



ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE HIERRO EN LODOS DE CLARIFICACIÓN DE AGUAS

Lainet Escobar Barroso

Trabajo entregado para la obtención del grado de Máster
en Tecnología Ambiental

Modalidad: Investigación

Diciembre / 2023

Directores:

Dra. Silvia Pérez Moreno

Dra. Inmaculada Ramos
Lerate

D. INMACULADA RAMOS LERATE con DNI: 31264435Y, como Profesor Titular de Universidad (Departamento Física Aplicada, Universidad De Cádiz),

Y D. SILVIA PÉREZ MORENO con DNI: 44203353K como Personal Investigador Doctor, del Departamento de Ciencias Integradas, Área Física Aplicada, de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva,

INFORMAN:

Que el trabajo titulado **“Estudio de la recuperación de hierro en lodos de clarificación de aguas”** presentado por **Dña. Lainet Escobar Barroso con D.N.I.: Z0320897Y**, ha sido realizado en el **“Departamento de Ciencias Integradas de la Facultad de Ciencias Experimentales”**, bajo mi dirección, y autorizo su presentación y defensa como **Trabajo Fin de Máster** (Modalidad: Investigación), para el Máster Universitario en Tecnología Ambiental de la Universidad de Huelva.

En Huelva, a 10 de diciembre de 2023

RAMOS
LERATE
INMACULADA
CONCEPCION -
31264435Y
Fecha: 2023.12.10
21:30:12 +01'00'

Fdo.: Inma Ramos Lerate.
Moreno

PEREZ
MORENO
SILVIA
MARIA -
44203353K
Firmado digitalmente por PEREZ MORENO SILVIA MARIA - 44203353K
Fecha: 2023.12.10
23:28:42 +01'00'

Fdo.: Silvia Pérez

RESUMEN

En el marco de la economía circular, la valorización de residuos desempeña un papel esencial al transformar desechos en recursos valiosos, mejorando tanto la eficiencia económica de las empresas como proporcionando beneficios ambientales a través de la reutilización y el reciclaje.

En este sentido, CEPESA, como industria centrada en el refino de petróleo, toma conciencia de la necesidad de plantear estrategias de valorización de sus materiales. Esta empresa genera 700 t/ año de un residuo denominado "lodo de filtración de agua bruta" (LAB) que se forma durante el tratamiento primario al que es sometida el agua bruta para obtener un agua clarificada que tiene diferentes usos dentro del proceso del refino. Estos lodos están clasificados como residuo no peligroso según la normativa LER 190902 de lodos de la clarificación del agua y actualmente son enviados a vertedero como método de deposición. El primer tratamiento que se aplica al agua bruta es la adición de agentes coagulantes y floculantes para la precipitación de partículas en suspensión. Uno de los agentes más empleados es el cloruro férrico. De estudios de caracterización previos se conoce que este lodo está compuesto principalmente por Fe (30-40%), Si (6%) y Al (3%) y otros elementos trazas con concentraciones similares a las de los suelos no perturbados.

En el marco de esta investigación, se plantea la hipótesis central de recuperar el hierro presente en el "lodo de agua bruta" a través de dos enfoques distintos. El primero implica la lixiviación con ácido clorhídrico con el objetivo de obtener cloruro férrico, destinado a su reutilización como coagulante en la planta de tratamiento de agua bruta. Por otro lado, se considera la opción alternativa de recuperar el hierro mediante lixiviación con ácido sulfúrico, con la finalidad de obtener sulfato ferroso para su potencial uso como fertilizante en la agricultura.

Primero se actualizó la caracterización del lodo, la cual reveló una concentración de hierro del $37 \pm 2\%$, en una menor concentración posee silicio $3.9 \pm 0.2\%$, aluminio $2.0 \pm 0.1\%$ y otros elementos trazas como As, Ba, Cr, Cu y Zn. La fase mineral predominante fue amorfa, siendo la ferrihidrita el componente principal, constituyendo alrededor del 92% del hierro. Además, se identificó que el único estado de oxidación del hierro presente en la muestra era el Fe (III).

El estudio de la recuperación del hierro mediante las lixiviaciones se llevó a cabo mediante un conjunto de experimentos para investigar la influencia de los parámetros, como la relación sólido/líquido, concentración de ácido y tiempo de digestión. en los rendimientos de digestión y recuperación del hierro.

La medición de la concentración de hierro en el lixiviado se realizó mediante espectrofotometría, técnica que se puso a punto en este trabajo, obteniéndose rectas de calibración con $R^2 > 0.9998$. Se validó el método espectrofotométrico comparándolo con las mediciones obtenidas mediante ICP-OES, mostrando resultados similares sin diferencias estadísticamente significativas.

En la lixiviación con ácido clorhídrico, se obtuvo un rendimiento promedio de 71.3 ± 0.5 %. Los contenidos de hierro extraído en el líquido oscilaron entre 77 y 102%, siendo 3 M la concentración óptima de ácido para la extracción de hierro.

Por otro lado, la lixiviación con ácido sulfúrico presentó rendimientos más variables, entre 50% y 80% (70.1 ± 1.5 %). Los contenidos de hierro extraídos en las digestiones con ácido sulfúrico oscilaron entre el 86% y el 119% (103.9 ± 2.1 %), con un error estimado de un 10%. La concentración óptima de ácido para la extracción se determinó en 0.5 M cuando se añade 0.5 g de hierro. La ausencia de hierro metálico resultó en bajos rendimientos, resaltando la importancia de su presencia para reducir el Fe (III) de la muestra.

Estos resultados respaldan la posibilidad de valorizar el hierro recuperado, como cloruro férrico en tratamientos de aguas y sulfato de hierro (II) para su uso en fertilizantes, aunque se deberán hacer estudios detallados de los procesos para obtener los productos finales.

ABSTRACT

In the context of the circular economy, the valorization of waste plays an essential role in transforming waste into valuable resources, improving both the economic efficiency of companies and providing environmental benefits through reuse and recycling.

In this regard, CEPISA, as a petroleum refining industry, recognizes the need to develop valorization strategies for its materials. The company generates 700 tons per year of a waste product called "raw water filtration sludge" (LAB), formed during the primary treatment of raw water to obtain clarified water with various uses in the refining process. These sludges are classified as non-hazardous waste according to the LER 190902 regulation for water clarification sludges and are currently disposed of in landfills as a disposal method. The primary treatment applied to raw water involves the addition of coagulants and flocculants for the precipitation of suspended particles, with ferric chloride being one of the most commonly used agents. Previous characterization studies have shown that this sludge is mainly composed of Fe (30-40%), Si (6%), and Al (3%), with the remaining elements at concentrations similar to those found in undisturbed soils.

Within the framework of this research, the central hypothesis is to recover the iron present in the "raw water sludge" through two different approaches. The first involves leaching with hydrochloric acid to obtain ferric chloride, intended for reuse as a coagulant in the raw water treatment plant. On the other hand, the alternative option is to recover iron through leaching with sulfuric acid, aiming to obtain ferrous sulfate for potential use as fertilizer in agriculture.

The sludge characterization was updated, revealing an iron concentration of $37 \pm 2\%$. In lower concentrations, it contains silicon ($3.9 \pm 0.2\%$), aluminum ($2.0 \pm 0.1\%$), and trace elements such as As, Ba, Cr, Cu, and Zn. The predominant mineral phase was amorphous, with ferrihydrite being the main component, constituting around 90% of the iron. Furthermore, it was identified that the only oxidation state of iron present in the sample was Fe (III).

The study of iron recovery through leaching was conducted with a set of experiments to investigate the influence of parameters such as the solid/liquid ratio, acid concentration, and digestion time on the digestion and recovery yields of iron.

Iron concentration in the leachate was measured using spectrophotometry, a technique developed and validated in this work, with calibration curves yielding $R^2 > 0.9998$. The spectrophotometric method was validated by comparing it with measurements obtained by ICP-OES, showing similar results without statistically significant differences.

In hydrochloric acid leaching, an average yield of $71.3 \pm 0.5\%$ was obtained. The iron contents in the liquid ranged between 77 and 102%, with 3 M being the optimal acid concentration for iron extraction.

On the other hand, sulfuric acid leaching showed more variable yields, ranging from 50% to 80% ($70.1 \pm 1.5\%$). The iron contents extracted in digestions with sulfuric acid ranged from 86% to 119% ($103.9 \pm 2.1\%$), with an estimated error of 10%. The optimal acid concentration for extraction was determined to be 0.5 M when adding 0.5 g of iron. The absence of metallic iron resulted in low yields, highlighting the importance of its presence in reducing the Fe (III) in the sample.

These results support the possibility of valorizing the recovered iron, both as ferric chloride in water treatment and as ferrous sulfate (II) for use in fertilizers. However, detailed studies of the processes to obtain the final products are necessary.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Problemática	1
1.2 Estado del arte	2
1.3 Objetivos	5
Capítulo 2. Materiales y Métodos.....	7
2.1. Materiales.....	7
2.2. Diseño de los experimentos de extracción de hierro	8
2.3. Técnicas de análisis	13
Capítulo 3. Resultados y Discusiones	19
3.1. Caracterización del residuo	19
3.2. Calibración del espectrofotómetro para medida de la concentración de Fe. ..	22
3.3. Recuperación de Fe con HCl	29
3.4. Recuperación de Fe con H ₂ SO ₄	33
3.5. Discusión general de los resultados	36
Capítulo 4. Conclusiones	42
Referencias	44
Anexos	48

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Diseño experimental de la digestión del lodo con HCl	11
Tabla 2.2. Diseño experimental de la digestión del lodo con H ₂ SO ₄	13
Tabla 3.1. Humedad (%) de las muestras de lodo.....	19
Tabla 3.2. Composición elemental mayoritaria (% p/p) y minoritaria (ppm) de las muestras de lodo. ND indica no detectado. (*) Oxígeno calculado imponiendo el cierre al 100% de la muestra. Los señalados en rojo indican elementos mayoritarios.	20
Tabla 3.3. Composición mineral (% p/p) de las muestras de lodo	21
Tabla 3.4. Concentración y Absorbancia de las disoluciones patrón de Fe (II)	24
Tabla 3.5. Comparación del análisis de regresión de las curvas de calibrado	25
Tabla 3.6. Prueba t para dos muestras relacionadas / Prueba bilateral	28
Tabla 3.7. Rendimiento de la digestión de la muestra con HCl	29
Tabla 3.8. Medición de Fe total por espectrofotometría en las muestras digeridas con HCl	31
Tabla 3.9. Rendimiento de la digestión de la muestra con H ₂ SO ₄	33
Tabla 3.10. Medición de Fe total y Fe (II) en las muestras digeridas con H ₂ SO ₄	35
Tabla 3.11. Comparación de la concentración medida por Espectrofotometría e ICP-OES	37
Tabla 3.12. Promedio de las concentraciones de algunos elementos trazas en las muestras digeridas y residuales utilizando ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.	39

Índice de Figuras

Figura 2.1. Diagrama del proceso de clarificación del agua bruta.....	8
Figura 2.2. Diagrama de flujo de proceso.....	9
Figura 2.3. Lixiviaciones realizadas con ácido clorhídrico (izquierda) y ácido sulfúrico (derecha).....	10
Figura 2.4. Reacción de formación del complejo de Fe con 1,10 fenantrolina (Koronkiewicz, 2021).	15
Figura 3.1. Resultados de LCF y distribución de fases	21
Figura 3.2. Perfil de Ajuste de Desconvolución XANES	22
Figura 3.3. Curva de calibrado del espectrofotómetro	24
Figura 3.4. Diagrama para el cálculo de la concentración de hierro totat y hierro II en las digestiones.	27
Figura 3.5. Diagrama de Box Plot Comparativo: Espectrofotometría e ICP-OES	28
Figura 3.6. Rendimiento de disolución de hierro total en las digestiones con ácido clorhídrico.....	32
Figura 3.7. Ejemplo de digestiones con ácido sulfúrico, de izquierda a derecha: S-25-0.25, S-25-0.5, S-25-2.....	34
Figura 3.8. Rendimiento de disolución de hierro total en las digestiones con ácido sulfúrico.....	36

Capítulo 1. Introducción

1.1. Problemática

La Unión Europea genera más de 2.200 millones de toneladas de residuos anualmente, y sus instituciones están trabajando en reformar el marco legislativo para impulsar un cambio en el actual modelo de gestión lineal hacia una auténtica "economía circular" (*Economía circular*, 2023). En marzo de 2020, la Comisión Europea adoptó el Plan de Acción de Economía Circular (CEAP), una pieza fundamental del Pacto Verde Europeo, la nueva hoja de ruta de Europa para el crecimiento sostenible. El plan de acción impulsa el consumo sostenible y tiene como objetivo principal evitar la generación innecesaria de desechos. Esta estrategia busca prevenir la producción inicial de residuos y convertirlos en recursos secundarios de alta calidad, integrándolos de manera eficiente en el mercado de materias primas secundarias (*Nuevo Plan de acción para la economía circular*, 2020).

En este contexto, la valorización de residuos adquiere especial importancia, ya que implica optimizar las características de los materiales a través de prácticas como reutilización, recuperación y reciclado. De acuerdo con la Directiva 2008/98/CE de residuos, la valorización se define como la "operación cuyo resultado principal es que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales que, de otro modo, se habrían utilizado para cumplir una función particular". Por ello, son de gran relevancia los aspectos relacionados con la minimización, tratamiento y valorización de materiales, tanto desde el punto de vista económico de la empresa que los genera, como de los beneficios ambientales y sociales que implica la valorización de un determinado residuo (Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo, 2008).

En este sentido, CEPSA, empresa dedicada al refinado de petróleo, genera un residuo denominado "lodo de agua bruta" que se forma durante el tratamiento primario al que es sometida el agua bruta suministrada por la Confederación Hidrográfica, y con el que finalmente se obtiene un agua clarificada que tiene diferentes usos dentro del proceso del refinado. La primera etapa de la purificación del agua bruta consiste en un tratamiento fisicoquímico denominado "clarificación", consistente en la adición de coagulantes y floculantes para la precipitación de las partículas en suspensión que contiene el agua bruta. Uno de los agentes que normalmente se usan es una disolución de cloruro férrico en medio ácido, que ayudan a la coagulación y la agregación de flóculos finos, formados principalmente por hidróxidos de hierro (III) que son formados al subir su pH. A través de procesos de decantación y filtración, se recoge el precipitado, que arrastra la mayoría de los sólidos en suspensión y proporciones significativas de las especies químicas disueltas en el agua de entrada. Este residuo, denominado "Lodo de Agua Bruta" (LAB), se gestiona como no peligroso

bajo el código LER 190902 para lodos de la clarificación del agua. Según la Declaración Ambiental de abril del 2023 del Parque Energético La Rábida, en los últimos años se ha incrementado la producción de los lodos de filtración de agua bruta siendo en 2022 de 713 t/anuales (*Cepsa Refinería La Rábida. Declaración Ambiental, 2019*).

En un proyecto previo financiado por esta Cátedra CEPESA se realizó una caracterización completa del LAB por diversas técnicas (ICP-MS/OES, FRX, DRX, SEM-EDX, granulometría por difracción láser, etc.), demostrándose que este material está mayoritariamente formado por hidróxidos de hierro (30-40% Fe), sílice (6% Si), y aluminosilicatos (3% Al), y elementos traza en concentraciones similares o inferiores a suelos típicos no perturbados. Actualmente se está desarrollando un proyecto con la empresa CEPESA para valorizar este material residual como aditivo en cerámicas, con resultados iniciales muy prometedores (Bolívar & Moreno, 2021).

La hipótesis inicial sugiere la posibilidad de obtener, a partir del "Lodo de Agua Bruta" (LAB), una disolución de FeCl_3 similar a la comercialmente adquirida para la clarificación del agua bruta en el Parque Energético la Rábida (PELR). La gestión de este residuo, rico en hierro, mediante su eliminación en vertedero conlleva un coste energético y ambiental. En este sentido, su reintegración en el mismo proceso donde se genera representaría un paso hacia una economía circular, además de evitar los gastos asociados a la compra del cloruro férrico comercial.

Por otro lado, es conocido que el sulfato ferroso se utiliza extensamente como fertilizante en la agricultura para suplir las deficiencias nutricionales de las plantas. Otra alternativa sería aprovechar el alto contenido de hierro presente en los lodos de agua bruta, fomentando su precipitación como sulfato de hierro con el propósito de emplearlo como fertilizante. Este enfoque no solo mejoraría la gestión de este residuo, sino que también ofrecería una alternativa sostenible y provechosa tanto para el medio ambiente como para la agricultura.

1.2 Estado del arte

La recuperación de hierro a partir de residuos ricos en este metal ha sido ampliamente estudiada, aunque no se hayan encontrado investigaciones directas para los lodos de este trabajo. Sin embargo, se han examinado residuos con alto contenido de hierro, que incluyen: el lodo rojo (red mud), un subproducto de la producción de aluminio a partir de bauxita; lodos de depuradoras; relaves mineros y escorias ricas en hierro (Fe-rich plasma slag), un subproducto de procesos metalúrgicos que contiene concentraciones notables de hierro amorfo y otros metales (Krishnan et al., 2021; Liu et al., 2021; Zamarreño-Bastías & Mera, 2022).

Existen varias tecnologías que pueden utilizarse para recuperar metales de los desechos industriales; estas son la pirometalurgia, la hidrometalurgia y la biohidrometalurgia (Jadhav & Hocheng, 2012). Dentro de estas tecnologías, investigaciones recientes han abordado la recuperación de hierro de lodos rojos, utilizando métodos como separación magnética, recuperación en húmedo, reducción magnética de fase sólida y reducción por fusión (Wang et al., 2022).

Este tipo de residuos sólidos presentan desafíos debido a su naturaleza heterogénea y compleja, lo que dificulta las reacciones completas en el medio a granel. El procesamiento hidrometalúrgico emerge como un método efectivo para recuperar metales valiosos en comparación con la pirometalurgia, siendo probado y exitoso en diversos materiales crudos (Krishnan et al., 2021). La hidrometalurgia es un método químico de lixiviación ácida para disolver elementos metálicos, y luego el hierro en la solución se extrae mediante la formación de precipitados, extracción o adsorción. Este método tiene una alta tasa de recuperación de hierro, destaca por su capacidad para controlar impurezas, bajos costos de inversión y menor impacto ambiental (Jha et al., 2001; Kong et al., 2022). El procesamiento por hidrometalurgia incluye etapas como la preparación del residuo, trituración, molienda, concentración, extracción del metal mediante lixiviación, purificación y/o concentración, y precipitación (Muñoz Portero, 2007).

La lixiviación por agitación implica agitar minerales finamente molidos para aumentar la eficiencia de la solución lixivante, especialmente en minerales de alto valor comercial. Se destacan las ventajas de altas recuperaciones y cinéticas rápidas, pero se reconocen desafíos como costos elevados y la posibilidad de necesitar tratamientos previos. Los agentes lixiviantes son sustancias químicas que disuelven selectivamente elementos en sólidos o líquidos. La elección de estos agentes depende de factores como disponibilidad, costo, estabilidad química y selectividad, siendo crucial para la disolución eficaz de metales. Se clasifican en ácidos y básicos, aplicándolos según el metal a extraer o el contaminante a tratar. Los ácidos, como el sulfúrico y clorhídrico, se emplean principalmente en óxidos metálicos como hierro, zinc, cobre y estaño, destacando por su amplia utilización, bajo costo y alta solubilidad (Domic Mihovilovic, 2001; Torres et al., 2018).

El empleo de lixiviación ácida, ya sea mediante ácido clorhídrico o sulfúrico, para la recuperación de metales, incluyendo el hierro, ha sido una estrategia habitual en investigaciones previas. Algunos autores estudiaron la influencia de las condiciones de lixiviación ácida en la tasa de lixiviación Xie et al., (2017) lixiviaron hierro del red mud con ácido clorhídrico (HCl) y estudiaron los efectos de la temperatura, la concentración de ácido, el tiempo de lixiviación, la relación líquido-sólido y el tamaño de partícula en la tasa de lixiviación. Descubrieron que la temperatura y la concentración de ácido tienen el mayor efecto, mientras que el tiempo de lixiviación y

la relación líquido-sólido tienen el segundo efecto. Reducir el tamaño de partícula dentro de un rango de tamaño determinado puede aumentar la tasa de lixiviación, pero cuando el tamaño de partícula fue inferior a 150 μm , no hubo un efecto significativo en la tasa de lixiviación al reducir el tamaño de partícula. Las condiciones óptimas para la lixiviación ácida fueron: tamaño de bauxita roja 150 μm , temperatura de lixiviación ácida 80 $^{\circ}\text{C}$, concentración de ácido 10 mol/L, relación líquido-sólido 8:1 y tiempo de lixiviación ácida 150 minutos, y las tasas de lixiviación de Fe fueron del 95.1% (Kong et al., 2022). También Valeev et al., (2021) presentan que la lixiviación con ácido clorhídrico (HCl) es la técnica más efectiva que sustenta la extracción de hasta un 90% de hierro en la bauxita, independientemente de la composición mineral de los minerales de alimentación. En su estudio obtienen una eficiencia de extracción de Fe del 82.5% mediante lixiviación con HCl a 100 $^{\circ}\text{C}$, una concentración 10%, una relación sólido/líquido de 1:10 y una duración del proceso de 60 minutos.

Por otra parte, Das & Pramanik, (2013) y Uzun & Gülfe, (2007) estudiaron la lixiviación del lodo rojo con ácido sulfúrico analizando parámetros como la relación sólido/líquido, la temperatura, la concentración de ácido, el tamaño de partícula, la velocidad de agitación, y el tiempo de disolución. En el primer estudio los resultados de la lixiviación mostraron que se recuperó el 47% del hierro bajo condiciones óptimas de 100 $^{\circ}\text{C}$, 24 horas, concentración de ácido de 8N y una proporción de sólidos a líquidos de 5:100. En el segundo estudio la temperatura y la concentración de ácido tuvieron una fuerte influencia en la disolución de hierro, utilizando ácido de 6 M, se lograron extracciones del 97.46% del metal en forma de sulfato férrico.

Binnemans et al., (2020) y Pepper et al., (2016) investigaron en la literatura y compararon la eficacia de ambos ácidos en la lixiviación para la recuperación de hierro de diferentes residuos. El primer estudio consistió en una revisión bibliográfica sobre lixivitaciones con escorias y diversos lodos como subproductos de la industria del acero. Se observó que el ácido sulfúrico logra una eficiencia de recuperación de hierro del 93% a concentraciones superiores a 0.5 M, con un pH de 3 y tiempos recomendados de 24 horas. En el segundo estudio, se concluyó que un aumento en la concentración de ácido y el tiempo promueve mejoras significativas en la recuperación de hierro. Sin embargo, el orden de eficacia de los ácidos difirió entre estas dos variables. Utilizando una concentración de 5 M, se obtuvieron mejores rendimientos de recuperación de hierro con ácido clorhídrico, alcanzando un 78%. Para extracciones de 7 días, el ácido sulfúrico fue más efectivo.

Se encontraron varios estudios en la literatura sobre la recuperación de hierro de residuos para obtener cloruro férrico y utilizarlo como coagulante. Zamarreño-Bastías & Mera, (2022) estudiaron la recuperación del hierro como cloruro férrico de relaves mineros con ácido clorhídrico al 20% y 25% donde obtuvieron mejores rendimientos con la menor concentración del ácido. Sin embargo, Chakraborty et al., (2020) en su

estudio para reutilizar el coagulante de hierro recuperado de lodo primario municipal, utilizando el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico concentrados, en los cuales la recuperación a pH 1.5 se encontró que era comparable estadísticamente; por lo tanto, alega que cualquiera de los ácidos podría usarse para la recuperación del coagulante.

En la investigación de Almeida & Schneider, (2020) se obtuvo un coagulante de cloruro férrico a partir de residuos de mineral de hierro. Se experimentó con diferentes variables como temperatura, concentración de ácido clorhídrico y tiempo de calentamiento. La lixiviación a 80 °C con 10.8 mol/L de HCl durante 120 minutos recuperó el 94% del hierro en los residuos. El lixiviado, con 11% de Fe, resultó eficaz como coagulante en el tratamiento de agua.

Las investigaciones revisadas sobre la recuperación de hierro de residuos similares brindan valiosas perspectivas metodológicas y tecnológicas que son pertinentes para el estudio de los lodos de agua bruta. Los enfoques de lixiviación ácida y los diversos parámetros analizados ofrecen una sólida base para la planificación y ejecución del diseño experimental en este trabajo. Además, la validación de aplicaciones prácticas, como la utilización de hierro recuperado como coagulante en el tratamiento de agua, respalda la viabilidad y el éxito potencial de la presente investigación.

1.3 Objetivos

El objetivo general de este estudio es conseguir la recuperación del hierro presente en los lodos generados en la clarificación de aguas que se lleva a cabo en la planta de tratamiento de aguas de la refinería de petróleo de CEPSA-Huelva, mediante procesos de lixiviación ácida utilizando ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. El propósito principal es evaluar la posibilidad de valorizar en la propia fábrica este hierro recuperado en forma de cloruro férrico, producto comercial empleado como coagulante en el tratamiento de aguas superficiales de embalse, así como en sulfato de hierro (II), utilizado como fertilizante.

1.3.1 Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo general anterior, se han establecido los siguientes objetivos específicos:

- Actualizar la caracterización fisicoquímica y mineralógica del lodo mediante técnicas analíticas como Fluorescencia de Rayos X (FRX), ICP-MS/OES, o Difracción de Rayos X (DRX).
- Aplicar la técnica de Absorción de Rayos X (XANES) para caracterizar el estado de oxidación del hierro y la composición mineralógica del contenido de hierro de la muestra.

- Poner a punto, validar e implementar un método de medida de Fe (II) por espectrofotometría en las soluciones procedentes de los experimentos de lixiviación del hierro.
- Diseñar y llevar a cabo un conjunto de experimentos de lixiviación ácida para investigar la influencia de los parámetros, como la relación sólido/líquido, concentración de ácido, tiempo de digestión, etc. en los rendimientos de digestión y recuperación del hierro.
- Realizar un tratamiento de datos y un análisis de los resultados obtenidos de la eficiencia de extracción de hierro, e identificar las condiciones óptimas de digestión ácida para maximizar el rendimiento de recuperación de hierro.

Capítulo 2. Materiales y Métodos

2.1. Materiales

2.1.1 Residuo objeto de estudio

El material objeto de estudio es un residuo, conocido como lodo de filtración de agua bruta, generado en el proceso de tratamiento del agua que posteriormente es usada en la industria del refino de petróleo. El lodo se genera como residuo del sistema de tratamiento del agua utilizado para la producción de vapor y refrigeración en la refinería. Estos lodos son una mezcla compleja de partículas sólidas suspendidas, materia orgánica y otros componentes disueltos en el agua. A pesar de su origen industrial, estos lodos están clasificados como residuo no peligroso según la normativa LER 190902 de lodos de la clarificación del agua. Actualmente, estos residuos son enviados a vertedero como método de deposición.

En la refinería de La Rábida (Huelva), el agua bruta llega canalizada, procedente del embalse del río Piedras, a través de una estación de filtrado siendo enviada a un decantador de lamelas para su pretratamiento. El agua cruda se somete a una serie de tratamientos (Figura 2.1), incluyendo la adición de hipoclorito sódico y cloruro férrico (ambos disueltos) seguido por un proceso de coagulación, floculación y decantación. Durante este proceso, se utilizan agentes coagulantes y floculantes para formar los flóculos que, al sedimentar, generan los lodos de filtración de agua bruta.

El hipoclorito sódico actúa como un agente oxidante, eliminando la materia orgánica presente en el agua, mientras que el cloruro férrico se inyecta como coagulante para neutralizar las partículas coloidales. Posteriormente, el polielectrolito se mezcla en la cámara de coagulación-floculación, donde el agua y las partículas en suspensión forman flóculos. Estos flóculos son capturados por las placas inclinadas llamadas "lamelas" en la zona de sedimentación. Una rasqueta circular, accionada por motor, recoge los fangos formados, algunos de los cuales son recirculados para favorecer la formación de nuevos flóculos, mientras que el exceso de fangos se purga periódicamente. Los fangos purgados son espesados en un filtro de bandas antes de ser evacuados a un contenedor para su transporte. El agua clarificada rebosa a través de canales hacia la arqueta de salida del floculador.

La dosificación de los aditivos se realiza automáticamente, ajustando las cantidades de hipoclorito sódico, cloruro férrico y polielectrolito según las necesidades y el caudal de agua a tratar. Un esquema del proceso de clarificación se muestra en la figura 2.1. En ocasiones es necesario ajustar el pH adicionando sosa cáustica. Se monitorea continuamente la calidad del agua clarificada, controlando la turbidez (máximo 2 NTU),

la materia orgánica (máximo 5 ppm), el cloro libre residual (entre 0.8 y 1.2 ppm), y el pH (entre 6 y 7.8).

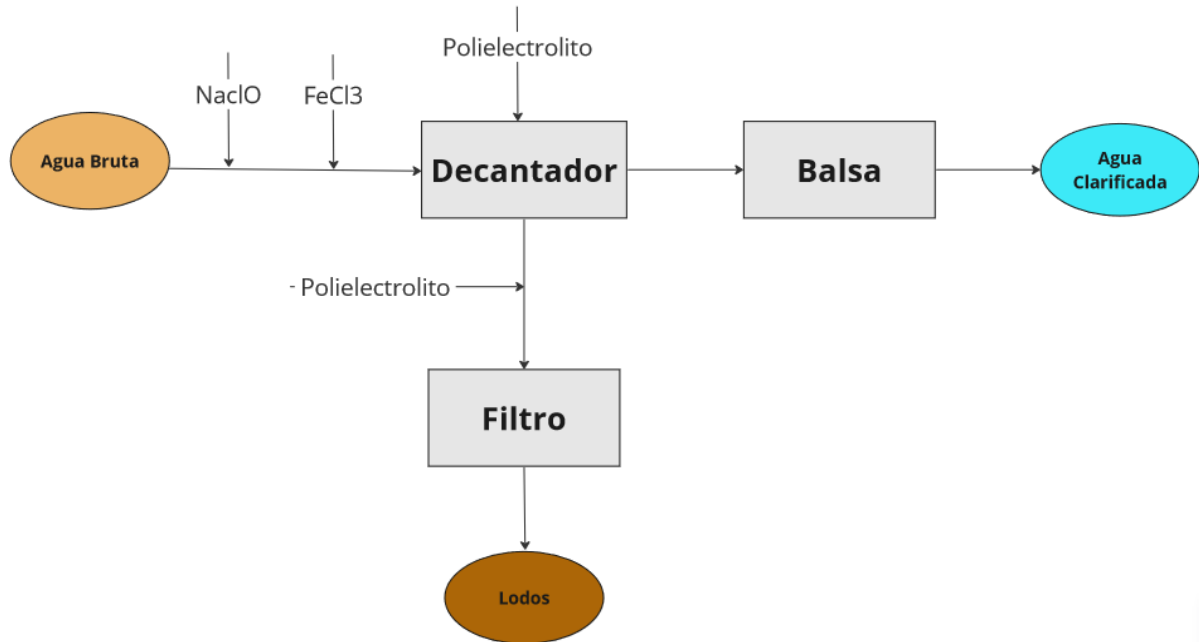


Figura 2.1. Diagrama del proceso de clarificación del agua bruta

2.1.2 Ácidos empleados en la disolución del lodo

Para la disolución del lodo se empleó ácido clorhídrico (HCl) al 37% y ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 96%, suministrados por Sigma Aldrich en su grado analítico.

Con objeto de estudiar la concentración óptima de ácido para la total disolución del Fe contenido en el lodo, se realizaron distintas diluciones, usando las siguientes concentraciones de HCl: 9.5 M (30% en peso), 7.7 M (25%), 6.0 M (20%), y 2.9 M (10%). Para el ácido sulfúrico se prepararon disoluciones de: 0.25 M, 0.5 M, 1M y 2 M.

2.2. Diseño de los experimentos de extracción de hierro

La muestra de lodo fue sometida a un pretratamiento previo antes de la lixiviación con ácido, que incluye secado y molienda. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a la disolución con ácido y finalmente fueron filtradas para separar la fracción líquida de la fracción sólida no disuelta. Cada uno de estos procesos se describen a continuación y se ha representado en la Figura 2.2:

- i) **Secado:** Se tomaron nueve alícuotas de lodo, cada una con un peso entre 100 y 200 g, y se colocaron en recipientes de plástico. Estas muestras se sometieron a un proceso de secado en una estufa Relpz Drying Oven DO150 a una temperatura de 60°C hasta peso contante. Posteriormente se determinó el contenido de humedad de las mismas.
- ii) **Molienda:** Las muestras secas se molieron en un molino de discos vibratorios (Retsch RS 100) durante 3 minutos a 700 rpm para transformarlas en un polvo fino y homogéneo.
- iii) **Lixiviación ácida:** Se tomó un gramo de lodo y se realizó la digestión ácida con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico variando el volumen de los ácidos, su concentración, el tiempo de la digestión y en el caso del ácido sulfúrico también se varió la cantidad de hierro sólido añadida. Estas digestiones se realizaron en agitación continua usando un sistema con agitación magnética (Figura 2.3).
- iv) **Filtración:** Después de finalizar el tiempo correspondiente a la digestión, se realizó una filtración a vacío para separar los sólidos no disueltos y la fracción líquida. Para ello se usaron filtros de nitrato de celulosa con tamaño de poro 0,45 µm y diámetro 47 mm. Posteriormente, el sólido no disuelto, o fracción residual, se secó a temperatura ambiente hasta peso constante. Finalmente, se determinó la fracción disuelta (FD = Fracción Disuelta), durante la digestión siguiendo la siguiente ecuación:

$$FD (\%) = \frac{(m_i - m_r)}{m_i} \cdot 100 \quad (2.1)$$

Donde:

m_i : masa inicial de lodo seco usada en la digestión (g)

m_r : masa de residuo seco que queda tras la digestión (g)

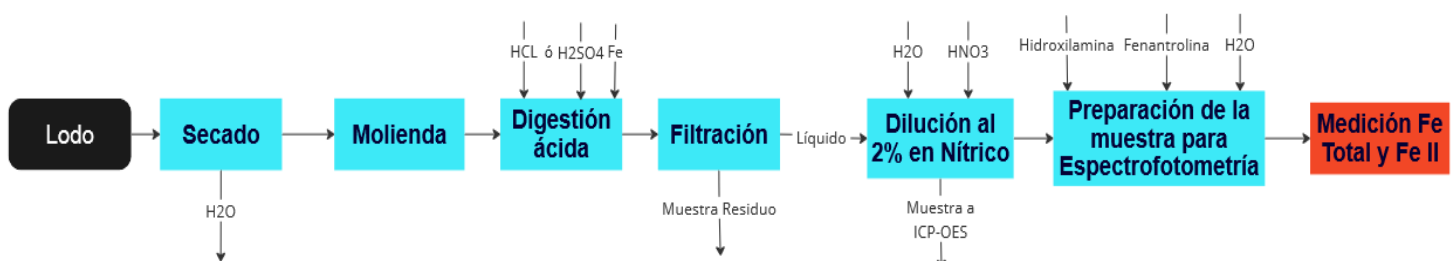


Figura 2.2. Diagrama de flujo de proceso

Con objeto de analizar la composición del líquido final obtenido tras la digestión con ácido por ICP-OES, se llevó a cabo una dilución 1/10. Para ello se tomó un volumen

de 10 mL de cada muestra líquida obtenida en la digestión y se diluyó en un matraz de 100 mL utilizando una disolución de 2% de ácido nítrico para la preservación de la muestra. De esta disolución, se extrajeron 50 mL para su análisis mediante ICP – OES. Los otros 50 mL restantes se usaron para la medición de Fe mediante espectrofotometría. En este proceso se aseguró que las muestras estuvieran en la concentración adecuada para su análisis (dentro de la curva de calibrado) permitiendo obtener resultados más precisos y confiables.



Figura 2.3. Lixiviaciones realizadas con ácido clorhídrico (izquierda) y ácido sulfúrico (derecha).

2.2.1. Lixiviación con HCl

En este estudio se pretende obtener FeCl_3 a partir de la disolución del lodo con HCl. El objetivo es obtener una disolución de FeCl_3 al 40% que es el que se comercializa. Teniendo en cuenta la caracterización del residuo, el Fe en la muestra está presente en su mayoría como Fe (III) en forma de ferrihidrita ($(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) (ver sección 3.1). La reacción que se da durante la digestión es la siguiente, encontrándose el FeCl_3 disuelto como Fe^{3+} y 3Cl^- :



Los experimentos de digestión ácida se llevaron a cabo con aproximadamente 1 g de muestra seca. Éstos se realizaron a temperatura ambiente, variando los siguientes parámetros:

- Relación Sólido/líquido: 1/25; 1/50, 1/100, 1/150.
- Concentración de HCl: 37% (comercial) (12 M), 30 % (9 M), 25 % (8 M), 20 % (6 M), 10 % (3 M).

- Tiempo: 1 h, 2 h, 3 h, 5h, 24 h. Se llevó a cabo con una relación S/L = 1/100 y con una concentración de 30% de HCl.

En la Tabla 2.2 se presentan los experimentos planificados, donde el código de las muestras se representa mediante una letra seguida de hasta tres números. En este sistema de codificación, la letra "C" denota la digestión efectuada en ácido clorhídrico. El primer número indica el volumen en mL de ácido utilizado, el segundo representa su concentración molar del ácido lixiviante, y si hay un tercer número indica el tiempo de digestión en horas, en el resto de los experimentos la digestión se ha realizado durante 24 h.

Tabla 2.1. Diseño experimental de la digestión del lodo con HCl

Código Muestra	Relación S/L	Masa muestra	Volumen HCl	Concentración HCl	Tiempo
C-25-3	1/25	1 g	25 mL	3M	24h
C-25-6				6M	
C-25-8				8M	
C-25-9				9M	
C-25-12				12M	
C-50-3	1/50	1 g	50 mL	3M	24h
C-50-6				6M	
C-50-8				8M	
C-50-9				9M	
C-50-12				12M	
C-100-3	1/100	1 g	100 mL	3M	24h
C-100-6				6M	
C-100-8				8M	
C-100-9				9M	
C-100-12				12M	
C-150-3	1/150	1g	150 mL	3M	24h
C-150-6				6M	
C-150-8				8M	
C-150-9				9M	
C-150-12				12M	
C-100-9-1	1/100	1 g	100 mL	9M	1 h
C-100-9-2					2 h
C-100-9-3					3 h
C-100-9-5					5 h

2.2.2. Lixiviación con H₂SO₄

El objetivo es obtener un sólido compuesto por sulfato ferroso hidratado (FeSO₄·XH₂O). El proceso se inició con la digestión del residuo mediante una disolución de H₂SO₄. Teniendo en cuenta que el hierro se encuentre como Fe (III) en forma de ferrihidrita (Fe³⁺)₂O₃·0.5H₂O, fue necesario reducir el Fe (III) a Fe (II); para esto, se utilizó hierro metálico (Fe⁰) como agente reductor. Posteriormente a la digestión, la disolución fue filtrada. Este estudio sólo se centra en la determinación de la eficiencia de digestión del lodo con HSO₄ y la conversión de Fe (III) a Fe(II), por lo que la formación de cristales de sulfato ferroso será objeto de estudios futuros. En lo que respecta a ello, la formación de cristales de sulfato ferroso podría llevarse a cabo mediante dos procesos: a) cristalización, mediante la evaporación de la disolución hasta conseguir que ésta se encuentra sobresaturada formándose cristales de sulfato ferroso, y b) precipitación, usando un medio como etanol, en el que el sulfato ferroso no es soluble.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Siendo la reacción global:



El experimento se realizó para un gramo de muestra, las variables a estudiar en el experimento, que se realizó a temperatura ambiente, son las siguientes:

- Concentración de H₂SO₄: 0.25 M, 0.5 M, 1 M, 2 M.
- Relación Sólido/líquido: 1/25, 1/50, 1/100.
- Cantidad de Fe⁰ añadido: ninguna, 0.3 g, 0.5 g
- Tiempo: 1 h, 2 h, 3 h, 5h, 8h, 24 h. Se llevará a cabo con una relación S/L = 1/50, con una concentración de 1M de H₂SO₄ y con 0.5 g de Fe⁰ añadido.

En la Tabla 2.3 se presentan los experimentos planificados, donde el código de las muestras se representa mediante una letra seguida de hasta tres números. En este sistema de codificación, la letra "S" denota la digestión efectuada en ácido sulfúrico. El primer número indica el volumen en mL de ácido utilizado, el segundo representa

su concentración molar, y si hay un tercer número, este indica el tiempo de digestión (1, 2, 3, 5 h), en caso de ser diferente de 24 horas, o la cantidad de hierro añadida en g diferente de 0.5 g (0, 0.3 g).

Tabla 2.2. Diseño experimental de la digestión del lodo con H₂SO₄

Código Muestra	Relación S/L	Masa muestra	Volumen H ₂ SO ₄	Concentración H ₂ SO ₄	Masa Fe añadida	Tiempo
S-25-0.25	1/25	1 g	25 mL	0.25 M	0.5 g	24 h
S-25-0.5				0.5 M		24 h
S-25-1				1 M		24 h
S-25-2				2 M		24 h
S-50-0.25	1/50	1 g	50 mL	0.25 M	0.5 g	24 h
S-50-0.5				0.5 M		24 h
S-50-1				1 M		24 h
S-50-2				2 M		24 h
S-100-0.25	1/100	1 g	100 mL	0.25 M	0.5 g	24 h
S-100-0.5				0.5 M		24 h
S-100-1				1 M		24 h
S-100-2				2 M		24 h
S-150-0.25	1/150	1 g	150 mL	0.25 M	0.5 g	24 h
S-150-0.5				0.5 M		24 h
S-150-1				1 M		24 h
S-150-2				2 M		24 h
S-25-1-0	1/25	1 g	25 mL	1 M	0 g	24 h
S-50-1-0	1/50		50 mL			24 h
S-100-1-0	1/100		100 mL			24 h
S-150-1-0	1/150		150 mL			24 h
S-50-1-0.3	1/50	1 g	50 mL	1 M	0.3 g	24 h
S-100-1-0.3	1/100		100 mL			24 h
S-150-1-0.3	1/150		150 mL			24 h
S-100-1-1	1/100	1 g	100 mL	1 M	0.5 g	1 h
S-100-1-2						2 h
S-100-1-3						3 h
S-100-1-5						5 h

2.3. Técnicas de análisis

La composición de las disoluciones resultantes de las digestiones fue analizada espectrofotometría. Además, se usó la técnica de ICP-OES como alternativa en la

medida de concentración de Fe. Finalmente fueron comparadas las concentraciones dadas por ambas técnicas.

La caracterización del residuo fue realizada por el grupo FRYMA (“Física de Radiaciones y Medio Ambiente”) de la Universidad de Huelva. En este estudio se emplearon otras técnicas analíticas como Fluorescencia de Rayos X (FRX) para la cuantificación de los elementos mayoritarios y Difracción de Rayos X (DRX) para la identificación de fases cristalinas (Bolívar & Moreno, 2021).

Todas las técnicas y metodologías han sido previamente validadas y en la realización de los ensayos siempre se ha aplicado el sistema de garantía de calidad interno del grupo de investigación FRYMA: blancos, materiales de referencia y réplicas para garantizar los valores absolutos medidos y la reproducibilidad de las medidas.

Por último, con el objetivo de estudiar la estructura del hierro y su estado de oxidación se analizó la muestra mediante la técnica de Absorción de Rayos X (XANES) en el borde K del hierro. El análisis se realizó en la línea de rayos X NOTOS de ALBA.

2.3.1. Espectrofotometría

A continuación, describiremos brevemente el fundamento de la espectrofotometría, ya que es la que hemos puesto a punto y ha sido válida en este TFM. La espectrofotometría se basa en la interacción de la luz con las sustancias químicas de la muestra, mediante la medición de la absorción de la luz a una determinada longitud de onda. Al medir la absorbancia¹ a longitudes de onda específicas, se puede determinar cuantitativamente la concentración de la sustancia en la muestra mediante la aplicación de la ley de Lambert-Beer .

La ley de Lambert-Beer proporciona relación cuantitativa entre la absorción de luz con las propiedades del material atravesado, siendo una ley exponencial, y la constante de ésta es proporcional a la concentración del soluto en el disolvente, que normalmente es agua. La cantidad de luz absorbida depende de la concentración de la sustancia absorbente, pero también de la longitud de onda de la luz entrante o incidente y de la distancia recorrida por la luz a través de la sustancia absorbente (a mayor recorrido a través de la sustancia absorbente, mayor cantidad de luz absorbida) (Díaz et al., 2020).

Si definimos la absorbancia como $-\log T$ siendo T la relación entre la intensidad de luz saliente y luz entrante, la ley de Lambert-Beer cumple la expresión: $A = \epsilon bc$, donde ϵ es la absorptividad molar, b es la longitud de la celda y c es la concentración molar del absorbente en el medio. Luego el factor ϵb será el factor de calibración, que se

¹ Absorbancia: Medida de la atenuación de una radiación al atravesar una sustancia, que se expresa como el logaritmo de la relación entre la intensidad saliente y la entrante (ASALE & RAE, s. f.).

determina mediante la calibración del sistema, que permite la determinación cuantitativa de la concentración del analito problema (Morris, 2015).

El equipo empleado para realizar las mediciones es un espectrofotómetro de modelo UVmini-1240 (visible ultravioleta), fabricado por Shimadzu Corporation.

Las mediciones de la concentración de Fe, en este estudio, se basa en la medida de la concentración de Fe (II) mediante la formación de un complejo coloreado usando 1,10 fenantrolina. Este reactivo es un compuesto químico orgánico utilizado para formar complejos quelatos con ciertos iones metálicos, como el hierro (II) (Fe^{2+}). La formación de este complejo (figura 2.3), de color naranja intenso, resulta útil para cuantificar la concentración de hierro II en la muestra mediante espectrofotometría.

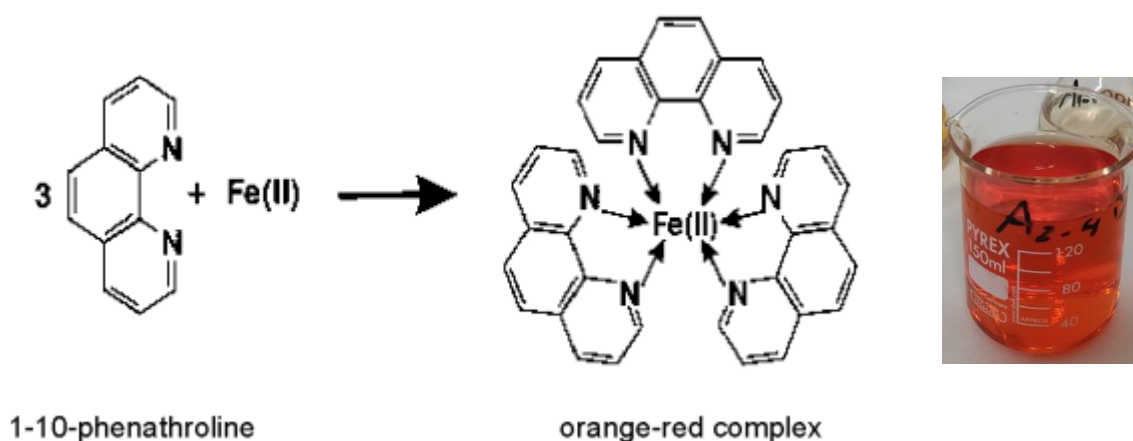
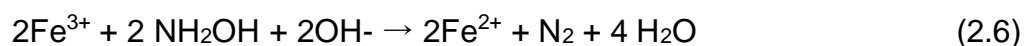


Figura 2.4. Reacción de formación del complejo de Fe con 1,10 fenantrolina (Koronkiewicz, 2021).

Para medir la concentración total de hierro en las disoluciones por espectrofotometría, fue necesario reducir el ión Fe^{3+} presente en las disoluciones a Fe^{2+} . La reducción se llevó a cabo con una solución de cloruro de hidroxilamina de concentración 0.3 M (Reacción 2.6). Se añadió 1 mL de esta solución reductora a la alícuota correspondiente y se agitó durante 3 minutos para asegurar la completa reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} .



En el paso siguiente, se procedió a la formación del complejo quelato agregando 5 mL de una solución al 0.25% de 1,10-fenantrolina a las alícuotas obtenidas. Para la determinación de la concentración de Fe (II), se añadió dicha disolución a las alícuotas de las muestras digeridas (sin dilución). Luego, se enrasó con agua hasta alcanzar un volumen de 100 mL. La intensidad del color naranja desarrollado en el complejo quelato se correlaciona directamente con la concentración de hierro en la muestra,

permitiendo una medición precisa mediante espectrofotometría. Las concentraciones añadidas de fenantrolina e hidroxilamina son las recomendadas en la literatura (Zamora-Martínez et al., 2019).

La longitud de onda a la que absorbe luz el complejo quelato es cercana a 510 nm, según la bibliografía consultada (Herrera et al., 1989; Parajuli et al., 2021). En la puesta a punto del método llevado a cabo, se realizó un barrido de longitudes de ondas para verificar la máxima absorción de luz por dicho complejo, además de realizar una curva de calibración con disoluciones de hierro II de concentraciones conocidas. La absorbancia medida de las muestras problema se compara con los valores de la curva de calibración para encontrar la concentración correspondiente de hierro II en la muestra.

2.3.2. ICP-OES

La Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma Inducido (ICP-OES) se utilizó como una técnica analítica de clave en este estudio y como parte de la validación de la técnica espectrofotométrica. En este método, las muestras diluidas se introdujeron en el equipo ICP-OES, donde se atomizaron y se expusieron al plasma de argón caliente. En este estado, los átomos se excitaron y emitieron radiación electromagnética a longitudes de onda específicas. Estas emisiones de luz se registraron y cuantificaron para determinar la concentración de los elementos presentes en las muestras, incluido el hierro. La ICP-OES ofrece una alta sensibilidad y precisión en la medición de múltiples elementos, lo que la convierte en una herramienta invaluable para analizar complejas muestras como los lodos de filtración de agua bruta. La técnica ICP-OES proporciona datos detallados y cuantitativos sobre la composición elemental de las muestras, contribuyendo significativamente a la comprensión precisa del contenido de hierro en el lodo y facilitando la interpretación de los resultados obtenidos en el estudio.

Las muestras fueron enviadas al laboratorio CIDERTA de Huelva y el equipo de medida empleado para esta técnica fue ICP-OES Agilent 5110.

2.3.3. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Para la identificación y cuantificación de los elementos mayoritarios contenidos en las muestras sólidas se ha utilizado un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos-X marca Panalytical (modelo AXIOS) de tubo de Rh. El equipo presenta dos detectores, uno de centelleo y otro de flujo. El método de medida empleado fue semicuantitativo para muestras sólidas planas con un diámetro superior a 25 mm. Los resultados se expresan en concentración en peso de los elementos presentes.

Previo al análisis, las muestras fueron preparadas en forma de pastilla prensada en prensa manual de la marca Retsch. La pastilla se preparó sobre lecho de ácido bórico, para ello se mezclan homogéneamente 1.0 g de muestra con 0,06 g de cera, que actúa como aglomerante. La mezcla se prensa a una presión de 200 kN sobre un molde durante un minuto, dando lugar a una pastilla cilíndrica con un diámetro de 40 mm, con la muestra mezclada con cera centrada en un diámetro interior de 20 mm y un grosor que depende de la densidad de la muestra.

El control de calidad de los resultados fue realizado mediante la medida de un patrón de una aleación de oro (FISHER 603-683), comprobando que los valores medidos se aproximan a los certificados. También se realizaron réplicas de medida.

2.3.4. Difracción de Rayos X (DRX)

Para el estudio de las fracciones minerales presentes en las muestras sólidas, se empleó un equipo de difracción de Rayos X Bruker D8 Endeavour, equipado con ánodo de Cu, cuyas condiciones de operación fueron: voltaje: 40kV; corriente: 40mA; rango: 4-70 deg 2θ ; paso: 0.02 deg 2θ ; tiempo por paso: 0.5 segundos; ángulo: 0.3°, rejilla de divergencia fija, rotación de muestra 1 rev/seg. Las fases cristalinas fueron identificadas en X'Pert HigScore Plus 10 usando la base de datos PDF-4 Mineral ICDD. La cuantificación de dichas fases se llevó a cabo usando el método Rietveld, y en el que se ha empleado como estándar interno corindón (Al_2O_3), para así determinar la fracción amorfa. Este análisis se llevó a cabo en los laboratorios de ACTLABS (Activation Laboratories Ltd.) en Canadá.

Para el control de calidad se prepararon diferentes muestras con composiciones conocidas de distintos de minerales a las que se añadió el patrón interno antes mencionado.

2.3.5. Absorción de Rayos X (XANES)

La Absorción de Rayos X en el borde cercano (XANES, por sus siglas en inglés, X-ray Absorption Near Edge Structure) es una técnica avanzada de espectroscopía de rayos X que se utiliza para estudiar la estructura electrónica de átomos específicos en un material. Se enfoca en la región próxima al borde de absorción, la cual comprende las energías cercanas al límite de absorción de rayos X para un átomo específico de un elemento determinado en el espectro de rayos X. La técnica proporciona información detallada sobre la estructura electrónica local de los átomos investigados, permitiendo la caracterización de la valencia, coordinación y entorno químico del elemento en cuestión. El XANES resulta particularmente valioso para estudiar la composición y estructura de materiales, así como para explorar transiciones de fase,

defectos cristalinos y la naturaleza de los enlaces químicos (Faraldos & Goberna, 2021).

El proceso experimental implica la medición de la absorción de rayos X en la región de energía cercana al borde del elemento de interés. Las muestras se exponen a haces de rayos X, y la cantidad de rayos X absorbidos a diferentes energías (en un rango cercano al borde absorción del elemento estudiado) se mide para construir un espectro XANES. Utilizando técnicas avanzadas de ajuste lineal combinado (LCF), se pueden descomponer los espectros y determinar las contribuciones relativas de diferentes estados de oxidación o entornos químicos, proporcionando una visión profunda de la estructura electrónica en juego.

Con el objetivo de investigar el número de oxidación del hierro en el lodo, se envió una muestra a analizar mediante la técnica de Absorción de Rayos X. Debido a que la técnica XANES requiere una fuente de rayos X con energía ajustable, se utilizan aceleradores tipo sincrotrón. En estos aceleradores, la radiación sincrotrón emitida por los electrones del anillo de almacenamiento, se redirige a lo que se conoce como 'beamline' donde se coloca la muestra a estudiar, se selecciona la energía de estudio y, si es necesario, puede elegirse un entorno de muestra que permita estudiar parámetros adicionales como el comportamiento frente a variaciones de temperatura o exposición a gases reactivos. En nuestro caso, las mediciones se llevaron a cabo en la línea NOTOS del sincrotrón ALBA (Simonelli et al., 2016). A partir de la composición química proporcionada la cantidad correcta de polvo de las muestras se diluyó en celulosa para permitir mediciones de transmisión fiables (absorción total ≤ 1.5). La escala de energía en el borde K del hierro se calibró con lámina de hierro (7112 eV). El análisis de datos se realizó según el procedimiento estándar mediante el paquete Demeter XAS (Westre et al., 1997). No se observaron daños por radiación en las muestras durante el tiempo de medición.

En el análisis de datos, se compararon los espectros XANES obtenidos con referencias conocidas, y se llevó a cabo un ajuste lineal combinado (LCF) utilizando referencias de hierro de diversas fuentes disponibles en la base de datos NOTOS, Hephaestus (Westre et al., 1997) y la literatura (Huang et al., 2018). Se realizó un cribado preliminar de las referencias disponibles mediante un estudio combinatorio y una evaluación estadística del χ^2 reducido. Es crucial señalar que el conjunto de referencias no es completo, lo que impacta en la ausencia de condiciones de cierre en los pesos obtenidos por LCF y en la estimación de errores en las diferentes fases. Este procedimiento permitió una evaluación detallada de la estructura electrónica local de los átomos de hierro en las muestras analizadas.

Capítulo 3. Resultados y Discusiones

3.1. Caracterización del residuo

En la tabla 3.1 se presenta la humedad de distintas alícuotas de la muestra tras la etapa de secado. Las muestras muestran un contenido de humedad promedio del 76.1%, lo que sugiere que el lodo está compuesto principalmente de agua. La reducida desviación estándar de 0.3 indica una baja variabilidad en la composición de los lodos, que es esencial para asegurar la reproducibilidad de cualquier tratamiento futuro que se realice con este residuo.

Tabla 3.1. Humedad (%) de las muestras de lodo

Muestra	Humedad (%)
A	76.1
B	76.4
C	76.1
D	75.7
Promedio	76.1
SD	0.3

La composición elemental de la muestra de lodo se determinó por Fluorescencia de Rayos X (FRX), según se indica en el apartado 2.3.3 y los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 3.2 expresados en concentración en peso de los elementos presentes.

La muestra de lodo contiene mayoritariamente Fe, en una concentración de 37 ± 2 %, y en menor concentración posee Si (3.9 ± 0.2 %) Al (2.0 ± 0.1 %). El resto de los elementos, como se observa en la tabla 3.2, se encuentra en una proporción menor al 1 %. Posee además una alta pérdida de masa por calcinación, en torno al 33 % en peso que podría estar relacionada con la presencia de compuestos hidratados. Con respecto al contenido de elementos trazas, contiene Ba (165 ppm), Cr (124 ppm), Cu (179 ppm) y Zn (85 ppm) en el rango de concentración 100-200 ppm, contiene además unas 67 ppm de V, y las concentraciones de Li, Mo, Ni, Sn, Sr, Zr se encuentran de 20 - 40 ppm. El resto de los elementos se encuentra en una proporción inferior a las indicadas. La alta concentración de Fe en la muestra de lodo es debido a la adición de coagulantes a base de sales de hierro, tales como FeCl_3 , usado en la clarificación del agua del proceso donde se genera. Por otro lado, las concentraciones de los metales presentes, principalmente As, Cr, Cu y Zn, son similares y ligeramente superiores a las encontradas en un suelo sin perturbar (Rudnick & Gao, 2003). Este hecho sugiere que la presencia de estos metales en el agua probablemente sea

debida a que el río o embalse, de donde procede el agua, esté afectado por el drenaje ácido de minas (Borrego et al., 2014).

Tabla 3.2. Composición elemental mayoritaria (% p/p) y minoritaria (ppm) de las muestras de lodo. ND indica no detectado. (*) Oxígeno calculado imponiendo el cierre al 100% de la muestra. Los señalados en rojo indican elementos mayoritarios.

Código Muestra	Lodo	
	%	ppm
Al	2.0 ± 0.1	-
As	ND	36 ± 2
Ba	ND	165 ± 8
Bi	ND	0.21 ± 0.04
Br	0.49 ± 0.10	-
Ca	0.14 ± 0.03	-
Cd	ND	< 0.3
Ce	ND	19 ± 1
Cl	0.47 ± 0.09	-
Co	ND	10 ± 2
Cr	0.02 ± 0.02	124 ± 6
Cs	ND	2.9 ± 0.1
Cu	0.02 ± 0.02	179 ± 9
Fe	37 ± 2	-
K	0.42 ± 0.08	-
Li	ND	26 ± 5
Mg	0.14 ± 0.03	-
Mn	0.21 ± 0.04	-
Mo	ND	21 ± 4
Na	0.07 ± 0.07	-
Ni	ND	34 ± 7
O (*)	22 ± 1	-
P	0.08 ± 0.08	-
Pb	ND	13 ± 3
S	0.11 ± 0.02	-
Sb	ND	3.0 ± 0.6
Se	ND	3.7 ± 0.7
Si	3.9 ± 0.2	-
Sn	ND	18 ± 4
Sr	ND	39 ± 2
Th	ND	4.3 ± 0.9
Ti	0.10 ± 0.02	-
U	ND	3.2 ± 0.6
V	0.02 ± 0.02	67 ± 13.4
Zn	0.02 ± 0.02	85 ± 17
Zr	0.02 ± 0.02	37 ± 7
P.C.	33	-

Por otra parte, la caracterización de las fracciones minerales en las muestras sólidas se llevó a cabo mediante la Difracción de Rayos X (DRX) y los resultados se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Composición mineral (% p/p) de las muestras de lodo

Fase mineral	Lodo
	%
Cuarzo (SiO ₂)	3.3 ± 0.2
Moscovita ((KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂)	ND
<i>Amorfo</i>	97 ± 2

La muestra de lodo posee solo una fase cristalina de cuarzo (SiO₂) con una concentración baja, siendo esta 3.3%. Esta fase se atribuye a la presencia de partículas en suspensión que podrían estar presentes en el agua bruta y que tras el tratamiento queda en el sólido resultante. El lodo además contiene gran fracción amorfa, que constituye el 97 % de la muestra y que probablemente se encuentre compuesta mayoritariamente por Fe.

Por último, aplicando la técnica XANES y comparando el espectro de la muestra de lodo con los espectros de los compuestos de hierro de referencia (ver figura 3.1), el ajuste lineal combinado (LCF) indica que la fase mineralógica predominante de la muestra es la ferrihidrita (Fe³⁺)₂O₃·0.5H₂O. Para el ajuste lineal combinado (LCF) de los espectros se utilizaron referencias de magnetita, ferrihidrita y cloruro de hierro.

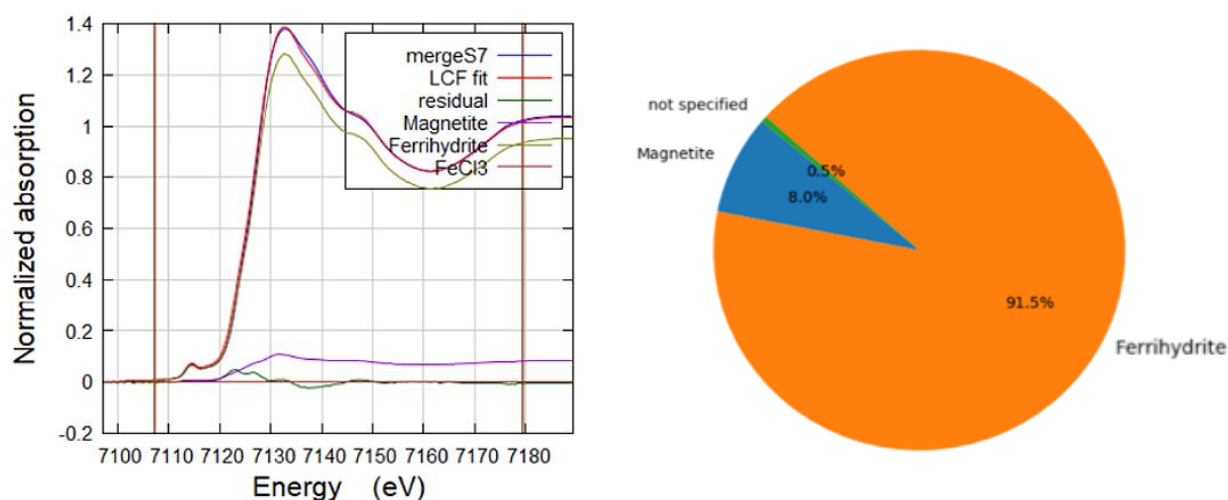


Figura 3.1. Resultados de LCF y distribución de fases

Para calcular la fracción de Fe(II) y Fe(III), se realizó una deconvolución del pre-pico XANES existente antes del borde absorción del hierro con dos Gaussianas y una tangente inversa (Levy et al., 2018), como se muestra en la figura 3.2.

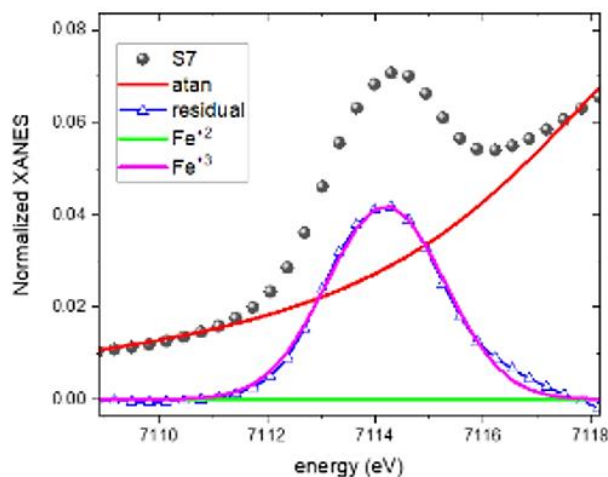


Figura 3.2. Perfil de Ajuste de Desconvolución XANES

La deconvolución del pre-pico XANES indica que la muestra de lodo contiene exclusivamente Fe (III), evidenciado por la presencia de un solo pico en el ajuste, lo cual concuerda lógicamente con la predominancia de la ferrihidrita en la fase mayoritaria.

La caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) no detectó la fase ferrihidrita pues la técnica es más sensible a las fases cristalinas bien definidas. Como la ferrihidrita en los lodos de clarificación está en una forma amorfa o en partículas muy pequeñas que no generan un patrón de difracción distintivo, la DRX puede no ser capaz de detectarla. En cambio, la Absorción de Rayos X cerca del borde (XANES): puede ser más sensible a las fases amorfas o a partículas pequeñas. Además, se centra en la absorción de rayos X por átomos específicos, lo que permite obtener información detallada sobre la especiación de los elementos.

3.2. Calibración del espectrofotómetro para medida de la concentración de Fe.

La curva de calibración en un espectrofotómetro representa la relación entre la concentración conocida de una sustancia y la absorbancia medida. Esta curva se construye al medir la absorbancia en disoluciones de referencia con concentraciones conocidas, siguiendo una relación lineal.

Para realizar la curva de calibración se prepararon disoluciones patrón de Fe (II). Se utilizó el patrón multielemental de Fe con una concentración de 1000 ppm y se realizó el siguiente procedimiento:

- Se preparó una disolución de 100 ppm de Fe (II) tomando aproximadamente 5 mL de la disolución y diluyéndola a un volumen de 50 mL con agua destilada.
- A partir de la disolución de 100 ppm, se preparó una disolución de 15 ppm de Fe (II) utilizando aproximadamente 15 mL de la disolución y diluyéndola a un volumen de 100 mL con agua destilada.
- Se preparó una disolución de 0.3 M de cloruro de hidroxilamina disolviendo 1.04 g de cloruro de hidroxilamina en 50 mL de agua destilada.
- Se preparó una disolución de 1,10-fenantrolina al 0.25% disolviendo 0.13 g en 50 mL de agua, se añadieron unas gotas de etanol para facilitar la disolución hasta que se disolvió completamente.

En la preparación de las disoluciones patrón empleadas en la curva de calibración, se añadieron cantidades precisas de Fe (II) para crear un conjunto de 6 concentraciones que abarcaban desde 0 (blanco) hasta 7.5 ppm, permitiendo la medición de absorbancias por debajo de 2.

Posteriormente, se añadió 1 mL de hidroxilamina y se agitó la solución repetidamente dejándola reaccionar completamente durante aproximadamente 2 minutos. Luego, se añadió 5 mL de fenantrolina y se agitó para mezclar. Finalmente, se completó el volumen hasta 100 mL con agua destilada. Se procedió a medir la absorbancia en el espectrofotómetro, se registraron los valores obtenidos y se determinó la recta de calibrado a partir del valor de la pendiente.

Antes de medir los valores de absorbancia para la recta de calibrado, se llevaron a cabo procedimientos previos en el espectrofotómetro. En primer lugar, se corrigió la línea base de fondo en el modo "Spectrum", seguido de la validación de la precisión de la longitud de onda. A continuación, se realizaron dos exploraciones de longitudes de onda con una muestra patrón en diferentes rangos para identificar el pico que representa la longitud de onda en la que la muestra tiene la máxima absorción de luz, resultando en 509.5 nm muy próxima a la teórica (510 nm). A continuación, se procedió a la medida de la absorción de las muestras patrón de la curva de calibrado, cuyos valores se detallan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Concentración y Absorbancia de las disoluciones patrón de Fe (II)

Disolución Patrón	Masa (g) Disolución 15 ppm Fe (II)	Masa (g) Disolución 0.3M hidroxilamina	Masa (g) Disolución 0.25% - 1,10-fenantrolina	Masa (g) final Disolución	Concentración de Fe (ppm)	Absorbancia
1	0	1.0440	5.0162	24.8658	0	0
2	2.0520	1.0233	5.0293	24.9429	1.27	0.253
3	4.0363	1.0023	5.0245	25.0031	2.49	0.495
4	6.0549	1.0281	5.0139	24.9285	3.74	0.765
5	8.0136	1.0776	5.0228	24.9741	4.95	1.003
6	10.0307	1.2445	5.0053	24.8702	6.22	1.249
7	12.0274	1.0406	5.0535	24.881	7.45	1.497

Al representar los valores de concentración de hierro y absorbancia se obtiene una línea recta, representada en la figura 3.3.

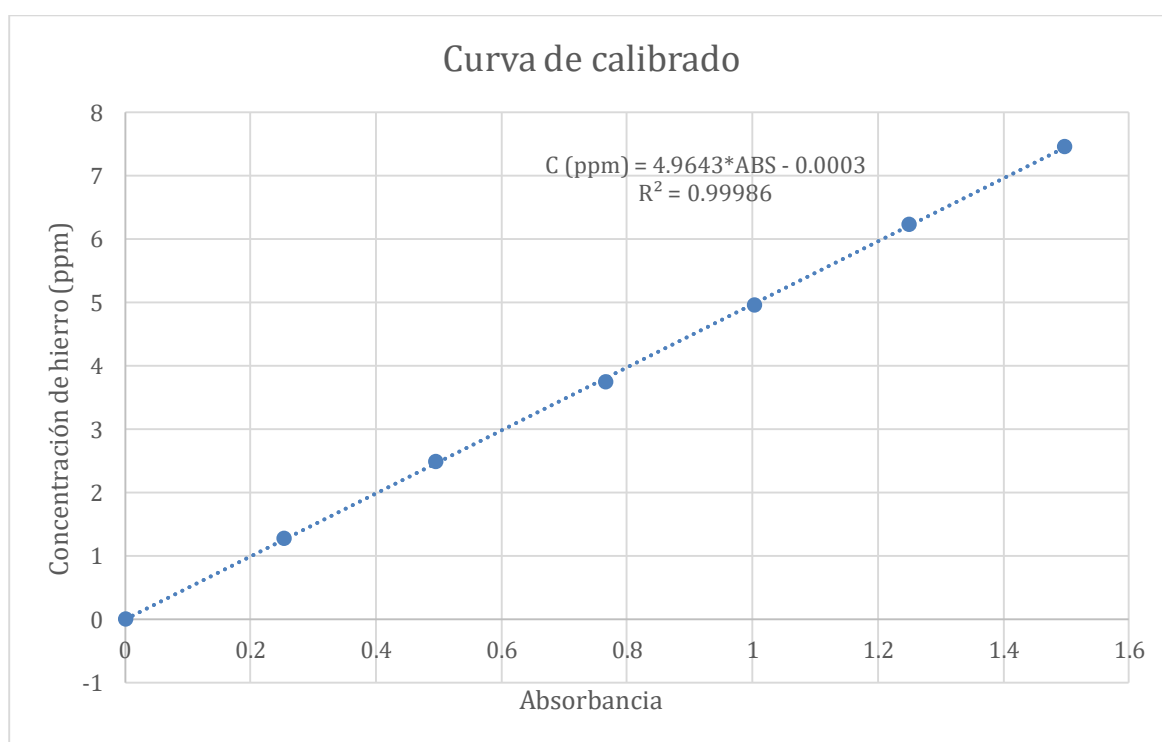


Figura 3.3. Curva de calibrado del espectrofotómetro

Se repitió la construcción de la curva de calibrado utilizando las disoluciones patrón preparadas, siguiendo el mismo procedimiento mencionado anteriormente después de un intervalo de tiempo. En este caso, se identificó un pico de longitud de onda de 509 nm para la disolución de concentración intermedia. A continuación, se realizó un análisis de regresión para ambas ecuaciones obtenidas con el objetivo de evaluar la capacidad del método para medir con precisión y exactitud. Los valores

correspondientes a los diversos estadísticos para ambas curvas se detallan en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Comparación del análisis de regresión de las curvas de calibrado

Parámetros	Curva 1	Curva 2
Ecuación	$Fe = 4.9643 \cdot ABS - 0.0003$	$Fe = 4.9647 \cdot ABS + 0.0228$
R ²	0.99986	0.9996
S	0.035	0.06
S(y)/y (%)	(0.6 – 3.2)	(1.0 – 6)

Ambas curvas demuestran un alto grado de ajuste lineal a los datos, como se evidencia en el coeficiente de regresión (R^2). La Curva 1 presenta una menor desviación estándar residual (S) en comparación con la Curva 2, lo que sugiere una mayor precisión entre los valores observados y predichos de concentración. Ambos modelos exhiben errores relativos ($S(y)/y$ (%)) bajos, situándose en rangos aceptables para análisis cuantitativos.

Los errores relativos más bajos corresponden a los mayores valores de absorbancia de la curva (Anexo 1). Esto sugiere que el método tiende a cometer errores relativos más pequeños a medida que las concentraciones de hierro aumentan, como era de esperar, alcanzando hasta un 6% para una concentración de Fe de 1.27 ppm.

La curva de calibrado seleccionada fue la 1, la cual presenta parámetros estadísticos con menores incertidumbres. Para validar la precisión del método, se preparó una muestra problema con una concentración conocida de 4.864 ppm de patrón de Fe II. La concentración determinada mediante la curva de calibrado fue de 4.744 ppm, con una desviación relativa del 2.5%. Cabe destacar que este error relativo incluye las incertidumbres asociadas con la preparación de la muestra.

En la literatura otros autores como (Yildiz et al., 2021) y (Zamora-Martínez et al., 2019) presentan curvas de calibrado para la medición de la concentración de hierro similares a la obtenida en este trabajo.

3.2.1. Medida de la concentración de Fe total y Fe (II) en las digestiones

Para medir la cantidad de hierro total de cada una de las digestiones, se tomó un volumen determinado de las disoluciones diluidas al 1/10. Dicho volumen fue estimado previamente teniendo en cuenta la concentración de hierro de la muestra y suponiendo una disolución del lodo del 100 %, así como que la concentración resultante estuviera dentro del rango de la curva de calibración. Posteriormente se realizó el procedimiento descrito en la sección anterior para la medida de Fe total en las distintas muestras.

La cuantificación del Fe II se realizó para las digestiones con ácido sulfúrico, se llevó a cabo utilizando el mismo procedimiento, con la excepción de la adición del agente reductor. En este caso, se tomaron muestras de la digestión original en lugar de muestras diluidas que estaban en medio ácido nítrico, ya que este ácido es altamente oxidante.

A partir de los valores de absorbancia que presentaron las distintas disoluciones, que pueden ser consultados en el anexo 2, se determinaron las concentraciones de hierro total y Fe (II) en las disoluciones resultantes de la digestión del lodo en las distintas condiciones estudiadas (figura 3.4). Estas concentraciones fueron determinadas usando la ley de dilución (ecuaciones 3.1 y 3.2), que establece la relación entre las concentraciones y los volúmenes de dos soluciones antes y después de mezclarlas.

$$C_0 = C_e * \left(\frac{V_e}{V_n}\right) * \left(\frac{V_1}{V_0}\right) \quad (3.1)$$

$$C_0 = C_e * \left(\frac{V_e}{V_a}\right) \quad (3.2)$$

Donde:

C_0 : concentración en el líquido filtrado tras la digestión (ppm)

C_e : Concentración medida por el espectrofotómetro (ppm)

V_e : Volumen de la disolución con color (100 mL)

V_n : Volumen tomado de la disolución al 2% en ácido nítrico (mL)

V_1 : Volumen de la disolución al 2% en ácido nítrico (100 mL)

V_0 : Volumen tomado de la digestión (10 mL)

V_a : Volumen de la alícuota tomada de la digestión para medir Fe II (mL)

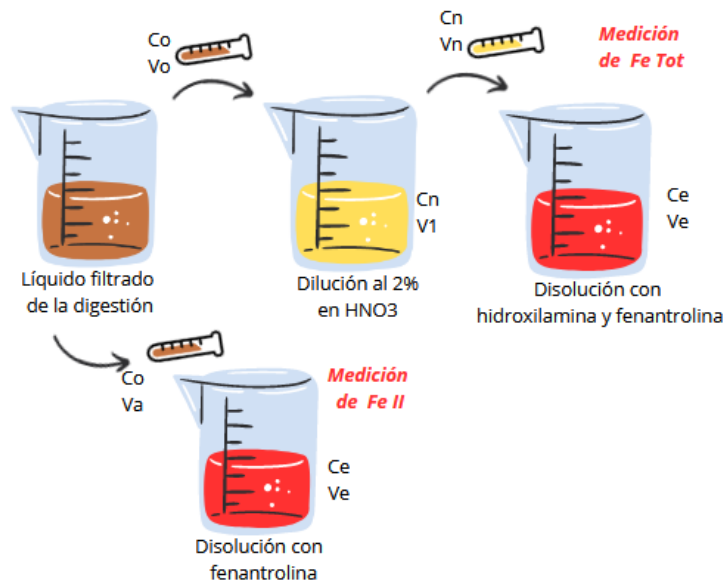


Figura 3.4. Diagrama para el cálculo de la concentración de hierro total y hierro II en las digestiones.

3.2.2. Validación de la medición de espectrofotometría con ICP-OES

Para validar el método espectrofotométrico empleado se realizó una comparación mediante la prueba estadística t-student por parejas (muestras relacionadas), con las mediciones obtenidas de ICP-OES de las 40 muestras analizadas. Las mediciones de la concentración de hierro por ICP-OES en mg/L y sus errores se encuentran en el (Anexo3). La prueba t de Student para dos muestras relacionadas se utiliza para comparar las medias por parejas y determinar si hay evidencia estadística suficiente para decir que las medias son diferentes entre sí. Al comparar los datos de los dos métodos se obtuvieron los parámetros estadísticos mostrados en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Prueba t para dos muestras relacionadas / Prueba bilateral

Diferencia de medias	161.382
Intervalo de confianza	[-6.962, 329.727]
t (Valor observado)	1.939
t (Valor crítico)	2.023
GL	39
valor-p (bilateral)	0.060
alfa	0.05

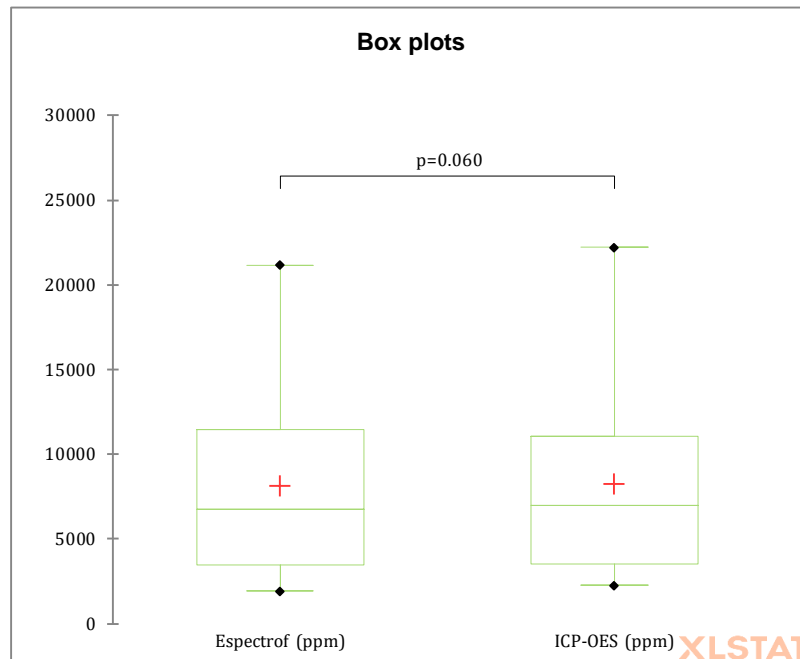


Figura 3.5. Diagrama de Box Plot Comparativo: Espectrofotetría e ICP-OES

Posteriormente, al realizar la prueba t de Student para dos muestras relacionadas, se identificó una diferencia de medias de 161.382 ppm entre ICP-OES y espectrofotetría. Como el valor p bilateral obtenido fue de 0.06 superior al nivel de significación alfa establecido en 0.05, no se encontró evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula: media poblacional de las diferencias igual a cero. Es importante destacar que, aunque el valor p es cercano a alfa, no es lo suficientemente bajo como para afirmar la presencia de una diferencia entre los dos métodos al 95% de confianza.

En la figura 3.5, se aprecia en los bigotes del diagrama que las mediciones de concentración de hierro obtenidas por espectrofotetría son inferiores a las obtenidas por ICP-OES. La similitud en la longitud de las cajas sugiere que los rangos intercuartiles son aproximadamente iguales en ambos grupos, indicando una dispersión y distribución similares.

3.3. Recuperación de hierro con HCl

Se determinaron los rendimientos de digestión del residuo con ácido clorhídrico a partir del lodo seco obtenido en la fase de filtración. Esto se logró mediante la diferencia de la masa añadida del residuo y el cálculo del porcentaje de la cantidad de lodo digerido en relación con la cantidad de masa añadida. Los resultados de estos análisis se detallan en la tabla 3.7 y los experimentos se pueden observar en el anexo 4.

Tabla 3.7. Rendimiento de la digestión de la muestra con HCl

Código Muestra	Masa lodo (g)	Masa residuo lodo (g)	Rendimiento de digestión (%)
C-25-3	1.0197	0.3479	66
C-25-6	1.0844	0.3651	66
C-25-8	1.0130	0.2759	73
C-25-9	1.0443	0.329	68
C-25-12	1.0008	0.3108	69
C-50-3	1.0166	0.3276	68
C-50-6	1.0566	0.2897	73
C-50-8	1.0376	0.2716	74
C-50-9	1.0156	0.2858	72
C-50-12	1.0152	0.3053	70
C-100-3	1.0529	0.3251	69
C-100-6	1.0371	0.289	72
C-100-8	1.0381	0.2844	73
C-100-9	1.0208	0.2769	73
C-100-12	1.0278	0.2943	71
C-150-3	1.0491	0.293	72
C-150-6	1.0255	0.2778	73
C-150-8	1.0585	0.2707	74
C-150-9	1.0336	0.2606	75
C-150-12	1.0324	0.2708	74
C-100-9-0.5	1.0122	0.3097	69
C-100-9-1	1.0120	0.2981	71
C-100-9-2	1.0063	0.2838	72
C-100-9-3	1.0253	0.3368	67
C-100-9-5	1.0178	0.2769	73
Media			71.3
SD			2.4
SDmedia			0.5

Los rendimientos de digestión oscilan entre el 66% y el 75%, reflejando una eficiente extracción de hierro en los lodos. Con un promedio del 71.3% y una moderada variabilidad (SD 2.4), la desviación estándar media (SDmedia 0.5) sugiere una consistencia relativa en los resultados, respaldando la eficiencia y estabilidad del proceso de digestión.

Aunque las diferencias entre los rendimientos no son significativas, se evidencian tendencias; específicamente, se observa que a medida que aumenta la relación S/L, los rendimientos de digestión tienden a ser ligeramente mayores. En algunos casos, las concentraciones intermedias de HCl están asociadas con rendimientos más altos.

En general, el tiempo de digestión parece tener un impacto limitado en los rendimientos, al menos en el rango de 1 a 24 horas. En ciertos casos, como en C-100-9, donde se varió el tiempo hasta 5 horas, no se observa una influencia clara. Sin embargo, es importante señalar que en el procedimiento experimental se observó una mayor dificultad para filtrar las muestras con el tiempo. Además, después de un corto período, el líquido filtrado mostró precipitaciones de sólidos, evidenciando su influencia en la solubilidad de los compuestos de hierro.

Al examinar casos específicos, como C-150-9, se destaca un rendimiento relativamente alto del 75%. Esto sugiere que la combinación de una relación S/L de 1/150, 150 mL de HCl al 3M y 24 horas de tiempo de digestión fue efectiva para digerir una cantidad significativa de lodo.

Las mediciones de hierro total no fueron realizables en muestras donde se estudió el tiempo de digestión debido a que se produjo precipitación de sólidos en estas condiciones.

En la Tabla 3.8 se presentan los resultados de la concentración de hierro para cada digestión, calculada a partir de las mediciones realizadas con el espectrofotómetro. Además, se determinó el porcentaje de hierro extraído en relación con la cantidad inicial añadida a la muestra.

Tabla 3.8. Medición de Fe total por espectrofotometría en las muestras digeridas con HCl

Muestra	Concentración Fe total (ppm)	Fe extraído (%)
C-25-3	15400	102
C-25-6	12432	77
C-25-8	12959	86
C-25-9	13084	85
C-25-12	12675	86
C-50-3	7482	99
C-50-6	6792	87
C-50-8	6301	82
C-50-9	6485	86
C-50-12	6499	87
C-100-3	3502	90
C-100-6	3212	84
C-100-8	3103	81
C-100-9	3071	81
C-100-12	3246	85
C-150-3	2263	87
C-150-6	1922	76
C-150-8	1919	74
C-150-9	1921	75
C-150-12	2001	79
Media		83.5
SD		6.0
SD media		1.4

Se obtuvieron altos porcentajes de hierro extraído en un rango de valores desde 74-102%, con un promedio de 83.5% y una desviación estándar de 6, indicando variabilidad para las diferentes condiciones experimentales. La eficiencia de la extracción de hierro más notable se observa en C-25-3 y C-50-3, donde se alcanza un porcentaje cercano al 100%.

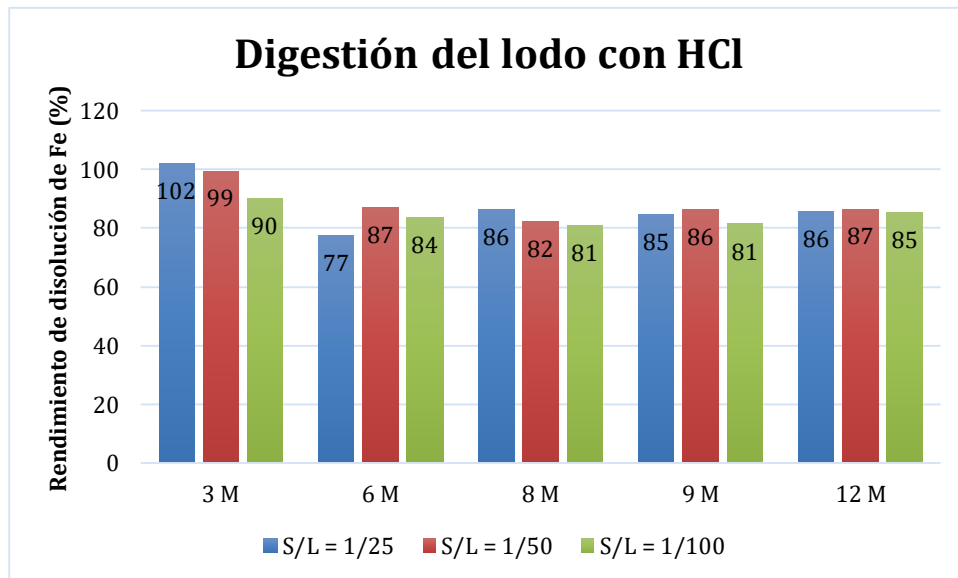


Figura 3.6. Rendimiento de disolución de hierro total en las digestiones con ácido clorhídrico

En la Figura 3.6, se evidencia que, con la menor concentración de ácido clorhídrico (3 M), se logra un rendimiento de extracción de hierro más alto. Sin embargo, la influencia de la relación sólido/líquido sobre el rendimiento en otras concentraciones de ácido no muestra una tendencia clara. Aunque se obtuvieron mayores rendimientos de digestión con volúmenes de ácido más elevados, parece que la concentración del ácido tiene un impacto más significativo en la extracción de hierro.

A partir de la concentración de hierro en la disolución de mayor molaridad se determinó la cantidad de HCl en exceso. Según la estequiometría de la reacción 2.1, en la disolución C-25-3:

$$15000 \text{ ppm} = 0.01 \text{ mol/L de Fe}$$

$$0.01 \text{ mol Fe} \times 3 \text{ mol HCl} = 0.03 \text{ mol HCl}$$

$$3 \text{ mol/L} - 0.03 \text{ mol/L} = 2.97 \text{ mol/L en exceso de HCl}$$

Esto indica que se pudieran realizar otros experimentos optimizando la cantidad de ácido clorhídrico utilizada en las digestiones.

3.4. Recuperación de hierro con H₂SO₄

En la tabla 3.9 se presentan los rendimientos de digestión del lodo con ácido sulfúrico según las condiciones mencionadas anteriormente. Los porcentajes de digestión se calcularon mediante la relación entre la cantidad de lodo usado, la cantidad de Fe añadido y la masa de residuo que queda tras la digestión.

Tabla 3.9. Rendimiento de la digestión de la muestra con H₂SO₄

Muestra	M lodo (g)	M Fe añadida (g)	Masa residuo lodo (g)	Rendimiento de digestión (%)
S-25-0.25	1.0671	0.6536	0.8165	53
S-25-0.5	1.0236	0.5994	0.6271	61
S-25-1	1.0666	0.5108	0.5568	65
S-25-2	1.0126	0.6191	0.4409	73
S-50-0.25	1.0123	0.5063	0.6592	57
S-50-0.5	1.0131	0.5105	0.3234	79
S-50-1	1.0063	0.5195	0.365	76
S-50-2	1.0197	0.5012	0.3975	74
S-100-0.25	1.0061	0.5128	0.3217	79
S-100-0.5	1.01	0.5152	0.3285	78
S-100-1	1.0337	0.5102	0.383	75
S-100-2	1.206	0.5122	0.3866	77
S-150-0.25	1.0341	0.5469	0.3175	80
S-150-0.5	1.0319	0.5054	0.4846	68
S-150-1	1.0265	0.5186	0.4226	73
S-150-2	1.0894	0.5066	0.5775	64
S-25-1-0	1.006	0	0.5826	42
S-50-1-0	1.0036	0	0.4167	58
S-100-1-0	1.0086	0	0.3681	64
S-150-1-0	1.0095	0	0.4422	56
S-50-1-0.3	1.0178	0.3061	0.424	68
S-100-1-0.3	1.0427	0.318	0.4015	70
S-150-1-0.3	1.0413	0.3098	0.3508	74
S-100-1-1	1.0074	0.5087	0.413	73
S-100-1-2	1.1115	0.6728	0.3676	79
S-100-1-3	1.0208	0.5532	0.315	80
S-100-1-5	1.041	0.5069	0.3417	78
Media				70.1
SD				9.4
SD media				1.5

El rendimiento de digestión promedio obtenido fue de 70.1% con una desviación estándar de 9.4 indicando diferencias entre las diferentes condiciones experimentales. De los resultados obtenidos se observa un aumento general en el rendimiento de digestión a medida que aumenta la cantidad de hierro metálico añadido. Los rendimientos más bajos de los experimentos se muestran para cuando no se añade hierro metálico y para un volumen de ácido de 25 mL.

S-50-0.5, S-100-0.25, S-150-0.25 muestran los rendimientos más altos con 79% y 80%, respectivamente, significando que a concentraciones bajas de ácido se obtienen buenos resultados.

En general, el tiempo de digestión no parece tener un gran impacto, aunque con solo una hora se obtuvo un rendimiento menor. Sin embargo, es importante señalar que en el procedimiento experimental se observó una mayor dificultad para filtrar las muestras con menor tiempo de digestión. Además, después de un corto período, el líquido filtrado mostró precipitaciones de sólidos, evidenciando su influencia en la solubilidad de los compuestos de hierro.

Las mediciones de hierro total no pudieron llevarse a cabo en muestras con una relación sólido/líquido de 1/25 y en aquellas con menor tiempo de digestión debido a la precipitación de sólidos que tuvo lugar en estas condiciones pasado un corto período de tiempo. La figura 3.7 muestra la presencia de espuma y de sólidos en el líquido digerido para esta relación S/L, las diferencias entre la coloración para distintos experimentos y como el hierro sólido añadido no se digiere en estos casos (Anexo 5).



Figura 3.7. Ejemplo de digestiones con ácido sulfúrico, de izquierda a derecha: S-25-0.25, S-25-0.5, S-25-2

La tabla 3.10 muestra los resultados de la concentración de hierro para cada digestión, calculada a partir de las mediciones realizadas con el espectrofotómetro. Además, se determinó el porcentaje de hierro extraído en relación con la cantidad inicial añadida

de muestra. También se incluyen las concentraciones de Fe (II) obtenidas y el porcentaje que representan sobre el hierro total.

Tabla 3.10. Medición de Fe total y Fe (II) en las muestras digeridas con H₂SO₄

Muestra	Concentración Fe total (ppm)	Fe extraído (%)	Concentración Fe (II) (ppm)	Contenido Fe (II) (%)
S-50-0.25	16881	96	16881	83
S-50-0.5	21159	119	13994	66
S-50-1	19378	109	14534	75
S-50-2	15883	90	11585	73
S-100-0.25	9904	112	7190	73
S-100-0.5	10349	112	7352	71
S-100-1	9058	101	6800	80
S-100-2	9470	99	8749	97
S-150-0.25	6688	108	NM	NM
S-150-0.5	6742	114	NM	NM
S-150-1	6569	110	NM	NM
S-150-2	5244	86	NM	NM
S-50-1-0	6936	93	563	8
S-100-1-0	3753	101	261	7
S-150-1-0	2437	98	NM	NM
S-50-1-0.3	14445	106	9600	66
S-100-1-0.3	7730	105	5863	76
S-150-1-0.3	4766	103	NM	NM
Media		103.9		68.9
SD		8.8		30.7
SD media		2.1		9.3

Los porcentajes de hierro total extraído son, en su mayoría, elevados, con un promedio de 103.9%, muchos superan el 100%, encontrándose en el rango de las incertidumbres encontradas. La desviación estándar y desviación estándar media obtenidas indican la variabilidad de la recuperación de hierro para las diferentes condiciones experimentales.

A pesar de que se asume que durante la digestión todo el hierro se reduce, se observa que el contenido de Fe(II) no alcanza el 100%. Esto se debe a que la muestra, al encontrarse en un entorno altamente oxidante con un pH inferior a 1 y pasado un tiempo, el hierro experimenta oxidación.

En la tabla 3.8, son notables los bajos rendimientos de Fe II en los experimentos donde no se añadió hierro metálico. Esto demuestra la necesidad de la presencia de hierro

metálico para la reducción del Fe presente en la muestra, facilitando así la formación de sulfato de hierro II durante la digestión con ácido sulfúrico.

En la figura 3.7 se observa mejor la relación entre el rendimiento alcanzado y las diferentes variables analizadas en los experimentos.

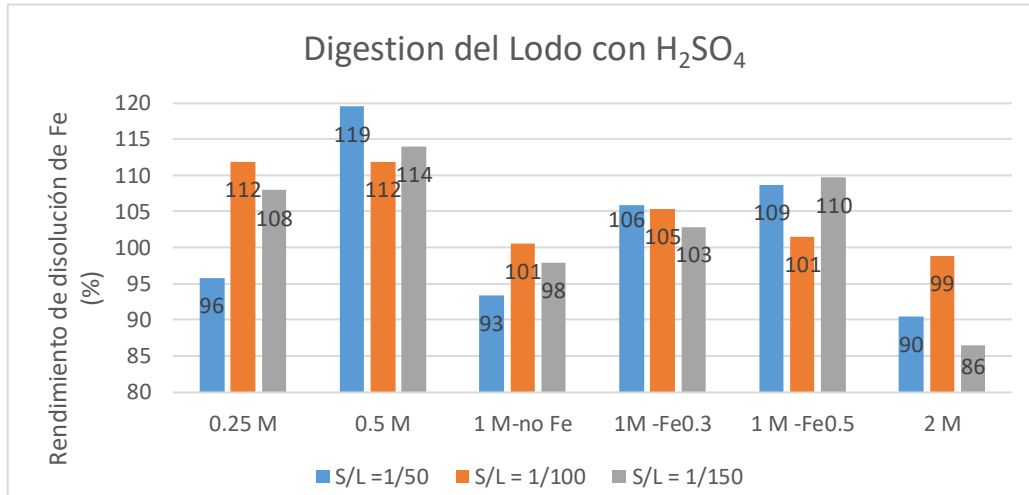


Figura 3.8. Rendimiento de disolución de hierro total en las digestiones con ácido sulfúrico

La figura 3.8 indica que los rendimientos más altos se logran al agregar hierro metálico durante la digestión con una concentración 0.5 M de ácido sulfúrico. Este hecho era de esperar, ya que es necesaria la oxidación del hierro metálico para que se produzca la reducción de Fe(III) a Fe(II). Sin embargo, para la concentración de ácido más elevada (2 M), se observan rendimientos más bajos, a excepción de la relación sólido/líquido de 1/100, que parece arrojar rendimientos altos independiente de la concentración.

3.5. Discusión general de los resultados

Para el cálculo del contenido de hierro extraído (%) se empleó la ecuación 3.5 y para evaluar las incertidumbres asociadas y estimar el error porcentual, se empleó la ecuación 3.6, que representa la propagación de errores considerando las derivadas parciales con respecto a las masas de hierro en la digestión y en la muestra.

$$\% \text{ Fe extraído} = \frac{m_{\text{Fe dig}}}{m_{\text{Fe inicial}}} * 100 \quad (3.5)$$

$$\sigma \% \text{ Fe} = \sqrt{\left(\frac{\partial \% \text{ Fe}}{\partial m_{\text{Fe dig}}} * \sigma m_{\text{Fe dig}}\right)^2 + \left(\frac{\partial \% \text{ Fe}}{\partial m_{\text{Fe inicial}}} * \sigma m_{\text{Fe inicial}}\right)^2} \quad (3.6)$$

Donde:

$m_{Fe\ dig}$: masa de hierro en el líquido filtrado luego de la digestión, que se expresa como el producto de la concentración en la digestión (C_d) y la masa de la disolución (M_d).

$m_{Fe\ inicial}$: es la masa de hierro contenida en la muestra de lodo, calculada como el 37% de la masa añadida según el dato de FRX. En el caso de los experimentos con ácido sulfúrico, se añade la masa de hierro sólido agregado.

$\sigma_{m_{Fe\ dig}}$: es la incertidumbre asociada a la masa de hierro en la digestión, incluye la incertidumbre del cálculo de la concentración (donde se considera la incertidumbre del factor de dilución, asociada a la razón entre los volúmenes de aforo y de la alícuota), las incertidumbres de la medida de concentración en el espectrofotómetro y otras fuentes de incertidumbres sistemáticas.

$\sigma_{m_{Fe\ inicial}}$: es la incertidumbre asociada a la masa inicial, que incluye la incertidumbre de la medición de hierro en la muestra por FRX. También incluye la pérdida de masa durante las etapas, en el caso de los experimentos con hierro añadido, se asumió que todo el hierro se disolvió, aunque se observaron restos de hierro en el imán.

Realizando una estimación de las incertidumbres asociadas, y siendo conservadores al asumir un 5% para cada una de las posibles fuentes de error comentadas anteriormente, al propagar estos errores se obtiene un 10% de incertidumbre para el cálculo del porcentaje de hierro extraído. Este valor explica la superación de los rendimientos, especialmente en el caso de la digestión con ácido sulfúrico, al cual se le sumaría también el error asociado a la adición de hierro sólido.

En la literatura, Jürgens et al. (2007) realiza el análisis de las incertidumbres en la determinación de hierro por espectrofotometría. El autor comenta que las principales fuentes de incertidumbre se encuentran en la medición del volumen durante la preparación de soluciones de calibración y en la no linealidad en la gráfica de calibración. El pipeteo contribuye significativamente, representando más del 30% de la incertidumbre total, las concentraciones de la solución de calibración también aportan a la incertidumbre, con un impacto más bajo (10%). En los resultados obtenidos de concentración muestra hasta un 13% de error. También (Zamora-Martínez et al., 2019) presenta errores en la exactitud de la concentración de hasta un 15% con superaciones del 100%.

En la tabla 3.11 se presentan la comparación de las concentraciones de hierro total obtenidas por espectrofotometría y por ICP-OES para los distintos experimentos con su error relativo porcentual.

Tabla 3.11. Comparación de la concentración medida por Espectrofotometría e ICP-OES

Muestras	Fe Espectrof (ppm)	Fe ICP-OES (ppm)	ErrorRelativo %
C-25-3	15400	14868	4
C-25-6	12432	13133	-5
C-25-8	12959	12414	4
C-25-9	13084	13533	-3
C-25-12	12675	12787	-1
C-50-3	7482	7726	-3
C-50-6	6792	6809	0
C-50-8	6301	6467	-3
C-50-9	6485	6666	-3
C-50-12	6499	6667	-3
C-100-3	3502	3745	-6
C-100-6	3212	3404	-6
C-100-8	3103	3292	-6
C-100-9	3071	3275	-6
C-100-12	3246	3481	-7
C-150-3	2263	2608	-13
C-150-6	1922	2294	-16
C-150-8	1919	2259	-15
C-150-9	1921	2323	-17
C-150-12	2001	2399	-17
S-50-0.25	16881	18022	-6
S-50-0.5	21159	22207	-5
S-50-1	19378	20439	-5
S-50-2	15883	16693	-5
S-100-0.25	9904	10215	-3
S-100-0.5	10349	10598	-2
S-100-1	9058	9058	0
S-100-2	9470	9655	-2
S-150-0.25	6688	7043	-5
S-150-0.5	6742	7130	-5
S-150-1	6569	6923	-5
S-150-2	5244	5582	-6
S-50-1-0	6936	6460	7
S-100-1-0	3753	3513	7
S-150-1-0	2437	2369	3
S-50-1-0.3	14445	14173	2
S-100-1-0.3	7730	7638	1
S-150-1-0.3	4766	4551	5

El análisis de los errores relativos proporciona información valiosa sobre la discrepancia entre las concentraciones de hierro total medidas por espectrofotometría e ICP-OES. La mayoría de los errores relativos porcentuales se encuentran dentro de un rango aceptable, teniendo en cuenta los errores que se cometen en la estimación

de la concentración, aunque algunas muestras presentan desviaciones más notables, ya sea positivas o negativas.

Se observa una tendencia clara en las digestiones de ácido clorhídrico con una relación sólido/líquido de 1/150, donde el método espectrofotométrico muestra una concentración de hierro hasta un 17% menor en comparación con la medida por ICP-OES. Esta discrepancia podría indicar posibles interferencias o limitaciones en la capacidad del método espectrofotométrico bajo estas condiciones específicas.

En los experimentos de ácido sulfúrico, donde no se añadió hierro metálico, se registran los errores relativos más altos, sugiriendo una sobrestimación de la concentración de hierro en comparación con la medida por ICP-OES. Esto podría atribuirse a la complejidad de la matriz de la muestra y resalta la importancia de considerar las condiciones experimentales al interpretar los resultados.

El análisis general revela que la variación en los errores relativos está asociada principalmente con la relación sólido/líquido y la introducción de hierro. Se recomienda realizar análisis más detallados para identificar las fuentes específicas de variabilidad y trabajar en la mejora de la consistencia de las mediciones.

Los resultados de ICP-OES, además de la concentración de Fe, mostraron la presencia de elementos trazas en las disoluciones obtenidas tras las digestiones del lodo con ambos ácidos. La tabla 3.12 presenta los rangos de concentraciones para algunos de estos elementos tanto en el lodo como en la disolución de éste con el ácido clorhídrico y ácido sulfúrico para las diferentes condiciones estudiadas. Asimismo, se proporciona el porcentaje de disolución de estos elementos.

Tabla 3.12. Promedio de las concentraciones de algunos elementos trazas en las muestras digeridas y residuales utilizando ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.

Traza	Concentración en el lodo (ppm)		Concentración en la disolución resultante del lodo con ambos ácidos (ppm)		% de disolución	
	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄
Al	12963	13975	6813	6074	34	30
Cr	43	34	153	166	79	83
Cu	0	18	205	182	100	91
Zn	87	66	110	131	57	66

La tabla evidencia que el cobre presente en la muestra se disuelve casi por completo en ambas digestiones siendo mejor en las digestiones con ácido clorhídrico. El zinc presentó concentraciones más altas en las disoluciones con ácido sulfúrico disolviéndose hasta un 66 % del contenido en la muestra. El cromo presenta un comportamiento similar en ambos ácidos con una extracción máxima del 83%. El aluminio es el elemento traza más abundante en ambas digestiones con un % de

extracción del 30-34%. No se cuantificó el silicio, a pesar de ser uno de los elementos con una proporción apreciable en la caracterización del lodo mediante FRX.

En términos generales, para ambas digestiones se observan porcentajes de elementos traza similares. No obstante, destaca una ligera tendencia al aumento en las concentraciones al emplear mayores concentraciones de ácidos. Se sugiere una revisión más detallada sobre las posibles interferencias de estos elementos trazas en el líquido para su posible valorización.

En un análisis general, esta investigación ha mostrado buenos resultados confirmando la validez de la puesta a punta del método espectrofotométrico para medir hierro total. Por otra parte, los altos rendimientos en la digestión del residuo con ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, alrededor del 70%, destacan la eficacia de ambos ácidos para digerir el lodo. Aunque cabe destacar que con el ácido sulfúrico se obtuvieron mejores porcentajes de extracción de hierro.

Los peores rendimientos se obtuvieron en los experimentos con ácido sulfúrico que no contenían hierro sólido, como se evidencia en las bajas medidas de concentración de Fe (II) cuando no se agregó hidroxilamina como agente reductor. Esto señala la necesidad de agregar hierro sólido para la reducción del Fe (III) presente en la muestra y obtener sulfato de Fe (II).

Para las digestiones de ácido clorhídrico no se cuantificó el porcentaje de extracción de Fe³⁺. Esto se debe a que varios autores en la literatura han abordado cómo la concentración de Fe³⁺ afecta el análisis de Fe²⁺ en el proceso de colorimetría mediante el método de la 1,10-fenantrolina. Estos investigadores han empleado agentes quelantes, como la adición de fluoruro de sodio, para formar complejos con el Fe (III) y así eliminar la interferencia. Además, algunos estudios han introducido F⁻ en la solución con el mismo propósito de eliminar interferencias. El F⁻ reacciona con Fe³⁺ para formar fluoruro férrico, contribuyendo así a mitigar las interferencias en el proceso analítico (Zhu et al., 2018).

(Herrera et al., 1989) lleva a cabo un análisis de diversos métodos espectrofotométricos y aborda el tema de las proporciones de Fe (III) que resultan en sobreestimación de Fe (II). En particular, se destaca la problemática identificada por Muir en su método o-fenol, donde se observa que la sobreestimación ocurre cuando el Fe (III) constituye más del 50% del hierro total en la muestra. Esto explica por qué las mediciones de hierro total por espectrofotometría en las digestiones donde no se agregó hierro sólido presentan los errores más altos, indicando que la presencia de hierro III pudo realizar interferencias en las medidas del hierro II.

En términos generales, los resultados ofrecen una valiosa perspectiva sobre cómo las diversas condiciones experimentales influyen en la eficiencia de la digestión ácida de

los lodos de clarificación de agua bruta. Estos hallazgos respaldan la posibilidad de valorizar el hierro recuperado, ya sea como cloruro férrico para su reutilización como coagulante en el tratamiento de agua bruta o como sulfato de hierro (II) con aplicaciones potenciales en fertilizantes. La comprensión de estos resultados resulta crucial para optimizar procesos dirigidos a la obtención de estos productos finales, tanto en investigaciones futuras como en aplicaciones industriales.

Capítulo 4. Conclusiones

El estudio ha proporcionado una comprensión general de la recuperación del hierro en los lodos de clarificación de agua bruta a través de procesos de lixiviación ácida con ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.

Las principales conclusiones obtenidas en la investigación que respaldan los objetivos específicos son:

1. El lodo presenta una humedad promedio del 76.1% y está compuesto principalmente por hierro en una concentración del $37 \pm 2\%$ y en menor concentración posee silicio $3.9 \pm 0.2\%$ y aluminio $2.0 \pm 0.1\%$ y otros elementos trazas como As, Ba, Cr, Cu y Zn en concentraciones similares y ligeramente superiores a la de suelos no perturbados.
2. La fase mineral predominante en el lodo es amorfa, representando el 97% del material. La técnica XANES indica que la ferrihidrita es la fase mineralógica del hierro predominante, alrededor del 92%, y confirma la presencia exclusiva de Fe (III) en la muestra.
3. Se construyó una curva de calibración para medir la concentración de hierro en las muestras utilizando el espectrofotómetro, la cual presentó un buen ajuste con un R^2 de 0.9998 y con bajos errores relativos en la estimación de la concentración de hasta 3%.
4. Se validó el método espectrofotométrico comparándolo con las mediciones obtenidas mediante ICP-OES, mostrando resultados similares sin diferencias estadísticamente significativas.
5. La fracción de masa de residuo disuelta con ácido clorhídrico osciló entre 66 y 75% (media = $71.3 \pm 0.5\%$), teniendo un ligero aumento con la relación S/L.
6. La fracción de masa de residuo disuelta con ácido sulfúrico oscilan entre 50 y 80% ($70.1 \pm 1.5\%$), siendo los más altos a concentraciones intermedias de ácido y cuando se añade hierro sólido.
7. Los contenidos de hierro extraído en las digestiones con ácido clorhídrico oscilaron entre 77 y 102% (media = $83.5 \pm 1.4\%$), siendo la concentración óptima de ácido para la extracción 3 M.
8. Los contenidos de hierro extraídos en las digestiones con ácido sulfúrico oscilaron entre el 86% y el 119% (media = $103.9 \pm 2.1\%$), teniendo en cuenta

que existe un error estimado de un 10%. La concentración óptima de ácido para la extracción se determinó en 0.5 M cuando se añade 0.5 g de hierro.

Referencias

Almeida, V. O., & Schneider, I. A. H. (2020). Production of a ferric chloride coagulant by leaching an iron ore tailing. *Minerals Engineering*, 156, 106511. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106511>

ASALE, R.-, & RAE. (s. f.). *Absorbancia | Diccionario de la lengua española*. «Diccionario de la lengua española» - Edición del Tricentenario. Recuperado 10 de diciembre de 2023, de <https://dle.rae.es/absorbancia>

Binnemans, K., Jones, P. T., Manjón Fernández, Á., & Masaguer Torres, V. (2020). Hydrometallurgical Processes for the Recovery of Metals from Steel Industry By-Products: A Critical Review. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 6(4), 505-540. <https://doi.org/10.1007/s40831-020-00306-2>

Bolívar, J. P., & Moreno, S. (2021). *Proyecto: Caracterización y valorización de materiales del refino del petróleo*.

Borrego, M., Foster, M., & Froyd, J. (2014). Systematic Literature Reviews in Engineering Education and Other Developing Interdisciplinary Fields. *Journal of Engineering Education*, 103. <https://doi.org/10.1002/jee.20038>

Cepsa Refinería La Rábida. Declaración Ambiental. (2019). Complejo Industrial de la Compañía Española de Petróleos, S.A.

Chakraborty, T., Balusani, D., Smith, S., Santoro, D., Walton, J., Nakhla, G., & Ray, M. B. (2020). Reusability of recovered iron coagulant from primary municipal sludge and its impact on chemically enhanced primary treatment. *Separation and Purification Technology*, 231, 115894. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115894>

Das, D., & Pramanik, K. (2013). A Study on Chemical Leaching of Iron from Red mud using Sulphuric Acid. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 17, 50-56.

Díaz, N. A., Ruiz, J. A. B., Reyes, E. F., Cejudo, A. G., Novo, J. J., Peinado, J. P., Meléndez-Valdés, F. T., & Fiñana, I. T. (2020). *Espectrofometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*.

Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo, EP, CONSIL, 312 OJ L (2008). <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj/spa>

Domic Mihovilovic, Esteban. (2001). *Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones*. [s.n.].

Economía circular: Definición, importancia y beneficios | Noticias | Parlamento Europeo. (2023, mayo 24). <https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/economy/20151201STO05603/economia-circular-definicion-importancia-y-beneficios>

Faraldos, M., editor, & Goberna, C., editor. (2021). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales* (3. ed.). CSIC. <http://digital.casalini.it/9788400108618>

Herrera, L., Ruiz, P., Aguillon, J. C., & Fehrmann, A. (1989). A new spectrophotometric method for the determination of ferrous iron in the presence of ferric iron. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 44(3), 171-181. <https://doi.org/10.1002/jctb.280440302>

Huang, Z., Zhang, D., Lee, J.-F., & Lei, A. (2018). Elucidating the structure of a high-spin σ -phenyliron(III) species in a live FeCl₃-PhZnCl reaction system. *Chem. Commun.*, 54(12), 1481-1484. <https://doi.org/10.1039/C7CC09737A>

Jadhav, U. U., & Hocheng, H. (2012). A review of recovery of metals from industrial waste. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 54(2).

Jha, M. K., Kumar, V., & Singh, R. J. (2001). Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 33(1), 1-22. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00095-1](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00095-1)

Jürgens, J., Paama, L., & Leito, I. (2007). The uncertainty of UV-Vis spectrophotometric and FAAS analysis for the determination of iron in pharmaceutical products. *Accreditation and Quality Assurance*, 12(11), 593-601. <https://doi.org/10.1007/s00769-007-0299-9>

Kong, H., Zhou, T., Yang, X., Gong, Y., Zhang, M., & Yang, H. (2022). Iron Recovery Technology of Red Mud—A review. *Energies*, 15(10), 3830. <https://doi.org/10.3390/en15103830>

Krishnan, S., Zulkapli, N. S., Kamyab, H., Taib, S. M., Din, M. F. B. M., Majid, Z. A., Chaiprapat, S., Kenzo, I., Ichikawa, Y., Nasrullah, M., Chelliapan, S., & Othman, N. (2021). Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: An overview. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101525. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101525>

Levy, E. A., Henry, D. J., Roy, A., & Dutrow, B. L. (2018). Determination of ferrous-ferric iron contents in tourmaline using synchrotron-based XANES. *Journal of Geosciences*, 63(2), 167-174.

- Liu, X., Han, Y., He, F., Gao, P., & Yuan, S. (2021). Characteristic, hazard and iron recovery technology of red mud—A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 420, 126542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126542>
- Morris, R. (2015). Spectrophotometry. *Current Protocols Essential Laboratory Techniques*, 11(1). <https://doi.org/10.1002/9780470089941.et0201s11>
- Muñoz Portero, M. J. (2007). *Extracción de metales por hidrometalurgia: Procesamiento de cobre y cinc*. Editorial UPV.
- Nuevo Plan de acción para la economía circular*. (2020). [Text]. European Commission - European Commission. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/es/ip_20_420
- Parajuli, K., Sharma, K., Bhattarai, N., & G.C, G. (2021). Spectrophotometric Quantification of Iron in Different Pharmaceuticals. *Journal of Nepal Chemical Society*, 42(1), 51-55. <https://doi.org/10.3126/jncs.v42i1.35329>
- Pepper, R. A., Couperthwaite, S. J., & Millar, G. J. (2016). Comprehensive examination of acid leaching behaviour of mineral phases from red mud: Recovery of Fe, Al, Ti, and Si. *Minerals Engineering*, 99, 8-18. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.012>
- Rudnick, R., & Gao, S. (2003). Composition of the Continental Crust. *Treatise Geochem* 3:1-64. *Treatise on Geochemistry*, 3, 1-64. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>
- Simonelli, L., Marini, C., Olszewski, W., Ávila Pérez, M., Ramanan, N., Guilera, G., Cuartero, V., & Klementiev, K. (2016). CLÆSS: The hard X-ray absorption beamline of the ALBA CELLS synchrotron. *Cogent Physics*, 3(1), 1231987. <https://doi.org/10.1080/23311940.2016.1231987>
- Torres, L. M. L., Morales, A. D. S., & Mahecha, F. C. (2018). *Variables influyentes en el proceso de lixiviación para la recuperación de metales contenidos en lodos galvánicos*. 4.
- Uzun, D., & Gülfen, M. (2007). Dissolution kinetics of iron and aluminium from red mud in sulphuric acid solution. *Indian Journal of Chemical Technology*, 14, 263-268.
- Valeev, D., Pankratov, D., Shoppert, A., Sokolov, A., Kasikov, A., Mikhailova, A., Salazar-Concha, C., & Rodionov, I. (2021). Mechanism and kinetics of iron extraction from high silica boehmite–kaolinite bauxite by hydrochloric acid leaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 31(10), 3128-3149. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65721-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65721-7)

Wang, K., Dou, Z., Liu, Y., Li, X., Lv, G., & Zhang, T. (2022). *Summary of Research Progress on Separation and Extraction of Valuable Metals from Bayer Red Mud* [Preprint]. In Review. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1779955/v1>

Westre, T. E., Kennepohl, P., DeWitt, J. G., Hedman, B., Hodgson, K. O., & Solomon, E. I. (1997). A Multiplet Analysis of Fe K-Edge 1s f 3d Pre-Edge Features of Iron Complexes. *S f*.

Xie, W., Zhang, N., Li, J., Zhou, F., Ma, X., Gu, G., & Zhang, W. (2017). Optimization of condition for extraction of aluminum and iron from red mud by hydrochloric acid leaching. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 11, 5677-5682. <https://doi.org/10.12030/j.cjee.201611059>

Yildiz, Y., Karadag, R., & Cengiz, I. (2021). Comparison of Spectrophotometric Methods for Determination of Iron in Acid Cleaning, and Passivating Stainless Steel Solution by UV-VIS, ICP/MS, and FAAS. *Science Journal of Analytical Chemistry*, 9(2), 32. <https://doi.org/10.11648/j.sjac.20210902.11>

Zamarreño-Bastías, R., & Mera, A. C. (2022). Recuperación de compuestos de hierro y soluciones de cobalto desde relaves mineros. *TECHNO REVIEW. International Technology, Science and Society Review /Revista Internacional de Tecnología, Ciencia y Sociedad*, 11(Monográfico), 1-12. <https://doi.org/10.37467/revtechno.v11.4492>

Zamora-Martínez, O., Lozano-Santa Cruz, R., Samayoa-Oviedo, H. Y., Velázquez-Castro, M., & Prado-Pano, B. (2019). Adecuabilidad y comparación de técnicas espectroscópicas para el análisis de muestras de origen geológico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 35(1), 65-79. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.01.05>

Zhu, J., Yang, X., Fan, F., & Li, Y. (2018). Factors affecting the determination of iron species in the presence of ferric iron. *Applied Water Science*, 8(8), 228. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0876-6>

Anexos

Anexo 1. Errores relativos del análisis de regresión de las dos curvas de calibrado.

Curva 1			
ABS (medido)	C (predicho)	S(y)	S(y)/y (%)
0.000	0.000	0.000	0.000
0.253	1.256	0.040	3.171
0.495	2.457	0.038	1.553
0.765	3.797	0.038	0.989
1.003	4.979	0.038	0.766
1.249	6.200	0.040	0.642
1.497	7.431	0.042	0.571

Curva 2			
ABS (medido)	C (predicho)	S(y)	S(y)/y (%)
0.000	0.000	0.000	0.000
0.245	1.239	0.068	5.526
0.491	2.460	0.066	2.665
0.745	3.721	0.065	1.734
1.016	5.067	0.066	1.296
1.242	6.189	0.068	1.105
1.490	7.420	0.073	0.982

Anexo 2. Valores de absorbancia y concentración de hierro total medidos en el espectrofotómetro.

Código Muestra	Abs	Conc K=4.9640
C-25-12	0.792	3.9322
C-25-9	0.853	4.2358
C-25-8	0.79	3.9225
C-25-6	0.723	3.5911
C-25-3	0.968	4.8085
C-50-12	0.637	3.1621
C-50-9	0.638	3.1693
C-50-8	0.598	2.9682
C-50-6	0.66	3.2772
C-50-3	0.754	3.745
C-100-12	0.623	3.093
C-100-9	0.584	2.9021
C-100-8	0.586	2.9106
C-100-6	0.642	3.1863
C-100-3	0.689	3.4226
C-150-12	0.801	3.9765
C-150-9	0.758	3.7632
C-150-8	0.726	3.6062
C-150-6	0.763	3.7874
C-150-3	0.885	4.394

Código Muestra	Abs	Conc K=4.9640
S-50-1-0.3	0.656	3.2558
S-50-1-0	0.458	2.276
S-50-0.25	1.51	5.7154
S-50-0.5	1.366	6.7788
S-50-1	1.428	7.0867
S-50-2	1.051	5.2179
S-100-1-0.3	0.6	2.9807
S-100-1-0	0.403	1.9991
S-100-0.25	1.02	5.061
S-100-0.5	1.093	5.4233
S-100-1	0.919	4.5598
S-100-2	1.018	5.0555
S-150-1-0.3	0.499	2.4747
S-150-1-0	0.518	2.5699
S-150-0.25	1.356	6.7304
S-150-0.5	1.406	6.977
S-150-1	1.399	6.9437
S-150-2	1.192	5.9147

Código Muestra	Abs	Conc Fe II K=4.9640
S-50-1-0.3	0.696	3.454
S-50-1-0	0.392	1.9451
S-50-0.25	1.51	5.7154
S-50-0.5	1.366	6.7788
S-50-1	0.794	3.9418
S-50-2	0.756	3.7551
S-100-1-0.3	0.339	1.6809
S-100-1-0	0.329	1.6318
S-100-0.25	0.585	2.905
S-100-0.5	0.467	2.3166
S-100-1	0.448	2.2245
S-100-2	0.365	1.81

Anexo 3. Datos de mediciones de las disoluciones al 2% en ácido nítrico por ICP-OES.

Ref. Usuario	C-25-12		C-25-9		C-25-8		C-25-6		C-25-3		C-50-12		C-50-9		C-50-8		C-50-6		C-50-3	
Ref. LICAH	L23331_01		L23331_02		L23331_03		L23331_04		L23331_05		L23331_06		L23331_07		L23331_08		L23331_09		L23331_10	
	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD
Al	32.6	0.0	32.7	0.0	28.2	0.4	32.1	0.4	24.9	0.7	16.0	0.2	16.1	0.3	15.2	0.7	15.0	0.2	13.4	0.5
As	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
Ba	0.5>		0.5>		0.5>		0.5>		0.5>		0.5>		0.5>		0.5>		0.5>		0.5>	
Ca	12.1	0.1	12.2	0.1	11.4	0.2	12.2	0.5	13.5	0.2	6.0	0.2	6.2	0.4	5.9	0.3	6.2	0.4	7.2	0.2
Cd	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
Co	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
Cr	0.6	1.7	0.7	1.9	0.6	2.0	0.7	1.8	0.7	1.1	0.3	2.3	0.3	3.4	0.3	2.2	0.3	2.1	0.3	1.4
Cu	0.9	0.5	0.9	0.8	0.9	0.7	0.9	1.1	1.0	1.2	0.5	1.4	0.4	2.8	0.4	2.5	0.5	2.3	0.5	1.9
Fe	1401.6	0.6	1419.2	0.1	1344.9	0.1	1416.3	0.5	1556.9	0.3	722.7	0.4	720.8	0.7	697.0	0.7	732.3	0.3	835.0	0.4
K	8.9	8.2	11.0	1.8	8.2	1.8	9.8	1.3	5.7	2.6	7.8	0.8	6.4	2.2	5.8	1.4	5.2	3.5	3.7	4.0
Mg	8.4	0.3	8.5	0.1	8.0	0.8	8.8	0.4	7.6	0.8	4.3	0.9	4.4	1.0	4.1	0.2	4.3	0.6	4.1	1.1
Mn	8.7	0.8	8.8	0.1	8.3	1.4	8.9	1.5	9.9	1.3	4.3	0.3	4.3	1.6	4.2	2.7	4.5	1.2	5.1	1.6
Mo	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
Na	2.2	3.3	2.1	0.6	2.1	2.7	2.2	0.4	2.1	3.8	1.4	0.7	1.9	0.9	1.1	2.6	1.4	2.3	1.3	3.0
Ni	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
P	8.5	1.6	8.4	2.0	7.9	1.3	8.4	1.1	8.9	1.3	4.2	3.5	4.3	3.2	4.2	3.3	4.4	4.0	4.6	4.7
Pb	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
S	9.6	0.4	9.8	0.7	9.2	2.9	9.8	0.3	10.5	0.9	4.9	2.9	5.0	2.1	4.7	1.3	5.0	0.3	5.8	0.6
Sr	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
Ti	0.4	0.3	0.4	0.7	0.4	1.3	0.4	1.3	0.3	1.0	0.2	1.5	0.2	1.1	0.2	1.8	0.2	1.3	0.2>	
V	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
Zn	0.5	1.6	0.5	0.7	0.4	1.4	0.5	0.8	0.5	0.3	0.2	0.6	0.2	1.0	0.2	1.0	0.2	2.2	0.3	1.6

Ref. Usuario	C-100-12		C-100-9		C-100-8		C-100-6		C-100-3		C-150-12		C-150-9		C-150-8		C-150-6		C-150-3	
Ref. LICAH	L23331_11		L23331_12		L23331_13		L23331_14		L23331_15		L23331_16		L23331_17		L23331_18		L23331_19		L23331_20	
	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD	mg/l	(%) RSD
Al	7.9	1.0	7.5	0.7	7.5	0.4	7.4	1.7	6.4	2.1	5.6	2.0	5.4	2.4	5.0	1.2	4.9	1.5	4.5	0.5
As	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
Ba	0.5>		0.5>		0.5>		0.5>		0.5>		0.5>		0.5>		0.5>		0.5>		0.5>	
Ca	3.4	0.7	3.1	0.7	3.1	0.6	3.1	1.0	3.5	0.2	2.3	0.3	2.3	0.3	2.1	0.9	2.1	0.3	2.4	0.8
Cd	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
Co	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
Cr	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
Cu	0.2	2.2	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
Fe	373.9	0.3	349.9	0.3	350.9	0.1	367.9	0.3	399.7	0.4	259.2	0.3	243.7	0.4	235.5	0.4	243.4	0.6	272.2	0.5
K	6.8	4.4	5.5	2.7	4.5	4.2	3.8	8.3	2.2	1.2	3.8	4.4	3.4	5.7	3.0	7.9	2.7	7.2	2.0	3.4
Mg	2.2	2.2	2.0	5.3	2.0	1.5	2.1	2.1	1.9	1.7	1.5	1.6	1.4	5.1	1.4	6.7	1.4	0.6	1.3	3.4
Mn	2.2	1.2	2.1	0.3	2.1	1.0	2.2	0.6	2.4	1.1	1.5	0.5	1.5	0.7	1.4	0.8	1.4	0.1	1.6	1.1
Mo	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
Na	1.0	4.2	0.9	2.2	0.8	2.6	0.9	3.1	0.8	1.9	0.8	4.1	0.6	7.9	0.7	3.1	0.7	1.5	0.8	1.9
Ni	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
P	2.3	2.4	2.1	6.4	2.0	8.6	2.2	8.9	2.2	2.6	1.6	1.7	1.4	2.1	1.4	8.1	1.3	6.6	1.7	3.4
Pb	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
S	2.9	3.6	2.4	4.8	2.4	4.8	2.5	2.4	2.7	1.8	1.8	3.6	1.8	0.8	1.7	2.6	1.7	1.8	1.9	2.7
Sr	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
Ti	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
V	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	
Zn	0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>		0.2>	

Ref. Usuario	S-50-1-0.3		S-50-1-0		S-50-0.25		S-50-0.5		S-50-1		S-50-2		S-100-1-0.3		S-100-1-0		S-100-0.25		S-100-0.5		S-100-1	
Ref. LICAH	L23332_05		L23332_06		L23332_07		L23332_08		L23332_09		L23332_10		L23332_11		L23332_12		L23332_13		L23332_14		L23332_15	
	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)
Al	12.7	0.7	8.6	0.5	1.2	7.8	14.2	0.9	15.0	1.0	13.8	1.1	6.7	0.2	5.2	2.4	5.1	0.9	6.7	2.7	7.4	1.0
As	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2	
Ba	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2	
Ca	5.9	0.7	5.6	0.9	6.0	0.5	7.0	0.4	6.4	0.5	5.3	0.5	3.1	0.5	3.1	0.8	3.2	0.3	13.0	0.5	4.0	0.3
Cd	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2	
Co	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2	
Cr	0.3	3.4	0.3	1.6	<0.2		0.4	2.2	0.4	3.3	0.3	4.2	<0.2	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		
Cu	0.4	3.1	0.4	0.6	<0.2		0.5	1.1	0.4	3.6	<0.2	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		
Fe	1497.0	0.7	672.7	1.0	1817.0	0.5	2300.8	0.7	2168.9	0.3	1740.0	0.7	791.4	0.5	368.2	0.4	1023.2	0.1	1096.7	0.9	936.1	0.6
K	1.7	3.3	1.3	8.5	1.0	5.9	1.7	3.1	1.7	1.3	1.5	7.8	1.3	6.9	<1		0.8	8.1	1.0	5.0	1.2	5.1
Mg	3.7	1.3	2.3	5.3	2.3	1.9	3.7	2.1	4.0	1.3	4.1	0.3	2.1	3.3	1.4	1.7	1.2	3.9	2.1	2.1	2.0	3.6
Mn	4.2	2.3	4.0	0.4	4.4	2.0	4.8	0.2	4.4	1.0	3.7	0.7	2.2	0.5	2.1	0.3	2.1	0.8	2.3	0.8	2.0	0.2
Mo	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2	
Na	1.2	2.0	1.1	3.4	1.2	1.3	1.4	1.8	1.9	0.3	1.2	3.5	0.8	3.0	0.7	3.4	0.7	3.3	0.9	1.5	0.8	1.9
Ni	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2	
P	4.0	3.3	3.7	6.1	<1		4.5	5.9	4.3	0.6	3.6	7.5	2.1	9.5	1.9	4.9	2.1	4.4	2.5	3.9	1.8	5.2
Pb	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2	
S	3775.1	0.6	3641.4	0.8	989.2	0.1	2144.7	0.4	3938.3	0.3	6529.1	0.9	3769.2	0.5	3863.6	0.2	963.9	0.3	1962.7	0.5	6705.3	0.3
Sr	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2	
Ti	0.2	0.4	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2	
V	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2	
Zn	0.3	0.2	<0.2		0.3	1.8	0.3	0.5	0.3	1.1	0.3	1.1	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2	

Ref. Usuario	S-100-0.25		S-100-0.5		S-100-1		S-100-2		S-150-1-0.3		S-150-1-0		S-150-0.25		S-150-0.5		S-150-1		S-150-2	
Ref. LICAH	L23332_13		L23332_14		L23332_15		L23332_16		L23332_17		L23332_18		L23332_19		L23332_20		L23332_21		L23332_22	
	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)	mg/l	RSD (%)
Al	5.1	0.9	6.7	2.7	7.4	1.0	7.1	1.0	4.1	3.2	3.8	1.2	3.7	1.2	5.0	3.5	5.3	0.4	5.4	2.4
As	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.1		<0.2		<0.2		<0.2	
Ba	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.1		<0.2		<0.2		<0.2	
Ca	3.2	0.3	13.0	0.5	4.0	0.3	3.2	0.6	2.3	0.3	2.2	0.2	2.1	0.7	2.3	1.4	2.3	1.0	2.1	0.8
Cd	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.1		<0.2		<0.2		<0.2	
Co	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.1		<0.2		<0.2		<0.2	
Cr	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.1		<0.2		<0.2		<0.2	
Cu	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		0.1	3.3	<0.2		<0.2		<0.2	
Fe	1023.2	0.1	1096.7	0.9	936.1	0.6	1003.5	0.4	464.3	0.3	244.8	0.4	699.2	1.1	726.9	0.6	723.7	0.8	622.1	0.8
K	0.8	8.1	1.0	5.0	1.2	5.1	1.2	6.9	<1		<1		<0.5		<1		<1		<1	
Mg	1.2	3.9	2.1	2.1	2.0	3.6	2.2	1.4	1.0	6.7	1.0	5.0	1.0	0.3	1.4	1.0	1.3	9.7	1.3	6.2
Mn	2.1	0.8	2.3	0.8	2.0	0.2	2.1	0.9	1.3	0.7	1.4	0.7	1.4	0.6	1.6	0.5	1.5	0.7	1.4	0.9
Mo	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.1		<0.2		<0.2		<0.2	
Na	0.7	3.3	0.9	1.5	0.8	1.9	0.7	1.2	0.6	2.4	0.5	5.3	0.5	0.5	0.6	3.1	0.6	1.8	0.6	4.2
Ni	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.1		<0.2		<0.2		<0.2	
P	2.1	4.4	2.5	3.9	1.8	5.2	2.1	8.2	1.4	6.7	1.5	4.5	1.3	3.1	1.5	9.4	1.4	5.2	1.5	5.3
Pb	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.1		<0.2		<0.2		<0.2	
S	963.9	0.3	1962.7	0.5	6705.3	0.3	3757.6	0.1	2151.9	0.4	3944.8	0.0	953.2	0.6	2057.0	0.6	4072.5	0.6	7009.1	0.4
Sr	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.1		<0.2		<0.2		<0.2	
Ti	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.1		<0.2		<0.2		<0.2	
V	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.1		<0.2		<0.2		<0.2	
Zn	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.2		<0.1		<0.2		<0.2		<0.2	

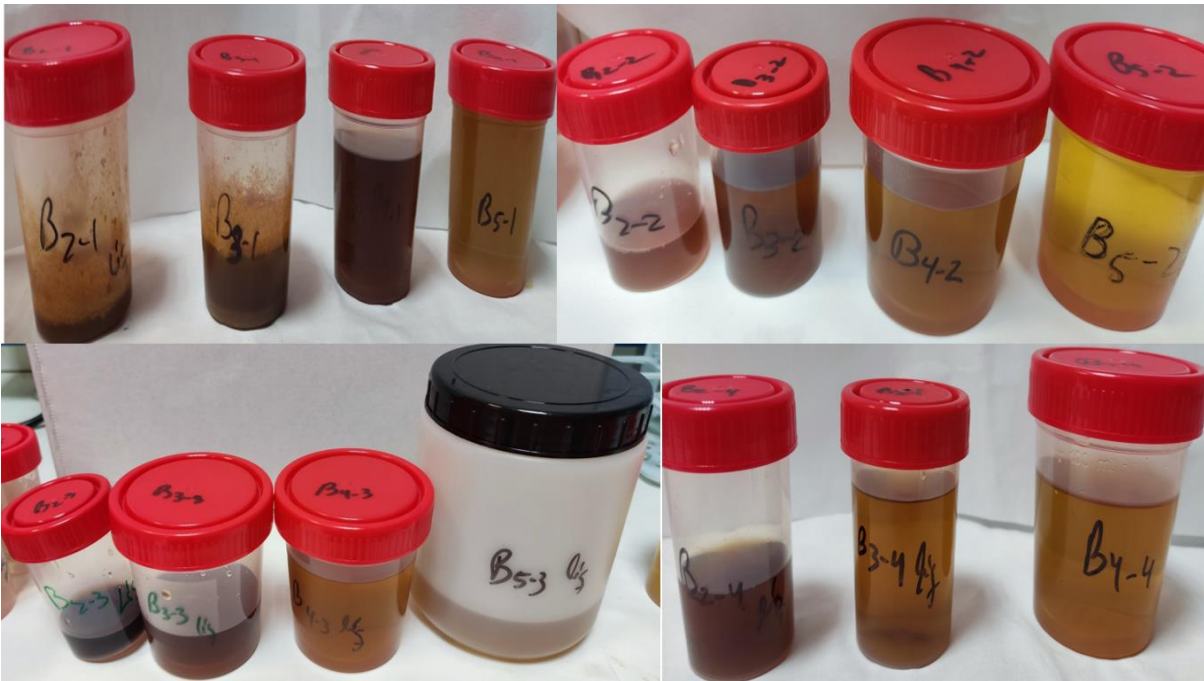
Anexo 4. Experimentos de lixiviación ácida con ácido clorhídrico.



Arriba de izquierda a derecha: C-25-12, C-25-9, C-25-8, C-25-6, C-25-3, C-50-12, C-50-9, C-50-8, C-50-6, C-50-3

Abajo de izquierda a derecha: C-100-12, C-100-9, C-100-8, C-100-6, C-100-3, C-150-12, C-150-9, C-150-8, C-150-6, C-150-3

Anexo 5. Experimentos de lixiviación ácida con ácido sulfúrico.



Arriba de izquierda a derecha: S-25-0.25, S-50-0.25, S-100-0.25, S-150-0.25, S-25-0.5, S-50-0.5, S-100-0.5, S-150-0.5

Abajo de izquierda a derecha: S-25-1, S-50-1, S-100-1, S-150-1, S-25-2, S-50-2, S-100-2