



CARACTERIZACIÓN DE RESIDUOS ALCALINOS GENERADOS EN PROCESOS TÉRMICOS PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE LIXIVIADOS ÁCIDOS

Victoria Valderas Llergo

Trabajo entregado para la obtención del grado de **MÁSTER EN
TECNOLOGÍA AMBIENTAL**

Modalidad: Investigación

Diciembre / 2022

Directores:

Dr. Juan Pedro Bolívar Raya

Dra. Silvia María Pérez Moreno

D. Juan Pedro Bolívar Raya, con DNI: 30451377K y director del Centro RENSMA de la UHU, y Silvia María Pérez Moreno, con DNI: 44203353K e investigadora,

INFORMAN:

Que el trabajo titulado “**Caracterización de residuos alcalinos generados en procesos térmicos para la descontaminación de lixiviados ácidos**” presentado por **D. Victoria Valderas Llergo, con D.N.I.: 05931172-R**, ha sido realizado en el **grupo de investigación Física de Radiaciones y Medio Ambiente (FRYMA)**, bajo mi dirección, y autorizo su presentación y defensa como **Trabajo Fin de Máster** (Modalidad: Trabajo de Investigación), para el Máster Universitario en Tecnología Ambiental de la Universidad de Huelva.

En Huelva, a 5 de diciembre de 2022

Fdo.: Juan Pedro Bolívar Raya – Silvia M. Pérez Moreno

RESUMEN

En Huelva, a menos de 1 km de la ciudad, se encuentran almacenados unos 100 millones de toneladas de fosfoyesos en una superficie que supera las 1000 hectáreas. Estos residuos son generados en la producción del ácido fosfórico (H_3PO_4) y han sido acumulados durante más de cuatro décadas hasta el cese de la actividad en 2010.

En 2003, los fosfoyesos fueron clasificados por la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA) como residuos NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials) debido a las altas concentraciones de radionucleidos que éstos poseen. Además, poseen elevadas concentraciones de otros contaminantes y, como se ha demostrado en estudios anteriores, provocan un gran impacto ambiental por su liberación al medio a través de escorrentías superficiales y de lixiviados. Por ello, en este trabajo se han estudiado las propiedades de residuos procedentes de las plantas de generación de energía a partir de biomasa, que posee la compañía Magnon Green Energy en Huelva, y su uso en el proceso de descontaminación del lixiviado de fosfoyesos.

Los residuos utilizados son cenizas (denominadas FA-50, FA-46 y FA-41) y escorias (S-50 y S-46) procedentes del proceso de combustión en calderas industriales. Para llevar a cabo su caracterización, se han realizado varios análisis que permiten determinar la composición de dichos sólidos. También se han desarrollado diferentes curvas de neutralización con ácido nítrico (HNO_3) y ácido fosfórico, además de con el propio lixiviado, con el fin de conocer la capacidad de neutralización de cada residuo. La realización de estas curvas se basa en la adición paulatina de una determinada masa de reactivo de forma que el pH de la especie ácida que se esté tratando aumente hasta alcanzar valores alcalinos ($pH > 7$). Este proceso de neutralización resulta más eficiente con la utilización de cenizas, ya que las escorias son residuos menos homogéneos y poseen alto contenido de arena, lo cual provoca un menor poder alcalino.

Tras las curvas de neutralización, la disolución resultante fue filtrada y la fase líquida obtenida fue analizada para evaluar el grado de descontaminación obtenido tras el tratamiento. En todos los casos, el lixiviado fue descontaminado. Sin embargo, en el tratamiento con cenizas dicho grado de descontaminación fue superior al logrado con las escorias. Concretamente las cenizas FA-50 resultaron el residuo más efectivo para llevar a cabo este tipo de tratamientos, pues se consigue eliminar más del 90% de la concentración en muchos de los contaminantes.

No obstante, este tratamiento requiere un método de optimización para poder desarrollar la descontaminación in situ, lo cual evitaría la llegada de contaminantes a la ría, mitigando, así, uno de los problemas ambientales más destacables de la ciudad.

ABSTRACT

In the city of Huelva there are more than 100 million tons of phosphogypsum residues stored to less than 1km far from the city occupying an area larger than 1000 hectares. These wastes are generated in the production of phosphoric acid (H_3PO_4) and have been accumulated for more than four decades until the cessation of activity back in 2010.

In 2003, phosphogypsum was classified by the International Atomic Energy Agency (IAEA) as NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials) waste due to the presence of high concentrations of radionuclides in its composition. In addition, phosphogypsum also shows high concentrations of many different pollutants that can end up in the environment due to surface runoff and leachate phenomena occurring in the residues, causing a great environmental impact. Therefore, in this research we have studied different properties of some wastes originated in biomass energy generation plants of Magnon Green Energy Company in Huelva, in order to determine the viability of their usage in the process of decontamination of the phosphogypsum leachates.

The wastes used in this research are ashes (called FA-50, FA-46 and FA-41) and slag (S-50 and S-46) originated during the combustion processes of industrial boilers. For their characterization, several analyses have been carried out in order to determine the composition of these solid wastes. Different titration curves have also been developed with nitric acid (HNO_3) and phosphoric acid, as well as with the leachate, to determine the neutralisation capacity of each of them. These curves are based on the gradual addition of a certain masses of reagent in order to increase the pH of the three acid species mentioned before until they reach alkaline values ($pH > 7$). The neutralization process has shown greater efficiency in the case of the ashes comparing to the slags owing to the low homogeneity in the composition of the latter one caused by its high sand content and low alkaline power.

Once the titration curves were carried out, the resulting solution was filtered, and the liquid phase was obtained and analysed to evaluate the efficiency of decontamination achieved with this treatment. The leachate was successfully decontaminated in every case, however, the ash treatment showed better results compared to the slag treatment. Specifically, the ashes named as FA-50 showed to be the most efficient between all the wastes, achieving a decontamination greater than 90% for several pollutants.

However, it is mandatory to optimize this method before being able to apply it in real life projects that require a larger scale in situ decontamination. A project of this size would avoid the arrival of the pollutants present in the phosphogypsum stacks to the estuary by means of the leachates, mitigating an environmental hazard in the city.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	5
3. MATERIALES Y MÉTODOS	6
3.1. Materiales y pretratamiento de muestras	6
3.2. Diseño de experimentos.....	9
3.3. Técnicas analíticas.....	11
3.3.1. Espectrometría alfa.....	11
3.3.2. Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	13
3.3.3. Espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)	14
3.3.4. Cromatografía iónica.....	14
3.3.5. Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	15
3.3.6. Difracción de Rayos X (DRX).....	15
3.4. Control de calidad.....	15
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	17
4.1. Caracterización fisicoquímica del lixiviado de fosfoyesos	17
4.2. Caracterización de los residuos	21
4.3. Alcalinidad de los residuos	26
4.4. Composición del LFY tras la neutralización.....	31
5. CONCLUSIONES.....	36
6. TRABAJOS FUTUROS	37
7. REFERENCIAS.....	38
8. ANEXOS	43

1. INTRODUCCIÓN

La producción de ácido fosfórico ha aumentado en los últimos años debido al incremento de la demanda mundial de minerales fosfatados, que en 2019 fue de 47 millones de toneladas (USGS, 2020).

La fabricación más común del ácido fosfórico consiste en la disolución del mineral de fosfato con ácido sulfúrico diluido al 70%. En la mayoría de los casos, el ácido fosfórico se obtiene de minerales fosfatados sedimentarios, que reciben el nombre de apatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, que combina aniones de flúor, cloro o hidróxido, dando lugar a minerales como son la fluorapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) o la hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), entre otros.

La fluorapatita es uno de los minerales más usados para la obtención de ácido fosfórico en muchos países (Zmemla et al., 2016; Mazzilli et al., 2000). En Huelva también es el más usado y la producción de ácido fosfórico se rige por la siguiente reacción (Ecuación 1.1)



En este proceso se genera fluoruro de hidrógeno gaseoso (HF) y sulfato de calcio, que se presenta en forma de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el cual es un residuo sólido, y se conoce como fosfoyeso. Para separarlo del ácido se realiza un proceso de filtración, tras el cual, se lava varias veces para recuperar la máxima cantidad de ácido fosfórico, aunque siempre queda una fracción remanente impregnada en él (1-2% para el caso de Huelva). Finalmente, el residuo se almacena en pilas. Por otro lado, el HF se recoge a contracorriente con agua y el efluente generado se mezcla con los fosfoyesos antes de depositarlo en las pilas.

La cantidad de fosfoyeso que se genera es de 4.5 a 5.5 toneladas por cada tonelada de P_2O_5 producida, dependiendo del método de producción (El-Didamony et al., 2012). Esto implica la necesidad de lugares de almacenamiento con gran capacidad, los cuales, normalmente, no son acondicionados previamente.

En Huelva, la producción de ácido fosfórico que se ha llevado a cabo durante más de cuatro décadas hasta el cese de la actividad en 2010 ha provocado la generación de unos 100 millones de toneladas de fosfoyeso. Éstas se encuentran almacenadas (ver Figura 1) a menos de 1 km de la ciudad, en un superficie que supera las 1000 hectáreas y se encuentra ubicada en la zona de marismas junto al estuario del Río Tinto.



Figura 1. Ubicación de las pilas de fosfoyesos (Egmasa, 2010).

Los fosfoyesos están considerados como residuos NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials) (IAEA, 2003), ya que contienen altas concentraciones de radionucleidos naturales de la serie del ^{238}U , y que son transferidos al fosfoyeso durante el proceso de producción del ácido fosfórico. Las elevadas concentraciones de radionucleidos naturales que presenta se deben a la roca fosfatada de la que provienen, superando, considerablemente, los valores encontrados en suelos no perturbados ($\sim 0.03 \text{ Bq/g}$) (UNSCEAR, 2000).

El emplazamiento donde se almacenan dichos fosfoyesos se encuentra dividido en cuatro zonas diferenciadas (Figura 1), dos de las cuales han sido restauradas (zona 1 y zona 4). Por un lado, en la zona 1, la restauración que se llevó a cabo, en 1992, consistió en una simple adicción de 30 cm de suelo natural y vegetación (Mas et al., 2006). Por otro lado, la zona 4 fue restaurada años después con una cubierta más compleja que en la zona 1. En orden ascendente los fosfoyesos fueron cubiertos, en primer lugar, por una capa de residuos de construcción de, aproximadamente, un metro. Después, se cubrió con una capa de residuos industriales de dos metros de altura y, finalmente, se añadieron entre 30-50 cm de tierra vegetal (Pérez-López et al., 2016).

Sin embargo, y a pesar de que el proyecto de restauración de las zonas 2 y 3 (denominado “Restore 2030”) comenzará pronto a ejecutarse, éstas, actualmente, continúan expuestas a los agentes meteorológicos y la acción mareal. La filtración del agua proveniente de las precipitaciones y la acción mareal circula a través de estos residuos y arrastra los contaminantes generando el lixiviado de fosfoyesos (LFY). Ambas zonas cuentan con una serie de canales perimetrales que recogen dichos lixiviados, pero existen puntos donde tienen lugar salidas de borde (Figura 2).



Figura 2. Lixiviados de fosfoyesos (LFY) de las zonas 2 y 3.

Estos LFY son muy ácidos ($\text{pH} < 2$) y contienen elevadas concentraciones de radionucleidos procedentes de los fosfoyesos que los originan, y también presentan altas concentraciones de metales pesados, como Hg, Pb, Cd, Cr, Cu o Zn, entre otros. Además, se componen de otros elementos como el Al, As o Be y, como cabe esperar, de P (Pérez-Moreno et al., 2022).

Se estima que alrededor de $3 \cdot 10^5 \text{ m}^3/\text{año}$ de lixiviado acaban vertidos en el estuario (Pérez-López et al., 2016). Cuando esto ocurre, los contaminantes presentes en los LFY llegan a la ría, como se ha demostrado en diferentes estudios (Pérez-López, et al., 2018) (Papaslioti et al., 2020) (Guerrero et al., 2021). Además, el estuario también está afectado por el drenaje ácido de mina que circula a través de la faja pirítica ibérica, que es una zona con grandes concentraciones de sulfuros. Estos al entrar en contacto con el oxígeno y el agua forman iones sulfatos, que provocan la acidificación y contaminación del agua (Cánovas et al., 2007; Hierro et al., 2013).

Con el fin de evitar la contaminación del medio que rodea estos residuos, los LFY deben ser tratados. Por ello, existen diversos estudios que analizan el tratamiento del LFY, entre los que se encuentra el tratamiento de neutralización de éstos con diferentes reactivos químicos (Pérez-Moreno et al., 2022), los cuales resultan óptimos, pero implican grandes costes.

Por otro lado, cabe destacar que muchos países europeos están incrementando las fuentes de energías renovables en detrimento de los combustibles fósiles. Entre ellas, además de las opciones eólicas y fotovoltaicas, la biomasa desempeña un papel importante en esta transición energética (Maresca et al., 2017). En los procesos térmicos, en los que ésta última se utiliza como biocombustible, suelen generarse residuos alcalinos debido a sus elevadas concentraciones de elementos alcalinos y alcalinotérreos (Na, K, Ca y Mg, principalmente). Por ello, es necesario realizar una gestión adecuada de estos residuos, ya que pueden implicar la contaminación del medio donde se depositen.

Existen estudios en los que se analiza el tratamiento de distintas especies ácidas con diversos residuos, como pueden ser los residuos procedentes de la industria de la alúmina (Allard et al., 2013) o del papel (Pérez-López et al., 2009). Todos ellos tienen, en común, dichas propiedades alcalinas, lo cual hace posible la neutralización de efluentes ácidos.

Por lo tanto, con el fin de reducir los costes que presentan los tratamientos de neutralización del LFY con reactivos químicos, el presente trabajo estudia el tratamiento de neutralización de éstos con residuos sólidos alcalinos generados en procesos de obtención de energía eléctrica, a partir de biomasa, que se desarrollan en la ciudad onubense.

2. OBJETIVOS

Teniendo en cuenta la problemática expuesta en la sección anterior, el objetivo central de este Trabajo Fin de Máster es analizar las propiedades alcalinas de los residuos procedentes de plantas de generación de energía eléctrica, a partir de biomasa, para su uso en la descontaminación de los LFY.

Con el fin de alcanzar dicho objetivo principal, se establecen distintos objetivos específicos:

1. Realizar un muestreo de los LFY para su posterior caracterización fisicoquímica.
2. Caracterizar los residuos desde el punto de vista físico, químico y mineralógico.
3. Diseñar y realizar experimentos de laboratorio para estudiar la alcalinidad de los residuos.
4. Analizar la alcalinidad de los residuos a través de la realización de diferentes curvas de neutralización con distintas especies ácidas.
5. Evaluar el poder de descontaminación de los LFY por parte de los residuos de las centrales térmicas de biomasa.
6. Tratar los datos obtenidos y realizar un análisis exhaustivo de los resultados.
7. Evaluar el grado de descontaminación del LFY, a través del estudio de la composición de las fases líquidas obtenidas de las curvas de neutralización.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

El objetivo de esta sección es mostrar los materiales y métodos utilizados para alcanzar los objetivos planteados en esta investigación.

3.1. Materiales y pretratamiento de muestras

El tratamiento de los LFY en el que se basa este proyecto se ha desarrollado con distintos residuos. La muestra de LFY fue recogida en febrero de 2022, en el canal perimetral de la zona 3 que acopia las salidas de borde (Figura 3). Tras la recolección, la muestra fue codificada (con el código 22-1045 A) e, inmediatamente, filtrada mediante un sistema de vacío con filtros de nitrato de celulosa de 0.45 μm y 90 mm de diámetro.



Figura 3. Localización de las balsas de fosfoyesos y punto de muestreo.

Tras su filtrado se midieron los parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (ORP) y temperatura) con el multímetro portátil CRISON MM 40+. Para ello, se calibró el equipo en tres puntos para el pH y la conductividad (4.01, 7.00 y 9.21 y 147 $\mu\text{S/cm}$, 1413 $\mu\text{S/cm}$, y 12.88 $\mu\text{S/cm}$, respectivamente), mientras que el potencial redox fue ajustado en un solo punto (220 mV).

Por otro lado, los residuos utilizados en el tratamiento (Figura 4) son procedentes del complejo energético que posee Magnon Green Energy en la ciudad de Huelva. Mangnon Green Energy es una empresa dedicada a la producción de energía a partir de biomasa agrícola y forestal. El complejo de la ciudad andaluza está formado por tres plantas de generación de energía con biomasa con una capacidad total de 137 MW que permiten la producción de más de 800 GWh al año.

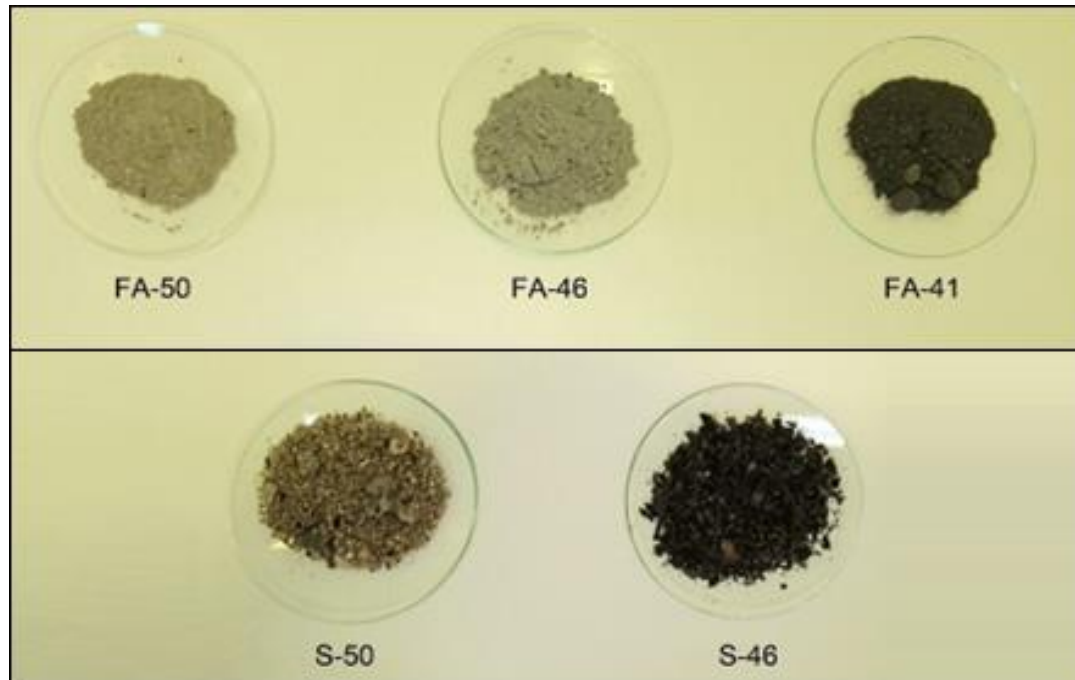


Figura 4. Residuos sólidos utilizados en el tratamiento del LFY.

A continuación, se detalla el funcionamiento de cada una de las plantas de producción de energía eléctrica del complejo energético en las que se generan los residuos que se han utilizado en este trabajo.

- **ENCE – 50**

Se trata de una planta de generación de energía de 50 MW que comenzó su actividad en 2012. Para generar dicha energía, una caldera de lecho fluidizado con circulación natural es alimentada con biomasa procedente de residuos agrícolas y forestales, la cual produce vapor sobrecalentado a 500°C y 100 bares de presión. Este vapor entra en una turbina y produce dicha energía. La combustión de estos residuos genera cenizas volantes y cenizas pesadas, o de “fondo”, a las que también se conoce como escorias, ya que son una mezcla de cenizas y de arena que se conforman en el lecho fluidizado. Estas cenizas volantes -que reciben el nombre de FA-50 y están asociadas al código 22-1118- son captadas por los filtros electrostáticos de la caldera que poseen un sistema de humidificación para evitar la generación de polvo.

Por otro lado, las escorias se recogen en el proceso de limpieza del lecho de la caldera. S-50 será el nombre que reciban estos residuos y están codificados con el código 22-1119.

- **ENCE – 46**

Es una planta de alta eficiencia y bajas emisiones de 46 MW, capaz de producir más de 300 millones de kWh al año. Como la planta descrita anteriormente, cuenta con una caldera de lecho fluidizado, pero en este caso posee una parrilla en su base. Se alimenta de biomasa de residuos agrícolas y de orujo generado en la extracción de aceite de las aceitunas. La combustión de ambos residuos también genera cenizas volantes y pesadas que se denominarán FA-46 y S-46, y serán codificadas con los códigos 22-1116 y 22-1117, respectivamente. La diferencia que existe entre esta planta y la anterior reside en la forma de recogida de las cenizas. En este caso, la recogida se realiza a través de un filtro de mangas en el que se añade cal para reducir CO₂ en la corriente gaseosa.

- **ENCE – 41**

El proceso de combustión es similar al descrito en la planta ENCE – 50, pero en este caso la planta tiene una capacidad de 41 MW. La diferencia existente entre ambas es la recogida de las cenizas volantes, pues a pesar de poseer filtros electrostáticos, debido a la antigüedad de sus instalaciones, incorpora un filtro de mangas, similar al de la planta anterior, para mejorar su eficiencia. Estas cenizas se denominarán FA-41 y están asociadas al código 22-1120.

Todas las muestras fueron acondicionadas antes de comenzar los experimentos. Previamente se secaron a 60°C hasta peso constante. Posteriormente se llevó a cabo un tamizado de las muestras con objeto de trabajar con la fracción menor a 63 µm. Para ello se usó la tamizadora electromagnética BA 200N de CISA (Figura 5) con la que cuenta el grupo FRYMA en el laboratorio radioquímico. Este pretratamiento de las muestras se realizó con el fin de seleccionar la fracción fina de los residuos, ya que poseen mayor superficie específica. La superficie específica de un sólido se define como la relación entre el área superficial total y la



Figura 5. Tamizadora electromagnética CISA BA 200N.

masa del sólido (m^2/g) y cuanto mayor sea esta, mayor será el poder de adsorción que tendrá el sólido en cuestión (Barbosa et al., 2017).

El proceso de tamizado consistió en la separación de la muestra dependiendo de su granulometría, es decir, el tamaño de sus partículas. Para las cenizas se usaron tamices de 0.5 mm y de 63 μm , obteniendo tres fracciones diferentes, mientras que las escorias fueron separadas en dos fracciones distintas con el tamiz de 4 mm, debido a su mayor tamaño de grano. En las siguientes tablas (Tablas 1 y 2) se muestra la granulometría de cada una de las muestras.

Muestra	Fracción > 0.5 mm	0.5 mm > Fracción > 63 μm	Fracción < 63 μm
FA-50	1 %	74 %	25 %
FA-46	1 %	53 %	46 %
FA-41	13 %	68 %	20 %

Tabla 1. Proporción de cada fracción tras el tamizado de las cenizas.

Muestra	Fracción > 4 mm	Fracción < 4 mm
S-50	19 %	81 %
S-46	8 %	92 %

Tabla 2. Proporción de cada fracción tras el tamizado de las escorias.

En todas las cenizas, se obtiene mayor proporción en la fracción de 0.5 mm a 63 μm , aunque cabe destacar la elevada proporción de las FA-46 en la fracción inferior a 63 μm . Esto puede ser debido a que el sistema de captación de cenizas volantes de esta planta posee mayor eficiencia, pues es la única que consta de un filtro de mangas para realizar la recogida.

Por otro lado, en las escorias, se observa que, en general, poseen mayor proporción en la fracción inferior a 4 mm. Aunque cabe destacar que esta proporción es ligeramente superior en las S-46 frente a la que se obtiene en las S-50, lo cual puede deberse a que la caldera de la planta ENCE-50 consta de un lecho fluidizado mientras que en la planta ENCE-46 la combustión se produce en una parrilla. Además, la biomasa utilizada en ambas es distinta pues, aunque las dos son alimentadas por residuos agrícolas, la primera utiliza también residuos forestales mientras que la segunda es alimentada con orujo.

3.2. Diseño de experimentos

Este trabajo forma parte de un proyecto de investigación financiado por la Agencia Estatal de Investigación (AEI), denominado "Optimización de un proceso de eliminación de contaminantes en lixiviados de fosfoyesos y valorización de los residuos generados" (acrónimo RAD-REMOVE), del Plan Estatal de Investigación, el

cual tiene diferentes objetivos. El objetivo principal de este Trabajo Fin de Máster es desarrollar distintos experimentos para analizar las propiedades de adsorción/absorción de residuos procedentes de plantas de generación de energía a partir de biomasa, para su uso en la eliminación de radionucleidos y otras especies contaminantes de los LFY.

Los LFY de las balsas de fosfoyeso son muy ácidos ($\text{pH} = 1$), y tienen altas concentraciones de radionucleidos naturales (uranio y polonio), así como de otras especies químicas tóxicas (As, Cd, Zn, Cu, Ni, etc.). Por lo tanto, para limpiarlo por un método pasivo, sería necesario diseñar una barrera reactiva permeable compuesta por residuos alcalinos o agentes químicos básicos. Pero primero se deben realizar una serie de experimentos previos que nos indiquen la potencialidad de descontaminación que poseen estos materiales. En el presente trabajo, en primer lugar, se caracterizó el LFY y los residuos que se van a emplear, y después, se realizaron curvas de neutralización con cada uno de los residuos para determinar la capacidad neutralizante de éstos.

La caracterización del LFY se basó, en primer lugar, en la medición de los parámetros fisicoquímicos (pH , CE, ORP y temperatura) de la muestra con el multímetro portátil Crisson MM 40+. Después, se realizaron distintos análisis para determinar su composición, para lo cual, se usaron las técnicas de medida de ICP-MS, ICP/OES y cromatografía.

La caracterización de los residuos se realizó, por un lado, midiendo los parámetros fisicoquímicos (pH , CE, ORP y temperatura) de cada uno de los residuos. Para ello, se tomaron 5 gramos de material en el caso de las cenizas y 10 gramos para las escorias, y se hizo una disolución de los sólidos en agua destilada con una relación sólido/líquido en masa de 1:2.5, de acuerdo con la bibliografía consultada (Kogge-Kome et al., 2018) (Pansu & Gautheyrou, 2006). Por otro lado, para conocer la composición química de los residuos, todos ellos fueron analizados por ICP-MS/OES, fluorescencia de Rayos X (FRX) y difracción de Rayos X (DRX).

Con las curvas, además de determinar la cantidad de agente alcalino que se debe utilizar para neutralizar un ácido, se pueden definir qué ácidos componen el líquido a valorar, ya que estos poseen un valor determinado para su constante de disociación (K_a), que cuantifica la tendencia de disociación del ácido ($\text{HA} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$) en una disolución acuosa. Habitualmente suele expresarse como $\text{p}K_a = -\log(K_a)$.

Por ello, en primer lugar, se realizó una curva con 150 mL de LFY, al cual se le añadía, progresivamente, una disolución 1.5 M de NaOH mientras era agitado de forma continua. Tras cada adición, se median los parámetros fisicoquímicos (pH , EC, ORP y temperatura) con el equipo portátil Crisson MM 40+, hasta alcanzar un pH estable.

Las curvas de neutralización también nos permiten determinar la capacidad de neutralización ácida (CNA) del reactivo utilizado. La CNA se define como la medida de capacidad total de amortiguación de un residuo con el cambio de pH, la cual puede deberse a reacciones en los propios materiales de desecho o a condiciones externas (Laine-Ylijoki et al., 2021). Es decir, esta medida determina el número de equivalentes de ácido que se neutralizan con un gramo de residuo.

Con el fin de determinar el poder neutralizante de los residuos se realizaron varias curvas con distintas especies ácidas (Figura 6). En primer lugar, se desarrollaron las curvas usando un ácido fuerte, en este caso, se utilizó una disolución 1.5 M de HNO_3 . En segundo lugar, se usó una disolución 0.5 M de H_3PO_4 y finalmente, se realizaron las curvas con el propio lixiviado.

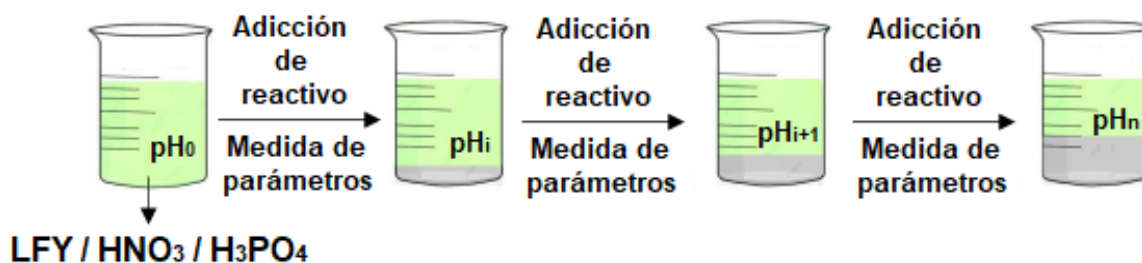


Figura 6. Esquema para la realización de las curvas de neutralización.

La metodología empleada en la realización de las curvas es independiente a la especie ácida que se utilice para llevarlas a cabo. Inicialmente, se miden los parámetros fisicoquímicos (pH, CE, ORP y temperatura) del efluente a tratar, mientras éste es agitado de forma continua hasta finalizar el tratamiento. Después, el proceso continúa con la adición de una determinada masa de residuo, tras lo cual, se miden de nuevo dichos parámetros fisicoquímicos. Este proceso es repetido hasta alcanzar un pH invariable, a pesar de continuar con la adición de reactivo. Cuando se alcanza este punto, el tratamiento se detiene y la disolución resultante es filtrada. Por último, la fase líquida obtenida de dicha filtración se analiza por ICP-MS e ICP-OES, para determinar su composición.

3.3. Técnicas analíticas

Esta sección muestra las técnicas analíticas utilizadas para la caracterización fisicoquímica y radiactiva de las muestras obtenidas y de los materiales empleados en los experimentos.

3.3.1. Espectrometría alfa

Es una técnica muy específica y altamente sensible que se utiliza para analizar y detectar radionucleidos naturales o artificiales emisores de partículas alfa en

cualquier tipo de muestra. La interacción provocada entre las partículas radiactivas con la materia permite determinar la concentración de actividad de un radionucleido específico contenido en la muestra.

Para llevar a cabo este estudio, previamente se debe realizar una separación química para obtener el aislamiento y purificación de los radioelementos, pues es fácil que se produzca la autoabsorción de las partículas emisoras en la propia muestra, ya que estas se absorben en una fina capa de material sólido (Pérez-Moreno et al., 2019). Tras esto, se electrodepositan o autodepositan sobre una capa muy fina de muestra que será en la que, posteriormente, se midan los radionucleidos. Este procedimiento se desarrolla utilizando el método radioquímico diseñado por el grupo de investigación FRYMA (Física de Radiaciones y Medio Ambiente) y consta de las siguientes etapas:

1. Obtención y pretratamiento de muestra
2. Adición de trazadores
3. Digestión/Preconcentración
4. Aislamiento químico
5. Electrodeposición/deposición de los radioisótopos sobre la plancheta
6. Recuento detectado por los equipos de Silicio de tipo PIPS ("Passivated Implanted Planar Silicon Detectors")
7. Determinación del rendimiento químico y cálculo de la actividad de los radionucleidos detectados en la muestra

En el presente trabajo, el radionucleido estudiado ha sido el ^{210}Po . Las muestras que se analizaron eran líquidas y, por ello, no se pretrataron. Directamente se aplicó el método radioquímico que se detalla a continuación.

Método radioquímico

Para comenzar con el método, las muestras de las fases líquidas fueron colectadas en vasos de precipitados de teflón y con la ayuda de una placa calefactora fueron evaporadas a sequedad (Figura 7a). Tras esto, el residuo obtenido de la evaporación de cada muestra fue disuelto con 10 mL de ácido clorhídrico concentrado (37%), se transfirió a vasos de precipitados de vidrio (Figura 7b) y se llevó de nuevo a sequedad. Este proceso se realizó en dos ocasiones consecutivas.

El residuo resultante de las evaporaciones fue disuelto en 10 mL de una disolución de HCl 2 M a la cual, se añadieron 50 mg de ácido ascórbico, con el fin de mantener en disolución el hierro que poseen las muestras obtenidas del tratamiento, pues podría presentarse en forma de Fe^{3+} lo cual hace posible la interferencia de éste en la deposición del polonio. De esta forma, mediante la adición del ácido se reduce el Fe^{3+} a Fe^{2+} , lo cual evita la inhibición. Tras diluirse, la muestra se filtra y se traspasa

a las botellas de autodeposición. Para limpiar el vaso de precipitados se usaron otros 10 mL de la disolución de HCl 2 M que también fueron filtrados. Los recipientes en los que se recoge la muestra final poseen un tapón en el que se coloca una plancheta de plata (Figura 7c), ya que, será ahí donde se deposite el polonio.

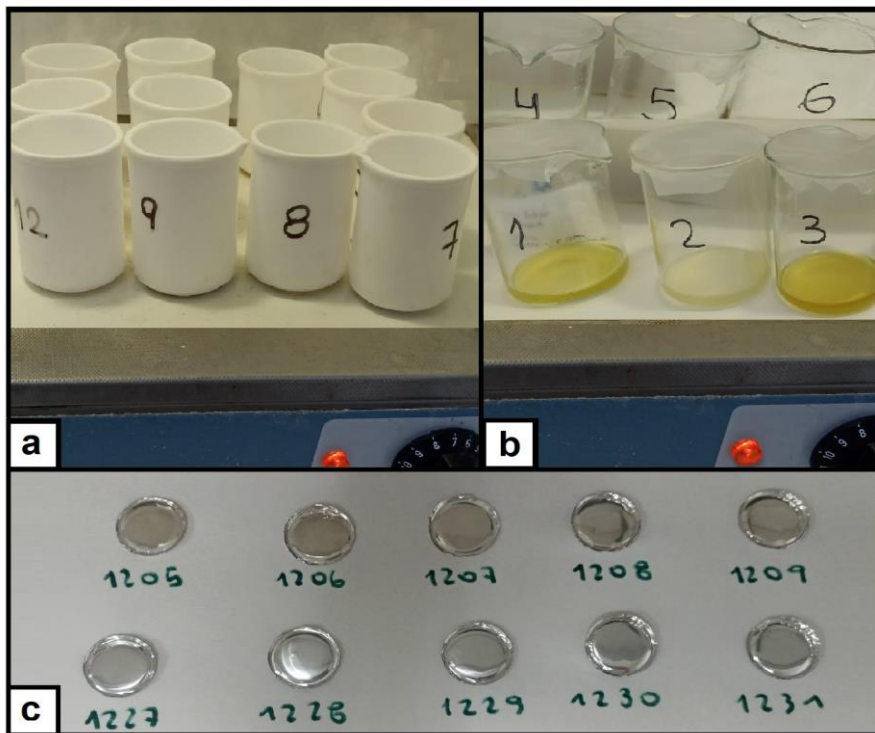


Figura 7. Método radioquímico: evaporación en vasos de teflón (a), evaporación en vasos de precipitados de vidrio (b) y planchetas para la medición del polonio (c).

Las botellas de autodeposición se colocan de forma inclinada (con el tapón hacia abajo) en un agitador mecánico durante 6 horas. Tras esto, se extraen, se limpian con agua destilada y se dejan secar a temperatura ambiente. Tras secarse, son introducidas en un espectrómetro de partículas alfa, que detecta la emisión de dichas partículas en la muestra.

3.3.2. Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Es una técnica que se basa en detectar a través de un sistema óptico la radiación emitida por distintos átomos excitados en un plasma de argón, que es generado por una fuente de ICP (“Inductively Coupled Plasma”). Para ello, los átomos son excitados a estados energéticos superiores, a través de distintos procesos (Universidad de Burgos, UBU, 2022). Una vez excitados, estos átomos tienden a volver a su estado fundamental y al hacerlo, emiten la energía absorbida previamente (Vanina, L., 2019). La emisión se produce en forma de radiación a longitudes de onda fijas y con una intensidad que es proporcional a la concentración

del elemento en la muestra. Es así, como se logra cuantificar la concentración de cada uno de los elementos que componen la muestra.

Esta técnica de estudio se llevó a cabo con el fin de determinar los elementos mayoritarios de cada una de las muestras obtenidas en los experimentos descritos anteriormente, así como para la caracterización del LFY original. Fue realizada en los laboratorios del centro de investigación CIDERTA de Huelva a través del espectrómetro ICP-OES Agilent 5110 VDV.

3.3.3. Espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

Este método de análisis, a diferencia del anterior que mide la radiación, consiste en la medición de la relación existente entre la carga y la masa de los iones presentes en una muestra. Para ello, se separan los iones en función de dicha relación y los introduce en el detector, en el que se recogen las cuentas detectadas por el equipo. Para cuantificarlas realiza una comparación de las cuentas detectadas en la muestra con las cuentas proporcionadas por una disolución patrón que se prepara en un rango de concentración determinado.

Con esta técnica se obtuvieron las concentraciones de los elementos traza que componen las muestras objeto de estudio del presente trabajo. El análisis fue realizado por el Centro de Investigación CIDERTA de Huelva con el espectrómetro de masas Agilent 7700/JP.

3.3.4. Cromatografía iónica

Es un método de análisis en el que tiene lugar un proceso de intercambio iónico que permite la separación de moléculas dependiendo de sus propiedades de carga eléctrica. Para producirse la separación, las sustancias se adhieren al intercambiador iónico creando uniones fuertes y estables para, después, extraerse con tampones de diferente pH o diferentes fuerzas iónicas. Consta de dos fases: la fase estacionaria y la fase móvil. La fase estacionaria insoluble contiene en la superficie cargas electrostáticas fijas que pueden ser intercambiadas por iones de la fase móvil.

Los análisis realizados con este método fueron llevados a cabo en el cromatógrafo iónico 883 Basic IC Plus, de Metrohm, con el que cuentan los talleres científico-técnicos del centro de investigación CIDERTA ubicado en Huelva.

3.3.5. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Esta técnica analítica se basa en la exposición de la muestra a una fuente emisora de rayos X, con el fin de producir la excitación de los átomos de dicha muestra. Cuando la muestra es radiada, los átomos absorben la energía procedente de los rayos X que inciden en ella, se ionizan y expulsan los electrones que se encuentran en los niveles de energía más bajos. De esta forma, los electrones de niveles superiores sustituyen a los que han sido expulsados y, al hacerlo, liberan energía en forma de fotones con energías características. Los detectores miden la intensidad de las energías emitidas y a través de un analizador se asigna un valor a cada pulso. Así, el área neta de cada pico es proporcional a la concentración que posee la muestra de cada elemento.

El análisis de los sólidos mediante el método FRX se realizó en el Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS) que cuenta con el espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X Panalytical ZETIUM Minerals.

3.3.6. Difracción de Rayos X (DRX)

Este método se basa en la identificación de cada una de las fases cristalinas contenidas en una muestra en polvo, ya que poseen difractogramas propios y característicos que dependen de la estructura interna y de los tipos de átomos que las forman. El análisis consiste en irradiar las muestras con rayos X y medir, a través de un controlador, las intensidades y los ángulos de dispersión que generan los rayos incidentes.

Para identificar las formas cristalinas presentes en las muestras se usa un patrón de difracción de rayos X que se genera a partir de un análisis típico de DRX (Romero Forte C., 2022).

Es una técnica que se usa principalmente para analizar la estructura de los sólidos, y para ello, a las muestras se les añadió zincita (ZnO) como estándar interno para la cuantificación de la fracción amorfa.

El análisis se realizó con el difractómetro Bruker D8 ADVANCE A25 en el Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

3.4. Control de calidad

El método radioquímico utilizado para la medida del ^{210}Po , fue desarrollado en los laboratorios FRYMA. Esta técnica está validada por un sistema de control de calidad basado en réplicas, blancos y materiales estándar certificados, y con ella se

determina que las diferencias relativas son inferiores al 10%. Además, anualmente, se realiza al menos un ejercicio de intercomparación entre laboratorios. De esta forma, queda demostrada la validez de los datos obtenidos a través de esta técnica de medida.

El control de calidad llevado a cabo para los análisis de ICP-MS e ICP-OES, realizados en el Centro de Investigación CIDERTA, se basó en el análisis de tres blancos y dos patrones de referencia de 50.01 ± 0.16 ppb (ICP-MS) y 51.22 ± 0.15 ppm (ICP-OES). La concentración de los blancos se encuentra muy cercana al límite de detección del equipo. Por otro lado, la diferencia relativa encontrada en el análisis de los patrones por ICP-MS se encuentra entre el -8 y 17%, sin tener en cuenta el resultado obtenido para el Cr (-49%), mientras que en el análisis por ICP-OES, se obtuvieron unas diferencias relativas entre -2 y 5%.

Por otro lado, el control de calidad para el análisis por fluorescencia de Rayos X realizado por los laboratorios CITIUS se basa en la medición de patrones estándar certificados, además de las frecuentes calibraciones y mantenimiento del equipo. De esta forma, se determina una diferencia relativa que en ningún caso supera el 5% (CITIUS, 2022).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El objetivo de esta sección es mostrar y analizar los resultados de los experimentos realizados, con el fin de neutralizar los LFY. Para ello, en primer lugar, se determina la composición del LFY. Posteriormente, se caracterizan cada uno de los residuos empleados en el tratamiento de neutralización. En tercer lugar, se estudia la alcalinidad de dichos residuos mediante la determinación de la CNA y, por último, se determina la composición de los líquidos resultantes tras el proceso de neutralización.

4.1. Caracterización fisicoquímica del lixiviado de fosfoyesos

La Tabla 3 muestra los parámetros fisicoquímicos y la composición del LFY y, con el fin de compararlo, se muestra el valor medio de las concentraciones encontradas en el estuario del Tinto (Hierro et al., 2013) y los valores límites de emisión diarios establecidos en el Decreto 109/2015, a través del cual se controla y regula el vertido de los efluentes líquidos a las aguas costeras andaluzas.

Como se puede observar el LFY presenta una acidez muy alta ($\text{pH} = 1.3$), mientras que el estuario posee un carácter neutro ($\text{pH} = 7.2$). En cuanto a la conductividad eléctrica, se puede comprobar que el valor promedio del estuario ($\text{CE} = 53 \text{ mS/cm}$) es menor que el que posee el LFY ($\text{CE} = 75.1 \text{ mS/cm}$), lo que significa que éste contiene una alta carga de iones en disolución. Por otro lado, el potencial redox también es mayor en el LFY ($\text{Eh} = 673.8 \text{ mV}$ frente a $\text{Eh} = 450 \text{ mV}$), lo cual indica que se trata de un medio más oxidante que el agua estuarina.

En cuanto a la composición elemental del LFY, se puede observar que el P es el elemento mayoritario. Esto se debe a la procedencia del propio LFY, pues es generado por el fosfoyeso, el cual, al ser el residuo del proceso de fabricación del ácido fosfórico, presenta restos de este ácido en él, los cuales se transfieren al LFY.

Otros elementos como el Na, Mg, Ca, S y K también poseen altas concentraciones. Por otro lado, elementos como el Zn, As, Ti, Cr y U presentan una proporción mayor en los elementos minoritarios. Otros estudios realizados en esta zona (Pérez-López et al., 2015) determinan concentraciones similares a las obtenidas en este estudio.

Del análisis por cromatografía iónica, se obtiene que el principal ion presente en el LFY es el PO_4^{3-} , que demuestra, de nuevo, la presencia de fósforo en este efluente. Además, también se puede observar la presencia de aniones como el Cl^- , que es casi tres veces el valor medio determinado en el estuario, o el SO_4^{2-} , que deriva de la disolución del fosfoyeso, el cual contiene ácido sulfúrico residual procedente de la producción del ácido fosfórico (Pérez-López et al., 2010).

Parámetros fisicoquímicos	LFY	Valor límite de emisión diario (D. 109/2015)	Valor medio del estuario del Tinto
pH	1.3	5.5 - 9.5	7.2
CE (mS/cm)	75.1	-	53
Eh (mV)	674	-	450
Elementos mayoritarios	mg/L	mg/L	mg/L
Al	264	6.6	0.1
Ca	2140	-	-
Fe	197	3.3	0.1
K	1410	-	-
Mg	3360	-	-
Na	14400	-	-
P	23800	55	-
S	1600	3	-
Elementos minoritarios	µg/L (x10 ³)	µg/L	µg/L
As	95.6	1100	60
Cd	20	13	10
Cr	82.3	330	-
Cu	26.3	830	100
Hg	9.34 · 10 ⁻³	2.2	-
Mn	55.7	9000	200
Ni	16.7	660	20
Pb	2.18	240	2
Th	9.3 · 10 ⁻²	-	0.1
Ti	95.3	4000	-
U	71.5	-	4
Zn	129	1700	400
Aniones	mg/L (x10 ³)	mg/L	mg/L (x10 ³)
F ⁻	1.16	17	-
Cl ⁻	28.7	-	12
Br ⁻	0.12	-	-
PO ₄ ³⁻	102	165	-
SO ₄ ²⁻	7.49	-	2.2
Radionucleidos	Bq/L	Bq/L	Bq/L
²¹⁰ Po	117 ± 3	-	-

Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos del LFY (22-1045 A) y composición analizada por ICP-OES, ICP-MS, cromatografía y espectrometría alfa. Valor límite de emisión establecido por el Decreto 109/2015 y el valor medio del estuario del Tinto (Hierro et al. 2013).

Si se comparan los resultados de la composición del LFY con los valores límites establecidos por la Junta de Andalucía (ver Tabla 3), se observa que la concentración de Fe y Al es cuatro órdenes de magnitud mayor en el LFY. Otros elementos como el P, S, Cd y el anión PO_4^{3-} superan también los límites anteriores en tres órdenes de magnitud. Pero no son los únicos, pues elementos como el Cr, Cu, Ni y Zn, entre otros, también superan dichos límites en dos órdenes de magnitud.

Por otro lado, al comparar la composición del LFY con los valores medios determinados en el estuario, se observa una diferencia de cuatro órdenes de magnitud en el U. Además, la concentración en elementos como el Al, Fe, As, Cd, Ni, Pb y Zn superan el valor medio en tres órdenes de magnitud, mientras que otros elementos como el Cu y Mn los superan en dos órdenes de magnitud. Incluso las concentraciones de los aniones Cl^- y SO_4^{2-} son ligeramente superiores a los valores medidos en el estuario.

Por último, en el caso del ^{210}Po se observa una concentración de actividad que supera en seis órdenes de magnitud a la que se tiene en el estuario, que es cercana a 0.7 mBq/L, según la bibliografía consultada (Guerrero et al., 2021).

Para caracterizar el LFY, además, se realizó una curva de neutralización de éste con una base fuerte como es el hidróxido de sodio, la cual se muestra en la Figura 8.

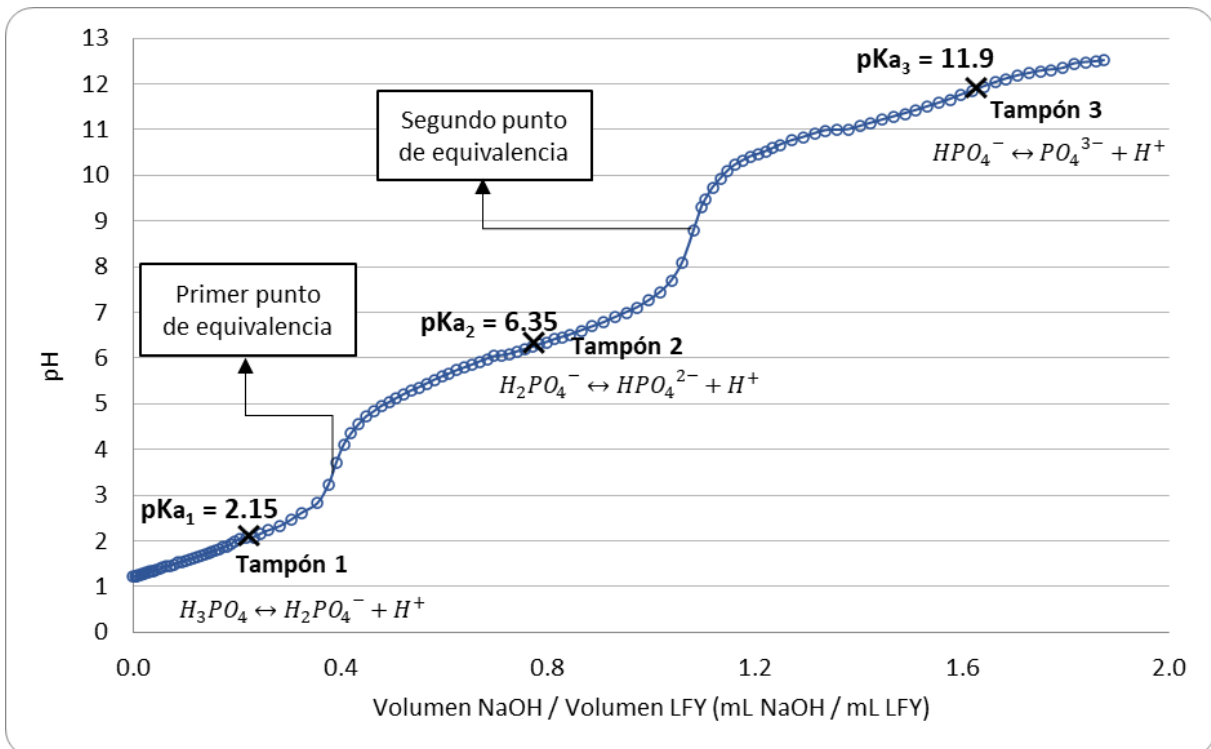
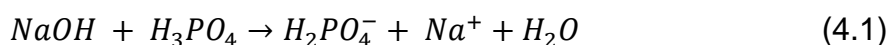


Figura 8. Curva de neutralización del LFY obtenida con una disolución de NaOH 1.5 M, indicándose los puntos medios (“midpoints” en inglés) experimentales obtenidos.

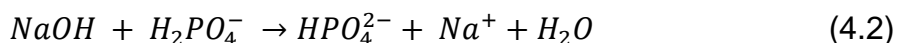
Como se puede observar, existen tres mesetas correspondientes a los tampones, en inglés denominados “buffers”, que son las zonas donde el pH se mantiene estable a pesar de continuar añadiendo reactivo básico, en este caso NaOH. Teniendo en cuenta los valores de los puntos medios de las mesetas de los tampones, se determina que corresponden teóricamente con el pKa de la disociación, pues los pKa experimentales obtenidos ($pK_{a1} = 2.15$, $pK_{a2} = 6.35$ y $pK_{a3} = 11.9$) indican que la especie ácida mayoritariamente presente en el LFY es el ácido fosfórico ($pK_{a1} = 2.2$, $pK_{a2} = 7.2$ y $pK_{a3} = 12.7$) (García-García et al., 2020).

En la primera zona buffer se produce la neutralización del primer protón disociado del ácido fosfórico, según la siguiente reacción (Ecuación 4.1):

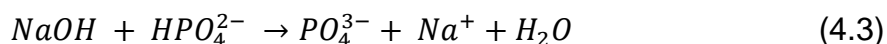


Cuando la especie “reactiva”, en este caso el H_3PO_4 , se consume casi en su totalidad se termina la meseta del tampón aumentando el pH y alcanzándose el primer punto de equivalencia a $pH \sim 3.5$ (ver Figura 8), el cual cumple que el número de equivalentes añadidos de base (moles de OH^-) es igual al de equivalentes ácidos neutralizados (moles de H^+).

De forma similar ocurre en la segunda zona tampón (Ecuación 4.2), en el que se da la neutralización del segundo protón disociado del ácido fosfórico siendo el $H_2PO_4^-$ la especie reactiva en este caso. Cuando se consume dicha especie, el pH aumenta de nuevo alcanzando el segundo punto de equivalencia a $pH \sim 8.8$.



Finalmente, se observa una última zona buffer, debido a la neutralización del tercer protón disociado del ácido fosfórico (Ecuación 4.3) aunque esta vez no se ha alcanzado el punto de equivalencia.



Para conocer la CNA del hidróxido sódico cuando éste reacciona con el LFY es necesario calcular el número de equivalentes de NaOH que han sido necesarios para lograr la neutralización.

Para determinar dicho número de equivalentes se ha hecho uso el segundo punto de equivalencia, en el que el número de equivalentes de base añadidos es igual al de ácido consumidos. Para ello, se ha usado la relación entre normalidad (N) y molaridad (M).

$$N = M \cdot (\text{Número de oxidación})$$

donde N se define como la relación entre el número de equivalentes y el volumen de disolución. En nuestro caso, como sabemos la molaridad de la disolución de NaOH (1.5 M) y el volumen de ésta utilizado en el tratamiento (150 mL), obtenemos que son necesarios 0.22 equivalentes de NaOH para neutralizar los 150 mL de LFY utilizados y alcanzar, así, el segundo punto de equivalencia (en pH = 8.8). Con esto, podemos determinar la concentración de ácido fosfórico presente en el LFY, la cual resulta ser aproximadamente 1 M, que concuerda, aceptablemente, con la medida por cromatografía iónica.

4.2. Caracterización de los residuos

La Tabla 4 muestra, entre otros, los parámetros fisicoquímicos de los residuos sólidos utilizados en este trabajo para la neutralización del LFY. Como se observa, todos los residuos son muy alcalinos (pH > 12), lo cual era esperable dado el proceso en el que se originan. Este hecho, favorecerá el proceso de neutralización del LFY, dado que es necesario un agente alcalino debido a la acidez que presenta el LFY. Se pueden destacar ligeras diferencias entre el pH de las cenizas y las escorias, pues, en estas últimas es algo inferior, concretamente en las S-46. Los valores de pH están directamente relacionados con los valores de CE, pues se observa que, a mayor pH, se tiene mayor valor de CE. Este hecho está relacionado con la cantidad de iones disueltos en las muestras, que es mayor cuanto mayor es el pH que presentan los sólidos.

Por otro lado, los valores de potencial redox medidos también difieren entre las cenizas y las escorias. El potencial redox tiene una correlación inversa al poder reductor del residuo, es decir, cuanto menor sea el potencial redox mayor facilidad de captar protones tendrá el residuo. Por lo tanto, se observa, inicialmente, que las cenizas serán los residuos más eficaces para llevar a cabo el proceso de neutralización.

		FA-50	FA-46	FA-41	S-50	S-46
Parámetros fisicoquímicos	pH	12.5	12.7	12.6	12.2	11.7
	EC (mS/cm)	46	67	21	4.6	5
	Eh (mV)	75.3	103	121	211	247
FRX (%)	Al	2.43	1.78	3.81	3.81	3.97
	Ca	25.4	21.6	19.0	20.6	14
	Cl	3.82	4.59	1.26	0.19	0.21
	Fe	2.69	2.89	3.47	4.63	4.24
	K	6.1	11.3	5.14	4.18	8.26
	Mg	2.23	1.68	1.89	1.44	1.38
	Na	0.66	0.76	0.72	0.51	0.64
	O	31	29	32.4	40.5	37.8
	P	1.24	0.97	1.02	0.7	0.8
	S	2.56	3.57	1.09	0.24	0.32
	Si	7.76	6.07	12.2	20.3	19.3
	P.C.	13.2	14.9	16.9	1.89	7.98
Elementos minoritarios (mg/kg residuo)	As	30.9	69.2	14.3	11.9	6.11
	Ba	270	250	277	132	191
	Cd	0.97	2.05	0.61	0.13	0.06
	Co	15.8	16.2	15.6	11.5	15.9
	Cr	121	126	104	406	119
	Cu	593	694	446	234	257
	Mn	2270	1740	2750	518	1070
	Ni	65.2	50.9	50.5	37.3	49
	Pb	148	334	76.5	47.1	19.1
	Sb	1.62	3.42	0.22	3.62	0.26
	Sr	804	635	643	219	261
	Th	6.7	5.52	7.91	4.29	4.39
	Ti	516	511	198	2390	1870
	U	1.75	1.97	1.88	0.99	1.21
Zn	314	1670	178	392	71.8	

Tabla 4. Parámetros fisicoquímicos de los residuos y su composición medida por Fluorescencia de Rayos X e ICP-MS.

En cuanto a la composición, todos los residuos contienen mayoritariamente Ca, Si y K, con rangos, en el caso de las cenizas, del 19-26%, 6-13% y 5-12%, respectivamente, mientras que en las escorias los rangos son 14-21%, 19-21% y 4-9%, respectivamente. Dicha composición era la esperable, ya que, las cenizas originadas en este tipo de procesos industriales suelen tener altos valores de CaO, SiO₂ y K₂O, de acuerdo con la bibliografía consultada (Zajac et al., 2018) (Wang et al., 2022). Esto justifica su elevado poder alcalino y, por ello, son seleccionadas para llevar a cabo el tratamiento de neutralización de lixiviados ácidos. Además, están compuestas de otros elementos comunes como son el Cl, S, Fe, Al y Mg, que forman parte de los residuos en un rango inferior al 5%. Es importante destacar que, en las escorias, el contenido en Cl y S es despreciable. Esto se debe, principalmente, a la volatilidad de éstos durante el proceso de calcinación en el que se generan, por lo que tienden a estar en mayor proporción en las cenizas volantes, pues las escorias son el residuo que queda depositado en el fondo de la caldera.

También es relevante la gran proporción que se obtiene de pérdida por calcinación (P.C.) en las cenizas, que oscila entre el 13-17%, mientras que en las escorias se encuentran en un rango del 1-8%. Este hecho, probablemente, se encuentre relacionado con la elevada concentración de carbonatos, pues estos son generados, entre otros, por la reacción de carbonización de los óxidos al entrar en contacto los materiales con el CO₂ atmosférico. Es decir, los óxidos reaccionan con el CO₂ atmosférico, dando lugar a la formación de carbonatos, los cuales se descomponen cuando aumenta la temperatura provocado esa pérdida por calcinación. La temperatura de descomposición de los carbonatos depende de su composición, pues el carbonato de magnesio se descompone en un rango de temperaturas de 200-550 °C, mientras que el CaCO₃ lo hace cuando la temperatura es superior a los 700 °C (Girón et al., 2012).

En cuanto a los elementos minoritarios (Tabla 4), existen diversas diferencias en las proporciones dependiendo del residuo, ya que son generados en procesos de combustión con distintas biomásas. En las cenizas el Mn resulta el elemento con mayor proporción (1700-2800 mg/kg residuo). A éste le siguen elementos como el Sr, Cu y Ti, en rangos de 630-800, 440-700, y 190-520 mg/kg residuo, respectivamente. Una de las diferencias mencionadas está relacionada con la concentración de Zn, pues las FA-46 poseen mayor concentración (~1700 mg/kg residuo) que las FA-50 y FA-41 (~320 y ~180 mg/kg residuo, respectivamente). Esto se debe a que las cenizas FA-46 surgen de la combustión de biomasa de residuos agrícolas y orujo de aceituna mientras que las otras proceden de biomasa de residuos agrícolas y forestales y, como se ha comprobado en diversos estudios, la biomasa de residuos agrícolas y forestales poseen menor concentración de Zn que la del orujo (Bonet-Martínez et al., 2018) (Zajac et al., 2018).

Otros elementos como el Ba, Pb y Cr, se encuentra en la mayoría de los casos en el rango de 100-350 mg/kg residuo, y elementos como el Ni, As, Th, U y Cd, entre otros, tienen concentraciones inferiores a 100 mg/kg residuo.

Además de la composición elemental de los sólidos, se determinaron sus composiciones mineralógicas, que se resumen en la Tabla 5. Como se puede observar, el cuarzo (SiO_2) está presente en todos los residuos, siendo mucho mayor su proporción en las escorias S-50 (~50%), lo cual se relaciona con el elevado contenido de Si de la muestra (Tabla 4). Dicho contenido en sílice corresponde a la proporción del lecho arenoso que se usa en la caldera.

	FA-50	FA-46	FA-41	S-50
Cuarzo (SiO_2)	9.14	7.41	19.3	43.7
Singenita ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$)	-	10.2	-	-
Silvita (KCl)	4.17	5.7	-	-
Calcita (CaCO_3)	22.9	13.8	16.7	1.83
Anhidrita (CaSO_4)	5.19	-	-	-
Periclasa ($(\text{Mg}_{0.963}\text{Fe}_{0.037})\text{O}$)	2.8	-	-	-
Fairchildita ($\text{K}_2(\text{CO}_3)_2$)	1.4	-	-	-
Microclina ($\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$)	-	-	4.39	-
Ardealita ($\text{HCa}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$)	-	-	2.67	-
Amorfo	54.7	62.9	56.9	54.5

Tabla 5. Composición mineralógica (%) de los residuos medida por DRX.

Otro mineral relacionado con el contenido en sílice es la microclina ($\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$), presente en las FA-41 que, como se puede observar en la Tabla 5, se encuentra en las cenizas con mayor proporción de Si.

Por otro lado, también cabe destacar la presencia de otros minerales que poseen altas proporciones, como es la calcita (CaCO_3), que poseen un elevado porcentaje en las cenizas (entre 13-23%). La presencia de este mineral está relacionada con las altas concentraciones de calcio que tienen dichas muestras (Tabla 4), las cuales suelen presentarse como óxido (CaO), según la bibliografía consultada (Sano et al., 2013). El proceso de carbonización al que se ve sometido este óxido cuando entra en contacto con el CO_2 atmosférico da lugar a la formación de este mineral.

Además, existe la presencia de otros carbonatos como la fairchildita ($K_2(CO_3)_2$), en el caso de las cenizas FA-50, los cuales se presentan cuando la biomasa contiene grandes cantidades de residuos forestales (Agrela et al., 2019), como es el caso de las FA-50 y FA-41.

Asimismo, las cenizas FA-50 muestran la presencia de otros minerales, como la anhidrita ($CaSO_4$), que también se encuentran relacionados con la elevada proporción de calcio y azufre que posee el residuo. En este caso, la presencia de este mineral no es tan notable como la calcita, ya que solo corresponde a un 5% de la composición en peso del sólido.

La presencia de otras especies minerales como la silvita (KCl), en las FA-50 y FA-46, y la singenita ($K_2Ca(SO_4)_2(H_2O)$), en las FA-46, se encuentra relacionada también con la composición elemental de las muestras. De la misma forma, ocurre con minerales como son la periclasa ($(Mg_{0.963}Fe_{0.037})O$) o la ardealita ($HCa_2(PO_4)(SO_4)(H_2O)_4$), presentes en las FA-50 y FA-41, respectivamente.

En cuanto al contenido de amorfo, superior al 50% en todos los residuos, se puede determinar que corresponde a materia mayoritariamente inorgánica compuesta por materia no cristalina y suelen ser inestables, según la bibliografía consultada (Vassilev et al., 2012) (Koukouzas et al., 2009).

Como ejemplo del análisis de la identificación mineral por DRX, se muestra el difractograma de las cenizas FA-50 en la Figura 9.

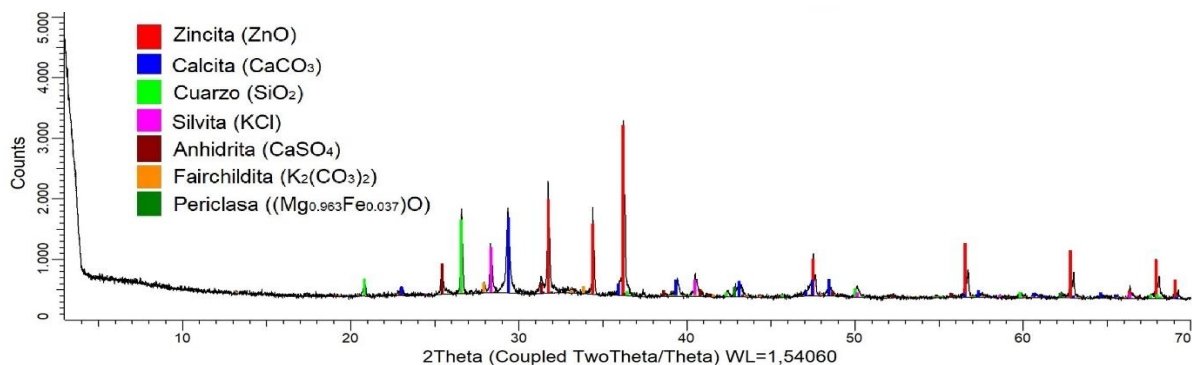


Figura 9. Difractograma de la composición de las cenizas FA-50 medida por DRX.

Teniendo en cuenta la composición mineral presente en las FA-50 y su composición elemental, se ha determinado que, aproximadamente un 14.7% de Ca se encuentra en forma amorfa. De igual forma, se han estudiado otros elementos como el Si, Cl y K obteniendo que, alrededor del 3.5%, 1.8% y 3.6% respectivamente, se encuentran presentes también de forma amorfa. Para el Fe y Mg también se ha realizado el mismo cálculo, obteniendo un contenido nulo en la fase amorfa, lo cual indica que

todo el hierro y el magnesio que posee la muestra forma parte del mineral ((Mg_{0.963}Fe_{0.037})O).

4.3. Alcalinidad de los residuos

Para estudiar la alcalinidad de las cenizas se han realizado diferentes curvas de neutralización con un ácido fuerte (HNO₃) y, también, con el H₃PO₄, ya que, como se ha demostrado anteriormente, esta última es la principal especie ácida del LFY.

En la Figura 10 se muestran las curvas de neutralización realizadas con una disolución de 1.5 M de HNO₃. El pH de dicha disolución es inferior a cero, lo que queda fuera del rango de calibración del multímetro Crisson MM 40+. Por ello, la curva se representa a partir del valor de pH positivo que corresponde con una concentración añadida de cenizas de, aproximadamente, 40 g/L. En la gráfica, se pueden observar, claramente, al menos dos zonas tampón (en pH ~ 3 y pH ~ 8.5), que probablemente se corresponden con las dos disociaciones del ácido carbónico, cuyos pKa obtenidos son: pKa₁ = 2.8 y pKa₂ = 8.8. Este resultado es esperable si se tiene en cuenta que en la composición de las cenizas la especie química mayoritaria es el CaCO₃.

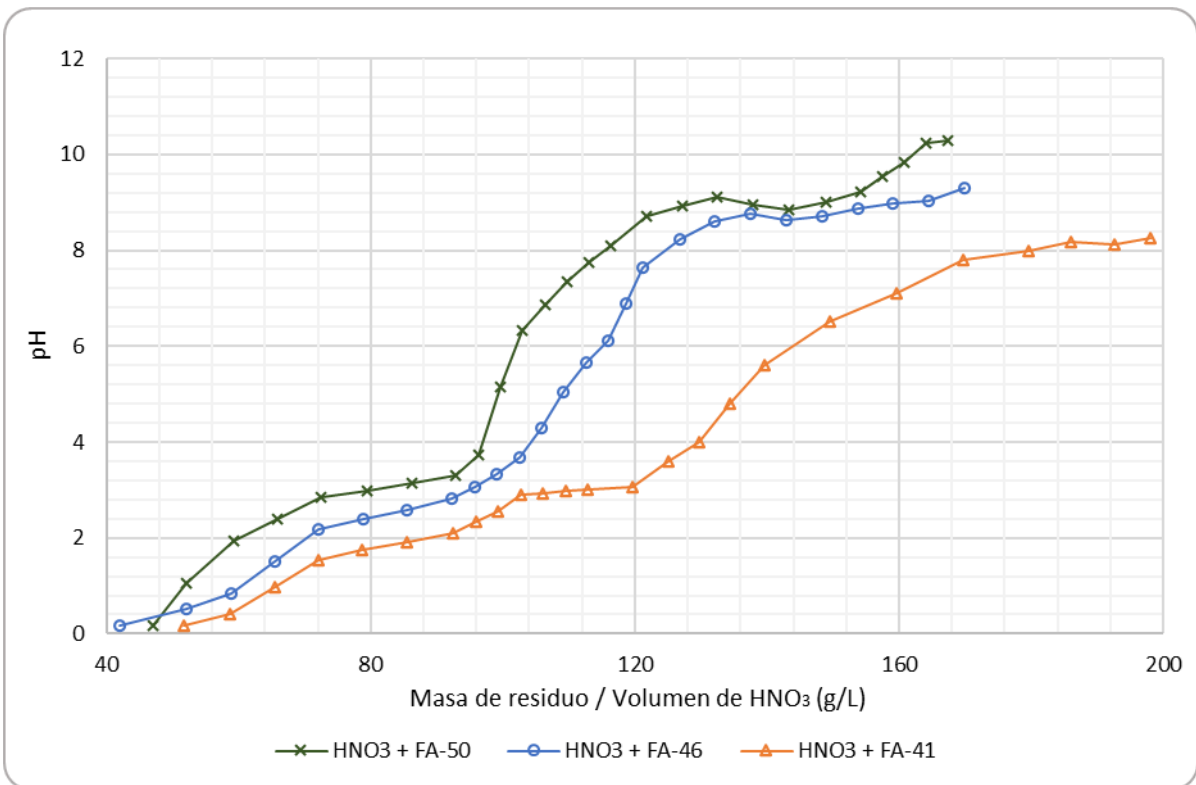
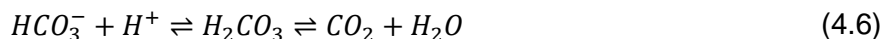


Figura 10. Curvas de neutralización de una disolución de HNO₃ (1.5 M) con las cenizas FA-50, FA-46 y FA-41

Probablemente, las reacciones químicas que se producen en las mesetas, correspondientes a las dos disociaciones de la base ion carbonato, son las siguientes:



La primera reacción (Ecuación 4.4) corresponde a la disolución inicial del carbonato cálcico, generando el anión alcalino carbonato (CO_3^{2-}), y las dos siguientes corresponden con las neutralizaciones del citado anión (Ecuación 4.5) y del anión generado en dicha neutralización, que corresponde al bicarbonato (Ecuación 4.6).

En cuanto a la efectividad de los distintos residuos en el tratamiento con HNO_3 , se debe señalar que para alcanzar un determinado pH (p. ej., pH = 7) las cenizas más efectivas son las FA-50, pues requieren menor adicción de masa para alcanzarlo (110 g / L HNO_3 1.5 M). Además, se puede observar que son las cenizas que logran alcanzar un pH más elevado al finalizar el tratamiento.

La Figura 11 presenta las curvas correspondientes al tratamiento de neutralización con una disolución de H_3PO_4 (0.5 M). Se observa que la forma de la curva de neutralización es compleja, probablemente debido a que el ácido usado es triprótico y el residuo alcalino es una mezcla de varias bases, principalmente de carbonatos y óxidos de elementos alcalinotérreos. La disolución original del ácido presenta un pH inicial igual a 1.5, que comienza a aumentar con la adicción de los diferentes residuos, hasta alcanzar el tampón correspondiente a la neutralización del primer protón disociado del ácido ($\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$) cuyo pKa ~ 2. Tras esta meseta el pH aumenta de nuevo hasta alcanzar un segundo tampón en pH = 3.5, el cual es debido los carbonatos como se ha mencionado en la curva de neutralización con nítrico. Por último, en la curva con las FA-41, se puede ver el tercer tampón que representa la neutralización del segundo protón disociado del ácido fosfórico ($\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$) cuyo pKa₂ = 7.1. A pesar de que en las curvas realizadas con las cenizas FA-50 y FA-46 este último tampón no aparece, se puede observar que la tendencia es similar en los tres residuos.

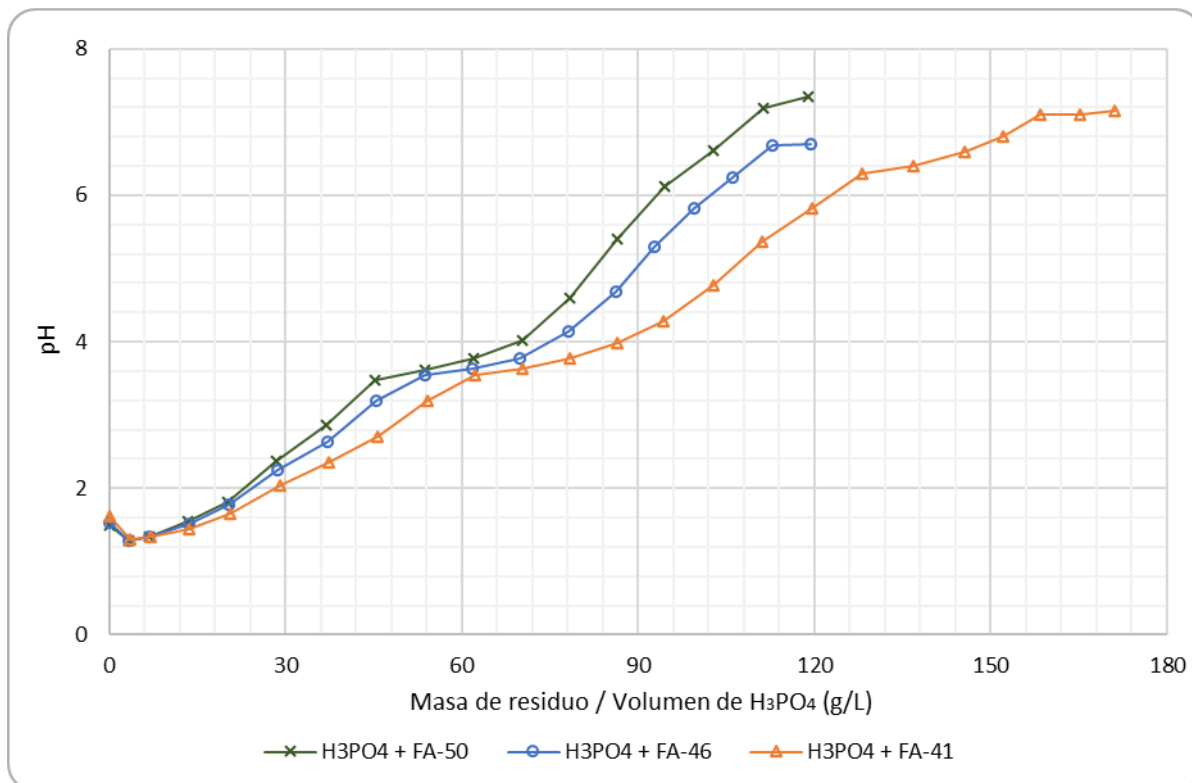


Figura 11. Curvas de neutralización de una disolución de H₃PO₄ (0.5 M) con las cenizas FA-50, FA-46 y FA-41

Es importante destacar las diferencias que existen entre las diferentes curvas obtenidas. Por un lado, las FA-50 resultan, de nuevo, las más eficaces para este tratamiento, alcanzando un pH máximo de 7.34, mientras que las FA-46 denotan, ligeramente, menor capacidad neutralizante, ya que solo logran alcanzar un pH máximo de 6.70. Por otro lado, las FA-41 reaccionan más lentamente, igual que se ha descrito en la curva con HNO₃.

A su vez, la Figura 12 muestra las curvas de neutralización del LFY con los distintos residuos y, como se puede ver, todos ellos tienen un comportamiento semejante. Inicialmente, la disolución presenta un pH ácido en torno a 1.3 que aumenta con la adición de los reactivos hasta alcanzar la primera meseta que corresponde a la neutralización de la primera desprotonación del H₃PO₄, cuyo pKa, en este caso, se encuentra alrededor de 2.5. También se puede ver que, continuando con el tratamiento, se alcanza un segundo tampón, en torno a pH ~ 3.8, y, después, se alcanza un tercero alrededor de pH = 5. Ambos buffers, han sido estudiados y, según la bibliografía consultada (Pérez-Moreno et al., 2022), se puede determinar que se deben a la neutralización del ácido presente en el lixiviado con las bases que contienen los residuos, Ca(OH)₂ y CaCO₃, respectivamente.

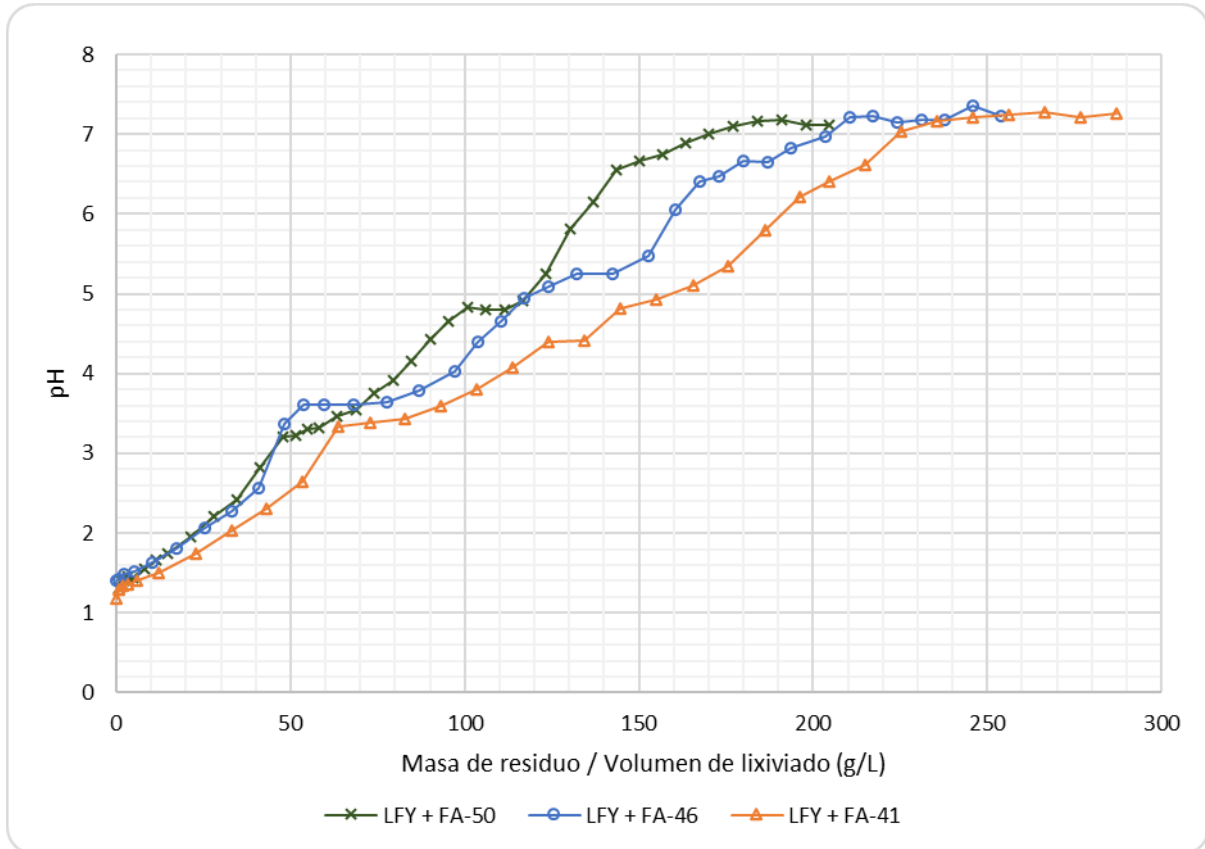


Figura 12. Curvas de neutralización del LFY con las cenizas FA-50, FA-46 y FA-41.

Finalmente, y como ocurría en las curvas realizadas con H_3PO_4 , se muestra un último tampón a $pH \sim 7$, que corresponde a la neutralización de la segunda desprotonación de este ácido ($H_2PO_4^- + OH^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_2O$).

Cabe destacar que los residuos neutralizan más fácilmente el ácido fosfórico que el LFY, lo cual se debe, entre otros, a la diferencia que existe entre las concentraciones iniciales de ambos, ya que la disolución de H_3PO_4 es 0.5 M y el LFY posee una concentración de H_3PO_4 1 M. También se debe tener en cuenta que, aunque el ácido fosfórico es la principal especie ácida presente en el lixiviado, no es el único, lo cual dificulta su neutralización. A pesar de esto, todos los tratamientos resultan favorables logrando alcanzar un $pH = 7.2$. De nuevo, las cenizas FA-50 son las que resultan más eficaces.

En el caso de las escorias, únicamente se realizaron las curvas de neutralización con el LFY que se muestran en la Figura 13. Como se puede observar, la capacidad de neutralización de estos residuos es inferior a la de las cenizas, ya que, únicamente, logran alcanzar un pH cercano a 5 y, para ello, se requiere la adición de una gran cantidad de residuo. Esto se debe a su composición, pues, como se ha demostrado, ambas están compuestas por una gran proporción de sílice que, al ser un material inerte, no interacciona con el LFY y provoca una saturación prematura de la disolución. A pesar de esto, en ambos casos, las escorias logran neutralizar el

LFY, y como en las curvas descritas anteriormente, se muestra de nuevo la meseta en pH = 3.5. En este caso, cabe destacar que el residuo más eficiente resultan ser las S-46.

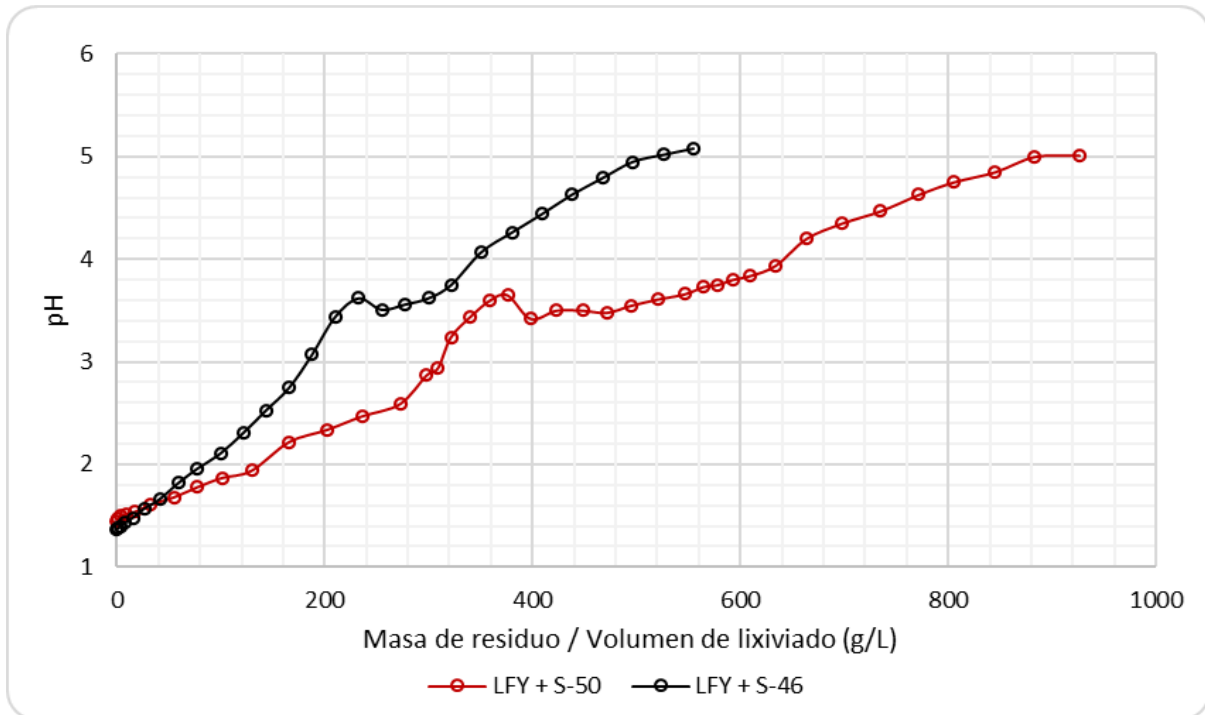


Figura 13. Curvas de neutralización del LFY con las escorias S-50 y S-46.

Con los resultados obtenidos de todas estas curvas ha sido posible determinar la CNA de los residuos en cada proceso de neutralización. Para ello, se ha realizado el cociente entre la normalidad de las disoluciones y la concentración final obtenida en cada una de las curvas.

La Tabla 6 muestra la CNA de los residuos en cada tratamiento realizado. Como se puede observar, en los tratamientos de neutralización con los ácidos puros, la CNA de las cenizas es similar, principalmente en las FA-50 y FA-46. Pero es destacable una ligera reducción en la CNA cuando se neutraliza el H_3PO_4 , lo cual es esperable ya que es un ácido débil y, además, los iones fosfatos tienden a precipitar con el aumento del pH. Esto provoca la inhibición parcial del poder alcalino del residuo, el cual se puede ver claramente en el tratamiento realizado con el LFY, pues al tener éste diferentes sales disueltas, la precipitación y, por tanto, la inhibición de la CNA es mayor.

En cuanto al poder neutralizante de los residuos con el LFY, que es el objeto del presente trabajo, cabe destacar que las cenizas poseen una CNA óptima para este tratamiento. En concreto, las FA-50 destacan por su mayor poder neutralizante, mientras que, las FA-46 y las FA-41 tienen una CNA muy cercana. Por otro lado, las escorias presentan un poder de neutralización más limitado, pues, en promedio, corresponde a un 20% del que presentan las cenizas.

	HNO ₃	H ₃ PO ₄	LFY
FA-50	8.96	8.40	6.89
FA-46	8.83	8.38	5.56
FA-41	7.58	5.84	4.92
S-50	-	-	0.83
S-46	-	-	1.39

Tabla 6. Capacidad de Neutralización Ácida (mEq/g residuo) de los residuos en cada uno de los tratamientos.

4.4. Composición del LFY tras la neutralización

Tras el proceso de neutralización del LFY con los distintos residuos, la disolución resultante fue filtrada y analizada por ICP-OES e ICP-MS. La Tabla 7 muestra las concentraciones de los elementos mayoritarios presentes en dichas fases. Además, se ha determinado el porcentaje de precipitación de cada elemento (*i*), con el fin de evaluar el grado de descontaminación que el residuo genera sobre el LFY. Para ello, se ha utilizado la siguiente ecuación (Ecuación 4.7), que es válida si suponemos que el volumen de LFY no cambia durante su neutralización, lo cual ha sido comprobado.

$$\% \text{ precipitación}_i = \frac{C_{0i} - C_{fi}}{C_{0i}} \cdot 100 \quad (4.7)$$

Siendo C_{0i} la concentración que presenta el lixiviado inicialmente del elemento *i*, mientras que C_{fi} es la concentración del elemento *i* que posee la fase líquida obtenida tras el tratamiento.

		Elementos mayoritarios								
		Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si
Concentración (g/L)	LFY + FA-50	ND	1.13	ND	8.69	2.68	10.6	0.01	2.62	0.03
	LFY + FA-46	ND	0.88	ND	16.5	1.52	10.1	0.03	4.71	0.04
	LFY + FA-41	ND	1.0	ND	5.48	1.6	8.51	0.02	2.37	0.03
	LFY + S-50	0.003	0.25	ND	1.91	1.3	15.5	1.52	1.88	0.16
	LFY + S-46	0.003	0.22	ND	5.66	1.19	15.1	3.3	2.14	0.22
Precipitación (%)	LFY + FA-50	100	47.2	100	-516	20.2	26.4	100	-63.8	73.5
	LFY + FA-46	100	59.1	100	-1070	54.8	29.9	99.9	-194	69.3
	LFY + FA-41	100	53.3	100	-289	52.4	40.9	99.9	-48.1	77.1
	LFY + S-50	99.1	88.5	100	-35.5	61.3	-7.64	93.6	-17.5	-23.4
	LFY + S-46	98.7	89.6	100	-301	64.6	-4.86	86.1	-33.8	-69.5

Tabla 7. Composición de las fases líquidas obtenidas de las curvas de neutralización con el LFY medidas por ICP-OES (ND: no detectable).

Los valores límites de emisión son: 55 mg/L en el caso del P y 3 mg/L para el S.
El valor medio del Al en el estuario es 0.1 mg/L.

En la tabla (Tabla 7) se puede observar que la concentración de todos los elementos se ha reducido tras el tratamiento excepto en el caso del K y S, independientemente, del residuo utilizado, y también en el Na y Si, únicamente cuando se usan las escorias como reactivo.

En primer lugar, cabe destacar que el grado de descontaminación, en algunos elementos, como el Al, Fe o P, es superior al 90%, lo cual verifica que el tratamiento resulta bastante favorable, pero existen algunas excepciones como son:

- Las concentraciones de K y S, como se ha mencionado previamente, son más elevadas en todas las fases líquidas obtenidas de los tratamientos que en el propio LFY. Esto puede ser provocado por la composición de los residuos, ya que se observa que el incremento de estas concentraciones en las fases líquidas es superior cuanto mayor es la proporción del elemento en el residuo. Lo que indica una disolución del K y S que contienen los sólidos hacia la fase líquida.
- Para la eliminación de elementos como el Ca y Mg presentes en el LFY, el tratamiento llevado a cabo con cenizas resulta menos efectivo que el

realizado con escorias, pues, con estas últimas, se logra la precipitación de dichos elementos en torno al 90% y 60%, respectivamente. Para estos elementos también es posible que exista una transferencia de los residuos a la fase líquida.

- En el caso del Na y Si ocurre lo contrario, pues en el tratamiento con cenizas se logra la descontaminación del LFY en rangos de 20-40% y 70-80%, respectivamente. Sin embargo, en las curvas realizadas con escorias, se obtiene un incremento en la concentración del Na del 4-8%, mientras que en el Si aumenta un 23% y un 70%, cuando se utilizan las S-50 y S-46, respectivamente. En este último el incremento es mayor debido a la cantidad de sílice que contienen estos residuos, pues, como en los anteriores, existe una transferencia de éstos a la fase líquida.

Con estos resultados, además, se pueden hacer dos análisis independientes. Por un lado, si los comparamos con los valores límites establecidos en el Decreto 109/2015, se observa que la fase líquida obtenida en la curva de neutralización tiene una concentración superior al límite de emisión en algunos elementos. En el caso del S lo supera en tres órdenes de magnitud, independientemente del residuo utilizado en la curva. Sin embargo, el P supera dicho límite en dos órdenes de magnitud, únicamente cuando el tratamiento se lleva a cabo con escorias.

Por otro lado, si se comparan los resultados de las fases líquidas con el valor medio determinado en el estuario se obtienen valores inferiores en todos los elementos excepto en el caso del Al cuando se usan las escorias, el cual supera en dos órdenes de magnitud el valor del estuario.

La Tabla 8 muestra las concentraciones de los elementos minoritarios presentes en las fases líquidas obtenidas de las curvas de neutralización, y el porcentaje de precipitación de cada uno de ellos. Además, para analizar dichos resultados, se ha determinado la relación de los valores de referencia de emisión y del estuario.

Como se puede observar todos los elementos han reducido su concentración y superan el 90% de precipitación, excepto el Cu, cuando se usan las cenizas, que precipita en torno al 60-80%, y el As y Ni que, con escorias, se encuentran en torno al 30-35% y 65-85%, respectivamente.

Por otro lado, cabe destacar que las curvas de neutralización del LFY con cenizas proporcionan valores óptimos para el vertido de la fase líquida resultante en la mayoría de los elementos, pero existen algunas excepciones como son el Cd, Cr y Cu, que superan los límites establecidos en un orden de magnitud, o el As, cuya concentración tras el tratamiento, llega a duplicar el valor límite. Por otro lado, el tratamiento del LFY con escorias es, en general, menos efectivo, ya que el Cd supera dichos límites en 2 órdenes de magnitud, y elementos como el As o el Ni, los superan en un orden de magnitud.

Si se comparan las concentraciones de las fases líquidas obtenidas de las curvas con los valores medios del estuario, en el tratamiento con cenizas se observa que el As supera estos valores en dos órdenes de magnitud, mientras que el Cd, Cu y Ni los superan en un orden. Sin embargo, en el tratamiento con escorias se obtiene que el As y Cd los superan en tres órdenes de magnitud, y el Ni lo hace en dos órdenes.

Caracterización de residuos alcalinos generados en procesos térmicos para la descontaminación de lixiviados ácidos.

Victoria Valderas Llargo. TFM del Máster en Tecnología Ambiental.

	Descripción	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Th	Ti	U	Zn
Concentración (mg/L)	LFY + FA-50	1.95	0.23	2.75	8.39	$5.1 \cdot 10^{-4}$	0.43	0.52	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	0.31	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.15
	LFY + FA-46	2.67	0.14	3.22	7.75	$4.4 \cdot 10^{-4}$	0.37	0.25	$5.8 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	0.5	$5.2 \cdot 10^{-3}$	0.19
	LFY + FA-41	1.87	0.06	1.35	6.18	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.37	0.29	$9.6 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	0.3	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.14
	LFY+S-50	61.4	1.67	0.21	0.26	NM	0.70	5.58	ND	ND	0.07	ND	0.06
	LFY+S-46	67.7	1.80	0.18	0.17	NM	0.07	2.84	ND	ND	0.08	$7.8 \cdot 10^{-3}$	0.02
Precipitación (%)	LFY + FA-50	98	98.9	96.7	68.1	94.5	99.2	96.9	99.9	99.2	99.7	100	99.9
	LFY + FA-46	97.2	99.3	96.1	70.5	95.3	99.3	98.5	99.7	98.3	99.5	100	99.9
	LFY + FA-41	98	99.7	98.4	76.5	98.7	99.3	98.3	100	99.5	99.7	100	99.9
	LFY+S-50	35.7	91.7	99.7	99	-	98.7	66.5	100	100	99.9	100	100
	LFY+S-46	29.2	91	99.8	99.4	-	99.9	83.0	100	100	99.9	100	100
Concentración V. L. Decreto	LFY + FA-50	1.77	17.3	8.33	10.1	0.23	0.05	0.79	0.01	-	0.08	-	0.09
	LFY + FA-46	2.43	10.4	9.75	9.34	0.2	0.04	0.38	0.02	-	0.13	-	0.11
	LFY + FA-41	1.70	4.32	4.09	7.44	0.06	0.04	0.43	$4 \cdot 10^{-3}$	-	0.08	-	0.08
	LFY+S-50	55.9	128	0.64	0.31	-	0.08	8.46	-	-	0.02	-	0.03
	LFY+S-46	61.5	138	0.54	0.20	-	0.01	4.30	-	-	0.02	-	0.01
Concentración V. M. Estuario	LFY + FA-50	32.5	22.5	-	83.9	-	2.17	25.9	1.33	7.82	-	0.29	0.36
	LFY + FA-46	44.6	13.6	-	77.5	-	1.86	12.6	2.92	15.9	-	1.29	0.47
	LFY + FA-41	31.2	5.62	-	61.8	-	1.87	14.3	0.48	4.49	-	0.30	0.36
	LFY+S-50	1024	167	-	2.58	-	3.51	279	-	-	-	-	0.14
	LFY+S-46	1128	180	-	1.68	-	0.37	142	-	-	-	1.95	0.06

Tabla 8. Composición de las fases líquidas obtenidas de las curvas de neutralización con el LFY medidas por ICP- MS (ND: no detectable, NM: no medido)

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha realizado un estudio sobre la alcalinidad de los residuos generados en plantas de producción de energía mediante biomasa, la Capacidad de Neutralización Ácida (CNA), así como, el grado de descontaminación que realizan al lixiviado de fosfoyeso (LFY) cuando se usan para su tratamiento. Las principales conclusiones de este trabajo han sido:

1. El LFY posee elevadas concentraciones de especies contaminantes, como son el Al, As, Cd, Cr, Cu, P, Pb y Zn, entre otras, además de poseer altas concentraciones de radionucleidos naturales, especialmente de isótopos de U y ^{210}Po .
2. A través de la curva de neutralización realizada con NaOH, se determinó que la principal especie ácida que compone el LFY es el ácido fosfórico, lo cual se debe al proceso industrial en el que se generan estos residuos.
3. Las cenizas están compuestas principalmente por calcita (CaCO_3), cuarzo (SiO_2) y amorfo en el cual predominan los óxidos, con un promedio del 18%, 12% y 58%, respectivamente. Las escorias, como era de esperar, poseen mayor proporción de cuarzo, siendo éste casi un 50% de la muestra, lo cual es debido a su procedencia del lecho de la caldera donde se encuentra un alto contenido de arena.
4. De las curvas de neutralización realizadas con ácido nítrico, ácido fosfórico y el propio LFY, se obtiene que la capacidad de neutralización ácida que poseen las escorias es, en promedio, un 20% de la que presentan las cenizas, lo cual era esperable, ya que las escorias poseen una gran proporción de arena y, al ser un material inerte, no interacciona con el LFY.
5. De la CNA de las cenizas cabe destacar que las FA-50 son las más eficientes para llevar a cabo el tratamiento de neutralización, siendo su capacidad neutralizante con el LFY cercana a 7 mEq/g residuo.
6. El grado de limpieza del LFY es superior cuando el tratamiento se realiza con cenizas, superando el 90% de eliminación en todos los elementos, excepto en el caso del Ca, K, Mg, Na, S, Si y Cu. Sin embargo, el tratamiento con escorias logra eliminar el Cu, pero a dichos elementos se suman el As y Ni.
7. A pesar del óptimo grado de descontaminación que logran estos residuos, la mayoría de los elementos continúan excediendo los límites de vertido establecidos por la Junta de Andalucía.
8. Los valores obtenidos tras el tratamiento superan considerablemente los valores medios del estuario.
9. Es necesaria la optimización de este tratamiento, con el fin de conseguir una fase líquida que cumpla los límites de vertido establecidos.

6. TRABAJOS FUTUROS

Los trabajos futuros que se proponen en esta sección tienen la finalidad de lograr un tratamiento óptimo para hacer posible el vertido del LFY a la ría, sin ocasionar ninguna alteración medioambiental.

1. Realizar distintos tratamientos por lotes (en inglés denominados "Batch"), con el fin de determinar la cantidad mínima de residuo necesaria para lograr la neutralización. Estos tratamientos se basan en la adicción de una determinada masa de residuo, cuando se inicia el tratamiento.
2. A través de los tratamientos por lotes, mencionados anteriormente, estudiar otras variables como pueden ser el factor de dilución del propio lixiviado y el tiempo de contacto necesario para lograr la neutralización.
3. Determinar cuáles son las condiciones óptimas para realizar los tratamientos citados.
4. Trasladar las condiciones mencionadas en el punto anterior a ensayos en columnas, para valorar la efectividad de estos residuos en un tratamiento in situ.
5. Diseño de una barrera reactiva permeable que, ubicada junto a los canales perimetrales, permita la descontaminación del LFY.

7. REFERENCIAS

- Agrela, F., Cabrera, M., Morales, M.M., Zamorano, M., & Alshaaer, M. (2019). Biomass fly ash and biomass bottom ash. *New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete*, 23-58. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102480-5.00002-6>
- Allard, B., Bäckström, M., Karlsson, S., & Grawunder, A. (2013). Neutralisation of an acidic pit lake by alkaline waste products. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 6930-6938. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2026-x>
- Barbosa, C.G. & Romero, S.D. (2017). Determinación de la Superficie Específica en Suelos Caoliníticos y Bentoníticos mediante la aplicación de Adsorción de Azul de Metileno aplicando diferentes gradientes térmicos. <http://hdl.handle.net/10983/14812>
- Bonet-Martínez, E., Pérez-Villarejo, L., Eliche-Quesada, D., Sánchez-Soto, P.J., Carrasco-Hurtado, B., & Castro-Galiano, E. (2018). Manufacture of sustainable clay ceramic composite with composition SiO₂-Al₂O₃-CaO-K₂O materials valuing biomass ash from olive pomace. *Material Letters*, 229, 21-25. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.105>
- Cánovas, C.R., Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., & Cerón, J.C. (2007). Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Science of The Total Environment*, 373, 363-382. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.11.022>
- Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS). (2022). Zetium Métodos Mineralógicos. <https://citius.us.es/web/servicio.php?s=LRX#equipo>
- Decreto 109/2015, de 17 de marzo, por el que se aprueba el Reglamento de Vertidos al Dominio Público Hidráulico y al Dominio Público Marítimo-Terrestre de Andalucía (BOJA nº 89 de 12/05/2015).
- Egmasa (Empresa de Gestión Medioambiental, S.A.). (2010). Documento 1. Estudio del coste económico y temporal del traslado a vertedero de las balsas de fosfoyesos. https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/portal/documents/20151/448440/estudio_coste_econtemp.pdf/c68444a6-5221-ce5e-0a4b-cf2fdb3f4407?t=1295865393000

- El-Didamony, H., Ali, M.M., Awwad, N.S., Fawzy, M.M., & Attallah, M.F. (2012). Treatment of phosphogypsum waste using suitable organic extractants. *Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry*, 291, 907-914. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10967-011-1547-3>
- García-García, R., Orozco, G., Olvera, J.C., Olivares-Ramírez, J.M., & Dector, A. (2020). Speciation diagrams in some metal ions-H₃PO₄ system. *International Journal of Electrochemical Science*, 15, 3593-3607. <http://doi.org/10.20964/2020.04.04>
- Girón, R.P., Ruiz, B., Fuente, E., Gil, R.R., & Suárez-Ruiz, I. (2012). Properties of fly ash from forest biomass combustion. *Fuel*, 114, 71-77. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.042>
- Guerrero, J. L., Gutiérrez-Álvarez, I., Hierro, A., Pérez-Moreno, S.M., Olías, M., & Bolívar J.P. (2021). Seasonal evolution of natural radionucleides in two rivers affected by acid mine drainage and phosphogypsum pollution. *Catena*, 197, 104978. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104978>
- Hierro, A., Olías, M., Ketterer, M.E., Vaca, F., Borrego, J., Cánovas C.R., & Bolívar, J.P. (2013). Geochemical behavior of metals and metalloids in an estuary affected by acid mine drainage (AMD). *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 2611-2627. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2189-5>
- IAEA, 2003. Extent of environmental contamination by naturally occurring radioactive material (NORM) and technological options for mitigation.
- Kogge-Kome, G., Kogge-Enang, R., Yerima, B.P.K., & Lontsi, M.G.R. (2018). Models relating soil pH measurements in H₂O, KCl and CaCl₂ for volcanic ash soils of Cameroon. *Geoderma Regional*, 14, e00185. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2018.e00185>
- Koukouzas, N., War, C.R., Papanikolaou, D., Li, Z., & Ketikidis, C. (2009). Quantitative evaluation of minerals in fly ashes of biomass, coal and biomass-coal mixture derived from circulating fluidised bed combustion technology. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 100-107. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.116>
- Laine-Ylijoki, J., Juvankoski, M., Kaartinen, T., Merta, E., Mroueg, U.M., Niemeläinen, E., Punkkinen, H., & Wahlström, M. (2018). Determination of the acid neutralization capacity (ANC). <https://mineclosure.gtk.fi/determination-of-the-acid-neutralization-capacity-anc/>

- Maresca, A., Hyks, J., & Astrup, T.F. (2017). Recirculation of biomass ashes onto forest soils: ash composition, mineralogy and leaching properties. *Waste Management*, 70, 127-138. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.008>
- Mas, J.L., San Miguel, E.G., Bolívar, J.P., Vaca, F., Pérez-Moreno, J.P. (2006). An assay on the effect of preliminary restoration tasks applied to a large TENORM wastes disposal in the south-west of Spain. *Science of the Total Environment*, 364, 55-66. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.11.006>
- Mazzilli, B., Palmiro, V., Saueia, C., & Nisti, M.B. (2000). Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity*, 49, 113-122. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(99\)00097-1](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(99)00097-1)
- Pansu, M., & Gautheyrou, J. (2006). *Handbook of soil analysis: mineralogical. Organic and Inorganic Methods*.
- Papasioti, E.M., Pérez-López, R., Parviainen, A., Phan, V.T.H., Marchesi, C., Fernández-Martínez, A., Garrido, C.J., Nieto, J.M., & Charlet, L. (2020). Effects of redox oscillations on the phosphogypsum waste in an estuarine salt-marsh system. *Chemosphere*, 242, 125174. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125174>
- Pérez-López, R., Carrero, S., Cruz-Hernández, P., Asta, M.P., Macías, F., Cánovas, C.R., Guglieri, C., & Nieto, J.M. (2018). Sulfate reduction processes in salt marshes affected by phosphogypsum: Geochemical influences on contaminant mobility. *Journal of Hazardous Materials*, 350, 154-161. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.001>
- Pérez-López, R., Macías, F., Cánovas, C.R., Sarmiento, A.M., Pérez-Moreno, S.M. (2016). Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: An insight from geochemical signatures. *Science of the Total Environment*, 553, 42-51. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.070>
- Pérez-López, R., Nieto, J.M., de la Rosa, J. D., & Bolívar, J.P. (2015). Environmental tracers for elucidating the weathering process in a phosphogypsum disposal site: Implications for restoration. *Journal of Hydrology*, 529, 1313-1323. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.08.056>

- Pérez-López, R., Nieto, J.M., López-Coto, I., Aguado, J.L., Bolívar, J.P., & Santisteban, M. (2010). Dynamics of contaminants in phosphogypsum of the fertilizer industry of Huelva (SW Spain): From phosphate rock ore to the environment. *Applied Geochemistry*, 25, 705-715. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.02.003>
- Pérez-López, R., Castillo, J., Quispe, D., & Nieto, J.M. (2009). Neutralization of acid mine drainage using the fine product from CO₂ emissions capture with alkaline paper mill waste. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 762-772. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.097>
- Pérez-Moreno, S.M., Gázquez, M.J., Casas-Ruiz, M., San Miguel, E.G., & Bolívar, J.P. (2019). An improved method for radium-isotopes quarter determination by alpha-particle spectrometry by using ²²⁵Ra (²²⁹Th) as isotopic tracer. *Journal of Environmental Radioactivity*, 196, 113-124. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.11.007>
- Pérez-Moreno, S.M., Romero, C., Guerrero, J.L., Gázquez, M.J., & Bolívar, J.P. (2022). Development of a process for the removal of natural radionucleides and other stable pollutants from acid phosphogypsum stacks leachates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 109032. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109032>
- Romero Forte C., 2022. Caracterización de los Sedimentos Superficiales del Estuario del Río Tinto y Evaluación de su Estado Ambiental.
- Sano, T., Miura, S., Furusawa, H., Kaneko, S., Yoshida, T., Nomura, T., & Ohara, S. (2013). Composition of inorganic elements and the leaching behavior of biomass combustion ashes discharged from wood pellet boilers in Japan. *Journal of Wood Science*, 59, 307-320. <https://doi.org/10.1007/s10086-013-1337-3>
- Universidad de Burgos. (21 de febrero de 2022). Espectrometría óptica de plasma (ICP-OES). <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/espectrometria/espectrometria-optica-de-plasma-icp-oes>
- U.S. Geological Survey. 2020. Mineral Commodity Summaries 2020. <https://doi.org/10.3133/mcs2020>

Vanina, L., 2019. Comparación de dos métodos (ICP-OES VS. ICP-MS) para la determinación de Arsénico en agua.

https://bdigital.uncuyo.edu.ar/objetos_digitales/13814/tesis-brom.-llanos-lorena-vanina-2019.pdf

Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen L.K., & Vassileva, C.G. (2012). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. Fuel, 105, 40-76.

<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>

Wang, H.Y., Li, Y., Jiao, S.Q., Chou, K.C., & Zhang, G.H. (2022). Preparation and properties of diopside-based CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramic using biomass fly ash. Journal of Non-Crystalline Solids, 600, 122015.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122015>

Zajac, C., Szyszlak-Barglowicz, J., Golebiowski, W., & Szczepanik, M. (2018). Chemical Characteristics of Biomass Ashes. Energy, 11, 2885.

<https://doi.org/10.3390/en11112885>

Zmemla, R., Chaurand, P., Benjdidia, M., Elleuch, B., & Bottero, J.Y. (2016). Characterization and pH Dependent Leaching Behavior of Tunisian Phosphogypsum. American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS).

https://asrjetsjournal.org/index.php/American_Scientific_Journal/article/view/1805

8. ANEXOS

Anexo 1. Parámetros fisicoquímicos del LFY (22-1045 A) y composición analizada por ICP-OES, ICP-MS, cromatografía y espectrometría alfa. Valor límite de emisión establecido por el Decreto 109/2015 y el valor medio del estuario del Tinto (Hierro et al. 2013).

Parámetros fisicoquímicos	Lixiviado (LFY)	Valor límite de emisión diario (D. 109/2015)	Valor medio del estuario del Tinto
pH	1.3	5.5 - 9.5	7.2
CE (mS/cm)	75.1	-	53
Eh (mV)	673.8	-	450
Elementos mayoritarios	mg/L	mg/L	mg/L
Al	264	6.6	0.1
Ca	2137	-	-
Fe	197	3.3	0.1
K	1408	-	-
Mg	3364	-	-
Na	14380	-	-
P	23810	55	-
S	1597	3	-
Si	129	-	-
Elementos traza	µg/L (x10 ³)	µg/L	µg/L
Ag	0.06	-	-
As	95.6	1100	60
Ba	0.07	-	-
Be	0.75	-	-
Bi	0.37	-	-
Cd	20	13	10
Ce	3.77	-	-
Co	2.09	-	10
Cr	82.3	330	-
Cs	0.06	-	-
Cu	26.3	830	100
Dy	1.43	-	-
Er	1.06	-	-
Eu	0.26	-	-
Ga	0.16	-	-
Gd	1.41	-	-
Ge	0.02	-	-
Hf	0.05	-	-
Hg	9.34 · 10 ⁻³	2.2	-
Ho	0.34	-	-
La	5.03	-	-

Continuación Anexo 1.

Elementos traza	$\mu\text{g/L (x10}^3\text{)}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$
Li	1.83	-	-
Lu	0.14	-	-
Mn	55.7	9000	200
Mo	0.70	-	-
Nb	0.04	-	-
Nd	3.52	-	-
Ni	16.7	660	20
Pb	2.18	240	2
Pd	1.44	-	-
Pr	0.85	-	-
Pt	0.00	-	-
Rb	1.02	-	-
Re	0.01	-	-
Ru	0.00	-	-
Sb	2.65	-	-
Sc	0.96	-	-
Sm	0.90	-	-
Sn	0.04	17000	-
Sr	98.3	-	-
Ta	0.02	-	-
Tb	0.22	-	-
Te	0.01	-	-
Th	$9.3 \cdot 10^{-2}$	-	0.1
Ti	95.3	4000	-
Tl	0.18	-	-
Tm	0.14	-	-
U	71.5	-	4
V	116	-	-
W	0.01	-	-
Y	12.1	-	-
Yb	0.86	-	-
Zn	129	1700	400
Zr	1.11	-	-
Aniones	mg/L (x10³)	mg/L	mg/L (x10³)
F ⁻	1.16	17	-
Cl ⁻	28.7	-	12
Br ⁻	0.12	-	-
PO ₄ ³⁻	102	165	-
SO ₄ ²⁻	7.49	-	2.2
Radionucleidos	Bq/L	Bq/L	Bq/L
²¹⁰ Po	117 ± 3	-	-

Anexo 2. Composición (%) de los sólidos medida por Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Elemento	FA-50	FA-46	FA-41	S-50	S-46
Al	2.43	1.78	3.81	3.81	3.97
As	-	-	-	-	-
Br	0.02	0.02	-	-	-
Ca	25.4	21.6	19	20.6	14
Cl	3.82	4.59	1.26	0.19	0.21
Cr	-	-	-	-	-
Cu	0.07	0.09	0.07	0.04	0.06
F	-	-	-	-	-
Fe	2.69	2.89	3.47	4.63	4.24
K	6.10	11.3	5.14	4.18	8.26
Mg	2.23	1.68	1.89	1.44	1.38
Mn	0.28	0.21	0.34	0.15	0.12
Mo	-	-	-	0.01	-
Na	0.66	0.76	0.72	0.51	0.64
Ni	-	-	0.02	0.04	-
O	31	29	32.4	40.5	37.8
P	1.24	0.97	1.02	0.7	0.80
P.C.	13.2	14.9	17	1.89	7.98
Pb	0.02	0.04	0.01	0.02	-
Rb	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
Ru	-	-	-	-	0.12
S	2.56	3.57	1.09	0.24	0.32
Si	7.76	6.07	12.2	20.3	19.3
Sm	-	-	-	-	-
Sr	0.08	0.06	0.07	0.05	0.05
Ta	0.03	-	-	-	-
Ti	0.30	0.25	0.46	0.61	0.68
U	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-
Y	-	-	-	-	0.01
Zn	0.04	0.22	0.02	0.05	0.02
Zr	0.03	0.03	0.03	0.04	0.05

Anexo 3. Composición (mg/kg residuo) de los elementos minoritarios medida por ICP-MS.

Descripción	FA-50	FA-46	FA-41	S-50	S-46
Ag	2.33	1.17	1.25	2.96	0.24
As	30.9	69.2	14.3	11.9	6.11
Ba	271	250	277	132	191
Be	1.80	1.61	2.04	1.19	1.98
Bi	1.06	1.36	0.68	0.48	0.48
Cd	0.97	2.05	0.61	0.13	0.06
Ce	37.3	31.6	48.9	23.3	35.2
Co	15.8	16.2	15.6	11.5	15.9
Cr	121	126	103	406	119
Cs	4.45	4.35	2.39	0.95	1.25
Cu	594	694	446	234	257
Dy	3.08	2.91	3.23	1.60	2.62
Er	1.68	1.64	1.72	0.87	1.44
Eu	0.81	0.72	0.96	0.47	0.70
Ga	18.7	18.9	19	11.2	14.8
Gd	4.00	3.52	4.76	2.30	3.20
Ge	0.22	1.03	0.27	0.72	0.63
Hf	0.89	0.48	0.51	2.01	0.71
Hg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ho	0.59	0.57	0.60	0.30	0.50
In	0.18	2.25	0.07	0.44	0.02
Ir	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
La	18.7	16	23.5	11.2	13.6
Li	25.2	24	24.7	17.1	17.9
Lu	0.24	0.23	0.24	0.12	0.20
Mn	2270	1740	2750	518	1070
Mo	4.31	21.6	1.74	17.9	0.94
Nb	1.17	0.51	0.23	1.68	0.44
Nd	17.8	15.5	22.4	10.8	13.8
Ni	65.2	50.9	50.5	37.3	49
Pb	148	334	76.5	47.1	19.1
Pd	2.93	2.52	2.98	1.40	1.98
Pr	4.43	3.86	5.63	2.72	3.39
Pt	0.03	0.02	0.02	0.05	0.02
Rb	130	157	95.1	48	68.1
Re	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00
Ru	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03
Sb	1.62	3.42	0.22	3.62	0.26
Sc	8.62	7.54	9.07	5.66	9.64

Continuación Anexo 3.

Descripción	FA-50	FA-46	FA-41	S-50	S-46
Sm	3.63	3.18	4.50	2.15	2.89
Sn	2.18	4.14	0.00	3.72	0.00
Sr	804	635	643	219	261
Ta	0.24	0.17	0.05	0.13	0.03
Tb	0.55	0.51	0.61	0.30	0.46
Te	0.02	0.03	0.05	0.06	0.06
Th	6.70	5.52	7.91	4.29	4.39
Ti	516	511	198	2390	1870
Tl	1.54	1.86	0.65	0.08	0.18
Tm	0.24	0.24	0.24	0.12	0.21
U	1.75	1.97	1.88	0.99	1.21
V	77.5	81.1	73.3	60.8	102
W	0.44	0.47	0.13	0.51	0.15
Y	17.3	16	18.3	9.38	14.9
Yb	1.56	1.54	1.60	0.80	1.32
Zn	314	1670	178	392	71.8
Zr	9.09	4.33	9.86	24.2	12.5