plataforma Tecnológica Española del CO_2 (2008). Documento de Visión. Mayo 2008. www.pteco2.es

Plataforma Tecnológica Española del CO_2 (2008). Documento de Despliegue Estratégico y Agenda de I+D+i. Mayo 2008. www.pteco2.es

Zapatero, M.A.; Reyes, J.L.; Martínez. R.; Suárez, I.; Perucha, M.A.; Arenillas, A. (2008). *Estudio preliminar de las formaciones favorables para el almacenamiento subterráneo de CO_2 en España.* Instituto Geológico y Minero de España (Informe inédito), Madrid.

SE TERMINARON DE IMPRIMIR ESTAS
"MONOGRAFÍAS DE LA REAL ACADEMIA
SEVILLANA DE CIENCIAS, VOLUMEN 2",
EL 29 DE DICIEMBRE DE 2009,
FESTIVIDAD DE SAN DAVID,
EN LOS TALLERES DE GRAFITRÉS, S.L.,
CALLE CRISTÓBAL COLÓN, 12,
UTRERA (SEVILLA)


E=mc2