



**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL

**OPTIMIZACIÓN DE UN NUEVO PROCESO
ELECTROQUÍMICO PARA DESCONTAMINACIÓN DE
RESIDUOS FINOS DE ESCOMBRERA DE MINA**

Manuel Alberto Nogueira Henriques-Rosa

Salamanca, Diciembre del 2015



**VNiVERSIDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL

Dña. M^a del Carmen Márquez Moreno y D. José Antonio Egido Rodríguez, Profesores Titulares de los Departamentos de Ingeniería Química y Textil y de Biología Animal, Ecología, Parasitología, Edafología y Química Agrícola, respectivamente, ambos pertenecientes a la Universidad de Salamanca

INFORMAN

Que D. Manuel Alberto Nogueira Henriques-Rosa ha realizado bajo su dirección el trabajo titulado “Optimización de un nuevo proceso electroquímico para descontaminación de residuos finos de escombrera de mina”.

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos exigidos para ser presentado como tesis doctoral, expresan su conformidad con dicha presentación.

Y para que así conste firman el presente informe en Salamanca a 1 de Diciembre de 2015.

Fdo.: M^a del Carmen Márquez Moreno

Fdo.: José Antonio Egido Rodríguez

À Sofia e à Marta

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Dña. M^a del Carmen Márquez Moreno y al Dr. D. José Antonio Egido Rodríguez por haber depositado su confianza en mí para el desarrollo de este trabajo y por su ayuda y atención en cada momento que los necesité.

A la Dra. Dña. María Isabel González y a la Dra. Dña. Pilar Alonso de la Facultad de Ciencias Agrarias y Ambientales de la Universidad de Salamanca, por toda la ayuda.

A mi esposa y mis hijas, por estar conmigo siempre y brindarme con su incondicional apoyo.

A los miembros del Departamento de Ingeniería Química y Textil de la Universidad de Salamanca, por el apoyo prestado.

Al presidente del Instituto Politécnico de Tomar Dr. D. Eugénio Pina de Almeida y los Directores de la Escuela Superior de Tecnología de Tomar Dr. D. Luís Merca y Dr. D. João Coroado por su ayuda e incentivo.

Al director de la “Unidade Departamental de Engenharias” del “Instituto Politécnico de Tomar” Dr. D. Rui Sant’Ovaia y a mis colegas de la Comisión del “Curso de Engenharia do Ambiente e Biológica” y del “Curso de Especialização Tecnológica em Qualidade Ambiental” Dra. Dña. Cecília Baptista y Dra. Dña. Natércia Santos que de diversas maneras fueron facilitadores de mi trabajo en el ámbito de esta tesis.

Al Ingeniero D. Pedro Neves, técnico superior del “Curso de Engenharia Eléctrica” del “Instituto Politécnico de Tomar” por su ayuda con aparatos de control de intensidad de corriente eléctrica y apoyo técnico.

Índices

ÍNDICE

1 – INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 – Relevancia del tema.....	3
1.2 – Objetivo y descripción de los capítulos	6
2 – ANTECEDENTES.....	15
2.1– El problema del arsénico en el ambiente	15
2.1.1 - Contaminación con arsénico antropogénico.....	16
2.1.2 - Contaminación con arsénico geogénico.....	18
2.1.3 – Arsénico en aguas superficiales.....	18
2.1.4 – Arsénico en aguas subterráneas.....	19
2.1.5 – Arsénico en fluidos geotérmicos.....	20
2.1.6 - Arsénico en la biota.....	21
2.1.7 - Arsénico en suelos y sedimentos	22
2.1.8 - Arsénico en el aire.....	25
2.1.9 - Epidemiología.....	27
2.2 – Atenuación natural	28
2.2.1 – Inmovilización por adsorción en fases sólidas.....	29
2.2.1.1 – Por óxidos hidratados de Fe, Al y Mn.....	30
2.2.1.2 – Por minerales arcillosos.....	31
2.2.1.3 – Mejoría de adsorción por presencia de cationes	32
2.2.1.4 – Competición con aniones.....	32
2.2.1.5 – Efecto de la materia orgánica del suelo (MOS).....	32
2.2.2 – Conversión entre As (III) y As(V).....	33
2.2.2.1 – Oxidación por hidróxidos de Fe	34
2.2.2.2 – Oxidación por hidróxidos de Mn	34
2.2.2.3 – Oxidación por hidróxidos sobre minerales arcillosos	35
2.2.2.4 – Reacciones redox debidas al sulfuro	36
2.2.2.5 – Reacciones redox inducidas por la MOS	36
2.2.3 – Biotransformación del As	37
2.2.4 – Hiperacumulación de As en plantas	38
2.3 – Estado de la situación actual en procesos de descontaminación del arsénico de los suelos y de los residuos	39
2.3.1 – Tecnologías de descontaminación de suelos <i>ex situ</i>	39
2.3.1.1 – Separación física.....	39
2.3.1.2 - Lavado.....	40
2.3.1.2.1 – Movilización con quelatos.	40
2.3.1.2.2 – Movilización con ácidos.....	42

2.3.1.2.3 – Movilización con bases	42
2.3.1.2.4 – Movilización con soluciones salinas	43
2.3.2 – Tecnologías de descontaminación <i>in situ</i>	44
2.3.2.1 – Barreras reactivas	44
2.3.2.2 - Electrocínética	46
2.3.2.3 – Estabilización y Solidificación	49
2.3.2.3.1 – Precipitación	50
2.3.2.3.2 – Encapsulación	51
2.3.2.3.3 – Absorción	52
2.3.2.3.4 – Adsorción	52
2.3.2.4 – Vitrificación	52
2.3.2.5 – Descontaminación microbiológica	53
3 – MATERIALES Y MÉTODOS	57
3.1 – Determinación de humedad	57
3.1.1. Principio	57
3.1.2. Material y aparatos	57
3.1.3. Procedimiento	57
3.2 – Determinación del pH	58
3.2.1. Principio	58
3.2.2. Material y aparatos	58
3.2.3. Reactivos	59
3.2.4. Procedimiento	59
3.3 – Análisis mecánico	60
3.3.1. Principio	60
3.3.2. Material y aparatos	60
3.3.3. Reactivos	61
3.3.4. Procedimiento	61
3.4 – Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (método del acetato amónico)	64
3.4.1. Principio	64
3.4.2. Material y aparatos	64
3.4.3. Reactivos	65
3.4.4. Procedimiento	65
3.5 – Determinación de Cationes de Cambio (Ca, Mg, K y Na) por Absorción Atómica	68
3.5.1. Principio	68
3.5.2. Material y aparatos	69
3.5.3. Reactivos	69
3.5.4. Procedimiento	69

3.6 – Determinación del C, S y N	71
3.6.1. Principio	71
3.6.2. Material y aparatos.....	71
3.6.3. Procedimiento	71
3.7 – Determinación de arsénico y metales totales por espectroscopia de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP).....	72
3.7.1. Principio	72
3.7.2. Material y aparatos.....	72
3.7.3. Reactivos	73
3.7.4. Procedimiento.....	73
3.8 – Determinación de arsénico y metales asimilables	74
3.8.1. Principio	74
3.8.2. Material y aparatos.....	74
3.8.3. Reactivos	75
3.8.4. Procedimiento.....	75
3.9 - Análisis estadístico	75
3.9.1 - Distribución normal	76
3.9.2 - Rechazo de datos	78
3.9.3 – Análisis de varianza	80
3.10 – Instalación experimental y procedimiento.....	81
3.10.1. Instalación experimental.....	81
3.10.2. Procedimiento experimental.....	83
4 – RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	91
4.1- Recogida de muestras.....	91
4.1.1. Localización del proyecto.....	91
4.1.2. Toma de muestras.....	93
4.2 – Caracterización de los residuos/suelos.....	97
4.2.1. Muestras simples.....	98
4.2.1.1 – Humedad.....	98
4.2.1.2 – pH.....	99
4.2.1.3 – Distribución del tamaño de las partículas	100
4.2.1.4 – Capacidad de cambio catiónico (CEC).....	101
4.2.1.5 – Cationes de cambio (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+})	102
4.2.1.6 – Carbono (C), azufre (S) y nitrógeno (N)	103
4.2.1.7 – Arsénico y metales pesados (Fe, Cu, Mn, Pb, Zn y W)	104
4.2.1.8 – Arsénico y metales pesados asimilables.....	108
4.2.2. Muestras compuestas.....	121
4.2.2.1 – Humedad.....	122
4.2.2.2 – pH.....	123

4.2.2.3 – Distribución de tamaño.....	123
4.2.2.4 – As y metales pesados	124
4.2.2.5 – As y metales asimilables	126
4.2.2.6 – Análisis estadístico de los resultados	128
4.3 – Estudios previos.....	130
4.3.1. Extracción química por lavado secuencial.....	131
4.3.2. Extracción secuencial química y electrocinética	140
4.4 – Estudios de optimización del proceso	148
4.4.1. Selección del mejor reactivo	149
4.4.2. Selección del mejor procedimiento de separación de fases	158
4.4.3. Verificación de la reproducibilidad de las extracciones.....	164
4.5 – Optimización de las variables de extracción electroquímica	174
4.5.1 – Optimización de la concentración del reactivo de extracción	175
4.5.2 – Optimización de la razón líquido/sólido	185
4.5.3 – Optimización de la corriente eléctrica aplicada.....	204
4.5.4 – Optimización del tiempo de extracción.....	219
4.5.5 – Eficacia de la extracción electroquímica con ácido cítrico	232
4.6 – Estudios de modelación.....	240
4.6.1 – Modelos cinéticos aplicados	241
4.6.1.1 – Modelo de difusión intraparticular	241
4.6.1.2 – Modelo de Elovich	243
4.6.1.3 – Modelo de two first-order reactions.....	244
4.6.2 – Modelación de la extracción	246
4.6.2.1 – Aplicación de los modelos a la extracción de As	246
4.6.2.2 – Aplicación de los modelos a la extracción de Fe	249
4.6.2.3 – Aplicación de los modelos a la extracción de Mn.....	252
4.6.2.4 –Evaluación de los modelos aplicados	255
4.6.3 – Influencia de las variables de proceso en los modelos cinéticos	257
4.6.3.1 – Influencia de las variables de proceso en el modelo de extracción de As	258
4.6.3.2 – Influencia de las variables de proceso en el modelo de extracción de Fe	269
5 – CONCLUSIONES.....	295
6 - NOMENCLATURA.....	303
7 – BIBLIOGRAFÍA	309
Anejo A – Caracterización de las muestras.....	349
Anejo B - Correlaciones estadísticas.....	361
Anejo C - Optimización del proceso	391

<i>Anejo D - Gráficos de valores de variables de proceso.....</i>	<i>425</i>
<i>Anejo E - Ajustes a modelos cinéticos.....</i>	<i>457</i>
<i>Anejo F - Influencia de las variables de proceso en la cinética de extracción.....</i>	<i>477</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Planes de trabajo iniciales y de tanteo para las fases 1ª y 2ª.	10
Figura 1.2 - Planes de trabajo de optimización para las fases 3ª y 4ª.	11
Figura 2.1 – Diagrama pH-Eh para el arsénico a 25°C, adaptado de Wang y Jiao (2014).	23
Figura 2.3 – Distribución de las especies de arsénico en función del pH (Yu et al., 2007).	29
Figura 2.3 – Mecanismo de Challenger para el camino de metilación del arsénico.	37
Figura 2.4 – Ejemplo de aplicación de barreras reactivas con vista de perfil lateral (a) y vista superior (b) (Adaptado de Czurda y Haus, 2002).	45
Figura 2.5 – Proceso de descontaminación de suelo por vitrificación in situ. Adaptado de Fernández (2008).	53
Figura 3.1 – Determinación del porcentaje de humedad en pesasustancias.	58
Figura 3.2 – Vasos donde se hizo la determinación del pH de 4 de las 12 muestras.	59
Figura 3.3 – Análisis mecánico por pipeta de Robinson para 5 de las muestras y para el blanco.	63
Figura 3.4 – Preparación de los tubos de percolación.	66
Figura 3.5 – Percolación y recogida del lixiviado.	66
Figura 3.6 – Aparato de destilación de Bouat y matraz de titulación con color verde indicador de exceso de NH ₃ .	68
Figura 3.7.- Analizador de CNS	72
Figura 3.8 – Extracción electrocinética para muestras simples con detalle de los electrodos usados, vaso de agitación/electrolisis, aparatos de control de corriente eléctrica y recuperación de la fracción líquida por filtración.	82
Figura 3.9 – Montaje del conjunto de reactor, agitación y electrodos para extracción electrocinética de las muestras compuestas.	83
Figura 3.10 – Fase de filtración de la suspensión inmediatamente después de la extracción	85
Figura 3.11 – Residuo al final de 12 horas de filtración.	85
Figura 3.12 – Pulverización y homogeneización del residuo extractado seco.	86
Figura 3.13 – Agitador orbital con temperatura controlada.	87
Figura 3.14 – Filtración para determinación del As, Fe y Mn asimilables.	87

Figura 4.1 – Aspecto de la balsa de finos de Barruecopardo, la zona más contaminada de la mina desactivada.	92
Figura 4.2 – Laguna artificial de Barruecopardo.	93
Figura 4.3 – Localización de la mina de Barruecopardo en la Península Ibérica y de los puntos de recogida de muestras.	94
Figura 4.4 – Localización de los sitios de recogida de las muestras 1, 2, 3, 4, 5 y 6 en la mina de Barruecopardo y detalle de los puntos exactos donde se hizo la toma.	96
Figura 4.5 – Localización de los sitios de recogida de las muestras 7, 8 y 9 en la mina de Barruecopardo y sus cercanías. Detalle de los puntos exactos donde se hizo la toma.	97
Figura 4.6 – Valores promedio de humedad en las muestras simples.	99
Figura 4.7 – Valores promedio de pH obtenidos en 25 mm de agua y en 25 mm de KCl 1mol/L para las muestras simples.	100
Figura 4.8 – Distribución del tamaño de las partículas en las muestras simples.	101
Figura 4.9 – Valores promedio de CEC obtenidos en las muestras simples.	102
Figura 4.10 – Valores promedio de concentraciones de cationes de cambio obtenidos en las muestras simples.	103
Figura 4.11 –Concentraciones de carbono, azufre y nitrógeno en las muestras simples.	104
Figura 4.12 –Concentraciones medias de As y Fe en las muestras simples.	105
Figura 4.13 –Concentraciones de As y Fe; valor medio en la balsa de finos.	106
Figura 4.14 –Concentraciones promedio de Cu, Mn, Pb y Zn en las muestras simples.	107
Figura 4.15 – Valor promedio de la concentración de volframio en todas las muestras simples.	107
Figura 4.16 – Valores relativos y absolutos del As asimilable en las muestras simples.	109
Figura 4.17 – Valores relativos del As asimilable y del pH para las muestras simples.	110
Figura 4.18 – Valores relativos del As asimilable y de la clase de tamaño correspondiente a las partículas de arena fina.	111
Figura 4.19 – Valores relativos del As asimilable y de extracción química después de las 3 etapas para las muestras simples.	113
Figura 4.20 – Valores relativos y absolutos del Cu asimilable en las muestras simples.	114

Figura 4.21 – Valores relativos del Cu asimilable y para la fracción de arcilla en las muestras simples.	115
Figura 4.22 – Valores relativos y absolutos del Fe asimilable en las muestras simples.	116
Figura 4.23 – Valores relativos y absolutos del Mn asimilable en las muestras simples.	117
Figura 4.24 – Valores relativos y absolutos del Pb asimilable en las muestras simples.	118
Figura 4.25 – Valores relativos y absolutos del Zn asimilable en las muestras simples.	120
Figura 4.26 – Comparación entre humedad media de las muestras de la balsa de finos y humedad en las muestras compuestas I y II.	122
Figura 4.27 – Comparación entre pH medio de las muestras de la balsa de finos y pH en las muestras compuestas I y II.	123
Figura 4.28 – Comparación entre la distribución de tamaño media de las muestras de la balsa de finos y la distribución de tamaño en las muestras compuestas I y II.	124
Figura 4.29 – Concentración de As en las muestras de la balsa de finos, su valor medio y su valor en las muestras mezcladas compuestas I y II.	125
Figura 4.30 – Concentración de Fe en las muestras de la balsa de finos, su valor medio y su valor en las muestras mezcladas compuestas I y II.	125
Figura 4.31 – Concentración de Mn en las muestras de la balsa de finos, su valor medio y su valor en las muestras mezcladas compuestas I y II.	126
Figura 4.32 – Concentración de As asimilable en las muestras de la balsa de finos, su valor medio y su valor en las muestras mezcladas compuestas I y II.	127
Figura 4.33 – Concentración de Fe asimilable en las muestras de la balsa de finos, su valor medio y su valor en las muestras mezcladas compuestas I y II.	127
Figura 4.34 – Concentración de Mn asimilable en las muestras de la balsa de finos, su valor medio y su valor en las muestras mezcladas compuestas I y II.	128
Figura 4.35 – Aparato de agitación.	131
Figura 4.36 – Valores absolutos y relativos de extracción química de As en la 1ª extracción con HCl 0,2 mol/l.	132
Figura 4.37 – Valores absolutos y relativos de extracción química de As en la 2ª extracción con HCl 1,0 mol/L.	133
Figura 4.38 – Valores absolutos y relativos de extracción química de As en la 3ª extracción con NaOH 0,2 mol/l.	134

Figura 4.39 – Extracción acumulativa de las tres etapas en relación a las concentraciones iniciales de As (excepto la muestra 4B cuyo total es apenas hasta la 2ª extracción).	135
Figura 4.40 – Valores absolutos en las 3 extracciones de As, excepto para la muestra 4B. Las 2ª y 3ª extracciones de las muestras 6, 7 y 8 están truncadas para mejorar la sensibilidad de la escala.	136
Figura 4.41 – Valores relativos en las 3 extracciones de As, excepto para la muestra 4B.	137
Figura 4.42 – Valores relativos en las 3 extracciones de As para las cuatro clases de tamaño de las partículas de las muestras.	139
Figura 4.43 – Valores absolutos y relativos del As extraído en las diferentes extracciones simultáneas, en las dos etapas y en el total de la secuencia de extracción para la muestra 4A	142
Figura 4.44 – Valores absolutos y relativos del As extraído en las diferentes extracciones simultáneas, en las dos etapas y en el total de la secuencia de extracción para la muestra 6.	143
Figura 4.45 – Valores absolutos y relativos del As extraído en las diferentes extracciones simultáneas, en las dos etapas y en el total de la secuencia de extracción para la muestra 9A.	143
Figura 4.46 – Valores absolutos y relativos del As asimilable por comparación con la concentración de As inicial en las diferentes extracciones simultáneas y en el total de la secuencia de extracción para la muestra 4A.	145
Figura 4.47 – Valores absolutos y relativos del As asimilable por comparación con la concentración de As inicial en las diferentes extracciones simultáneas y en el total de la secuencia de extracción para la muestra 6.	146
Figura 4.48 – Valores absolutos y relativos del As asimilable por comparación con la concentración de As inicial en las diferentes extracciones simultáneas y en el total de la secuencia de extracción para la muestra 9A.	147
Figura 4.49 – Extracciones de As con diferentes reactivos y comparación con la concentración inicial en la muestra compuesta I.	152
Figura 4.50 – Extracciones de Fe con diferentes reactivos y comparación con la concentración inicial en la muestra compuesta I.	153
Figura 4.51 – Extracciones de Mn con diferentes reactivos y comparación con la concentración inicial en la muestra compuesta I.	153
Figura 4.52 – Contenido de As asimilable en el residuo resultante de las extracciones con los diversos reactivos de extracción y comparación con el valor de la concentración de As asimilable en la muestra compuesta I.	154

Figura 4.53 – Contenido de Fe asimilable en el residuo resultante de las extracciones con los diversos reactivos de extracción y comparación con el valor de la concentración de Fe asimilable en la muestra compuesta I.	155
Figura 4.54 – Contenido de Mn asimilable en el residuo resultante de las extracciones con los diversos reactivos de extracción y comparación con el valor de la concentración de Mn asimilable en la muestra compuesta original.	155
Figura 4.55 – Concentración de As extraído con los diferentes procedimientos de separación de fases.	160
Figura 4.56 – Concentración de Fe extraído con los diferentes procedimientos de separación de fases.	161
Figura 4.57 – Concentración de Mn extraído con los diferentes procedimientos de separación de fases.	162
Figura 4.58 – Concentración de As asimilable en el residuo sujeto a los diferentes procedimientos de separación de fases.	163
Figura 4.59 – Concentración de Fe asimilable en el residuo sujeto a los diferentes procedimientos de separación de fases.	163
Figura 4.60 – Concentración de Mn asimilable en el residuo sujeto a los diferentes procedimientos de separación de fases.	163
Figura 4.61 – Evolución de la temperatura en las cuatro repeticiones de la extracción electroquímica de verificación de la reproductibilidad del método de extracción.	166
Figura 4.62 – Evolución de la corriente eléctrica en las cuatro repeticiones de la extracción electroquímica de verificación de la reproductibilidad del método de extracción.	167
Figura 4.63 – Evolución del potencial aplicado en las cuatro repeticiones de la extracción electroquímica de verificación de la reproductibilidad del método de extracción.	168
Figura 4.64 – Concentración de As extraído en las cuatro repeticiones de la extracción de verificación de la reproductibilidad del método de extracción.	169
Figura 4.65 – Concentración de Fe extraído en las cuatro repeticiones de la extracción de verificación de la reproductibilidad del método de extracción.	169
Figura 4.66 – Concentración de Mn extraído en las cuatro repeticiones de la extracción de verificación de la reproductibilidad del método de extracción	170
Figura 4.67 – Concentración del As asimilable en el residuo resultante de las cuatro repeticiones de la extracción de verificación de la reproductibilidad del método de extracción.	171

Figura 4.68 – Concentración del Fe asimilable en el residuo resultante de las cuatro repeticiones de la extracción de verificación de la reproducibilidad del método de extracción.	171
Figura 4.69 – Concentración del Mn asimilable en el residuo resultante de las cuatro repeticiones de la extracción de verificación de la reproducibilidad del método de extracción.	172
Figura 4.70 – Concentración del As extraído de la muestra compuesta I para las diferentes concentraciones del ácido cítrico usado como extractante.	177
Figura 4.71 – Concentración del Fe extraído de la muestra compuesta I para las diferentes concentraciones del ácido cítrico usado como extractante.	178
Figura 4.72 – Concentración del Mn extraído de la muestra compuesta I para las diferentes concentraciones del ácido cítrico usado como extractante.	178
Figura 4.73 – Concentraciones de As (a), Fe (b) y Mn (c) extraídos de la muestra compuesta I para las diferentes concentraciones del ácido cítrico usado como extractante. Ampliación.	180
Figura 4.74 – Concentración del As asimilable en el residuo de la muestra compuesta I para las diferentes concentraciones del ácido cítrico usado como extractante.	181
Figura 4.75 – Concentración del Fe asimilable en el residuo de la muestra compuesta I para las diferentes concentraciones del ácido cítrico usado como extractante.	182
Figura 4.76 – Concentración del Mn asimilable en el residuo de la muestra compuesta I para las diferentes concentraciones del ácido cítrico usado como extractante.	183
Figura 4.77 – Concentraciones de elementos asimilables iniciales y asimilables y no extraídos después del tratamiento electroquímico para: a) As, b) Fe, c) Mn. Influencia de la concentración de ácido cítrico.	184
Figura 4.78 – Extracciones en curso para la optimización de la mejor razón líquido-sólido.	187
Figura 4.79 – Concentración del As extraído de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido-sólido.	189
Figura 4.80 – Concentración del Fe extraído de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido-sólido.	190
Figura 4.81 – Concentración del Mn extraído de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido-sólido.	191
Figura 4.82 – Concentraciones de As (a), Fe (b) y Mn (c) extraídos de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido/sólido. Ampliación.	193
Figura 4.83 – Concentración del As asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido-sólido.	194

Figura 4.84 – Concentración del Fe asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido-sólido.	196
Figura 4.85 – Concentración del Mn asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido-sólido.	197
Figura 4.86 – Concentraciones de elementos asimilables iniciales y asimilables y no extraídos después del tratamiento electroquímico para: a) As, b) Fe, c) Mn. Influencia de la concentración de la relación líquido/sólido.	199
Figura 4.87 – Concentraciones de As (a), Fe (b) y Mn (c) extraídos de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido/sólido manteniendo constante la cantidad de sólido o de líquido.	202
Figura 4.88 – Concentraciones de As (a), Fe (b) y Mn (c) asimilables de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido/sólido manteniendo constante la cantidad de sólido o de líquido.	203
Figura 4.89 – Concentración del As extraído de la muestra compuesta I para los diferentes valores de corriente eléctrica.	207
Figura 4.90 – Concentración del Fe extraído de la muestra compuesta I para los diferentes valores de corriente eléctrica.	208
Figura 4.91 – Concentración del Mn extraído de la muestra compuesta I para los diferentes valores de corriente eléctrica.	209
Figura 4.92 – Concentraciones de As (a), Fe (b) y Mn (c) extraídos de la muestra compuesta I para las diferentes intensidades de corriente eléctrica.	211
Figura 4.93 – Concentración del As asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para los diferentes valores de corriente eléctrica.	212
Figura 4.94 – Concentración del Fe asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para los diferentes valores de corriente eléctrica.	214
Figura 4.95 – Concentración del Mn asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para los diferentes valores de corriente eléctrica.	215
Figura 4.96 – Concentraciones de elementos asimilables iniciales y asimilables y no extraídos después del tratamiento electroquímico para: a) As, b) Fe, c) Mn. Influencia de la intensidad de corriente.	216
Figura 4.97 – Correlación entre la cantidad de Fe asimilable en la muestra I tratada electroquímicamente y la intensidad de corriente.	217
Figura 4.98 – Porcentaje de masa total extraída, obtenida por diferencia entre las masas secas del residuo antes y después de la extracción y comparación con la masa de Fe extraída. Influencia de la intensidad de corriente eléctrica.	218
Figura 4.99 – Concentración del As extraído de la muestra compuesta I para los diferentes tiempos de extracción.	222

Figura 4.100 – Concentración del Fe extraído de la muestra compuesta I para los diferentes tiempos de extracción.	223
Figura 4.101 – Concentración del Mn extraído de la muestra compuesta I para los diferentes tiempos de extracción.	224
Figura 4.102 – Concentraciones de As (a), Fe (b) y Mn (c) extraídos de la muestra compuesta I para los diferentes tiempos de extracción.	225
Figura 4.103 – Concentración del As asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para los diferentes tiempos de extracción.	226
Figura 4.104 – Concentración del Fe asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para los diferentes tiempos de extracción.	228
Figura 4.105 – Concentración del Mn asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para los diferentes tiempos de extracción.	229
Figura 4.106 – Concentraciones de elementos asimilables iniciales y asimilables y no extraídos después del tratamiento electroquímico para: a) As, b) Fe, c) Mn. Influencia del tiempo de extracción.	230
Figura 4.107 – Porcentaje de masa total extraída, obtenida por diferencia entre las masas secas del residuo antes y después de la extracción y comparación con la masa de Fe extraída. Influencia del tiempo.	231
Figura 4.108 – Ajuste de la concentración de As extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Difusión Intraparticular (línea).	247
Figura 4.109 – Ajuste de la concentración de As extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Elovich (línea).	248
Figura 4.110 – Ajuste de la concentración de As extraída experimentalmente (puntos) al modelo de two first-order reactions (línea).	249
Figura 4.111 – Ajuste de la concentración de Fe extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Difusión Intraparticular (línea).	250
Figura 4.112 – Ajuste de la concentración de Fe extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Elovich (línea).	251
Figura 4.113 – Ajuste de la concentración de Fe extraída experimentalmente (puntos) al modelo de two first-order reactions (línea).	252
Figura 4.114 – Ajuste de la concentración de Mn extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Difusión Intraparticular (línea).	253
Figura 4.115 – Ajuste de la concentración de Mn extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Elovich (línea).	254
Figura 4.116 – Ajuste de la concentración de Mn extraída experimentalmente (puntos) al modelo de two first-order reactions (línea).	255

Figura 4.117 – Ajuste de la concentración de As extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Elovich (línea) para distintas intensidades de corriente eléctrica.	259
Figura 4.118 – Ajuste de la concentración de As extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Elovich (línea) para distintas razones líquido/sólido.	261
Figura 4.119 – Ajuste de la concentración de As extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Elovich (línea) para distintas concentraciones de ácido cítrico.	262
Figura 4.120 – Comparación de las curvas de extracción de As experimental (Q_{Exp}) y calculada (Q_{Calc}) para valores medios de variables estudiadas en el rango analizado: CE=600 mA, Rz=10 y Cr=0,8.	263
Figura 4.121 – Comparación de las curvas de extracción experimental y calculada de As con valores máximos y mínimos.	264
Figura 4.122 – Comparación de todos los valores experimentales y los valores obtenidos por el modelo para el As en distintas condiciones de operación.	265
4.123 – Superficie de respuesta para la extracción de As con variación de la corriente eléctrica y del tiempo.	266
Figura 4.124 – Superficie de respuesta para la extracción de As con variación de la concentración y del tiempo.	267
Figura 4.125 – Superficie de respuesta para la extracción de As con variación de la corriente eléctrica y de la concentración.	268
Figura 4.126 – Ajuste de la concentración de Fe extraída experimentalmente (puntos) al modelo de difusión (línea) para distintas intensidades de corriente eléctrica.	269
Figura 4.127 – Ajuste de la concentración de Fe extraída experimentalmente (puntos) al modelo de difusión (línea) para distintas razones líquido/sólido.	271
Figura 4.128 – Ajuste de la concentración de Fe extraída experimentalmente (puntos) al modelo de difusión (línea) para distintas concentraciones de ácido cítrico.	272
Figura 4.129 – Comparación de las curvas de extracción de Fe experimental (Q_{Exp}) y calculada (Q_{Calc}) para valores medios de variables estudiadas en el rango analizado: CE=600 mA, Rz=10 y Cr=0,8.	273
Figura 4.130 – Comparación de todos los valores experimentales y los valores obtenidos por el modelo para el Fe en distintas condiciones de operación.	274
Figura 4.131 – Superficie de respuesta para la extracción de Fe con variación de la corriente eléctrica y del tiempo.	276
Figura 4.132 – Superficie de respuesta para la extracción de Fe con variación de la razón líquido-sólido y del tiempo.	277

Figura 4.133 – Superficie de respuesta para la extracción de Fe con variación de la concentración y del tiempo.	278
Figura 4.134 – Superficie de respuesta para la extracción de Fe con variación de la corriente eléctrica y de la concentración.	279
Figura 4.135 – Superficie de respuesta para la extracción de Fe con variación de la corriente eléctrica y de la concentración.	280
Figura 4.136 – Ajuste de la concentración de Mn extraída experimentalmente (puntos) al modelo de difusión (línea) para distintas intensidades de corriente eléctrica.	281
Figura 4.137 – Ajuste de la concentración de Mn extraída experimentalmente (puntos) al modelo de difusión (línea) para distintas razones líquido/sólido.	282
Figura 4.138 – Ajuste de la concentración de Mn extraída experimentalmente (puntos) al modelo de difusión (línea) para distintas concentraciones de ácido cítrico.	283
Figura 4.139 – Comparación de las curvas de extracción de Mn experimental (QExp) y calculada (QCalc) para valores medios de variables estudiadas en el rango analizado: CE=600 mA, Rz=10 y Cr=0,8.	285
Figura 4.140 – Comparación de todos los valores experimentales y los valores obtenidos por el modelo para el Mn en distintas condiciones de operación.	286
Figura 4.141 – Superficie de respuesta para la extracción de Mn con variación de la corriente eléctrica y del tiempo.	288
Figura 4.142 – Superficie de respuesta para la extracción de Mn con variación de la razón líquido-sólido y del tiempo.	289
Figura 4.143 – Superficie de respuesta para la extracción de Mn con variación de la concentración y del tiempo.	290
Figura 4.144 – Superficie de respuesta para la extracción de Mn con variación de la corriente eléctrica y de la concentración.	291
Figura 4.145 – Superficie de respuesta para la extracción de Mn con variación de la corriente eléctrica y de la concentración.	292

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Valores de t para intervalos de aceptación del 95%	77
Tabla 3.2. Valores críticos para pruebas de discordancia de 5% y 1% para un valor extremo simple en una muestra normal. (APHA, AWWA y WPCF, 1992)	79
Tabla 4.1 – Caracterización visual de las muestras recogidas en Barruecopardo.	95
Tabla 4.2 – Correlaciones entre la concentración del As y las concentraciones de los otros metales pesados en las muestras.	108
Tabla 4.3 – Correlaciones del As asimilable para las variables en estudio en dos grupos de muestras y para todas las muestras juntas (valores obtenidos en el ajuste de las gráficas B6-B14 del anejo B).	112
Tabla 4.4 – Correlaciones del Cu asimilable para las variables en estudio en las muestras de la balsa de finos y para todas las muestras juntas (valores obtenidos en el ajuste de las gráficas B15-B23 del anejo B).	115
Tabla 4.5 – Correlaciones del Fe asimilable para las variables en estudio en dos grupos de muestras y para todas las muestras juntas (valores obtenidos en el ajuste de las gráficas B24-B26 del anejo B).	117
Tabla 4.6 – Correlaciones del Mn asimilable para las variables en estudio en dos grupos de muestras y para todas las muestras juntas (valores obtenidos en el ajuste de las gráficas B27-B29 del anejo B).	118
Tabla 4.7 – Correlaciones del Pb asimilable para las variables en estudio en dos grupos de muestras y para todas las muestras juntas (valores obtenidos en el ajuste de las gráficas B30-B33 del anejo B).	119
Tabla 4.8 – Correlaciones del Zn asimilable para las variables en estudio en dos grupos de muestras y para todas las muestras juntas (valores obtenidos en el ajuste de las gráficas B34-B37 del anejo B).	121
Tabla 4.9 – Tabla Anova para la comparación de las muestras compuestas I y II	129
Tabla 4.10 – Tabla Anova para la comparación de los análisis realizados a la muestra compuesta I	129
Tabla 4.11 – Tabla Anova para la comparación de los análisis realizados a la muestra compuesta II	130
Tabla 4.12 – Correlaciones entre la extracción y la granulometría para todas las muestras, para las muestras de la balsa de finos y para las muestras concentradas.	138
Tabla 4.13 – Valores absolutos y relativos de las diferentes extracciones y de la secuencia de extracción de As en las muestras 4A, 6 y 9A.	144

Tabla 4.14 – Valores absolutos y relativos del As asimilable en los residuos resultantes de las extracciones y en la secuencia de extracción de las muestras 4A, 6 y 9A.	149
Tabla 4.15 – Condiciones de extracción para la selección de reactivo de extracción.	150
Tabla 4.16 – Precios actuales en dólares por tonelada para C ₆ H ₈ O ₇ , EDTA, KH ₂ PO ₄ , HCl y NaOH obtenidos respectivamente en Alibaba 2015a, 2015b, 2015c, 2015d y 2015e.	157
Tabla 4.17 – Condiciones de extracción electroquímica para la selección de procedimiento de separación de fases.	158
Tabla 4.18 – Condiciones de extracción electroquímica para la verificación de reproducibilidad de las extracciones.	165
Tabla 4.19 – Condiciones de extracción para la optimización de la concentración de reactivo de extracción.	176
Tabla 4.20 – Condiciones de extracción para la optimización de la relación líquido/sólido en el proceso manteniendo la cantidad de sólido constante.	186
Tabla 4.21 – Condiciones de extracción para la optimización de la relación líquido/sólido en el proceso manteniendo la cantidad de líquido constante.	201
Tabla 4.22 – Condiciones de extracción para la optimización de la corriente eléctrica aplicada en el proceso.	205
Tabla 4.23 – Condiciones de extracción para la optimización del tiempo de extracción utilizado en el proceso.	220
Tabla 4.24 – Condiciones óptimas de extracción electroquímica para eliminación de As de una muestra compuesta por residuos contaminados (mina de Barruecopardo).	233
Tabla 4.25. Rendimientos de eliminación obtenidos en las condiciones óptimas de extracción electroquímica con ácido cítrico.	233
Tabla 4.26 – Resumen de los valores del coeficiente de determinación (R ²) y del error relativo medio (ARE) para los tres modelos estudiados y para los tres contaminantes estudiados.	256
Tabla 4.27 – Resultados de la extracción de As en el estudio de la corriente eléctrica.	259
Tabla 4.28 – Resultados de la extracción de As en el estudio de la razón líquido-sólido.	260
Tabla 4.29 – Resultados de la extracción de As en el estudio de la concentración de ácido cítrico.	261
Tabla 4.30 – Resultados de la extracción de Fe en el estudio de la corriente eléctrica.	269
Tabla 4.31 – Resultados de la extracción de Fe en el estudio de la razón líquido-sólido.	270

Tabla 4.32 – Resultados de la extracción de Fe en el estudio de la concentración de ácido cítrico.	271
Tabla 4.33 – Resultados de la extracción de Mn en el estudio de la corriente eléctrica.	281
Tabla 4.34 – Resultados de la extracción de Mn en el estudio de la razón líquido-sólido.	282
Tabla 4.35 – Resultados de la extracción de Mn en el estudio de la concentración de ácido cítrico.	283

1. Introducción

1 – INTRODUCCIÓN

1.1 – Relevancia del tema

La preocupación con la preservación y recuperación del medio ambiente, para garantizar la calidad de vida de las poblaciones, ha ganado fuerza en los años 60 y 70 del siglo XX. Esta actitud ha sido estimulada por la creciente identificación de los problemas ambientales locales y globales. A partir de entonces, las leyes antipolución fueron sistematizadas en algunos de los países más desarrollados e industrializados. Al principio estas leyes tenían un carácter más correctivo y se preocupaban sobre todo del control de la polución debida a las actividades de producción industrial. En los años 80 estas actitudes tuvieron un expreso desarrollo cuando el tema ha empezado a tener mayor importancia en el medio técnico y científico.

El reconocimiento de que la calidad del suelo también puede significar un problema para la salud pública y presentar riesgos para los ecosistemas, solo se ha consolidado muchos años después por comparación con la polución de las aguas y del aire. En otras palabras, mientras en relación con la calidad del agua y del aire ya se tenía mucha legislación y había entidades especializadas para aplicarla, la cuestión de la calidad de los suelos era un tema todavía totalmente académico.

La consolidación y el crecimiento de la conciencia ecológica a nivel global y, como consecuencia, la presión para la gestión racional y ambientalmente adecuada de los recursos y del espacio natural, ha sido plasmada en el informe de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) de 1987 titulado “Nuestro Futuro Común”. En este informe se han trazado las líneas conductoras del desarrollo sostenible, como la salida para las amenazas a la supervivencia humana y para la calidad de vida de las poblaciones en todo el mundo. También se ha difundido la percepción global de que, para alcanzar este nuevo paradigma, debemos considerar la cuestión ambiental como una de las dimensiones fundamentales de los problemas relacionados con el desarrollo mundial.

El término “polución” del suelo es normalmente usado en referencia a la presencia de sustancias que, de alguna manera, alterarán negativamente su calidad y así afectarán a la calidad del agua subterránea y superficial, la fauna y flora de una región o presentarán un riesgo para la población que, de forma directa o indirecta, tiene contacto con el mismo suelo.

La recuperación de áreas degradadas se está transformando en un desafío, una vez que los ensayos de remediación han demostrado que la recuperación total de esas áreas, en la mayoría de los casos, no es posible por limitaciones técnicas, por necesitar demasiado tiempo y porque, en muchos casos, los recursos financieros no están disponibles para tal rehabilitación.

Debido a la complejidad del sistema suelo/contaminante, existe la necesidad de estudiar y planificar la recuperación individual de cada caso, para los diversos contaminantes presentes en el suelo. Este estudio, en la mayoría de las ocasiones, economiza tiempo y dinero en la posterior etapa de recuperación. Es también necesario definir cuáles son las técnicas de remediación que pueden ser usadas y financieramente viables.

La denominación “técnicas de remediación” se refiere a todas las técnicas que posibilitan la recuperación de un área contaminada a través del bloqueo parcial o total de la ruta del contaminante o por su eliminación, disminución o eliminación del potencial tóxico del mismo.

Debido a la dificultad de degradación o de extracción y transporte de determinados contaminantes o limitaciones debidas a la estructura de los suelos, muchas técnicas son poco eficientes o incluso ineficientes. Se piensa que, en algunos casos, dos o más técnicas pueden ser combinadas para mejorar la remediación de determinados elementos tóxicos. Por esto es muy importante el desarrollo y optimización de nuevas técnicas para la eliminación de contaminantes de suelos o de residuos mineros aún no estudiados, para que se puedan asociar a otras técnicas ya conocidas, posibilitando la remediación en una gama más amplia de situaciones. Son pocos los estudios desarrollados con la intención de aprovechar esta línea de investigación, sobre todo en relación a la adaptación de las técnicas existentes y las técnicas nuevas.

Es siempre importante saber que la restauración para devolver al suelo contaminado a sus condiciones originales es técnicamente imposible o financieramente inviable, pero se puede descontaminar o restaurar hasta un punto en el que se considere que la contaminación sea inocua para el medioambiente. Esto no es una solución de compromiso sino de respeto a la biosfera toda vez que, en la naturaleza, hay concentraciones de fondo de todos los metales y de muchos compuestos orgánicos excepto de los compuestos orgánicos antropogénicos.

Otro problema en relación con la gestión de residuos sólidos, emparentado con el problema de la contaminación de suelos, es el problema de los residuos finos resultantes de las operaciones de extracción de minerales. Relaves con partículas muy finas generalmente tienen el mayor potencial para proporcionar un impacto significativo, especialmente en el largo plazo. Estos materiales, resultantes de los procesos industriales de transformación física de rocas en partículas de muy baja granulometría para las posteriores operaciones químicas de extracción de metales,

genera una arena fina con una gran superficie de contacto con el medio ambiente, exponiendo una amplia gama de metales pesados al ambiente. Los dos principales procesos de distribución ambiental de estos contaminantes son la lixiviación por acción del agua de las lluvias, con la consecuente contaminación de las aguas subterráneas y superficiales y, en la estación seca, el transporte a través de los vientos de las partículas más finas. Este transporte puede procesarse a grandes distancias y provocar la contaminación de suelos agrícolas así como afectar la calidad del aire. Los residuos expuestos al ambiente en las balsas de finos de la industria de minas de la región de Salamanca incluyen contaminantes como el arsénico, cadmio, calcio, cromo, cobre, hierro, plomo, magnesio, manganeso, mercurio, molibdeno, níquel, radio, selenio, plata, torio, uranio, vanadio y zinc. En general, el hierro se encuentra en mayores concentraciones pero el arsénico es el más peligroso, no solo por sus efectos en los seres humanos en particular, sino también en el ambiente en general, debido a su total ausencia de los procesos biológicos y los grandes efectos deletéreos especialmente porque sus concentraciones en los sitios de deposición son muchas veces superiores a las concentraciones ambientales de fondo.

El tratamiento de estos residuos con el fin de eliminar arsénico es, por tanto, necesario. Sin embargo, este tipo de procedimientos tiene una característica especial, ya que no solo hay que tener en cuenta la cantidad de arsénico eliminada y la remanente después del procesado, sino también la parte de ésta que está biodisponible debido a que existen procesos de descontaminación en los que, a pesar de que se extraen cantidades importantes de contaminante, la cantidad residual biodisponible es superior a la que tiene el residuo sin procesar, lo que hace que el peligro ambiental no solo siga existiendo sino que esté incrementado.

Por tanto, cualquier estudio realizado con la finalidad de eliminar arsénico en los residuos generados en las operaciones de extracción de minerales en minería deberá tener en cuenta tanto la cantidad de arsénico eliminado como la biodisponibilidad del mismo en la cantidad remanente.

Por otra parte y teniendo en cuenta que, en los residuos de minería, el arsénico está acompañado de metales pesados, es muy importante analizar la eficacia del método de descontaminación en relación con esos metales, en concreto, en relación con un metal que aunque sin el mismo potencial de toxicidad esté presente en el residuo a descontaminar en altas concentraciones como es el caso del hierro y también en relación con uno que esté presente en bajas concentraciones, como es el caso del manganeso.

1.2 – Objetivo y descripción de los capítulos

De acuerdo con la problemática desarrollada y encuadrada en el apartado I.1 de esta introducción, se ha iniciado una línea de investigación que incide en el estudio de residuos de escombreras de mina con altas concentraciones de arsénico y de metales pesados expuestos a la lixiviación ambiental y su remediación, utilizando un nuevo proceso con dos vectores de descontaminación: uno químico y otro eléctrico.

El objetivo inicial del trabajo es hacer una caracterización física y química de los residuos de una mina de wolframio de Barruecopardo (provincia de Salamanca) para posteriormente seleccionar determinadas muestras con necesidad de remediación para arsénico y metales pesados y aplicarles el método de tratamiento elegido, verificando la capacidad de remediación del mismo. El arsénico y los metales pesados bioasimilables persistentes en las muestras después de su remediación también serán analizados ya que son un reminisciente de contaminación e interesa comprobar si están dentro de los límites máximos admitidos por ley.

El segundo objetivo del trabajo es llevar a cabo un estudio secuencial de las mejores condiciones de trabajo para la extracción de arsénico, hierro y manganeso y la consiguiente descontaminación de la muestra. Para ello, se procederá a optimizar el proceso electroquímico propuesto una vez comprobada su viabilidad para la remediación de las muestras estudiadas. Se realizarán estudios de optimización del proceso en sí mismo y de optimización de las variables de extracción. Respecto a la optimización del proceso, se harán estudios en relación con el mejor reactivo químico a utilizar, el mejor procedimiento de separación de fases y se verificará la reproducibilidad de las extracciones. Respecto a la optimización de las variables de extracción, que pueden ser manipuladas para la optimización de la extracción, se estudiarán: concentración del reactivo de extracción, razón líquido-sólido que es la razón entre el volumen de disolución de reactivo de extracción y la masa fija de muestra, la corriente eléctrica aplicada a través de dos electrodos de grafito separados por una distancia fija y con una superficie mojada constante y proporcional al volumen total dentro del reactor, y el tiempo de extracción. Simultáneamente con el estudio de optimización, se estudiará también la concentración de los mismos metales en la forma biodisponible en el residuo post-extracción y su comparación con la concentración pre-extracción. La planificación del trabajo se ha hecho de forma que las etapas estudiadas condicionan las etapas siguientes a través de la fijación secuencial de los valores optimizados en cada etapa anterior.

El tercer objetivo del trabajo es realizar un estudio cinético para evaluación del mejor modelo de simulación de la extracción. El modelo obtenido a partir de los datos empíricos debe permitir prever la extracción a partir de valores diferentes a los utilizados en el estudio cinético.

El trabajo se puede dividir en cinco fases. En una primera fase se caracteriza el residuo a descontaminar en términos de propiedades físicas y químicas:

- Determinación de la humedad y análisis mecánico (distribución del tamaño de las partículas),
- Caracterización química de los residuos: Capacidad de cambio catiónico (CEC), Cationes de cambio (Na, K, Ca y Mg), Metaloides y Metales pesados (As, Fe, Cu, Mn, Pb, Zn y W), Carbono (C), azufre (S) y nitrógeno (N), pH.

Una segunda fase de tanteo para demostración de la factibilidad de la utilización de las dos fuerzas extractivas simultáneamente:

- Demostración de la posibilidad de utilización de la corriente eléctrica para amplificar el potencial de extracción química,
- Elección del reactivo de extracción,
- Diseño del reactor de extracción.

Una tercera fase de elección y de optimización de las condiciones de trabajo y definición de las condiciones de garantía de la calidad:

- Optimización del procedimiento de extracción para garantía de reproductibilidad,
- Optimización del procedimiento para la extracción de bioasimilables,
- Establecimiento de criterios de garantía de la calidad de los resultados

En la cuarta fase se procederá a la optimización de cuatro variables operacionales fijando el valor optimizado para la mejor extracción de As y, si es posible, también para la mejor extracción de As asimilable:

- Optimización de la concentración de reactivo de extracción,

- Optimización de la razón líquido-sólido entre el volumen de reactivo de extracción y la masa seca de residuo,
- Optimización de la corriente eléctrica aplicada,
- Optimización del tiempo de extracción.

En las figuras 1.1 y 1.2 aparece un esquema del plan de trabajo de las cuatro fases anteriores.

La quinta y última fase es de modelación y se buscará el modelo empírico basado en una correlación estadística que pueda prever la extracción dentro de las fronteras estudiadas del sistema. Será el modelo que mejor se adapte a los valores de extracción obtenidos para un conjunto de extracciones con variación de la concentración del reactivo, razón líquido-sólido, corriente eléctrica y tiempo. El modelo deberá permitir la sustitución de variables manipuladas con la intención de poder prever la extracción para valores diferentes de los elegidos en la determinación. Constará de los siguiente pasos:

- Extracciones para obtención de valores experimentales para determinación del mejor modelo para la extracción de arsénico, hierro y de manganeso,
- Determinación del mejor modelo empírico para los valores obtenidos experimentalmente,
- Criterios de calidad para el ajuste de los modelos estudiados,
- Modelo de respuesta a la manipulación de las variables.

Esta disertación se organizó de la siguiente forma:

Capítulo 1 – Introducción: relevancia del tema, objetivos y organización del documento

Capítulo 2 – Revisión bibliográfica: antecedentes sobre contaminación y descontaminación de arsénico

Capítulo 3 – Materiales y Métodos: descripción de los métodos de análisis utilizados

Capítulo 4 – Resultados y discusión: presentación y análisis de los resultados experimentales.

Capítulo 5 – Conclusiones.

Capítulo 6 – Bibliografía.

Anejo A – Caracterización de las muestras

Anejo B – Correlaciones estadísticas

Anejo C – Optimización del proceso

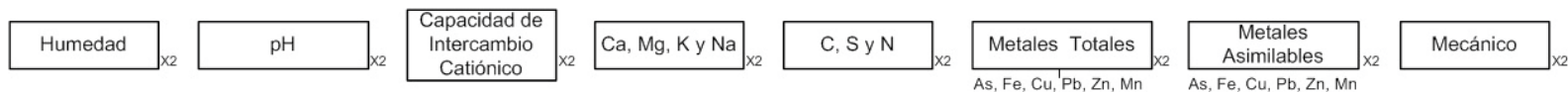
Anejo D – Gráficos de valores de variables de proceso

Anejo E – Ajustes a modelos cinéticos

Anejo F – Influencia de las variables de proceso en la cinética de extracción

1ª Fase

- Programa de Trabajo Inicial



2ª Fase

- Experiencia de tanteo para verificación factibilidad de la tesis de trabajo

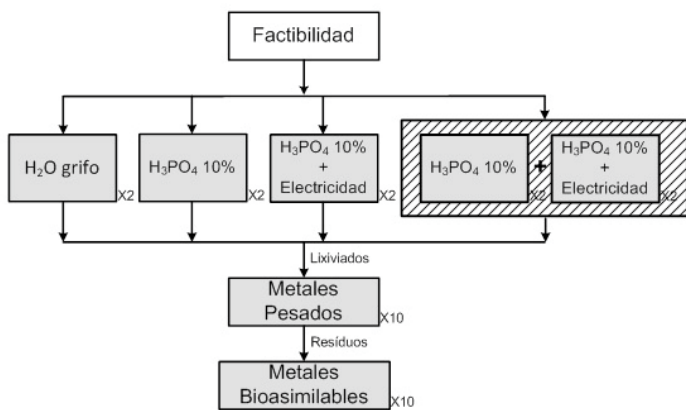
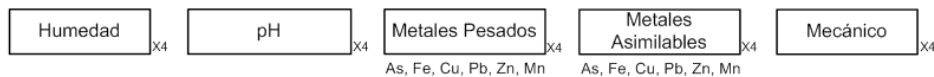


Figura 1.1 - Planes de trabajo iniciales y de tanteo para las fases 1ª y 2ª.

- Programa de Trabajo Inicial



3ª y 4ª Fases

- Programa de Optimización

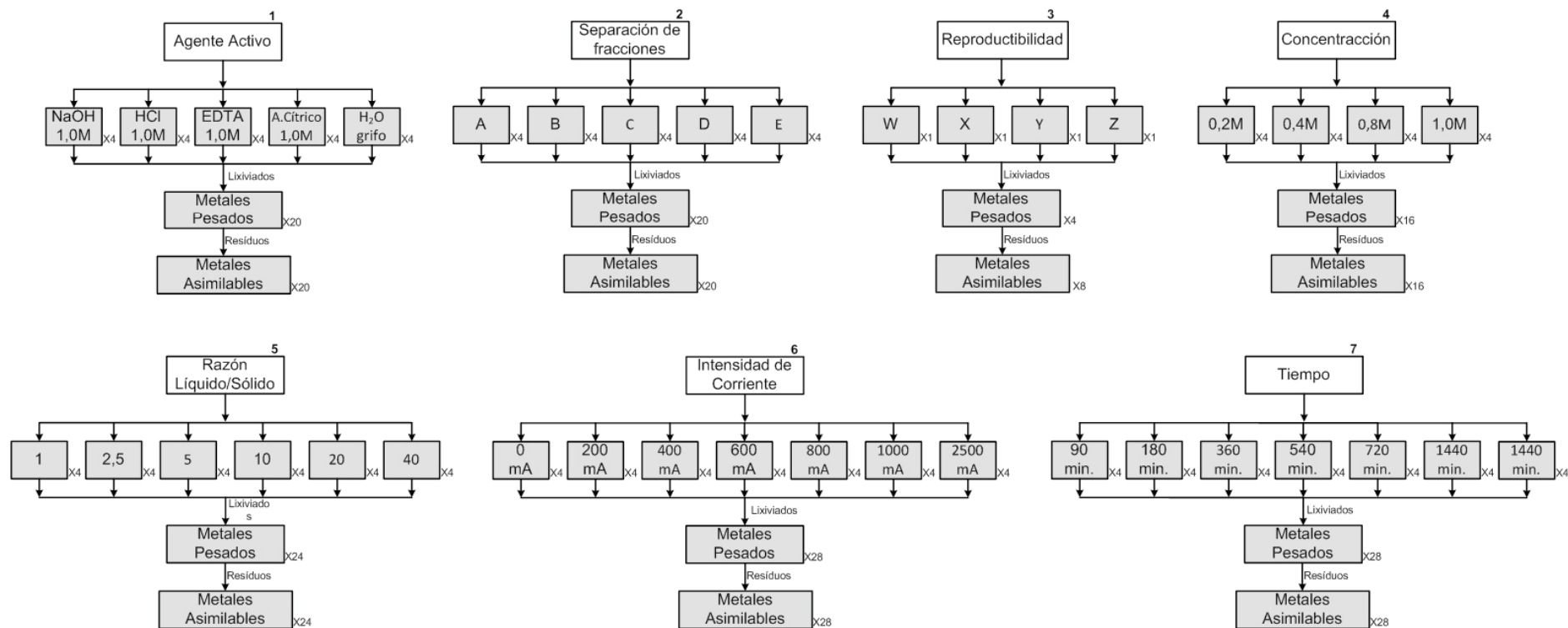


Figura 1.2 - Planes de trabajo de optimización para las fases 3ª y 4ª.

2. Antecedentes

2 – ANTECEDENTES

En este capítulo se va a realizar una revisión bibliográfica sobre la contaminación y la descontaminación con arsénico.

2.1– El problema del arsénico en el ambiente

El arsénico es un elemento metaloide que puede presentarse en una variedad de estados de oxidación: -III, +III, 0 y +V distribuidos tanto por especies orgánicas como inorgánicas y estas formas posibles dependen de la cantidad y tipo de adsorbentes, del pH, del potencial redox y de la actividad microbiana (Yong y Mulligan, 2004). El arsénico metálico (0) raramente se encuentra y el estado de oxidación -III sólo se encuentra en ambientes extremadamente reducidos. Las formas trivalentes y pentavalentes positivas son las más comunes en suelos y rocas. El Arsénico (V) es menos tóxico que el As (III) y también es termodinámicamente más estable (Pous *et al.*, 2015). El arseniato (As(V)) es más predominante en condiciones aerobias mientras que el arsenito (As(III)) predomina en condiciones anaerobias.

El arsénico y sus compuestos se encuentran en toda la superficie terrestre, es el vigésimo elemento más abundante y es el constituyente principal de más de 200 especies minerales (Matschullat, 2000). La concentración típica en las rocas varía entre 0,1 y 40 mg/kg con una media aritmética entre 5-6 mg/kg según algunos autores (Kabata-Pendias y Pendias, 1995) y entre 3-5 mg/kg según otros (Backer y Chesnin, 1975; Koljonen, 1992), O'Shea *et al.* en 2015 recomienda valores de 4.8, 3.1 y 0.2 mg/kg respectivamente para rocas superficiales, medianas e inferiores de la corteza terrestre. En Voivodina (Serbia) se han determinado 3,1 mg/kg de As en rocas (Jovanovic *et al.*, 2012), estos valores son consistentes en su variación geográfica y también son consistentes en su variación temporal. Las concentraciones más elevadas ocurren en asociaciones con sulfuros como la arsenopirita y la pirita y pueden llegar a valores sustancialmente más elevados como 200 mg/kg en Piedmont, New Jersey (Mumford *et al.*, 2014).

El arsénico en el ambiente viene de dos fuentes posibles, la geogénica y la antropogénica. La fuente antropogénica es resultante de actividades industriales dispersas por el planeta que juegan un papel importante en la contaminación de suelos, aguas y aire. La contaminación de suelos es más localizada pero puede tener impacto ambiental. La contribución antropogénica al ambiente se estima en valores de 28000 a 54000 t/año en todo el mundo y el de las deposiciones totales incluyendo las geogénicas entre 30000 y 78000 t/año (Reimann, 2009), la extracción de arsénico del ambiente es de unas 30000 t/año (Grinham, 2014). Los compuestos inorgánicos de arsénico como el arseniato de calcio, el arseniato de plomo, el arseniato de sodio y muchos otros son usados en la agricultura como plaguicidas. La contaminación con estos productos no termina con la aplicación agrícola. No hay que olvidar la introducción en el medio ambiente de soluciones ricas en compuestos de arsénico como residuos industriales (Mahimairaja *et al.*, 2005). El arsénico se usaba también en soluciones de arseniato de cobre cromado (chromated copper arsenate – CCA) como conservante de maderas causando gran contaminación en las cercanías de estas unidades industriales (Clarke *et al.*, 2015).

La contaminación con arsénico antropogénico disminuyó en el siglo XX a partir de los años 60, sobre todo en la agricultura, debido a la comprensión de las características tóxicas del arsénico y a la conciencia de la necesidad de implementación de medidas de seguridad alimentaria (Molin *et al.* 2015). El mayor problema de contaminación con arsénico deriva de los residuos mineros que, a veces, desde hace siglos siguen siendo lixiviados, para posteriormente, contaminarse las aguas con varios metales pesados o compuestos de metales pesados, incluyendo el arsénico.

2.1.1 - Contaminación con arsénico antropogénico

Hoy, las principales actividades antropogénicas que introducen arsénico en el ambiente son la minería de metales no ferrosos y las fundiciones, el procesamiento y la combustión de combustibles fósiles, el tratamiento de maderas, la producción y aplicación de pesticidas, aguas residuales de producción de cerdos y aves, fertilizantes fosfatados, el depósito y la incineración de residuos municipales e industriales (Appleton, Cave y Wragg, 2012; Chen *et al.*, 2013). Las principales entradas de arsénico en los suelos son en forma de pesticidas, pero cantidades substanciales son también liberadas hacia el aire y el agua (US Department of Health and Human Services, 2000). Se estima que un 19% del arsénico que circula por el suelo se lixiviana y pasa al agua (Wang y Mulligan, 2006) pero su fijación depende mucho de la cantidad y naturaleza de las fases

absorbentes sobre todo óxidos de hierro y aluminio, pH, potencial Redox y presencia de ligandos competitivos (Martin *et al.*, 2014).

La contaminación debida a residuos mineros, normalmente por su lixiviación, contiene altas concentraciones de arsénico y constituye una fuente potencial de riesgo ambiental. En Canadá, existen informes que totalizan la entrada de arsénico en el lago Moira (Ontario) en 3,5 toneladas por año debido al procesamiento minero local (Wang y Mulligan, 2006a), y se estiman 220 toneladas de trióxido de arsénico, altamente tóxico, que son enterradas en Yellowknife (Northwestern Territories) y que amenazan el agua subterránea y superficial en kilómetros alrededor de la mina. En suelos de áreas mineras de la provincia de Salamanca se han encontrado valores de As total que varían desde 5,5 mg/kg a 150 mg/kg, con una mediana de 26,5mg/kg, y de As soluble en agua de 0,004 a 0,107 mg/kg (García Sánchez *et al.*, 2010).

En las menas de las minas, el arsénico existe en varias formas como la arsenopirita o pirita arsenical (FeS_2 rica en As), arseniatos y asociado con oxihidróxidos de hierro (Wang y Mulligan, 2006).

En Llallagua, altiplano Boliviano, en las márgenes del río Catavi existe un complejo minero inactivo de estaño en cuyas escombreras se han determinado concentraciones de arsénico de 4606 mg/kg. Estas escombreras son también ricas en casiterita ligada a hierro que se supone es el principal agente controlador de la movilidad del arsénico soluble porque las concentraciones de este metaloide son más bajas ($<2550 \mu\text{g/l}$) que lo que corresponde a pesar de las condiciones ácidas ($\text{pH}=2,5$) ideales para su solubilización (Romero *et al.*, 2014).

El lago artificial de la mina a cielo abierto de San Telmo es un pozo de 130 m de profundidad, en el Cinturón Ibérico de Piritas en territorio Español. Se trata de una mina de extracción de mineral de sulfuro polimetálico en actividad desde la prehistoria pero con su apogeo durante un siglo entre la segunda mitad del siglo XIX y el final de la primera mitad del siglo XX. La producción ha disminuido hasta el cierre de la mina en 1989. El agua del lago es altamente ácida ($\text{pH}=2,8$) y contaminada con una gran variedad de metales pesados. En relación al arsénico, su concentración baja de la superficie hasta el fondo del lago respectivamente entre los 64 y los 35 $\mu\text{g/l}$ (Cánovas *et al.*, 2015).

La incidencia cada vez mayor de la toxicidad del arsénico (As) llevó a la Organización Mundial de la Salud (OMS) para reducir el valor crítico en agua potable de 50 a 10 $\mu\text{g} /\text{l}$ en 1993 (World Health Organization, 2011). Esta acción fue tomada de forma paralela a los esfuerzos mundiales para reducir las entradas de arsénico antropogénico en las fuentes de agua potable.

2.1.2 - Contaminación con arsénico geogénico

La presencia de arsénico en el ambiente resulta también de enriquecimientos naturales y es intensificada por las actividades antropogénicas. El arsénico natural se encuentra especialmente en rocas volcánicas y en los productos resultantes de su exposición a los elementos, cenizas volcánicas, rocas sedimentarias marinas, depósitos minerales hidrotérmicos y combustibles fósiles incluyendo el carbón y el petróleo (Smedley y Kiniburgh, 2002; Bundschuh y Maity, 2015).

El arsénico existe naturalmente en una variedad de minerales en el suelo en varias formas de compuestos inorgánicos. Los minerales más comunes donde se encuentra arsénico son la arsenopirita (FeAsS), el rejalgar (AsS) y el oropimente (As_2S_3). Estos minerales se encuentran en general asociados a minería sulfurosa u otra minería metálica (Wang y Mulligan, 2006).

La concentración de arsénico en suelos no contaminados es de 0,1 a 40 mg/kg, con una media global de 10 mg/kg (Rosas-Castor *et al.*, 2014).

2.1.3 – Arsénico en aguas superficiales

El nivel normal de arsénico en el agua potable se sitúa en valores inferiores a 5 $\mu\text{g/L}$ (Health Canada, 2003); por ejemplo, en un estudio hecho en Canadá, las concentraciones normales en aguas superficiales y subterráneas es de 1 a 2 $\mu\text{g/L}$ (Ministry of Water, Land and Air Pollution, Province of British Columbia, 2002) y un estudio de las aguas de consumo en Chipre los valores obtenidos son inferiores a 6 $\mu\text{g/L}$ (Andra *et al.*, 2014), aunque arroyos alimentados por aguas subterráneas con altos niveles de arsénico pueden también contener niveles de arsénico más altos como, por ejemplo, en la ciudad de Virden (Manitoba) donde los niveles llegan a 65-70 $\mu\text{g/L}$ (OSMONICS, 2002). En Europa las concentraciones más altas son las existentes en el río Bravona (Córcega) con 3000 $\mu\text{g/L}$ (Nan, 2013).

2.1.4 – Arsénico en aguas subterráneas

Las concentraciones de arsénico en aguas subterráneas son, en general, más altas que las de las aguas superficiales. En el estudio sobre las concentraciones de arsénico en Canadá existe referencia de concentraciones de 230 µg/L en el agua de un pozo de 1.000 m de un campo petrolífero en Ellis Port (Alberta), pero se han encontrado concentraciones de 580 µg/L en aguas subterráneas de una área de minería de sulfuros en Bowen Island (British Columbia) y de hasta 11.000 µg/L cerca de la instalación de preservación de maderas en Vancouver (British Columbia) (Wang y Mulligan, 2006).

El Arsénico (As) de origen geogénico en el agua subterránea en los Alpes occidentales se asocia generalmente con acuíferos en roca cristalina. Los Macizos Cristalinos Externos (MCE) se destacan en particular por las ocurrencias de concentraciones elevadas de As en las aguas subterráneas. Estas concentraciones en el agua subterránea se deberán a las rocas con minerales de sulfuro y arsénico como la pirita y la arsenopirita que abundan en los MCE. En un estudio que tuvo lugar entre 1996 y 2011 en 493 fuentes, se detectaron concentraciones totales de arsénico bastante variables con mínimos por debajo del valor crítico de 10 µg/l dado por la World Health Organization (2011) pero máximos de 370 µg /l (Tisserand, 2014).

En Bangladesh y en el estado Indiano de Bengala occidental, aunque existan fuentes antropogénicas de arsénico (por ejemplo, fundiciones), los problemas de contaminación más graves son de origen geoquímico natural. Las concentraciones de arsénico en condiciones naturales del agua subterránea reportadas en la literatura se encuentran entre 0,5 µg/l y 5000 µg/l. Los óxidos de hierro, aluminio y manganeso son probablemente las fuentes y los sumideros más importantes para el arsénico en los sedimentos del acuífero (Brunsting y McBean, 2014).

En el suroeste de China, en la provincia de Guangxi, se encuentra el área continua de karst más grande del mundo. El acuífero kárstico se está convirtiendo en un recurso cada vez más importante en muchos países y en la actualidad suministra una cuarta parte del agua potable del mundo. Los antecedentes geológicos de las rocas carbonatadas, la estructura espacial no homogénea subterránea, el fuerte proceso dinámico del karst y su característica hidro-química única, son características que afectan a la migración de arsénico en el agua subterránea del karst. Un estudio incidió sobre la cuenca río subterráneo Longzhai, en particular en la captación del agua de Lihu donde se cogieron 13 muestras. Las concentraciones de arsénico obtenidas en las muestras variaron entre $12,50 \pm 50$ µg/l y $126,19 \pm 73$ µg/l (Zhang *et al.*, 2014).

2.1.5 – Arsénico en fluidos geotérmicos

Los flujos geotérmicos están asociados con cuatro causas diferentes: volcanes activos, zonas de colisión continental, sistemas de *rift* continental asociados con vulcanismo activo y *rifts* continentales no asociados a los volcanes. Birkle y Bundschuh (2007) han identificado la mezcla geotérmica subterránea de flujos ricos en arsénico con acuíferos fríos como el principal problema ambiental en la contaminación por arsénico. Sin embargo, en algunos casos, las aguas superficiales ricas en arsénico se encuentran en los ríos y lagos cercanos a las descargas de fuentes de flujos geotérmicos (Cumbal *et al.*, 2009), o en los lagos de las calderas volcánicas (López *et al.*, 2009).

En los sistemas geotérmicos profundos, las condiciones reductoras prevalecen. El arsénico está presente como As (III) y la solución está sub-saturada con respecto a la arsenopirita y otros minerales de arsénico. El estado de saturación de aguas geotérmicas con respecto a la arsenopirita depende de la temperatura del yacimiento. Para temperaturas entre 150 y 250°C, el arsénico aparece más ligado a la pirita que como arsenopirita, o como asociado con óxidos de hierro. A temperaturas más altas, se puede encontrar arsenopirita (FeAsS) y otros minerales de arsénico (Webster y Nordstrom, 2003).

El arsénico puede estar presente en los yacimientos geotérmicos, así como en las descargas de las fuentes y en los gases de fumarolas. Sin embargo, las concentraciones más altas de arsénico se encuentran en aguas antiguas y ricas en sales de Na-Cl (hasta decenas de miles $\mu\text{g}/\text{l}$) que han estado en contacto con las rocas por un largo período de tiempo (Birkle *et al.*, 2010), lo que sugiere que el aumento en la concentración de arsénico es debido al tiempo más largo de residencia (y lixiviación) de las aguas. Por lo tanto, las concentraciones de arsénico son considerablemente más altas en los sistemas geotérmicos existentes en las rocas volcánicas que en los sistemas de alta y baja entalpía en rocas sedimentarias.

En México, las concentraciones estudiadas en 246 muestras de fluidos geotérmicos de todo tipo han arrojado valores medios de As que varían entre 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ y 24000 $\mu\text{g}/\text{L}$. Un análisis más cuidadoso muestra que los valores de las concentraciones en fuentes calientes varían entre 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ en agua rica en sales Ca-Na-SO₄ y 28500 $\mu\text{g}/\text{L}$ en agua rica en sales Na-Cl, pero con casi la totalidad de las concentraciones inferiores a 500 $\mu\text{g}/\text{L}$. En fuentes de agua fría la

concentraciones varían entre 10 µg/L en agua rica en Ca-HCO₃-SO₄ y 40 µg/L en agua rica en Ca-Mg-HCO₃-SO₄. Las concentraciones en agua rica en Na-Cl de pozos varían entre 880 µg/L y 25420 µg/L (López *et al.*, 2012).

Las concentraciones de Arsénico en fluidos geotérmicos, en general, son de diez a cien veces superiores a las concentraciones del agua de superficie o subterránea no contaminada (Webster y Nordstrom, 2003). Las concentraciones medidas en fuentes calientes de Meager Creek (British Columbia) se cifran en una gama de valores entre 237 y 303 µg/L con una media de 280 µg/L. Estos valores son casi 100 veces superiores a los medidos en las aguas superficiales frías correspondientes, donde los valores medios son de 5,4 µg/L (Koch *et al.*, 1999).

2.1.6 - Arsénico en la biota

Todos los organismos vivos tienen la capacidad de absorber arsénico del ambiente; la biodisponibilidad, la absorción y la toxicidad del arsénico para los organismos está influenciada por factores como la concentración y las especies de arsénico, las especies de organismos vivos, las propiedades ambientales y las concentraciones de los iones que compiten con el arsénico como el fosfato y el sulfato (Yong y Mulligan, 2004). Toda vez que el arseniato tiene un comportamiento similar al fosfato es llevado por transportadores de fosfato y reducido a arsenito por reductasas de arseniato.

Las concentraciones ambientales de fondo en la biota terrestre y de agua dulce son normalmente inferiores a 1000 µg/kg (peso húmedo). Las concentraciones observadas en plantas varían entre 9 a 1500 µg/kg (peso seco) (Larios *et al.*, 2012), pero pueden ser superiores en áreas cercanas a contaminación antropogénica o geogénica como cerca de actividad geotérmica. Se encontraron concentraciones entre 4000 y 263000 µg/kg en una hierba dañina cerca de una fundición. En la cercanía de una región minera se encontraron, en lagos contaminados, concentraciones de arsénico en macrofitas entre 150000 y 3700000 µg/kg (peso seco) y entre 700000 y 2400000 µg/kg en zooplancton (Koch *et al.*, 2000). En el mismo lugar se han encontrado niveles de arsénico en varias plantas entre 3600 y 1220000 µg/kg (peso seco), entre 490000 y 1220000 µg/kg (peso seco) en musgo y de 6400 a 2300000 µg/kg (peso seco) en líquenes y hongos.

Algunos organismos marinos pueden acumular arsénico desde concentraciones ambientales de 2 µg/l, que es el nivel típico en agua de mar, hasta, en algunos casos, concentraciones de varios cientos de miles de µg/kg (en peso seco), aunque la Organización Mundial de la Salud ha establecido un valor de

referencia toxicológica de 15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corporal por semana para la ingestión humana de arsénico inorgánico (Kucuksezgin *et al.*, 2014).

Así, las concentraciones de arsénico de cinco especies de mariscos (*M. galloprovincialis*, *E. encrasicholus*, *S. aurata*, *D. labrax* y *S. pilchardus*) recogidos en el mar Egeo en Grecia, oscilaron entre 840 y 10200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (media de 4300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ peso húmedo). También, Pell *et al.* (2013) publicaron que las concentraciones de arsénico total en las algas marinas del Golfo de Thermaikos (norte del mar Egeo, Grecia) oscilaron de 1390 a 55000 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Otro estudio reveló que los niveles de arsénico que se encuentran en la sardina y la caballa del mar Adriático oscilan, respectivamente, entre 2820-8080, 560-1060 y que para la anchoa son de 2590 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (peso húmedo) (Juresa y Blanuša, 2003). Los resultados publicados en otro artículo mostraron que los niveles de arsénico en el músculo comestible de diferentes especies de peces recogidos en el Golfo Pérsico (Irán) fue de 156 a 834 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en peso húmedo (Saei-Dehkordi *et al.*, 2010). En otros estudios, las concentraciones de arsénico en los peces de las especies más comunes de la bahía de Iskenderun, de la región del Mar Negro y de la bahía de Esmirna, Turquía, oscilaron entre valores inferiores a 100 y valores superiores a 21500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso húmedo (Yilmaz *et al.*, 2010; Gorur *et al.*, 2012; Kucuksezgin, 2014).

. Las concentraciones de arsénico total de todas las especies de este estudio son ligeramente más altas que el límite máximo recomendable. De acuerdo con varias normas el límite permitido de arsénico en pescados y mariscos para el consumo humano es de 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en peso húmedo (Tuzen, 2009). La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) ha considerado un límite máximo de arsénico igual a 1300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en peso húmedo en los peces de agua dulce como un criterio seguro para la salud humana. Los resultados de este estudio indicaron que todas las muestras de biota excedieron el límite permitido de arsénico, independientemente de su especie, ubicación o período. Estas altas concentraciones de arsénico derivan principalmente de la estructura geoquímica de la Anatolia occidental. La otra fuente de este metal también se puede atribuir a las actividades industriales en la parte interior de la bahía de Esmirna (Atalar *et al.*, 2013).

2.1.7 - Arsénico en suelos y sedimentos

La mayor parte de los compuestos de arsénico en los suelos y en los sedimentos se encuentran en las formas de As (III) y de As(V). En condiciones más oxidantes, el arsénico inorgánico se presenta sobre todo como As (V) en las formas de H_2AsO_4^- que es la especie más estable para pH entre 2 y 7, y como

HAsO_4^{2-} que es la especie más estable para pH superior a 7. El As (V) puede reducirse a As (III) en condiciones moderadamente reductoras ($\text{Eh} < 100 \text{ mV}$) (Reynolds *et al.*, 1999) siendo la forma H_3AsO_3 la más estable y predominante para el pH normal del suelo, o sea, entre 4 y 9.

Otra forma de arsénico, As(-III), es la arsenamina (AsH_3) que es gaseosa y se forma en condiciones extremadamente reductoras y de bajo pH (figura 2.1).

La biotransformación y metilación del arsénico ocurre naturalmente como resultado de la actividad microbiológica. Las especies metiladas de arsénico como el MMA (monometil arsénico), el DMA (dimetil arsénico) y el TMAO (óxido trimetil arsénico) son encontradas muy frecuentemente en los suelos (Cullen y Reimer, 1989), las especies metilarseniato monosódico y disódico son dos de los principales MMA usados como herbicidas a gran escala, para control de plagas desde los campos de algodón a los campos de golf (Yu-Ming *et al.*, 2012).

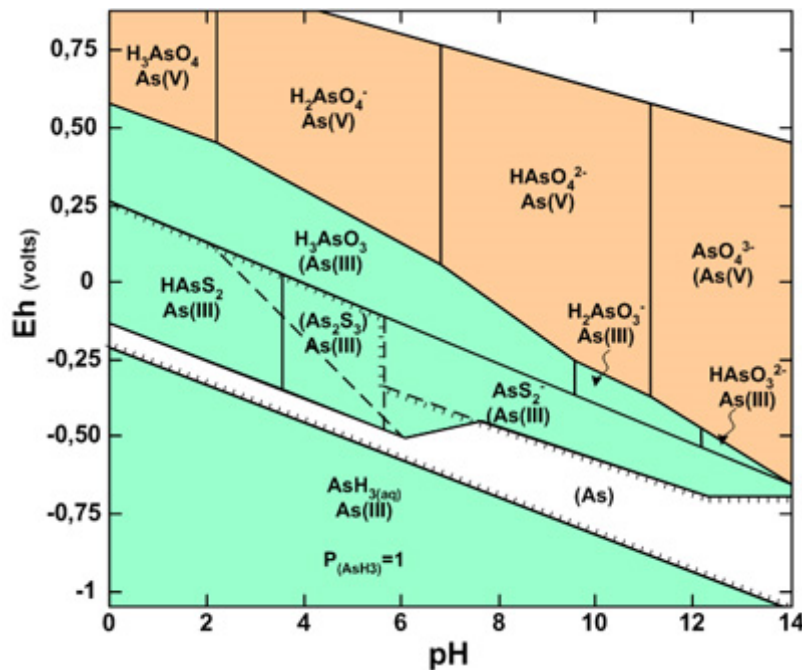


Figura 2.1 – Diagrama pH-Eh para el arsénico a 25°C, adaptado de Wang y Jiao (2014).

En los suelos y los sedimentos el arsénico se encuentra, generalmente, asociado a arcillas, hidróxidos de hierro, aluminio y manganeso bien como oxianiones minerales bien como los sulfatos, fosfatos y carbonatos que sirven como depósitos de arsénico en el ambiente (Foster, 2003). El tamaño de los granos

de las partículas sólidas del suelo y de los sedimentos tiene un papel importante en el control de la distribución y de la movilidad del arsénico. Los granos más pequeños adsorben la mayor parte del arsénico en sus superficies porque tienen una superficie específica mayor. Los minerales arcillosos y los hidróxidos de hierro, aluminio y manganeso están omnipresentes, siendo los principales componentes de las fracciones más finas y, por tanto, la mayor fuente y depósito de arsénico (Foster, 2003). De hecho, un estudio de sedimentos con extracción secuencial ha demostrado que el 60% del arsénico está retenido por óxidos de manganeso, óxidos amorfos de hierro y minerales arcillosos (Shaw, 2004). Las concentraciones de fondo en suelos varían, por ejemplo en China, entre 9,2 mg/kg (Teng *et al.*, 2014) y 6,25mg/kg (Fei *et al.*, 2014); en cambio, en la Unión Europea las concentraciones en la mayoría de los suelos están entre 3,5 y 20 mg/kg, aunque, en particular, para suelos de rocas carbonatadas es menor de 3,5 mg/kg, y para suelos de rocas metamórficas está entre 20 y 30 mg/kg (Díez *et al.*, 2009). En suelos de la provincia de Salamanca, el nivel de fondo es inferior a 10 mg/kg (García Sánchez *et al.*, 2010).

Los suelos ricos en arsénico son considerados como la fuente principal del arsénico del agua. La oxidación de sulfuros es relevante para crear las condiciones oxidantes del arsénico, lo que se postula como la causa de la contaminación de aguas superficiales y subterráneas en regiones mineras históricas y activas, así como en otras regiones no contaminadas del mundo (Mukherjee *et al.*, 2008); este proceso puede ser también catalizado por microorganismos. La oxidación resulta de la exposición de superficies potencialmente reactivas a la atmósfera y a ciertas especies de bacterias cuando los niveles freáticos bajan con las estaciones, cuando hay extracción de aguas para irrigación y cuando hay actividades mineras (Rohwerder *et al.*, 2003). También se postula que la disolución reductora de óxi-hidróxidos de Fe(II) lleva al aumento de la concentración de arsénico en las aguas subterráneas anóxicas. Esta reducción del hierro relevante para el arsénico puede tener origen microbiológico liberando el arsénico adsorbido. En un ambiente reductor, el donador de electrones puede ser la materia orgánica de los sedimentos o las entradas de compuestos orgánicos antropogénicos de los vertederos (Harvey *et al.*, 2002; McArthur *et al.*, 2004;). Harvey *et al.* (2002) afirma que la entrada de carbón en profundidad puede deberse a los modernos medios de irrigación y tendrá un papel importante en la reducción del $FeOOH$.

Los suelos de sulfatos ácidos generados por la oxidación de piritas en terrenos ricos en sulfuros son relativamente ricos en arsénico. Se encontraron valores de arsénico entre 8 y 45 mg/kg en este tipo de suelos derivados de la lixiviación de arcillas ricas en piritas (Bennet y Dudas, 2003). Los suelos de Voivodina (Serbia) contienen valores de 10 mg/kg (Jovanovic *et al.*, 2012). En

sedimentos no contaminados, las concentraciones varían entre 6 y 100 mg/kg (Ollson, 1999). En los sedimentos del puerto de Hamburgo oscilan entre 27 y 65 mg/kg, después de movilización debido a aumentos de acidez en zonas contaminadas del centro de Europa (Matschullat, 2000). Un estudio de los sedimentos de lagos en Canadá ha mostrado concentraciones entre 0,9 y 44 mg/kg con un valor medio de 5,5 mg/kg (Cook *et al.*, 1995), En la llanura de Brenta, en el noreste de Italia, el valor de fondo es de 36 mg/kg, que está por encima del valor umbral regulatorio de 20 mg/kg (Ungaro *et al.*, 2008).

En las cercanías de fuentes de contaminación como la minería, los valores de concentración son más altos y llegan a los 1570 mg/kg (Ollson, 1999) o en otro estudio en Panasqueira (Portugal) las concentraciones medias de arsénico en el polvo de la carretera de la mina son de 810,15 mg/kg pero con máximos de 3564,90 mg/kg (Candeias *et al.*, 2014) o aún en las cercanías de la mina de Au-Ag de Myungbond hay concentraciones de hasta 2383 mg/kg (Lee *et al.*, 2008), y más contaminados están los suelos de alrededor de la MinaMónica, un emplazamiento minero cerca de la localidad de Bustarviejo (Madrid), en el que los suelos tienen una contaminación por arsénico de 7940 mg/kg (Beesley, 2014). En los sedimentos de la bahía de Jingzou (China), un lugar altamente contaminado, se determinaron concentraciones de As entre 470 y 3400 mg/kg (Shaofeng *et al.*, 2012). En los sedimentos, se observaron aumentos de concentración a medida que aumentaba la profundidad del sedimento, lo que debe ser entendido como resultado de una liberación del arsénico hacia la interface sedimento/agua.

2.1.8 - Arsénico en el aire

El arsénico en el aire se encuentra particulado y es sobre todo inorgánico pero, en general, hay una pequeña fracción metilada. Las especies más abundantes dependen de las fuentes de emisión. En las cercanías de volcanes, de fundiciones y de plantas de producción de energía a partir de quema de carbón, la especie más abundante deberá ser el trióxido de arsénico As_2O_3 . Por el contrario, la arsenamina (AsH_3) se libera de los vertederos, y las especies orgánicas volátiles escapan de los suelos y de las superficies líquidas (Wang y Mulligan, 2006).

El arsénico en el aire procede de fuentes naturales y antropogénicas. Las fuentes naturales proceden de la erosión del viento, de emisiones volcánicas y de la volatilización a partir del suelo y de las superficies acuáticas. Las fuentes antropogénicas son la quema de combustibles fósiles, en especial el carbón, la producción metalúrgica, la agricultura y la incineración de residuos.

Las emisiones antropogénicas de materia particulada atmosférica en general son menos relevantes que las emisiones de las fuentes naturales, pero pueden representar la entrada de altas concentraciones de elementos tóxicos en el aire, y el arsénico es uno de ellos. Esto es especialmente importante en el caso de las actividades industriales, como la minería y la fundición (de la Campa *et al.*, 2015).

La exploración, extracción y transporte de mineral en camiones genera altas concentraciones de partículas gruesas enriquecidas en elementos tóxicos y puede tener un impacto negativo sobre los asentamientos humanos cerca de los centros mineros (Aneja *et al.*, 2012). El abandono de las operaciones mineras genera grandes cantidades de residuos mineros sólidos o líquidos no controlados; de hecho, se generan varios miles de millones de toneladas por año en todo el mundo. Las partículas finas de las escombreras sufren resuspensión y se dispersan alrededor de las zonas mineras abandonadas (Castillo *et al.*, 2013). El impacto de partículas finas después de su deposición es más importante que las partículas respirables (de la Campa *et al.*, 2013). Las partículas derivadas de las operaciones de minería pueden ser incorporadas en el polvo doméstico, que afecta a niños. De la misma manera, el transporte de residuos mineros a distancia, como en los casos de restauración ambiental después de accidentes con depósitos de embalses de residuos mineros con altas concentraciones de elementos tóxicos en las partículas, como por ejemplo el accidente de la mina de Aznalcóllar en 1998, tiene un gran impacto en la calidad del aire (Barbieri *et al.*, 2014). Las fundiciones de mineral de cobre, basadas en procesos pirometalúrgicos son las fuentes más importantes de emisiones de materia particulada atmosférica de tamaño fino y ultrafino, con alta concentración de metales y de arsénico (Csavina *et al.*, 2012; Fernández-Camacho *et al.*, 2012).

En las cercanías de una fundición de cobre en la región de Huelva muestras del aire tomadas en los alrededores, en la zona urbana, en un lugar rural, y en un lugar no contaminado para referencia de fondo, dieron como resultado que la contaminación en arsénico en partículas de diámetro inferior a 10 μm era de 0,00641 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en el aire urbano, 0,00026 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en el aire rural y 0,00001 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ como contaminación de fondo. En la fundición se tomaron también varias muestras con valores máximo de contaminación con arsénico de 2,697 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y mínimo de 0,198 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Gonzalez-Castanedo *et al.*, 2014).

Las emisiones anuales de Arsénico geogénico y antropogénico son respectivamente de 18000 y 23600 t/año (Wang y Mulligan, 2006). Las emisiones en Europa son de 575 t/año (Ciarrocca, 2012). El arsénico es eliminado de la atmósfera por deposición seca o por la lluvia. Las partículas de arsénico pueden condensarse en las partículas de polvo.

Este tipo de contaminación puede tener impacto en los suelos, plantas y los animales, y afectar a la salud humana. El impacto en el ser humano tiene que ver con la inhalación de materia particulada de menos de 10 μm de diámetro. Las concentraciones de arsénico en partículas de estas dimensiones encontradas en varios estudios hechos en ciudades canadienses variaban entre 0,0005 y 0,017 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ con un valor medio de 0,001 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, los valores típicos de fondo varían entre 0,00002 y 0,004 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Meridian Environmental, 2011).

Varios estudios epidemiológicos han evaluado la relación existente entre la exposición a esta contaminación del aire ambiente cerca de las fundiciones con el riesgo de cáncer (Csavina *et al.*, 2014). La comisión del estado de Texas para la Calidad Ambiental ha definido el valor de 0,000067 $\mu\text{g}/\text{l}$ como el valor por debajo del cual no es significativa la correlación entre la concentración de As en el aire y la ocurrencia del cáncer de pulmón (Erraguntla *et al.*, 2012).

2.1.9 - Epidemiología

El arsénico está presente en trazas en los organismos vivos, pero en cantidades superiores a las de fondo. Su riesgo para la salud se incrementa sobre todo porque la ingestión es facilitada por la ausencia de olor y gusto y porque los compuestos de arsénico se disuelven fácilmente en el agua. El arsénico es tóxico en altas concentraciones y puede causar una variedad de problemas en la salud humana y problemas de desarrollo en niños (Hall, 2002; Tabelin *et al.*, 2014).

El arsénico es un carcinógeno químico conocido y clasificado como carcinógeno del Grupo 1, lo que para la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) es un carcinógeno para los seres humanos (Zhang *et al.*, 2014a). La ingestión de alimentos o agua con concentraciones de arsénico superiores a 0,01 mg/kg es peligrosa y más de 60 mg/kg puede ser letal (World Health Organization, 2011). Para evitar esto, la Agencia de Protección Ambiental (EPA), ha fijado el límite permisible de arsénico en el suelo agrícola en 24 mg/kg (Guo y Cutright, 2015). Hay que destacar que hay productos agrícolas más sensibles que otros; por ejemplo, el arroz es particularmente vulnerable a la absorción de arsénico debido al hecho de que se cultiva en agua y tiene una alta afinidad para el fósforo lo que hace que la absorción de arsénico del suelo lleve a una alta acumulación del mismo, incluso en las zonas donde el suelo es la única fuente de este metaloide (Fransisca *et al.*, 2015). Como consecuencia se han observado variaciones en el contenido de arsénico en granos de arroz que van desde un valor típico de 0.09 mg/kg para zonas no contaminadas antropogénicamente hasta un valor de 0.41 mg/kg en los cultivados en zonas

próximas a minas de Au-Ag (Lee *et al.*, 2008) y hasta 0.60 mg/kg en suelos excesivamente contaminados (Syu, 2015). Con el fin de evitar problemas de toxicidad para los seres humanos, el nivel máximo de arsénico en el arroz pulido se ha fijado en 0,2 mg/kg (Codex Alimentarius Commission, 2014).

En relación con los valores máximos de arsénico absorbidos por el hombre a partir del aire durante 24 horas sin causar riesgos de salud, los criterios de calidad del aire son muy variables yendo desde 0,0003 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Canadá hasta 0,006 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en la Unión Europea pasando por valores de 0,002 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Reino Unido, 0,003 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Estados Unidos y de 0,0055 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Nueva Zelanda (Meridian Environmental, 2011).

2.2 – Atenuación natural

La atenuación natural (AN) se produce por medio de la naturaleza pero también puede ser abordada como un método *in situ* de remediación compatible con el medio ambiente y aceptable en costes/beneficios. Este método se basa en la capacidad amortiguadora del suelo, del lugar contaminado. La atenuación natural, en general, incluye todos los procesos que pueden reducir la concentración o cantidad de un contaminante. Los procesos fisicoquímicos naturales y los procesos biológicos son los principales procesos de AN para la remediación de As de los suelos y del agua. Los procesos de AN de As incluyen, sobre todo, inmovilización por adsorción y co-precipitación en fases sólidas como óxidos hidratados de hierro (Fe), aluminio (Al) y manganeso (Mn), materia orgánica y minerales arcillosos, la interconversión entre As (III) y As (V) inducida por óxidos hidratados de hierro y de Mn, fases arcillosas o materia orgánica del suelo (MOS), biotransformación e hiperacumulación de As en plantas (Yong y Mulligan, 2004).

Las formas químicas y los estados de oxidación del arsénico tienen un papel importante en los procesos de AN porque se correlacionan con los efectos fisiológicos y toxicológicos del As y también porque tienen efectos en su adsorción y por tanto en su movilidad y biodisponibilidad (Wang y Mulligan, 2006).

El arsénico existe sobre todo en cuatro estados de oxidación, dependiendo del pH y de las condiciones redox (Eh), siendo el As (V) y el As (III) las especies dominantes en los suelos y en el agua subterránea. Los compuestos metilados de As como el ácido monometil arsenioso [MMA(III)], el ácido monometil arsénico [MMA(V)], el ácido dimetil arsenioso [DMA(III)] y el ácido dimetil arsénico [DMA(V)] pueden formarse por biometilación cuando las condiciones son

favorables (Wang y Mulligan, 2006a). En general las especies inorgánicas son más tóxicas y móviles que las orgánicas y el As (III) es más tóxico y móvil que el As (V).

Como se ilustra en la figura 2.2, para el pH casi neutro, típico de la mayoría de las aguas subterráneas, As (III) existe como especie neutra (H_3AsO_3), mientras que As (V) existe como especie aniónica ($H_2AsO_4^-$ o $HAsO_4^{2-}$). Así, la mayoría de los métodos utilizados para la eliminación de arsénico, muestran más afinidad para el As (V) en comparación con el As (III). Con respecto a la MMA y DMA, el tamaño molecular es más grande que el As (V) y tiene menos sitios de coordinación en una molécula a pesar de que son especies iónicas en la mayoría de las aguas naturales, como se muestra en la Figura 2.2. La eliminación de MMA y DMA por muchos adsorbentes, por ejemplo, arena verde de manganeso, óxido de hierro recubierto de arena y TiO_2 no es eficiente. Así, el proceso de oxidación previa para la conversión de As (III)/arsénico orgánico a As (V) es esencial para explotar todo el potencial del sistema de eliminación de arsénico (Guan *et al.*, 2012).

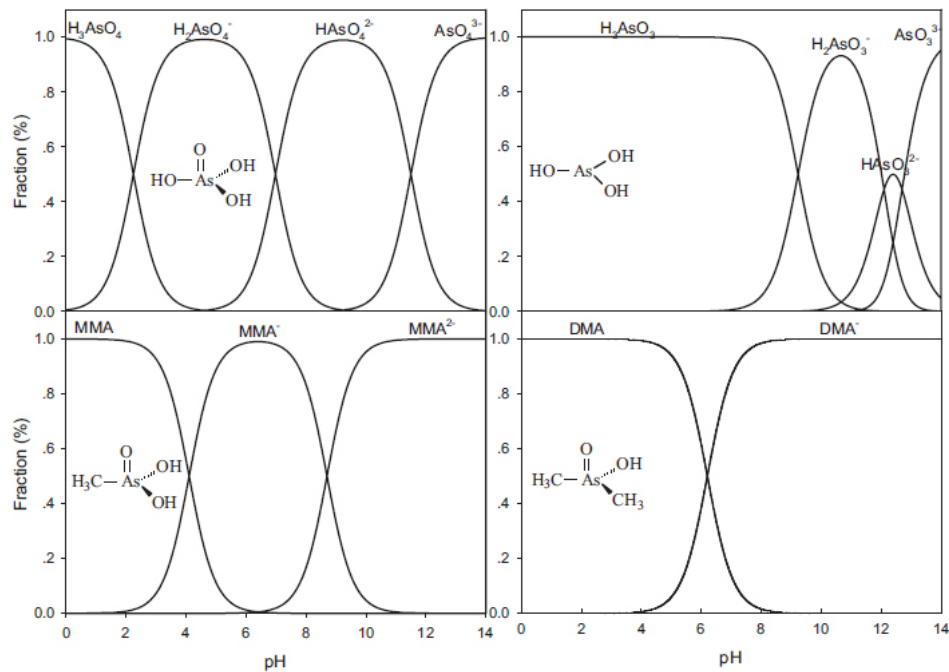


Figura 2.2 – Distribución de las especies de arsénico en función del pH (Yu *et al.*, 2007).

2.2.1 – Inmovilización por adsorción en fases sólidas

La adsorción del As deberá ser el principal mecanismo de control de su movilidad permitiendo la transferencia de arsénico soluble o móvil hacia fases particuladas y conduciendo a su inmovilización. Por eso, el conocimiento de los comportamientos de adsorción del As ayuda a la comprensión de la AN como mecanismo de inmovilización. Los óxidos hidratados de Fe, Al y Mn están muy presentes en los suelos y en los sedimentos como partículas discretas o revistiendo otros minerales sólidos y deberán ser los adsorbentes más importantes de As.

2.2.1.1 – Por óxidos hidratados de Fe, Al y Mn

Los óxidos de hierro hidratados como la goetita (α -FeOOH), la ferridrita (β -FeOOH) y la lepidocrocita (γ -FeOOH) tienen cargas netas positivas en la mayoría de los ambientes y muestran gran afinidad por las especies de As. Los estudios de adsorción han demostrado que el As en suelos está asociado en primer lugar con los hidróxidos de hierro (Wang y Mulligan, 2009a). La afinidad de adsorción para el As (V) es mayor para bajos valores de pH y para el As (III) es mayor para valores de pH altos. El As (V) se adsorbe en los hidróxidos de hierro cuando el pH está entre 4 y 7 (Mahmood *et al.*, 2014) pero con valor óptimo de 4 y el As (III) entre 7 y 10 con valores óptimos cercanos a 7 (Zhao *et al.*, 2014). Las especies de As (V) metiladas como el $\text{CH}_3\text{AsO}_2(\text{OH})^-$ y el $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ se comportan de manera análoga al As (V) cuando se adsorben a la ferrihidrita (Neupane *et al.*, 2014). En condiciones neutras o ligeramente ácidas, la adsorción de As en los hidróxidos de hierro puede disminuir las concentraciones de As en el agua de lixiviación de minas y, de esta manera, se produce el principal proceso de atenuación natural de la contaminación del agua subterránea.

Los hidróxidos de Al están presentes en los suelos ácidos y en los ambientes acuáticos; el $\text{Al}(\text{OH})_3$ es muy eficaz como adsorbente para la inmovilización del As.

Es conocido el aumento de adsorción de As (V) en las formas de $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ y de $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$ con el aumento del pH hasta 7 por hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) amorfo y cristalino (Gibbsita). La absorción disminuye significativamente para valores más altos de pH. En cuanto a la adsorción del As (III), es muy fuerte para valores de pH entre 6 y 9,0 y disminuye para valores más altos (Duarte *et al.*, 2012).

En los suelos, los hidróxidos de Mn son poco cristalinos y se encuentran en muchos estados de oxidación. Su carga es negativa para valores de pH entre 3 y 9 lo que presupone que no puedan adsorber aniones de As. Se ha observado que especies de As (V) de carga negativa como el H_2AsO_4^- casi no son adsorbidas en

la superficie de la birnesita en el rango de pH entre 4 y 7. Se ha observado también que los hidróxidos de Mn tienen capacidad para oxidar especies de As (III) a As(V), creando alternancia de carga y nuevos puntos de adsorción en la superficie del óxido para el As (V) (Chiu y Hering, 2000).

En un estudio comparativo, Silva *et al.* (2010) ordenaron la secuencia de máxima absorción del As (V) por algunos minerales como: ferrihidrita (1.258 ± 0.034 mmol/g) > Gibbsita (0.228 ± 0.006 mmol/g) > Hematita (0.193 ± 0.006 mmol/g) > Goethita (0.101 ± 0.002 mmol/g).

2.2.1.2 – Por minerales arcillosos

La adsorción de As (V) en caolinita, montmorillonita, illita, haloisita y clorita ocurre a valores de pH hasta 7 y disminuye cuando el pH baja. La adsorción del As (III) por los mismos minerales es mínima para bajos valores de pH y aumenta con el aumento del mismo. El As (V) es adsorbido en mayor extensión que el As (III) en todos los minerales arcillosos para valores de pH inferiores a 7. Para valores de pH más altos, las adsorciones de As (V) y de As (III) son más comparables. En los minerales arcillosos poco cristalizados de mayores áreas superficiales, la capacidad de adsorción de As es mayor y la presencia de impurezas como especies de hierro pueden aumentar la capacidad de adsorción (Lin y Puls, 2000).

El efecto del aceite en la adsorción de As (V) en minerales de arcilla se ha investigado con experimentos a bajo y alto pH, concentración de NaCl y el contenido de aceite. Cuatro minerales arcillosos fueron escogidos debido a su abundancia en los sedimentos y su diferente cristaloquímica: illita, caolinita, montmorillonita y clorita. Los valores de pH fueron entre 4 y 8 y las concentraciones de sal entre 0,001 y 0,7 M NaCl para apreciar los efectos de los cambios de salinidad. Mezclas complejas orgánicas sobre adsorción y relaciones aceite-arcilla (w/w) de 0,0325 a 0,3250. La adsorción del As (V) aumentó con la concentración creciente de NaCl, lo que sugiere que los mecanismos de adsorción de As (V) están relacionados con la formación de complejos de superficie en la que los iones de Na^+ actúan como puentes entre la superficie de las partículas de arcilla y los aniones de As (V). La adsorción es inferior a pH más altos debido al reducido número de sitios con carga positiva en las capas minerales de arcilla. El recubrimiento de aceite reduce la adsorción del As (V) por la disminución de la superficie disponible de minerales de arcilla, excepto en el caso de montmorillonita, donde se aumenta el área de superficie después de la dispersión en agua. Las principales variables que controlan la adsorción del As (V) son el área de superficie y la densidad de carga superficial (Wainipée *et al.*, 2013).

2.2.1.3 – Mejoría de adsorción por presencia de cationes

Cationes como el Ca^{2+} y el Fe^{2+} pueden mejorar la adsorción de arsénico por aumento de la cantidad de cargas positivas en la superficie del óxido. Se observó que la adsorción de As (V) en óxidos de Aluminio es mejorada con la presencia de Ca^{2+} a valores de pH mayores que 8 y que la adición del mismo catión también aumenta la adsorción de As (V) en ferrihidrita a un pH de 9. La adición de Ca^{2+} y de Mg^{2+} a una suspensión de ferrihidrita impide el efecto competitivo del silicato en la adsorción de arsénico. La formación de minerales de CaCO_3 puede dar lugar al desarrollo de altos valores de pH y por tanto inhibir la desorción del As (V) de los óxidos y de las arcillas (Meng et al., 2000).

2.2.1.4 – Competición con aniones

La adsorción competitiva entre As y aniones puede aumentar la movilidad del As. Se demostró que el fosfato puede suprimir la adsorción del As (V) y del As (III) siendo el As (V) mucho más afectado. El sulfato no tiene efecto en la adsorción del As (V) pero puede competir con el As (III) cuando el pH es menor que 7 (Jain y Loeppert, 2000). En general el carbonato tiene poco efecto en la adsorción de As (V) y de As (III) pero la presencia de bicarbonato (HCO_3^-) facilita la movilización del As de sulfuros conteniendo arsénico como el oropimente tanto en ambientes óxicos como anóxicos. Esta movilización aumenta con el aumento de concentración de HCO_3^- y de pH (Kim et al., 2000). Los silicatos y los molibdatos también reducen la adsorción del As (Manning y Goldberg, 1996).

2.2.1.5 – Efecto de la materia orgánica del suelo (MOS)

La materia orgánica del suelo (MOS) es una mezcla compleja de ácidos orgánicos polifuncionales como los ácidos húmicos y fúlvicos, son derivados de la descomposición de animales y plantas terrestres y acuáticas. La MOS es muy reactiva en relación a los metales y a las superficies y por eso puede ser importante en la movilidad y la biodisponibilidad del arsénico (Wang y Mulligan, 2006). La formación de complejos MOS-metal puede ligar fuertemente el As (III) y el As (V) contribuyendo a la inmovilización del As. La adsorción del As (V) a las sustancias húmicas es máxima a pH de 5,5 y de 8,5 para el As (III) (Kim et al., 2000). Debido a su peso molecular más bajo, mayor contenido en oxígeno, mayor

contenido de grupos funcionales ácidos y mayor acidez, los complejos formados con los ácidos fúlvicos, en general, son más solubles que los formados con los ácidos húmicos. La formación de complejos acuosos de ácidos fúlvicos puede causar desorción del As de las fases sólidas aumentando la movilización.

En condiciones poco ácidas y ácidas, la MOS se adsorbe a los hidróxidos metálicos y tiene tendencia a competir con los aniones de As (III) y As (V) por los sitios de adsorción activos, además, la adsorción de la MOS a los hidróxidos metálicos da lugar a la aparición de cargas negativas que también inhiben la adsorción de los aniones de As aumentando su movilización (Redman *et al.*, 2002).

Estudios realizados para determinar las interacciones existentes entre el ácido húmico de la MOS y el arsénico (Lenoble *et al.*, 2015) han permitido concluir que existe una relación lineal entre las concentraciones de ambos que es dependiente del pH y de los cationes del medio en el caso del As(V) pero que es independiente de esos factores en el caso del As(III).

2.2.2 – Conversión entre As (III) y As(V)

Las formas de arsénico pentavalente (arseniato), H_3AsO_4 (aq), H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} , son típicamente predominantes en ambientes oxidantes, y la trivalente (arsenito), H_3AsO_3 (aq), H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} , se encuentran principalmente en ambientes reductores con potenciales de oxidación (Eh) de aproximadamente 300 mV a pH=4 o 200 mV a pH=9. El grado de protonación de As (V) y As (III) viene determinado en gran medida por el pH de la solución. Las especies de arsénico existentes en la mayoría de las aguas naturales (con pH 4-10) son las especies neutras H_3AsO_3 para As (III), y H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} para As (V) (Hu *et al.*, 2012).

Las superficies sensibles a reacciones de oxidación y reducción como las compuestas por hidróxidos de hierro y Mn, minerales arcillosos y MOS pueden oxidar el arsenito As (III) a arseniato As (V) (Manning *et al.*, 2002). Toda vez que el As (III) es más tóxico y móvil que el As(V), su oxidación a As(V) es interesante desde el punto de vista de la AN, porque disminuye la toxicidad relativa del arsénico. El As (V) resultante es más fuertemente adsorbido y se torna relativamente inmóvil. Por otro lado, la reducción del As (V) a As (III) también es posible en condiciones reductoras, como las encontradas en suelos inundados, sedimentos profundos o ambientes anaerobios. La consecuencia de esta reducción es el aumento de toxicidad y la posible removilización del arsénico.

2.2.2.1 – Oxidación por hidróxidos de Fe

La oxidación del As (III) por hidróxidos de hierro es conocida y además la reducción del As (V) puede ser retardada en la presencia de hidróxido de hierro (Lin y Puls, 2003). Estudios sobre esta influencia determinaron que del 65 al 80% del As (III) adsorbido en el hidróxido de hierro estaba oxidado. Hay evidencias de que la reacción de oxidación es catalizada por la luz o por peróxido de hidrogeno en ambiente alcalino (Voegelin y, Hug, 2003) de modo que el 83% del As (III) adicionado al hidróxido de hierro es oxidado en 10 días en presencia de luz y que apenas un 9% se oxida sin luz.

Es interesante identificar compuestos que tengan una alta afinidad por el arsénico y sean estables durante períodos de tiempo geológicos para su uso en el tratamiento de agua o suelos contaminados por arsénico. La pirita (FeS_2) es un compuesto de este tipo y es adecuado bajo condiciones reductoras. Una ventaja importante de las tecnologías de eliminación basadas en pirita es que los residuos contendrían arsenopirita, o alguna fase sólida de sulfuros de arsénico, todos los cuales son estables en los ambientes anóxicos de los vertederos. Otra ventaja de las tecnologías de eliminación basadas en pirita es que no requieren la oxidación del As (III) a As (V) con el fin de mejorar la eliminación (Han *et al.*, 2013).

2.2.2.2 – Oxidación por hidróxidos de Mn

Las especies Mn(IV) y Mn(III) pueden oxidar el As(III), dependiendo la tasa de oxidación del área superficial y de la carga de la superficie. El pH también es importante y se sabe que la oxidación es mayor cuando el pH es más bajo. Por ejemplo, un material altamente organizado y, por tanto, con baja área superficial como la pirolusita, oxida el As (III) a una tasa más baja que un material amorfo con gran área superficial como bimesita. También se ha observado que la oxidación por manganita es el triple a pH 4 que a pH 6,3 (Chiu y Hering, 2000), probablemente por la mayor adsorción del As (V) a menor valor de pH (Manning *et al.*, 2002).

Los óxidos de manganeso son oxidantes eficaces en la transformación de As (III) a As (V) y permiten una fijación más fuerte y la eliminación de mayores cantidades de arsénico a $\text{pH} < 7$. En particular, dióxidos de manganeso son los óxidos de manganeso más reportadas en la literatura utilizados en tratamiento de agua. Algunos investigadores sugieren que la oxidación de As (III) a As (V) por

dióxidos de manganeso implica la reducción de Mn (IV) a Mn (III) y, además, de Mn (III) a Mn (II). Otros trabajos sobre la formación de complejos de arsenito y arseniato con dióxidos de manganeso han demostrado que el As (III) es oxidado a As (V) y que sólo el arseniato se adsorbe sobre MnO₂ (Lafferty *et al.*, 2010; Silva *et al.*, 2013).

2.2.2.3 – Oxidación por hidróxidos sobre minerales arcillosos

Los minerales de arcilla son silicatos hidratados de aluminio, hierro y magnesio con estructuras estratificadas (filosilicatos) que imparten plasticidad a las partículas. Los minerales de arcilla están presentes en diferentes compartimentos ambientales, tales como rocas, suelo, sedimentos, o agua, y actúan como eliminadores de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Por ello, la adsorción y desorción de los metales y metaloides en los minerales arcillosos son procesos importantes que pueden determinar la biodisponibilidad y los efectos ecotoxicológicos de los elementos en el ambiente (Abollino *et al.*, 2008).

Así, se ha observado la oxidación del As (III) adsorbido en haloisita, caolinita, illita y clorita. El rango de oxidación del As (III) en esos casos varió entre el 50 y el 85% y, con un aumento del tiempo de reacción de hasta 75 días, ha llegado al 100% (Lin y Puls, 2003). Se ha postulado que la oxidación es potenciada por la presencia en las arcillas de Fe, óxidos de Mn y de trazas de impurezas.

La montmorillonita y la vermiculita también son adsorbentes adecuados para la pre-concentración de iones metálicos de los entornos acuáticos. Estos minerales arcillosos exhiben excelentes propiedades de adsorción para una amplia gama de elementos, dependiendo dicha adsorción de las características de los minerales y de sus elementos (valencia, especiación, capacidad de hidrólisis), así como las condiciones experimentales. Por lo tanto, el conocimiento de estas influencias es importante en el análisis de la eficiencia y del comportamiento de estos adsorbentes para su utilización como pre-concentradores. La vermiculita exhibió la mayor capacidad de adsorción para el arsénico. Los porcentajes de arsénico adsorbido sobre montmorillonita y vermiculita son de cerca de un 50% (Anjos *et al.*, 2014).

2.2.2.4 – Reacciones redox debidas al sulfuro

En condiciones muy reductoras, el anión SO_4^{2-} se reduce a H_2S , y el As (V) puede ser rápidamente reducido por el H_2S . La tasa de reducción aumenta con la bajada del pH. La precipitación del As sucede en forma de sulfuros secundarios como el oropimente (As_2S_3) o la pirita. Ambos tienen bajas solubilidades y son estables (Rochette *et al.*, 2000). Cuando son expuestos a condiciones oxidantes, los sulfuros se vuelven inestables y el As se moviliza otra vez. Los minerales pueden ser oxidados por O_2 y Fe^{3+} (Rohwerder *et al.*, 2003).

La reducción microbiana del sulfato es un importante proceso de aceptación de electrones terminales en ambientes subterráneos contaminados con arsénico. Los ácidos húmicos son omnipresentes en este tipo de entornos, sin embargo, su impacto en la movilidad del arsénico en condiciones reductoras de sulfato es poco conocido aunque estudios sobre la reducción microbiana de sulfato indican que moviliza niveles sustanciales de arsénico con respecto a los observados en las correspondientes columnas de control abióticas (Burton *et al.*, 2013).

2.2.2.5 – Reacciones redox inducidas por la MOS

La MOS es capaz de producir la reducción de hidróxidos de Fe(III), Mn(III) o Mn(IV), conduciendo a la liberación del As adsorbido (Wang y Mulligan, 2006). Puede también catalizar las reacciones de oxidación y de reducción entre el As (III) y el As (V) en parte por la formación de radicales libres que sirven como transportadores de electrones entre especies redox cinéticamente inertes o microorganismos y especies de As (Redman y Macalady, 2002). La inmovilización puede ser conseguida por reacciones redox entre la MOS, As y substratos resultantes de la oxidación del As (III) a la especie As (V) menos móvil (Redman y Macalady, 2002). También se ha observado la capacidad de la materia orgánica del suelo para mediar en la reducción del As (V) a As (III) en suelos contaminados con cobre, cromo y arsénico (CCA), aumentando así la movilidad del arsénico (Dobran y Zagury, 2006). Sin embargo, la mayoría de los estudios de movilidad del arsénico bajo la influencia de la MOS indican pérdida de movilidad por adsorción de As (V) en materiales con características adsorbentes.

2.2.3 – Biotransformación del As

A pesar de la gran toxicidad del arsénico, los microorganismos desarrollan estrategias para la utilización del arsénico en su provecho. El As (V) puede ser utilizado como aceptador de electrones en la respiración anaerobia y el As (III) como dador de electrones en la fijación de carbono en condiciones aerobias. Los microbios también tienen un papel muy importante en la movilidad del arsénico por su mediación en reacciones de metilación-desmetilación y de oxidación-reducción (Zobrist *et al.*, 2000). La metilación del arsénico ocurre por reducción alternada del As (V) a As (III) y adición de un grupo metilo (figura 2.3).

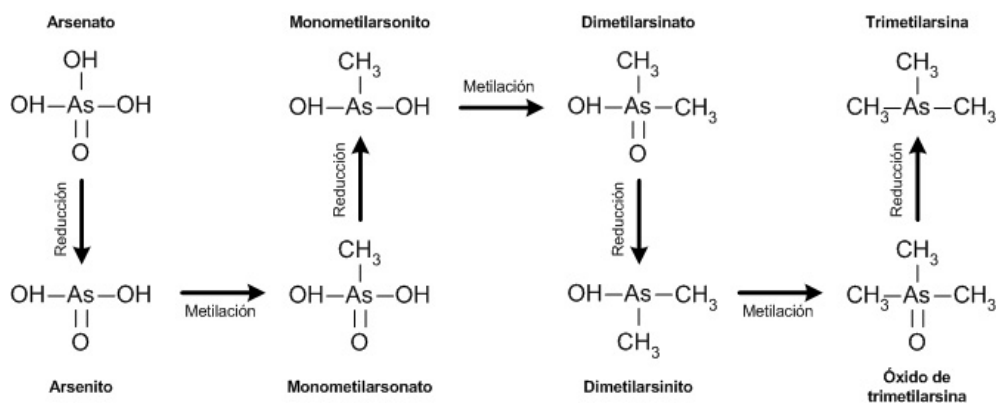


Figura 2.3 – Mecanismo de Challenger para el camino de metilación del arsénico.

Los microorganismos fotosintéticos (por ejemplo, fitoplancton y cianobacterias) y los organismos vivos (por ejemplo, las ostras) absorben As (V), biotransforman a As(III), y después lo biometilan a formas metilarsénicas (MetAs) (Zhang *et al.*, 2015). Aunque el As (III) es más tóxico que el As(V), el As (III) es mucho más fácilmente excretado de las células que el As (V). Por lo tanto, la mayoría de los investigadores consideran la reducción de As (V) a As (III) como un proceso de desintoxicación. El proceso de biometilación origina la conversión del arsénico tóxico inorgánico en formas pentavalentes metiladas menos tóxicas como: monometilarseniato [MMA(V)], dimetilarseniato [DMA(V)], y óxidos de trimetilarseniato [OTMA(V)] y trimetilarsenito [OTMA (III)]. Sin embargo, la biometilación por microorganismos también produce monometilarsenito [MMA (III)] y dimetilarsenito [DMA (III)] que son más tóxicos que el arsénico inorgánico, lo que demuestra la necesidad de reconsiderar la contribución de la biometilación de arsénico al proceso de desintoxicación (Rahman y Hassler, 2014).

2.2.4 – Hiperacumulación de As en plantas

La hiperacumulación de As en plantas puede ser un mecanismo importante de AN para reducir las concentraciones de arsénico en lugares contaminados. Las concentraciones de As se ven reducidas al desplazarse hacia los tejidos de las plantas que tienen la capacidad de absorber arsénico de los suelos y del agua y acumularlo en su parte aérea. La razón entre la concentración de arsénico en la parte aérea y en los suelos o en el agua es conocida como índice de bioacumulación que, en el caso de la hiperacumulación, deberá ser mayor que 10 (Mkandawire y Dudel, 2005). Hay registros de varios estudios con plantas hiperacumuladoras. Por ejemplo en China, el helecho (*Pteris vittata*) puede acumular 12-64 mg As/kg en sus frondas a partir de suelos no contaminados (0,5-7,5 mg As/kg) y hasta 22.630 mg As/kg a partir de suelos contaminados con 1.500 mg As/kg (Ma *et al.*, 2001). Otro ejemplo de un estudio con resultados de un gran índice de bioacumulación es relativo a un conjunto de 36 plantas autóctonas de Tailandia con alta tolerancia al arsénico, alto índice de bioacumulación, pequeño ciclo de vida, alta tasa de propagación, gran distribución y gran biomasa aérea. Los resultados obtenidos en suelos con concentraciones entre 21 y 14.000 mg As/kg y entre 540 y 16.000 mg As/kg indicaron que los helechos se revelaron de lejos, como los mejores acumuladores del arsénico del suelo, llegando a concentraciones en las frondas de 8.350 mg As/kg (Visoottiviseth *et al.*, 2002). Estas plantas son tolerantes a altas concentraciones de As (V) pero no de As(III).

La acumulación de arsénico en plantas está influenciada por las propiedades del suelo y por la presencia de otros iones. Los fosfatos inhiben la acumulación de As (V) en las plantas debido a que las rutas de acumulación de los dos iones son similares (Mkandawire y Dudel, 2005). Se conoce también que la aplicación de FeSO_4 y de cal agrícola molida, baja la concentración de As en lechugas en un 84% debido a la formación de precipitados de óxidos de hierro que disminuyen la biodisponibilidad del arsénico (Warren y Alloway, 2003).

Con el conocimiento de innumerables especies que pueden hiperacumular arsénico, incluso los vegetales más comunes, los estudios se encaminan a conocer estrategias para optimizar esa acumulación como, por ejemplo, la adición de fósforo (P) a los suelos contaminados, y a comprender cómo la interacción P-As puede afectar a la movilidad y a la biodisponibilidad del arsénico y su desplazamiento hacia los tejidos de las plantas (Bolan *et al.*, 2013; Lei *et al.*, 2012), o cual es la concentración ideal de As en el suelo para optimizar la razón de movilidad del suelo hacia las plantas para adaptarse a la actividad metabólica (Forino *et al.*, 2012).

2.3 – Estado de la situación actual en procesos de descontaminación del arsénico de los suelos y de los residuos

En general, la descontaminación de suelos se puede clasificar de varias maneras, por ejemplo técnicas *in situ*, *on site* o *ex situ*, técnicas físicas, químicas o biológicas o incluso como técnicas destructivas o no destructivas. Hay técnicas que se pueden aplicar *in situ* o *ex situ*, la diferencia fundamental es económica, las técnicas *ex situ* son más caras.

En un contexto de remediación de suelos, los elementos no pueden ser degradados de la misma forma que los contaminantes orgánicos. En cambio, la estrategia consiste en trasladar el elemento de un lugar (es decir, sitios contaminados) a otro (es decir, los vertederos). Alternativamente, pueden ser inmovilizados en formas estables *in situ* (Kumpiene *et al.*, 2008). En la mayoría de los casos, la extracción se lleva a cabo para separar los contaminantes inorgánicos del suelo o para disminuir su concentración biodisponible en el suelo a niveles aceptables o para reducir el volumen de suelo contaminado. La inmovilización, por otro lado, se basa en la encapsulación y estabilización de los contaminantes en el suelo para evitar efectos negativos en seres humanos u otros organismos (Wang *et al.*, 2012).

2.3.1 – Tecnologías de descontaminación de suelos *ex situ*

Los métodos de descontaminación *ex situ* tienen como ventajas la remediación rápida del sitio que es un proceso casi independiente de la geología de lugar, que la optimización del proceso puede ser controlado fácilmente y que la eficiencia final puede ser verificada también fácilmente. Los inconvenientes de estas técnicas son los riesgos de exposición para los trabajadores y el medio ambiente durante la excavación que requieren transporte e instalaciones fijas que a veces es difícil de implementar con la infraestructura existente y que aumenta significativamente el volumen de material a descartar (Xu *et al.*, 2015).

2.3.1.1 – Separación física

La separación física de los metales pesados de un suelo contaminado tiene como base el hecho de que la mayor parte de los metales pesados están adsorbidos

en las partículas más pequeñas de suelo. En este método se hace una separación por tamización de dichas partículas. Este procedimiento elimina una fracción sustancial de suelo contaminado que podrá ser colocado en un vertedero para sustancias peligrosas. Esta separación se puede hacer también por gravedad en un separador ciclónico. La concentración de los contaminantes metálicos en un volumen más pequeño puede también ser seguida de una etapa de extracción química (lavado) con ventajas evidentes porque esa extracción química incidirá sobre una fracción del residuo total. La separación física puede ser un proceso difícil cuando los suelos contienen altos niveles de arcilla, sustancias húmicas insolubles o viscosas (Dermont *et al.*, 2008).

2.3.1.2 - Lavado

Una de las técnicas utilizadas para la descontaminación de suelos, que se piensa que es de las más efectivas, es la movilización de los contaminantes por lavado de los suelos. Una gran variedad de soluciones de lavado, como ácidos inorgánicos (por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido sulfúrico), ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido acético, ácido cítrico o ácido oxálico), agentes quelantes (por ejemplo, ácido etilendiaminotetraacético o EDTA), álcalis (por ejemplo, NaOH) o sales inorgánicas (por ejemplo, fosfato de potasio), se han utilizado para la remediación de suelos contaminados con arsénico (Lin *et al.*, 2012). Con este tipo de técnicas, el arsénico y otros metaloides y metales pesados se eliminan de los suelos resultando así un método efectivo y duradero. En estas técnicas se utilizan soluciones químicas, normalmente bajo agitación con la intención de promover la desorción y extracción del arsénico de las partículas de suelo.

Estas técnicas, que se pueden rentabilizar siendo usadas después de una etapa de separación física, en general, son bastante efectivas pero pueden esterilizar los suelos dependiendo de los reactivos de extracción utilizados y de su concentración.

2.3.1.2.1 – Movilización con quelatos.

La extracción de metales pesados de suelos contaminados con quelatos ha sido abordada en numerosos estudios en los que se han utilizado, entre otros, el ANT (ácido nitrilotriacético), el EDDS ($[S,S]$ -ácido etilendiaminosuccínico) o el EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) (Di Palma y Ferrantelli, 2005). Estos

quelantes tienen gran afinidad por la mayoría de los metales pero la razón entre la concentración de quelante y la concentración de contaminante es muy importante: normalmente la concentración del quelante debe ser mayor que la concentración de los metales a extraer (Kim *et al.*, 2003).

También es importante la duración del tiempo de extracción, el tipo de quelato y su concentración. Estudios realizados con quelatos persistentes (EDTA) y biodegradables (ácido cítrico, histidina) han mostrado que la capacidad de extracción aumenta con el aumento del tiempo de extracción y con el aumento de la concentración del agente quelante y que, con concentraciones de agente quelante del orden de 0.05 mol/L, se establece una buena relación entre la extracción de metales y la preservación de la integridad mineral del suelo (Jean *et al.*, 2007). No obstante, la persistencia del EDTA en el ambiente es muy alta y, su utilización puede resultar un problema ambiental debido a los cambios que provoca en las propiedades edafológicas y biológicas del suelo (Jelusic y Lestan, 2014). Por el contrario, la persistencia del ácido cítrico y de la histidina es muy baja, son fácilmente biodegradables y su tiempo de vida media es de solo días (Römkens *et al.*, 2002) lo que los hace más recomendables como quelantes .

Aunque los aminopolicarboxilatos (APS) como el EDTA y sus homólogos son poco biodegradables y muy persistentes en los ambientes acuáticos, conduciendo a efectos tóxicos después de su utilización, su eficacia en la extracción de metales y metaloides hace que haya un creciente interés en el desarrollo y uso de APS ecológicos con mejor biodegradabilidad y menor toxicidad ambiental. El estudio de Begum *et al.* (2012) realizado con cinco APS biodegradables -[S, S] ácido etilendiaminodisuccínico (AEDD), ácido iminodisuccínico (AIDS), ácido metilglicinodiacético (AMGD), DL-2- (2 carboximetil) ácido nitrilotriacético (AGLD), y 3-hidroxi-2,20-ácido iminodisuccínico (AIDS)- ha demostrado la capacidad de estos compuestos en la eliminación de iones metálicos comprobando que el AGLD parece poseer el mayor potencial para descontaminar el suelo a través de un tratamiento de lavado *ex situ* en comparación con los otros quelantes biodegradables utilizados en el estudio.

La presencia de materia orgánica en el suelo puede influir en la extracción con estos reactivos APS. Por ejemplo, en el caso de la extracción de aluminio (Al) y hierro (Fe) con AEDD, el aumento de la concentración de ácidos húmicos en el suelo produce un aumento de la extracción de hierro y de aluminio (Yip *et al.*, 2010).

2.3.1.2.2 – Movilización con ácidos

Estudios realizados con suelos contaminados en laboratorio con As hasta 3150 mg/kg utilizando diversos ácidos para la extracción (Tokunaga y Hakuta, 2001) indicaron que el ácido fluorhídrico es muy efectivo en la extracción en una gama de concentraciones amplia incluso empezando en concentraciones muy bajas pero también es considerado un tóxico para el agua y, además, disuelve casi todos los compuestos de silicio y de aluminio. Los halogenuros de hidrogeno (clorhídrico y bromhídrico) sólo son efectivos a concentraciones mayores, lo que es malo para la seguridad y para la economía del proceso. Los ácidos oxidantes (nitríco, perclórico) y el peróxido de hidrógeno tienen peor capacidad de extracción de As que los halogenuros. El ácido sulfúrico permite extracciones hasta del 80% con concentraciones del ácido de 10%. Con mezclas de diferentes ácidos, aunque tienen la intención de potenciar su efecto individual, no se verificaron ventajas en el porcentaje de extracción. Entre los ácidos estudiados, el más prometedor fue el fosfórico porque el porcentaje de extracción ha llegado al 99,9% con una concentración de ácido del 9,4 % y en un tiempo de extracción de 6 horas. Resultados similares obtuvieron Giacomino et al. (2010) en sus estudios con ácido fosfórico.

La utilización de ácidos orgánicos, como ácido cítrico y ácido tartárico, en la extracción de metales también ha resultado eficaz, comprobándose que la movilización aumenta con el aumento de la concentración de los ácidos orgánicos y que el ácido cítrico es más eficaz que el tartárico (Pérez-Estaban, 2013).

El ácido tánico (AT) asimismo puede ser utilizado para eliminar arsénico de suelos contaminados. La movilización de arsénico por AT es debida principalmente a la descomposición de los arseniatos de hierro, seguida de la complejación del Fe^{3+} con el ácido. En estudios llevados a cabo, se ha comprobado que, en todos los suelos, el As (V) fue casi completamente eliminado, mientras que el contenido de As (III) se redujo en un 37%-73% (Gusiatin, 2014).

2.3.1.2.3 – Movilización con bases

La movilización selectiva del arsénico con soluciones alcalinas es menos frecuente. Se basa en la permuta iónica, dado que los grupos hidroxilo tienen una mayor afinidad que otras especies aniónicas como las de arsénico.

Dentro de este tipo de tratamiento, cabe destacar el trabajo realizado por Jang *et al.* (2005) sobre la utilización de hidróxido de sodio para la extracción de

arsénico de suelos contaminados con 24.200 mg/kg. En el estudio se analizó la influencia de la concentración de NaOH (50, 200, 300, 500, 750 y 1.000 mM) y de la razón entre el volumen de la solución y la masa de suelo (5, 10, 20, 30 y 50), comparando los resultados con los obtenidos utilizando ácidos (cítrico y clorhídrico).

Los resultados obtenidos permitieron concluir que, para un suelo contaminado de escombreras con un pH de 2,5 y una concentración de reactivos de extracción de 50 mM, el efecto de extracción es significativamente mayor para el NaOH. Esto es debido a las extremas condiciones de pH que impiden la readsorción porque los óxidos cristalinos predominantes en estos suelos no atraen los oxianiones cargados negativamente como deberá ser el caso de las especies de As.

En cuanto a la variación de la concentración del NaOH se ha verificado que las extracciones de As aumentan desde los 12 mg/kg para 0 mM de NaOH (pH=2,5) hasta aproximadamente 14.500 mg/kg a 50 mM (pH=10,7) y hasta 22.800 mg/kg a 200 mM (pH ≈ 13), o sea, cerca de 0,05, 60 y 94,2% de extracción respectivamente. Para concentraciones superiores a 200 mM no aparece incremento significativo en la extracción de As.

El estudio de la razón entre el volumen de solución de extracción y la masa de suelo contaminado ha revelado que, en el caso de la extracción de As con NaOH 200 mM, la cantidad de As extraído aumenta con el incremento de la razón hasta un valor de 10 y que, de acuerdo con los datos obtenidos, para razones mayores, la influencia de esta variable se mantiene más o menos igual.

2.3.1.2.4 – Movilización con soluciones salinas

La movilización de As y otros metales pesados con soluciones ácidas muy oxidativas o álcalis fuertes da lugar a la degradación de las propiedades de los suelos. Por ello es mejor utilizar para el lavado disoluciones de compuestos ambientalmente menos agresivos y más interesante desde el punto de vista económico como las sales.

Entre estas soluciones de lavado, se pueden utilizar disoluciones que contienen fosfato o hidróxido de sodio para extraer específicamente As de suelos (Jackson y Miller, 2000) pero también pueden utilizarse otras sales de sodio o de potasio como fosfato de potasio, cloruro de potasio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, y perclorato de sodio (Alam *et al.*, 2001); el perclorato de potasio es menos recomendable ya que es de difícil disolución. Los resultados obtenidos al utilizar

estas sales para la extracción de suelos artificialmente contaminados con As (III) por adsorberse más fuertemente a las partículas de suelo, han indicado que los nitratos, sulfatos, cloruros y percloratos no extraen bien el arsénico, siendo los porcentajes máximos de extracción del orden de 0,3%.

Sin embargo, la utilización de soluciones de lavado con sales de fosfato es muy interesante porque, aparte de la capacidad de extracción, la similitud estructural (es decir, oxianiones tetraédricos) de los iones fosfato (PO_4^{3-}) y de los iones arseniato (AsO_4^{3-}) hace que con la presencia de iones fosfato también disminuya la re-adsorción de especies aniónicas de arsénico extraídas a los minerales del suelo debido a la competición por los lugares de adsorción con los iones fosfato (Lee et al., 2007). Por comparación con otras sales, el fosfato de potasio, para valores de pH entre 4 y 6, extrae unos 50% de As y en la franja de más interés que es la de 6 a 8, la extracción es de aproximadamente 40%. La extracción es dependiente del pH (disminuyendo el porcentaje de extracción con el aumento del pH) y de la concentración de la solución de extracción (aumentando la extracción con el incremento de la concentración) (Alam et al., 2001) pero también del catión de la sal. Así, cuando se usa fosfato de calcio como solución de lavado se produce un efecto tóxico mayor en el suelo que cuando se usa fosfato de potasio o fosfato de amonio por lo que se recomienda la utilización de éstos últimos frente al primero para el lavado de suelos contaminados con As (Jho et al., 2015).

2.3.2 – Tecnologías de descontaminación *in situ*

Los métodos de descontaminación *in situ* tienen como ventajas la minimización de la exposición de los seres humanos y el medio ambiente a los contaminantes que no requiere excavación, transporte o instalaciones fijas y que suele ser más rentable que la descontaminación *ex situ*. Los inconvenientes de estas técnicas son la dificultad de verificar la eficiencia del proceso que está influido por las condiciones específicas del lugar, que la eficiencia de mezcla es relativamente baja, que plantea preocupaciones sobre la integridad del sitio a largo plazo y que limita la reutilización futura del sitio (Xu et al., 2015).

2.3.2.1 – Barreras reactivas

Las barreras químicas reactivas son zonas de tratamiento permeables que se colocan en el camino del agua que se infiltra en los suelos (figura 2.4). Para

mejorar la eficacia se pueden colocar otro tipo de barreras físicas en forma de embudo que encaminen el agua hacia la zona de tratamiento o utilizar otro tipo de métodos que fuercen el desplazamiento del agua, por ejemplo, la utilización de corriente eléctrica con la intención de generar un flujo electroosmótico en dirección a la zona de tratamiento. La zona de tratamiento está compuesta por puertas permeables hechas con partículas que adsorben los contaminantes. Esas partículas reactivas son de zeolitas de cenizas de la combustión de carbón (FAZ – Fly Ash Zeolites) y se encuentran en bolsas geotextiles o geosintéticas. Las zeolitas hacen la retención de los contaminantes y son especialmente efectivas con moléculas orgánicas no polares pero también se utilizan para retener metales pesados. Cuando la FAZ ya está saturada hay que sustituir las bolsas.

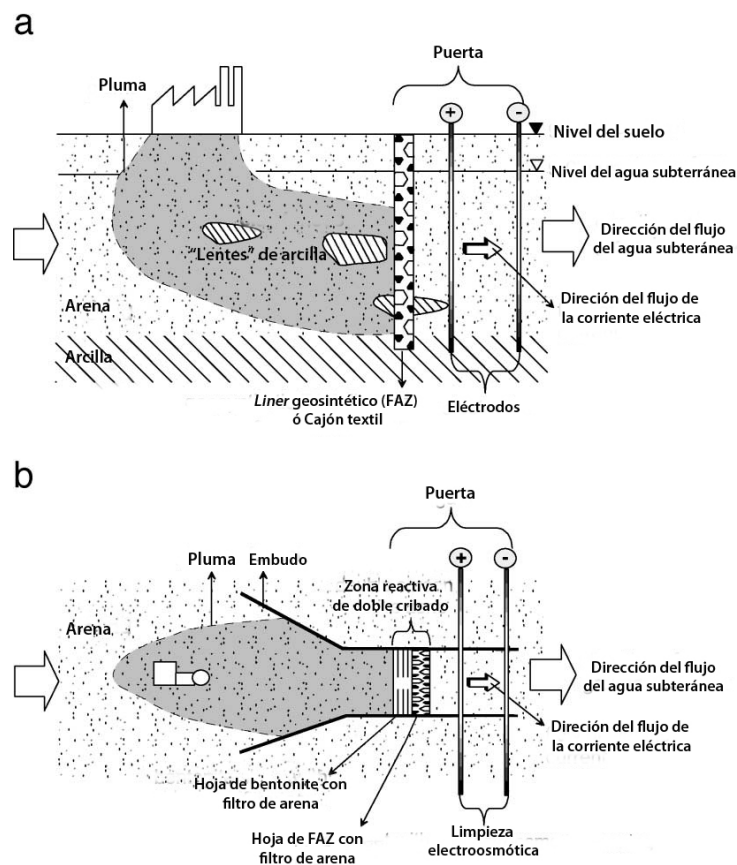


Figura 2.4 – Ejemplo de aplicación de barreras reactivas con vista de perfil lateral (a) y vista superior (b) (Adaptado de Czurda y Haus, 2002).

Un ejemplo de esta manera de abordar el problema de la descontaminación de suelos es el estudio de Czurda y Haus (2002) que mostró que la retención total de contaminantes es posible sobre todo con la utilización simultánea de varios materiales de retención de los contaminantes, como las zeolitas naturales, minerales arcillosos, hierro metálico y la FAZ. Se ha concluido que el factor más

importante para la optimización del proceso es el sistema de paredes con perfil de embudo que conducen el agua hacia las barreras reactivas.

También se han combinado las barreras con procesos electrocinéticos. Así, en Italia se hizo un estudio con barreras reactiva hechas con fangos rojos que son un producto del refinamiento de la bauxita en la producción de alúmina. Estos fangos se han colocado alrededor del ánodo de un proceso de extracción electrocinética. Se ha comprobado el efecto sinérgico en la extracción de As y Cr de un suelo contaminado. Los aumentos de extracción obtenidos son de unas 2,5 veces por comparación con la extracción electrocinética sencilla (Cappai *et al.*, 2012).

2.3.2.2 - *Electrocinética*

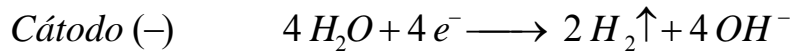
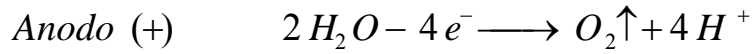
Los estudios de laboratorio demuestran que contaminantes iónicos, algunos orgánicos y algunos radionúclidos pueden ser eficazmente eliminados de los suelos con la aplicación de corriente eléctrica a un volumen de suelo. Esta técnica, llamada electro-remediación, da lugar a acidificación de los suelos, desorción, transporte, acumulación y eliminación de contaminantes.

Esta tecnología usa una baja diferencia de potencial que es aplicada con electrodos inertes colocados en los extremos del flujo. Los electrodos, de material inerte como el grafito, carbón ó platino, deben ser escogidos de forma que se evite la introducción de productos secundarios de corrosión en el efluente como iones de metales pesados.

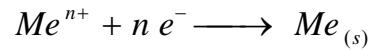
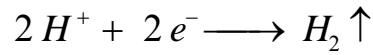
Estudios a nivel de laboratorio y de campo demuestran que el método es eficaz y practicable desde el punto de vista económico (Runnels y Larson, 1986), pero el desarrollo de la técnica necesita un mejor conocimiento de la química asociada a los fenómenos de conducción bajo corriente eléctrica.

La aplicación de una baja corriente eléctrica entre electrodos permitiendo la entrada y salida de un fluido provoca modificaciones físico-químicas, hidrológicas y mecánicas en el agua de ese sistema que conducen a un transporte y eliminación de los contaminantes. La corriente eléctrica aplicada provoca reacciones de hidrólisis en los electrodos, distribución ácido-base gobernada por diferencias de potencial químico, eléctricas e hidráulicas, reacciones de adsorción-desorción y reacciones de precipitación, transporte de fluidos y de iones y electrodeposición (Hamed *et al.*, 1991). El desplazamiento de los contaminantes está asociado a un flujo electroosmótico debido a gradientes eléctricos, transporte iónico debido a la corriente eléctrica y a fenómenos de difusión.

En este proceso de descontaminación hay fenómenos electroquímicos y variables de operación que merecen una atención extra, por ejemplo, el agua próxima a los electrodos es electrolizada de acuerdo con las siguientes reacciones:



Pueden ocurrir reacciones secundarias dependiendo de la concentración de especies disponibles:



Aunque las reacciones secundarias puedan ocurrir junto al cátodo debido a su menor potencial electroquímico, la reducción del agua es dominante en las primeras etapas del proceso. En las últimas etapas, cuando el frente ácido avanza en dirección al cátodo transportando iones H^+ y otras especies catiónicas, predominan las reacciones secundarias.

Los cationes y otras especies positivamente cargadas son altamente atraídos y adsorbidos en la superficie de las partículas de arcilla cargadas negativamente. La eliminación de los contaminantes de estos finos granos necesita que ocurra desorción y transporte de los iones. El principal mecanismo para que ocurra esta desorción es la acidificación del suelo provocada por los iones H^+ generados en la reacción de electrolisis del ánodo y que se desplazan a través del suelo (Harter, 1983). El mecanismo de adsorción y de desorción depende también de la densidad de carga en la superficie de los granos de arcilla, de las características y concentración de las especies catiónicas y de la existencia de materia orgánica en el suelo.

La aplicación de una corriente eléctrica continua a una masa de suelo da lugar a la generación de un campo eléctrico que origina la migración iónica. Estos iones están presentes en el suelo como contra-iones y como co-iones en la capa doble difusa y como iones libres en el fluido. La conducción se hace por migración de los iones a los electrodos de carga contraria. Esta conducción depende de la concentración y de la movilidad de los iones. A corriente constante, el gradiente

eléctrico generado depende de la conductividad del medio. A medida que la conductividad aumenta, la diferencia de potencial eléctrico disminuye, conduciendo a la reducción del flujo electroosmótico. Los niveles de corriente habitualmente utilizados son del orden de mA por cm² de área de electrodo. Niveles más altos generan más ácido lo que es bueno para la disolución de los contaminantes pero hay un equilibrio a respetar de forma que se impida que el flujo sea demasiado rico en iones aumentando la concentración iónica y, por tanto, bajando el flujo electroosmótico. Los valores más eficaces se encuentran más o menos en los 30-50 mA/ cm² de área de electrodo.

Inicialmente, varios estudios definieron la cinética del transporte de contaminantes en el suelo, la mayor parte de ellos en contaminantes inorgánicos como Cu (Runnels y Larson, 1986), Zn (Pamukcu, *et al.*, 1990) y Cd (Acar *et al.*, 1992). Un estudio muy completo ha demostrado una eliminación de Pb(II) entre el 75 y el 95% para concentraciones de hasta 1500 µg/g con un gasto energético de 29 a 60 kW/m³ de suelo procesado (Hamed *et al.*, 1991). En Holanda varios estudios reportan eliminaciones de Pb(II) del 73% para una concentración de 9.000 µg/g, del 90% de As para una concentración de 300 µg/g, eliminaciones de Cr, Ni, Pb, Hg, Cu y Zn en arena arcillosa entre 50 y 91%, y de Cd, Cu, Pb, Ni, Zn, Cr, Hg y As entre 50 y 71% para concentraciones entre 10 y 173 µg/g (Lageman *et al.*, 1989). La bibliografía disponible revela que, en valores absolutos, es posible por ejemplo, la eliminación de Cu(II) desde niveles de 10.000 µg/g y de Pb(II) desde 5.000 µg/g (Lageman *et al.*, 1989).

Estudios más recientes revelan la posibilidad de eliminación de tungsteno en suelo de un campo de tiro militar (Braida *et al.*, 2007), o de cromo y cadmio en el suelo de una industria abandonada (Lu *et al.*, 2012). Sin embargo, la eliminación de radionúclidos resulta ser más compleja y menos eficaz; aunque se consiguió eliminar uranio, junto con otros radionuclídeos como torio y radio, la eliminación fue limitada (USEPA, 1992).

En cuanto a la eliminación de especies orgánicas contenidas en fluidos orgánicos, también se han obtenido buenos resultados en la extracción de benceno, tolueno, etileno y xileno en gasolina y en tricloroetileno, en concentraciones por debajo del límite de solubilidad (Bruell *et al.*, 1992). Otros estudios muestran eliminaciones de hasta un 94% de ácido acético (Shapiro *et al.*, 1989) y hasta un 95% de fenol (Acar *et al.*, 1992).

Los estudios dedicados a la eliminación de arsénico son poco habituales pero también hay algunos ejemplos. Baek *et al.* (2008) han realizado un trabajo de optimización de la extracción electrocinética de As en residuos de mina con alto

contenido en óxido cálcico y 83 mg As/kg. La eficacia de eliminación de As fue similar utilizando disoluciones de ácidos fuertes como catolito y disoluciones de bases fuertes como anolito ya que las primeras favorecen la electro-migración y las segundas mejoran la electro-ósmosis debido a que el ion hidróxido contribuye al potencial zeta negativo de la superficie del suelo. En condiciones alcalinas, el arsénico precipitó con el calcio formando arseniato cálcico que es un sólido muy estable y, en condiciones ácidas, el As se eliminó en forma iónica por electro-migración del cátodo al ánodo. Para una densidad de corriente de 4 mA/cm² con ácido nítrico 0.1 M como catolito, se consiguió una eliminación de As del 62 %, sin embargo, la cantidad remanente de As permaneció aún por encima de los límites legales permitidos por lo que, para lograr esos criterios sería necesario aplicar tratamientos adicionales a ese suelo.

Yuan y Chiang (2008) intentaron mejorar la extracción electrocinética de As con la adición de agentes químicos en un suelo artificialmente contaminado con 966 mg/kg de As. Estudiaron el efecto de un surfactante catiónico biodegradable (CPC – cloruro de cetilpiridinio), de un ácido débil (ácido cítrico) y de un agente quelante (EDTA) bajo un gradiente de potencial de 2.0-3.3 V/cm. De los resultados obtenidos se concluye que, al aumentar el potencial aplicado, aumenta la extracción de arsénico y que el mejor tratamiento es la eliminación electrocinética con EDTA. La cantidad de As(V) recogida en el reservorio anódico fue, en todos los tratamientos, 1.4-2.5 veces mayor que la recogida en el reservorio catódico lo que indica que la eliminación de As(V) está directamente relacionada con la electromigración en lugar de con la electroósmosis.

Con la finalidad de mejorar el rendimiento del método electrocinético, actualmente se están realizando modificaciones del proceso como la de utilizar, por ejemplo, dos ánodos (Hassan *et al.*, 2015). Estas técnicas han sido sólo empleadas para la eliminación de metales como cobre, para los que da buenos resultados, pero aún no han sido probadas con arsénico.

2.3.2.3 – Estabilización y Solidificación

El proceso de estabilización, también llamado de fijación se inspira en la atenuación natural. Se utilizan *in situ* y, en algunas situaciones, *ex situ*, soluciones de ligantes químicos aditivos o reactivos para convertir los contaminantes en sus formas más insolubles y así volverlos resistentes a la lixiviación o hacia formas menos tóxicas y, por tanto, que resulten menos peligrosos. Estas técnicas de remediación por estabilización reducen la movilidad, la biodisponibilidad y la bioaccesibilidad de los contaminantes (Mench *et al.*, 2010) y son menos

destructivas, más rentables y más adecuadas para ciertos tipos de suelos contaminados, pero su eficacia a largo plazo debe ser siempre evaluada.

La solidificación es un proceso en el cual ligantes reactivos o aditivos son añadidos en cantidades suficientes para que se forme una masa sólida de gran integridad estructural que disminuye la permeabilidad del suelo contaminado y minimiza la exposición de los contaminantes a las condiciones exteriores. Los contaminantes no interactúan obligatoriamente con los reactivos pero pueden ser aislados mecánicamente o encapsulados dentro de la masa solidificada. La pérdida de contaminantes está limitada sobre todo por la disminución del área expuesta al ambiente y por el aislamiento de los contaminantes de las influencias ambientales debido a la encapsulación de las partículas contaminantes (Bhandari *et al.*, 2007).

Los métodos de estabilización/solidificación convencionales incluyen la fijación de metales utilizando cemento Portland y cenizas volantes. Esto produce una forma de residuo impermeable, sólido a un pH alto (típicamente <10) que limita la solubilidad y la lixiviación de la mayoría de los metales.

Las tecnologías de encapsulación también pueden involucrar una combinación de atrapamiento físico por medio de la solidificación y la estabilización química a través de precipitación, adsorción u otras interacciones. Este enfoque de tratamiento combinado es a veces denominado estabilización/solidificación.

Los procesos de estabilización y de solidificación incluyen varios subprocesos (USEPA, 1997).

2.3.2.3.1 – Precipitación

Dependiendo del ligante usado, las formas más solubles de los contaminantes se vuelven menos solubles por la formación de precipitados de hidróxidos, sulfuros, carbonatos y fosfatos en la masa estabilizada. La precipitación, en general, se utiliza para contaminantes metálicos. La solubilidad de los metales precipitados depende del pH y del potencial redox del ambiente.

La estabilidad y el comportamiento de los óxidos metálicos incorporados o recién formados en el suelo es otro factor relevante. La formación de fases estables, por ejemplo, FeAsO_4 insoluble y de especies hidratadas de este

compuesto como escorodita, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es beneficiosa para el procedimiento de estabilización.

El envejecimiento de los óxidos, hidróxidos, sulfuros, carbonatos y fosfatos recién formados influye en el comportamiento de los metales y metaloides coprecipitados y sorbidos. La naturaleza de las transformaciones depende de varios factores, por ejemplo, pH y Eh antes referidos, pero también metales y metaloides coprecipitados y esto debe ser tenido en cuenta en el momento de evaluar la eficacia de la estabilización. Resultados a partir de experimentos a largo plazo, que describen la estabilidad y transformaciones de los óxidos recién formados en los suelos tratados, son todavía escasos y deberían ser el foco de las investigaciones venideras (Komarék et al., 2013).

2.3.2.3.2 – Encapsulación

La microencapsulación implica la mezcla de los residuos junto con el material que encierra antes de que ocurra la solidificación. A nivel microscópico, la estructura cristalina de la masa solidificada es usada para atrapar los contaminantes. En estas condiciones, la liberación de los contaminantes sólo ocurre si la masa solidificada se pulveriza en partículas muy finas. La mezcla de los ligantes y de los contaminantes es muy importante en el proceso de microencapsulación: si la mezcla no se encuentra en condiciones óptimas, se obtendrá macroencapsulación.

La macroencapsulación consiste en verter el material de revestimiento sobre y alrededor de una masa más grande de los residuos, de tal modo que estos se encierran en un bloque solidificado. Los contaminantes son atrapados a un nivel estructural mayor como los poros resultantes de las discontinuidades de masa estabilizada. La exposición de los contaminantes a los ambientes externos se produce por la degradación de la masa solidificada debido a compresiones, expansiones y contracciones resultantes de cambios de temperatura o alteraciones de la humedad.

Para los procesos de micro/macroencapsulación se pueden utilizar diversos materiales: polietileno (Randalla y Chattopadhyay, 2004), cerámica de fosfato (Colorado *et al.*, 2011), polímeros de azufre (Fukuda *et al.*, 2014), asfalto (Yazoghli-Marzouk *et al.*, 2014), elastómeros sintéticos (Chruscziel y Lesniak, 2015) o cemento (Celik *et al.*, 2015). Las condiciones para llevar a cabo la encapsulación (temperatura, tiempo, aditivos...) variarán en función del material utilizado.

2.3.2.3.3 – Absorción

Los contaminantes son transferidos hacia la matriz de los ligantes como una esponja absorbiendo agua. Por ejemplo, los líquidos libres en la estructura son absorbidos por los ligantes para minimizar el movimiento de los contaminantes. Ligantes como materiales arcillosos, serrín, heno, paja, ceniza, polvo de horno de cal o polvo de horno de cemento tienen capacidad de absorción (Ande *et al.*, 2011).

2.3.2.3.4 – Adsorción

Los contaminantes son químicamente ligados, o fijados, o adsorbidos a la superficie de los ligantes. Dependiendo de la naturaleza de los contaminantes, la unión con el ligante puede ser suficientemente fuerte como para impedir su liberación al ambiente. Ligantes como sulfato ferroso, carbonato cálcico y permanganato potásico han demostrado ser buenos adsorbentes para el arsénico (Yang *et al.*, 2007)

2.3.2.4 – Vitrificación

La vitrificación es una técnica que se puede utilizar *in situ* y *ex situ*. Eso presupone la destrucción total del suelo porque lo funde en torno a 1.600°C, junto con los contaminantes, obteniéndose un residuo vítreo (Staley, 2009). En la técnica *in situ*, se introducen electrodos en el suelo en la zona contaminada y se aplica corriente suficiente para fundir el suelo (Paolone *et al.*, 2003). El proceso de vitrificación avanza de la superficie hacia las zonas más profundas, para lo cual los electrodos también son progresivamente bajados en el suelo. Después de cortar la corriente eléctrica la temperatura del suelo baja y la masa fundida se transforma en un bloque sólido donde se quedan capturados (encapsulados) los contaminantes inorgánicos y una parte de los orgánicos. La otra parte de los contaminantes orgánicos podrá vaporizarse y migrar hacia la superficie donde son recogidos en una campana colocada sobre la zona de suelo en tratamiento. La campana está conectada a un sistema de vacío para impedir la liberación de estos compuestos a la atmósfera (figura 2.5). Durante la vitrificación es normal el hundimiento del suelo de la zona tratada debido a la contracción de 25 a 50% del volumen de suelo inicial. El suelo vitrificado es muy resistente mecánicamente a

las acciones climáticas y a la lixiviación, por eso la vitrificación es un proceso cuyo resultado se considera estable y limpio, pero caro.

El tiempo de operación tiene una duración de 10 a 20 días y se consumen, de 0,7 a 1,1 kWh/kg de suelo. Después de terminada la vitrificación, el tiempo de enfriamiento es largo y los electrodos se dejan en el suelo siendo posteriormente cortados.

En el proceso *ex situ* los fundamentos son los mismos, la diferencia es que el suelo se extrae y es transportado en camiones hasta una estación de tratamiento donde es procesado, y posteriormente se recoloca en los huecos. El calentamiento también se puede hacer con resistencias y sopletes (Pavel y Gavrilescu, 2008).

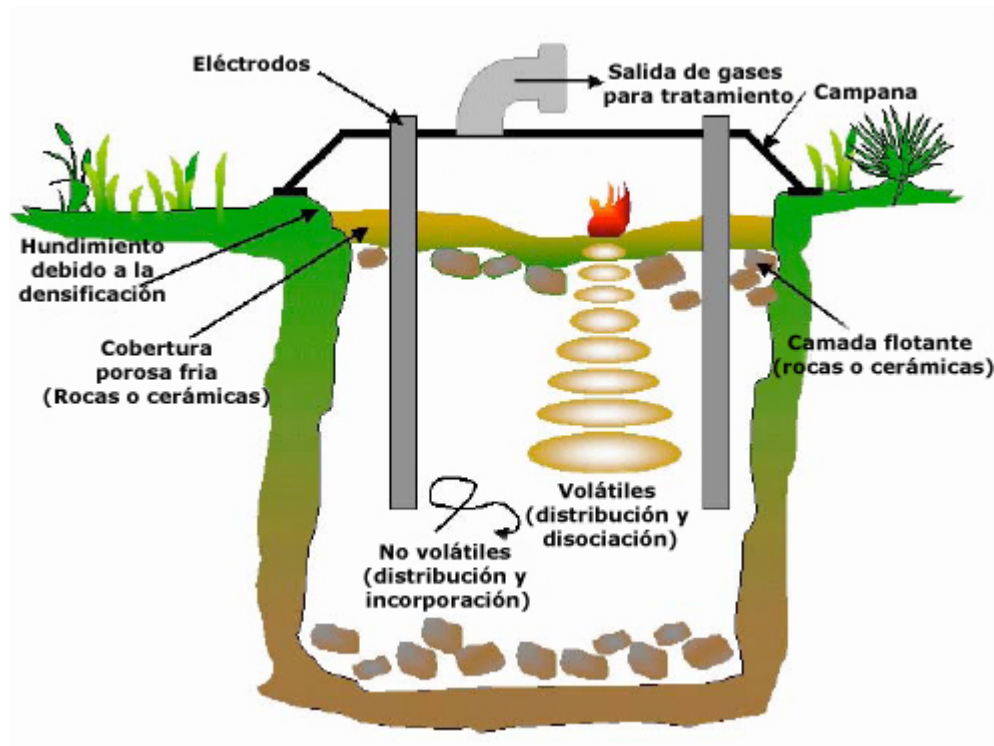


Figura 2.5 – Proceso de descontaminación de suelo por vitrificación *in situ*. Adaptado de Fernández (2008).

2.3.2.5 – Descontaminación microbiológica

En contraste con los contaminantes orgánicos, los metales pesados no pueden ser mineralizados por los microorganismos pero pueden ser oxidados, reducidos o complejados por metabolitos orgánicos. Actualmente un proceso biolixiviante ofrece ventajas importantes como bajo coste, baja energía necesaria,

seguridad ambiental y flexibilidad operacional para la extracción de metales de materiales sólidos (Ren *et al.*, 2009).

Algunas especies de microorganismos heterótrofos como el *Aspergillus* y el *Penicillium* tienen capacidad para biolixiviar metales pesados. En estos procesos, normalmente, hay producción de aminoácidos, ácidos orgánicos y otros metabolitos que disuelven los metales por su desplazamiento de la matriz del suelo por iones de hidrógeno o por la formación de complejos metálicos solubles (Burgstaller y Schinner, 1993). Las especies más importantes para la biolixiviación son los hongos *Aspergillus niger* y *Penicillium simplicissimum* por su capacidad de excreción de grandes cantidades de ácidos orgánicos como el ácido oxálico, el ácido glucurónico, el ácido málico y el ácido cítrico que son lixiviantes conocidos de metales pesados (Ren *et al.*, 2009).

No hay estudios publicados sobre la aplicación directa de esta estrategia de descontaminación para las especies de arsénico en los suelos, pero la especie de hongo *A. niger B*, aislada de un suelo libre de arsénico, volatiliza el arsénico del medio líquido hasta un grado significativo. Estudios sobre el límite de tolerancia al arseniato de la especie *A. niger B* han indicado que este hongo es mucho más tolerante al arseniato que lo reportado para otros de hongos. La especie *A. niger B* no necesita ninguna modificación o adaptación especial para ser capaz de crecer incluso en un medio con 100 mg/l de arseniato, una concentración inusualmente alta para que sobrevivan la mayoría de otros organismos vivos. Además es capaz de adsorber arseniato en su biomasa en una medida considerable. Este hecho puede ser un paso prometedor hacia adelante por el posible papel futuro de este hongo como un modelo adecuado de microorganismo para la remoción de arsénico de zonas de alto riesgo contaminadas con arsénico (Mukherjee *et al.*, 2010).

3. Materiales y Métodos

3 – MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 – Determinación de humedad

3.1.1. Principio

El agua que contiene la muestra se determina por desecación en estufa a 105°C (McKean, 1993).

3.1.2. Material y aparatos

- Balanza analítica
- Estufa con regulación de temperatura a 105°C
- Pesarustancias

3.1.3. Procedimiento

Para la determinación de la humedad de las muestras secas al aire, se utilizaron pesarustancias en los cuales se han colocado cerca de 11 g de muestra de residuo (figura 3.1). Se han tomado las masas de los pesarustancias vacíos, con el residuo húmedo y con el residuo seco. Se considera el residuo seco después de 24 horas en estufa a 105°C hasta peso seco constante.

$$\text{Humedad(\%)} = \frac{(M - m)}{M} \times 100 \quad (\text{ec. 3.1})$$

donde: M = Masa inicial de la muestra (g)
 m = Masa de la muestra seca (g)



Figura 3.1 – Determinación del porcentaje de humedad en pesasustancias.

3.2 – Determinación del pH

3.2.1. Principio

Para la determinación del pH se utiliza el método potenciométrico (Willard *et al.*, 1974; Bates, 1983).

En este ensayo, la medida de la actividad de los iones hidrógeno es realizada mediante mediciones potenciométricas utilizando un electrodo de vidrio y otro de referencia. La fuerza electromotriz producida en el sistema del electrodo de vidrio varía linealmente con el pH y esta relación lineal se describe comparando la fuerza electromotriz medida con el pH de diferentes tampones. El pH de la muestra se determina por extrapolación.

3.2.2. Material y aparatos

- Balanza analítica
- Agitador magnético y *stirrings*
- Electrodo de vidrio y de referencia
- Probeta de 25 ml

- pH-metro CRISON-GLP22
- Vasos de precipitados de 50 ml

3.2.3. Reactivos

- Solución de KCl 1 M

3.2.4. Procedimiento

La determinación del pH se hizo suspendiendo la muestra en dos medios líquidos (figura 3.2). En uno de los métodos se ha utilizado agua destilada como fase líquida y en el otro una solución de KCl con una concentración de 1 mol/l. La razón de utilizar una solución de KCl es intentar dar resultados más consistentes dado que, cuando se utiliza sólo agua destilada, una parte de los iones H^+ tiende a quedarse adsorbida a la superficie de las partículas. Con la presencia de iones K^+ , que pueden competir con los iones H^+ por los sitios de adsorción, se fuerzan los últimos a pasar a la fase líquida y, por tanto con la posibilidad de su medición, poder conocer un valor de pH más exacto, que en realidad se corresponde con la acidez de cambio.

La determinación se hizo con 10 g de muestra y 25 ml de solución. Después de agitar las dos fases, se ha dejado reposar durante 30 minutos y, por fin, se ha medido el valor del pH con un aparato de medición de pH Crison.



Figura 3.2 – Vasos donde se hizo la determinación del pH de 4 de las 12 muestras.

3.3 – Análisis mecánico

3.3.1. Principio

Las características físicas y, en gran medida, las características químicas de un suelo son controladas por la proporción de los tamaños de sus partículas. Algunas de estas propiedades son la capacidad de retención del agua, la capacidad de percolación del agua, el movimiento capilar del agua, la evaporación del agua o la interacción con reactivos.

La determinación del rango de tamaños de las partículas de un suelo se puede hacer por el método de la pipeta de Robinson o por el hidrométrico. En este caso se ha utilizado el análisis hidrométrico o método de la pipeta de Robinson (United States Department of Agriculture, 2004) separando sólo las fracciones de arenas ($> 50 \mu\text{m}$), limo ($50\text{-}2 \mu\text{m}$) y arcilla ($< 2 \mu\text{m}$).

3.3.2. Material y aparatos

- Agitador rotatorio de botellas
- Balanza analítica
- Baño preparado para el lavado de suelos
- Baño termostataado
- Botellas de 1 litro con tapón de goma
- Cápsulas de porcelana de 30 ml de capacidad aproximadamente
- Dosificador para 10 ml
- Embudo de vidrio de unos 25 cm de diámetro
- Estufa de desecación
- Frascos de plástico
 - Juego de tamices (0,050-2,0 mm de luz de malla) de 20 cm de diámetro
- Pipeta de Robinson
- Probetas graduadas de 1000 ml con tapón esmerilado de vidrio o teflón
- Soporte de embudo (grande)
- Tamizadora eléctrica para el juego de tamices
- Termómetro de varilla de 0°C a 100°C

- Varillas de vidrio
- Vasos de precipitados de 1000 ml, forma alta

3.3.3. Reactivos

- Hexametafosfato sódico: se pesan 35,70 g de metafosfato sódico y 7.94 g de carbonato sódico añadido para prevenir la hidrólisis del metafosfato, se ponen en un matraz aforado y se enrasa a 1 litro con agua destilada, agitando hasta disolución

- Peróxido de hidrógeno al 33 % (m/v)

3.3.4. Procedimiento

En este método, se pesan 20 g de muestra seca al aire y pasada por el tamiz de 2 mm. Se añaden 100 ml de agua destilada en un vaso de litro y se coloca el conjunto en un baño maría a 80-90°C. Cuando la temperatura sube lo suficiente, se añaden cada 30 minutos porciones de 20 a 30 ml de H₂O₂ (33% m/v) y se agita hasta que no se forme espuma que es la señal que no hay más materia orgánica en la muestra.

Se lava la muestra con agua, se deja decantar y después se pasa a los frascos de plástico del agitador. En cada frasco se añade a la muestra 20 ml de dispersante hexametafosfato sódico y, bien tapados, se agita durante 8 horas.

El contenido en cada frasco se pasa por un tamiz de 50 µm donde se quedan las arenas, que se lavan muy bien, y todo el agua de lavado y lo que ha pasado por el tamiz se recoge en una probeta de 1000 ml con tapón cuidando de no perder ninguna partícula así como de no pasar del enrase de la probeta (figura 3.6). El residuo que no ha pasado por la malla de 50 µm se transfiere a una cápsula previamente tarada y se seca a 105°C. La cápsula, una vez enfriada en un desecador, se pesa para determinación de la masa de arenas.

$$A_t = \text{Peso de cápsula con residuo} - \text{Peso cápsula vacía} \quad (\text{ec. 3.2})$$

Para la determinación de la cantidad de limo y de arcilla se tomaron, con una pipeta de Robinson, volúmenes de 20 ml de la suspensión depositada en la probeta a cada determinado intervalo de tiempo dependiendo de la temperatura de la suspensión. Las tomas de la suspensión se hacen por inmersión de la pipeta de Robinson 10 cm bajo la superficie de la suspensión en la probeta. Los tiempos de recogida de la suspensión en función de la temperatura están tabulados, siguiendo la ley de Stokes, que regula los tiempos de sedimentación en función del tamaño de partículas y de dicha temperatura. Como la temperatura de la suspensión fue de 24°C, la toma de los 20 ml de suspensión, en los cuales se determinó la fracción de limo más arcilla (partículas < 50 µm), se realizó a 41 segundos, después de agitación inicial de 1 minuto.

$$R_{50} = \text{Peso de residuo seco} < 0,050 \text{ mm}$$

La segunda toma, correspondiente a la determinación de fracción de arcilla (partículas < 2 µm), se hizo a 7 horas, 2 minutos y 3 segundos después de la agitación inicial. Las suspensiones recogidas se colocan en cápsulas previamente taradas y después se secan a 105 °C y se pesan de nuevo para determinación de la masa de residuo.

$$R_2 = \text{Peso de residuo seco} < 0,002 \text{ mm}$$

Por diferencia entre los dos residuos se calcula el limo.

El dispersante añadido lleva una cantidad de materia seca que hay que descontar. Para ello se hace una prueba en blanco que consiste en lo siguiente: en una probeta de 1000 ml igual a las utilizadas para las muestras, se echan 20 ml de dispersante y se completa hasta el enrase con agua. Después de agitar, se extraen 20 ml con la pipeta de Robinson y se colocan en una cápsula tarada que se pesa después de seca a 105 °C.

La masa del residuo seco de la prueba en blanco se sustrae a la masa total de muestra en el momento de calcular las diferentes fracciones finas.

$$\text{Peso de Arena (g)} = A_t \quad (\text{ec. 3.3})$$

$$\text{Peso de Arcilla (g)} = R_2 - D \quad (\text{ec. 3.4})$$

$$\text{Peso de Limo (g)} = R_{50} - R_2 \quad (\text{ec. 3.5})$$

donde D es el residuo obtenido en la prueba en blanco.



Figura 3.3 – Análisis mecánico por pipeta de Robinson para 5 de las muestras y para el blanco.

3.4 – Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (método del acetato amónico)

3.4.1. Principio

El fundamento de la capacidad de cambio catiónico es la sustitución de los cationes que están adsorbidos sobre la superficie del complejo de cambio de la muestra por otro catión. Para ello las partículas del suelo se saturan con una solución que contiene a este último, acetato amónico, y posteriormente se percola, con dando lugar al desplazamiento de los cationes del complejo de cambio que pasan a la solución y son sustituidos por el ion amonio que se queda fijado en el sólido (Rhoades, 1982). El residuo percolado se lava con alcohol para arrastrar el exceso de sal amónica mecánicamente adsorbida y así evitar hidrólisis.

Para finalizar, el residuo se lava con NaCl para desplazamiento del ion amonio que pasará a la solución y en la cual se valora por destilación seguida de titulación con ácido H_2SO_4 . La determinación de la capacidad de cambio se expresa en meq/100 g de residuo y se calcula a partir del peso de la muestra y de la cantidad de ion amonio retenida.

3.4.2. Material y aparatos

- Anillo de plástico
- Aparato de destilación de NH_4^+ de Bouat de Afora
- Jeringa de plástico de 25 ml para adición de soluciones extractantes y de lavado
- Matraces de 100 ml
- Tubos de percolación con llave desmontable
- Varilla de vidrio

3.4.3. Reactivos

- Acetato amónico 1 N
- Ácido sulfúrico 0,005 N
- Azul de metileno
- Celite 535
- Cloruro sódico 10 %
- Etanol 95°
- Etanol 50 % v/v
- Hidróxido sódico 20 % w/v
- Lana de vidrio
- Rojo de metilo

3.4.4. Procedimiento

El procedimiento (figura 3.4) consiste en hacer una bolita de lana de vidrio que se introduce en el fondo del tubo de percolación con la ayuda de una varilla de vidrio. Sobre el algodón se colocan 5 g de muestra molida y 3 g de celite (Celite 535 – harina de Kieselguhr purificada). Se homogeniza la mezcla por agitación tapando el tubo con una torunda de algodón y un tapón de goma. Nos aseguramos que la superficie de la mezcla esté horizontal, se retira el tapón de goma y, con un anillo de plástico, se baja la torunda hasta cubrir la mezcla sin comprimir.

Se coloca en el tubo de percolación un tubo de salida con una válvula y después se pone el conjunto en un soporte.



Figura 3.4 – Preparación de los tubos de percolación.

Las extracciones empiezan con la saturación de la muestra con 25 ml de solución de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 1N. Se coloca un matraz de 100 ml debajo del tubo de percolación. Se abre la válvula del tubo de salida hasta que toda la mezcla se haya mojado pero se cierra antes de que algo pase por la válvula. La solución de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ se deja en contacto con la muestra toda la noche y por la mañana se abre la válvula para que empiece la lixiviación. Una vez terminada la primera percolación, se repite el proceso de lixiviación dos veces más, en un tiempo total de, por lo menos, 1 hora. Se llevan los matraces a volumen. A continuación, se lava la muestra con 4 porciones de etanol de 95°. Por fin, se lixivia la muestra con 3 porciones de 25 ml y 1 de 20 ml de NaCl 10% acidificado. Estas 4 porciones son recogidas en matraces de 100 ml que, después de la lixiviación, se llevan a volumen con la misma solución (figura 3.5).



Figura 3.5 – Percolación y recogida del lixiviado.

La determinación de la capacidad de intercambio catiónico se hace en un aparato de destilación de NH_4^+ de Bouat-Afora (figura 3.6) y los reactivos necesarios son el indicador de Shiro-Tashiro, H_2SO_4 0,005N, alcohol de 50% y solución de NaOH al 20%. El indicador de Shiro-Tashiro se obtiene con la disolución de 0,125 g de rojo de metilo y de 0,080g de azul de metileno en 100 ml de alcohol etílico.

En una fase inicial se hace una estimación del volumen de alícuota a destilar; ese volumen depende de la cantidad de NH_3 de la solución. Se enrasa la bureta del equipo con H_2SO_4 0,005 N que contiene el indicador incorporado y se vierten 2-3 ml desde la bureta al matraz de titulación. Se añade agua destilada hasta la mitad del matraz de destilación y después 20 ml de NaOH 20%. Se inicia la destilación y, a medida que llega al matraz de titulación el NH_3 condensado, se añade gota a gota desde la bureta el H_2SO_4 0,005 N con el indicador incorporado. La solución en el matraz de titulación se muestra verde con el exceso de NH_3 (figura 3.6). Con la adición del indicador, el color de la solución cambia de verde a rosado. Cuando termina la formación de verde es porque ya no está llegando más NH_3 de la destilación de la muestra y se termina la valoración. En ese momento se anota la cantidad de ácido sulfúrico consumido y se calcula la capacidad de intercambio catiónico del siguiente modo:

$$\text{CEC}(\text{meq}) = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 100}{Q} \quad (\text{ec. 3.6})$$

donde $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = Volumen de H_2SO_4 gastado en la valoración (ml)

$N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = Normalidad del utilizado en la valoración (meq/ml)

100 = Volumen de extracto (ml)

Q = Alícuota de extracto tomada para la valoración (ml)

Estos meq se refieren a 5 g de muestra por lo que en 100 g de suelo habrá:

$$\text{CEC}(\text{meq}/100\text{g}) = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 100}{Q} \cdot \frac{100}{5} \quad (\text{ec. 3.7})$$

Al valor de la capacidad de cambio obtenida habrá que restarle el del celite (blanco).

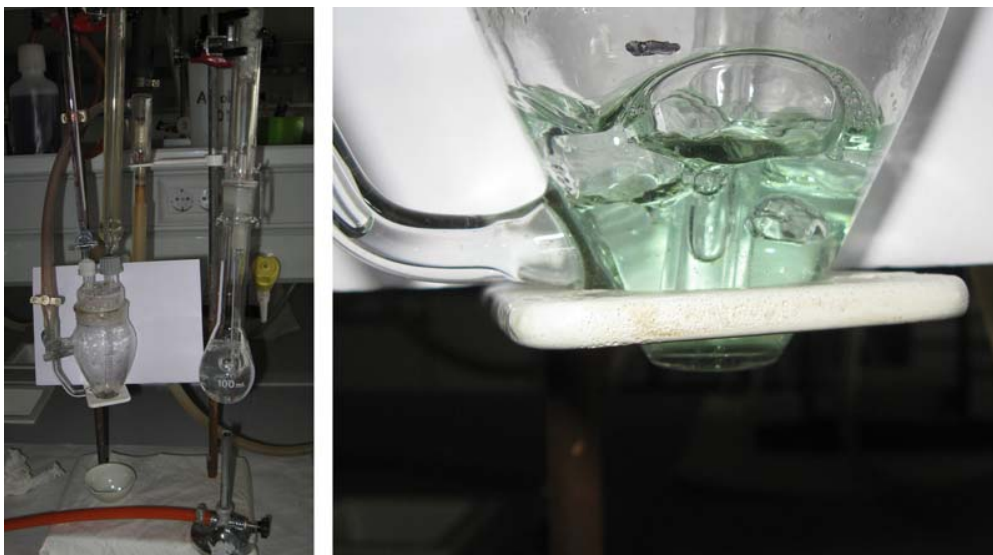


Figura 3.6 – Aparato de destilación de Bouat y matraz de titulación con color verde indicador de exceso de NH_3 .

3.5 – Determinación de Cationes de Cambio (Ca, Mg, K y Na) por Absorción Atómica

3.5.1. Principio

La espectroscopía de absorción atómica tiene como fundamento la absorción de la radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos está determinada por la ley de Beer que relaciona esta pérdida de poder radiante con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda que contiene los átomos absorbentes.

3.5.2. Material y aparatos

- Espectrómetro de absorción atómica Varian (modelo SpectrAA 220/FS)
- Matraces aforados de 50 ml
- Pipetas automáticas graduables
- Viales de 10-20 ml con tapón

3.5.3. Reactivos

- Patrones comerciales de Ca, Mg, K y Na de 1000 ppm
- Acetato amónico 1 N

3.5.4. Procedimiento

Las muestras analizadas son las soluciones recogidas en matraces de 100 ml de la extracción de cationes hecha con acetato amónico para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico, es decir, de la primera lixiviación.

Se preparan patrones de Ca (1, 2 y 4 ppm), Mg (0,1, 0,2 y 0,4 ppm), K (1,5, 3 y 6 ppm) y Na (0,5, 1 y 2 ppm) a partir de patrones comerciales de 1000 ppm comprobados con patrones internacionales. Los patrones y las muestras se preparan en las mismas condiciones y cuando el extracto de las muestras es de acetato amónico, como en este caso, en la dilución de los patrones se utiliza como disolvente una solución de acetato amónico 1N. En el caso del Ca, se prepara una disolución de 100 ppm y se diluyen 0,5, 1 y 2 ml de la misma en 50 ml de acetato amónico para preparar respectivamente los patrones de 1, 2 y 4 ppm. Los patrones de Mg se preparan a partir de una disolución de 10 ppm, diluyendo 0,5, 1 y 2 ml de la misma en 50 ml de acetato amónico para obtener los patrones respectivamente de 0,1, 0,2 y 0,4 ppm. Los patrones de K se preparan a partir de una disolución de 100 ppm, diluyéndose 0,75, 1,5 y 3 ml de la misma en 50 ml de acetato amónico para preparar respectivamente los patrones de 1,5, 3 y 6 ppm. Los patrones de Na se preparan a partir de una disolución de 100 ppm,

diluyéndose 0,25, 0,5 y 1 ml en 50 ml de acetato amónico para preparar respectivamente los patrones de 0,5, 1 y 2 ppm.

La calibración del aparato se hace con un elemento cada vez. Se aspiran las soluciones en orden creciente de concentración y el aparato graba los valores de intensidad de radiación correspondiente al valor de longitud de onda de emisión y de absorción del elemento analizado que llega al detector. La cantidad de radiación que llega al detector disminuye con el aumento de la concentración del elemento en la solución aspirada. Por diferencia entre la intensidad de radiación emitida por la fuente y la intensidad de radiación llegada al detector después de la interacción con los átomos del elemento en la llama, es calculada la radiación absorbida. La relación entre la concentración y la intensidad de radiación absorbida es directamente proporcional a la concentración del elemento obteniéndose una relación lineal para la recta de calibración con una correlación siempre superior a 0,99. Una vez establecida la recta de calibración, se miden las concentraciones en las muestras. Cuando el valor leído supera el rango de la concentración de los patrones usados para la calibración, se hace una disolución de la muestra.

Los cálculos necesarios para determinar el contenido en cationes son los siguientes:

$$\text{Cación (meq)} = \frac{\text{ppm}_{\text{Muestra}} \cdot V_{\text{Muestra}}}{\text{PE} \cdot 1000} \quad (\text{ec. 3.8})$$

donde: ppm = Concentración del catión (mg/l)

V_{muestra} = Volumen de muestra usado en análisis (ml), en este caso 100 ml

PE = Peso equivalente del catión

1000 = Factor de conversión de litros a mililitros

Estos meq se refieren a 5 g de muestra por lo que en 100 g de suelo habrá:

$$\text{Cación (meq/100g)} = \frac{\text{ppm}_{\text{Muestra}} \cdot V_{\text{Muestra}}}{\text{PE} \cdot 1000} \cdot \frac{100}{5} \quad (\text{ec. 3.9})$$

3.6 – Determinación del C, S y N

3.6.1. Principio

El análisis está basado en la combustión con oxígeno de la muestra, seguida de la posterior detección, en el caso de C y S por infrarrojos y en el de N por conductividad térmica.

3.6.2. Material y aparatos

- Analizador LECO CNS 2000
- Molino

3.6.3. Procedimiento

La determinación del carbono, azufre y nitrógeno se realizó por vía seca utilizando el método del analizador LECO CNS 2000 (figura 3.7). Éste es un método que utiliza las muestras molidas y secas al aire. Se pesan 0,3 g de cada muestra que son introducidas en el aparato. El análisis del C y del S se hace por infrarrojo y el N por conductividad térmica.



Figura 3.7.- Analizador de CNS

3.7 – Determinación de arsénico y metales totales por espectroscopia de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP)

3.7.1. Principio

El tratamiento en medio ácido o básico a presión después de una calcinación de la muestra permite la liberación de los metales pesados que pueden determinarse espectrométricamente de acuerdo con el Método 200.7 de la Environmental Protection Agency (1994).

3.7.2. Material y aparatos

- Espectrómetro de emisión de plasma ICP-OES modelo ULTIMA 2 de Jobin Yvon
- Frascos de teflon
- Matraces de 50 y 100 ml
- Estufa

- Mufla

3.7.3. Reactivos

- Ácido bórico
- Ácido fluorhídrico
- Ácido nítrico
- Azufre
- Carbonato potásico
- Carbonato sódico
- Peróxido de hidrógeno 33 % m/v

3.7.4. Procedimiento

Para la determinación de As, Mn, Fe, Cu, Zn y Pb en ICP se hace, previamente, una disgregación ácida de la muestra (Harstein *et al.*, 1973). Se pesan 0,3 g de suelo molido y se colocan en un frasco de teflón. Se lleva a la estufa a 60°C y se deja la puerta abierta. Una vez estabilizada la temperatura en los frascos en los 60°C, se añaden porciones de H₂O₂ 33% (m/v) hasta que no se forme espuma que es señal de que ya no hay más materia orgánica en las muestras. Una vez eliminada la materia orgánica, se añade a cada frasco de muestra 1,0 g de ácido bórico, 5,0 ml de ácido nítrico y 3,0 ml de ácido fluorhídrico. Se cierran los frascos y se dejan en la estufa durante 2 horas a 150°C. Después de enfriar, las muestras son filtradas y enrasadas a 50 ml.

Para la determinación del W es necesaria una disgregación alcalina porque, en medio ácido, el W precipita (Buscarons *et al.*, 1986). En este caso la preparación de la muestra se inicia con la pesada de 0,3 g de cada muestra molida en un crisol que se lleva a la mufla a 450°C durante 2 horas para total destrucción de la materia orgánica. Posteriormente, una vez frío, se mezcla en el mismo crisol la muestra calcinada con 0,6 g de Na₂CO₃, 0,6 g de K₂CO₃ y 0,6 g de S y se recubre con una pequeña capa de la misma mezcla disgregante. A continuación se calienta suavemente la mufla hasta que empieza a fundir y después más intensamente hasta que cesa la formación de espuma (450°C). Se deja enfriar y se extrae la masa

fundida con agua hirviendo, previamente alcalinizada con NaOH. Se filtra y enrasa a 100 ml.

El análisis de los metales, As, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn y W, se realizó con un espectrómetro de emisión de plasma ICP - OES modelo ULTIMA 2 de Jobin Yvon. Para la calibración del equipo se partió de disoluciones estándares certificadas de los distintos metales de 1000 mg/l (Panreac), agrupando todos los estándares en un patrón multielemental.

3.8 – Determinación de arsénico y metales asimilables

3.8.1. Principio

La extracción química para determinación de los metales asimilables pretende estudiar la cantidad de metales pesados que puede pasar del suelo hacia las plantas. Se pueden utilizar varios métodos de extracción con diferentes reactivos. En esta tesis se ha utilizado el método descrito en la norma francesa NF X 31-120, AFNOR(1994) en el que la solución de extracción es un mezcla de 25 ml de EDTA 0,01 M y $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 1,0 M para 3,75 g de muestra. La muestra extraída se analiza posteriormente por espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP) del modo indicado en el apartado 3.5.

3.8.2. Material y aparatos

- Agitador horizontal
 - Espectrómetro de emisión de plasma ICP-OES modelo ULTIMA 2 de Jobin Yvon
 - Frascos de teflon
 - Matraces de 50 y 100 ml
 - Estufa
 - Mufla

3.8.3. Reactivos

- Ácido bórico
- Ácido fluorhídrico
- Ácido nítrico
- Azufre
- Carbonato amónico 1,0 M
- Carbonato potásico
- Carbonato sódico
- EDTA 0,01 M
- Peróxido de hidrógeno 33 % m/v

3.8.4. Procedimiento

Este método se ha aplicado a todas las muestras recogidas en el presente estudio y, además, al residuo de aquellas muestras que fueron extraídas química y eléctricamente.

Después de pesar 3,75 g de cada muestra, se les añade 25 ml de la solución de EDTA y de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, se procesa la extracción en un agitador horizontal a 120 ciclos por minuto durante 2 horas. Después de la extracción se filtran los residuos y se guardan las fases líquidas para posterior análisis en ICP.

3.9 - Análisis estadístico

En el análisis estadístico se tuvieron en cuenta las siguientes cuestiones:

- Distribución normal
- Rechazo de datos
- Análisis de varianza

3.9.1 - Distribución normal

Si se repite una medida muchas veces en condiciones esencialmente idénticas, los resultados de cada medida, x , se distribuirán de forma aleatoria en torno a un valor medio (media aritmética) debido a errores incontrolables o experimentales. Si se pudiera acumular un número infinito de estas medidas, sus valores individuales quedarían distribuidos en una distribución normal o gaussiana, descrita de forma precisa por la media μ y la desviación estándar σ .

La media o promedio de la distribución es sencillamente, la suma de todos los valores dividida por el número de valores acumulados, es decir:

$$\mu = \frac{(\sum_i x_i)}{n} \quad (\text{ec. 3.8})$$

Dado que no es posible repetir un número infinito de veces las medidas, se realiza una estimación de la media, mediante el mismo procedimiento de suma aunque con n igual al número finito de medidas repetidas. Esta estimación de μ se denota como \bar{X} .

La desviación estándar de la distribución normal se define como:

$$\sigma = \left(\frac{\sum (x - \mu)^2}{n} \right)^{1/2} \quad (\text{ec. 3.9})$$

De nuevo, el analista no puede sino estimar la desviación estándar, ya que el número de observaciones realizadas es finito; la estimación de σ se denota por s y se calcula del siguiente modo:

$$s = \left(\frac{\sum (x - \bar{X})^2}{n-1} \right)^{1/2} \quad (\text{ec. 3.10})$$

La desviación estándar fija la anchura o dispersión de la distribución normal e incluye también una fracción fija de los valores que diseñan la curva. Por ejemplo, el 68,27% de las medidas está comprendido en $\mu \pm 1\sigma$, el 95,45% en $\mu \pm 2\sigma$, y el 99,70% en $\mu \pm 3\sigma$. Se puede afirmar con suficiente seguridad que el 95% de los valores está en $\pm 2\sigma$ y el 99% en $\pm 3\sigma$. Cuando se asignan valores a los múltiplos de $\pm \sigma$, existen límites de aceptación. Por ejemplo, 10 ± 4 indica que los

límites de aceptación son 6 y 14, mientras que los valores entre 6 y 14 representan el intervalo de aceptación.

Otra útil variable estadística es el error estándar de la media σ_{μ} , que es la desviación estándar dividida por la raíz cuadrada del número de valores $\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$. Ello representa una estimación de la exactitud de la media e implica que otra muestra de la misma población poseería una media comprendida en un intervalo de múltiplos de este error. Los múltiplos de esta variable estadística incluyen la misma fracción de valores que la declarada anteriormente para σ . En la práctica, se dispone de un pequeño número de valores promedio, por lo que los intervalos de aceptación de la media se expresan como $\bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$ donde t tiene los siguientes valores para intervalos de aceptación del 95%:

Tabla 3.1 Valores de t para intervalos de aceptación del 95%

n	t
2	12,71
3	4,30
4	3,18
5	2,78
10	2,26
∞	1,96

En el caso de un número pequeño de valores, el uso de t compensa la tendencia a subestimar la incertidumbre. Para $n > 15$, es normal usar $t=2$ en la estimación del intervalo de aceptación del 95%.

Otra variable estadística es la desviación estándar relativa, también conocida como coeficiente de variación (CV), que se expresa habitualmente en forma de porcentaje. Esta variable estadística se calcula como $100 \cdot \sigma / \mu$ y su estimación es $100 \cdot s / \bar{X}$. Tal variable estadística normaliza la desviación estándar y en ocasiones facilita la realización de comparaciones directas entre análisis que incluyen una amplia gama de concentraciones. Por ejemplo, si los análisis a bajas

concentraciones producen un resultado de $10 \pm 1,5 \text{ mg/l}$ y a altas concentraciones de $10 \pm 8 \text{ mg/l}$, las desviaciones estándar no parecen comparables. Sin embargo, las desviaciones estándar relativas son $100 \cdot (1,5/10) = 15\%$ y $100 \cdot (8/10) = 80\%$, que indican el menor índice de variación obtenido mediante el uso de este parámetro.

3.9.2 - Rechazo de datos

En una serie de medidas, sucede con bastante frecuencia que uno o más de los resultados difieren en gran medida de los restantes. En teoría, no debe rechazarse ningún resultado, ya que puede indicar un fallo técnico que infunde dudas sobre la validez de todos los resultados o sobre la presencia de una auténtica variable en la distribución. En la práctica, se rechaza el resultado de cualquier análisis en el que se ha producido un error conocido. En estudios medioambientales, las concentraciones extremadamente altas o bajas de sustancias contaminantes pueden ser indicativas de la existencia de áreas con problemas o zonas sin contaminación, por lo que deben ser rechazadas de forma arbitraria (APHA, AWWA y WPCF, 1992).

Existen descripciones de pruebas objetivas para valores extremos. Si se ordena de modo creciente un conjunto de datos $x_i < x_w < x_s$ y se calculan el promedio y la desviación estándar, es posible examinar los valores extremos superior e inferior indicativos de posible error mediante el siguiente procedimiento. Se calcula en primer lugar la variable estadística T:

$$T = \frac{(x_s - \bar{x})}{s}$$

$$T = \frac{(\bar{x} - x_i)}{s} \quad (\text{ecs. 3.11 y 3.12})$$

para un valor superior y un valor inferior respectivamente, donde

\bar{x} = valor medio de la serie de medidas

x_s = valor superior de la serie de medidas

x_i = valor inferior de la serie de medidas

s = desviación estándar de la serie de medidas

En segundo término, se compara el valor de T con el valor de la tabla 3.2. para los niveles de significación de 5% o 1%. Si el T calculado es mayor que el valor de la tabla para el número de medidas, n, entonces x_s o x_i es un valor extremo a ese nivel de significación.

Tabla 3.2. Valores críticos para pruebas de discordancia de 5% y 1% para un valor extremo simple en una muestra normal. (APHA, AWWA y WPCF, 1992)

Número de medidas (n)	Valor crítico	
	5%	1%
3	1.15	1.15
4	1.46	1.49
5	1.67	1.75
6	1.82	1.94
7	1.94	2.10
8	2.03	2.22
9	2.11	2.32
10	2.18	2.41
12	2.29	2.55
14	2.37	2.66
15	2.41	2.71
16	2.44	2.75
18	2.50	2.82
20	2.56	2.88
30	2.74	3.10
40	2.87	3.24
50	2.96	3.34
60	3.03	3.41
100	3.21	3.60
120	3.27	3.66

3.9.3 – Análisis de varianza

El análisis de varianza (ANOVA) de un factor sirve para comparar varios grupos en una variable cuantitativa. Se trata, por tanto, de una generalización de la prueba T para dos muestras independientes al caso de diseños con más de dos muestras.

A la variable categórica (nominal u ordinal) que define los grupos que se desean comparar se la llama *independiente* o *factor* y se representamos por VI. A la variable cuantitativa (de intervalo o razón) en la que se desea comparar los grupos se denomina *dependiente* y se representa por VD.

La hipótesis que se pone a prueba en el ANOVA de un factor es que las medias poblacionales (las medias de la VD en cada nivel de la VI) son iguales. Si las medias poblacionales son iguales, eso significa que los grupos no difieren en la VD y que, en consecuencia, la VI o factor es independiente de la VD.

La estrategia para poner a prueba la hipótesis de igualdad de medias consiste en obtener un estadístico, llamado F , que refleja el grado de parecido existente entre las medias que se están comparando. El numerador del estadístico F es una estimación de la varianza poblacional basada en la variabilidad existente entre las medias de cada grupo:

$$\hat{\sigma}_1^2 = n \hat{\sigma}_Y^2 \quad (\text{ec. 3.13})$$

El denominador del estadístico F es también una estimación de la varianza poblacional, pero basada en la variabilidad existente dentro de cada grupo:

$$\hat{\sigma}_2^2 = \bar{S}_j^2 \quad (\text{ec. 3.14})$$

(j se refiere a los distintos grupos o niveles del factor):

$$F = \frac{\hat{\sigma}_1^2}{\hat{\sigma}_2^2} = \frac{n \hat{\sigma}_Y^2}{\bar{S}_j^2} \quad (\text{ec. 3.15})$$

Si las medias poblacionales son iguales, las medias muestrales serán parecidas, existiendo entre ellas tan sólo diferencias atribuibles al azar. En ese caso, la estimación $\hat{\sigma}_1^2$ (basada en las diferencias entre las medias) reflejará el mismo grado de variación que la estimación $\hat{\sigma}_2^2$ (basada en las diferencias entre las puntuaciones individuales) y el cociente F tomará un valor próximo a 1. Si las medias muestrales son distintas, la estimación $\hat{\sigma}_1^2$ reflejará mayor grado de variación que la estimación $\hat{\sigma}_2^2$ y el cociente F tomará un valor mayor que 1. Cuanto más diferentes sean las medias, mayor será el valor de F .

Si las poblaciones muestreadas son normales y sus varianzas son iguales, el estadístico F se distribuye según el modelo de probabilidad F de *Fisher-Snedecor* (los grados de libertad del numerador son el número de grupos menos 1; los del denominador, el número total de observaciones menos el número de grupos). Si se supone cierta la hipótesis de igualdad de medias, se puede conocer en todo momento la probabilidad de obtener un valor como el obtenido o mayor (Pardo y San Martín, 1998).

El estadístico F se interpreta de forma similar a como se ha hecho en el apartado anterior con el estadístico T . Si el nivel crítico o de significación (Sig.) asociado al estadístico F (es decir, si la probabilidad de obtener valores como el obtenido o mayores) es menor que 0,05, se rechazará la hipótesis de igualdad de medias y se concluirá que no todas las medias poblacionales comparadas son iguales. En caso contrario, no se podrá rechazar la hipótesis de igualdad y no se podrá afirmar que los grupos comparados difieran en sus promedios poblacionales.

3.10 – Instalación experimental y procedimiento

Los experimentos fueron llevados a cabo siguiendo un procedimiento determinado en una instalación creada para ello.

3.10.1. Instalación experimental

Para el estudio se ha diseñado y construido una instalación a escala de laboratorio que consta de un reactor electroquímico, un sistema de agitación, un potenciómetro TENMA 72-7245 y un multímetro digital FLUKE 88V.

En el estudio preliminar de extracción secuencial química y electrocinética realizado con las muestras simples, el reactor electroquímico estuvo formado por un vaso de precipitados de vidrio con una capacidad de 600 ml ILMABOR TGI, cubierto con una tapa realizada en corcho con tres orificios: dos laterales para los electrodos y uno central para el agitador de hélice de 4 cm de diámetro Heidolph RPZ 1. Los electrodos utilizados fueron contruidos manualmente a partir de una lámina de cobre (Figura 3.8).

Para los demás estudios electrocinéticos, realizados con las muestras compuestas, el reactor electroquímico estuvo formado por un vaso de precipitados de vidrio ILMABOR TGI con una capacidad de 600 ml (excepto para los experimentos con una razón líquido/sólido de 1 y 2,5 que fue de 250 ml, de 20 que fue de 1000 ml y de 40 que fue de 2000 ml), cubierto con una tapa realizada en corcho con cuatro orificios: dos laterales para los electrodos, uno lateral para el termómetro y uno central para el agitador de hélice de 4 cm de diámetro Heidolph RGL 100. En estos estudios los electrodos utilizados fueron de grafito (Figura 3.9).

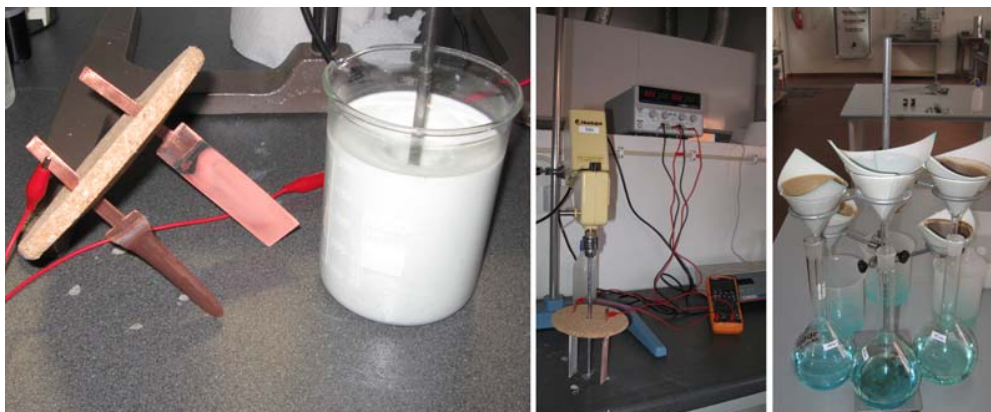


Figura 3.8 – Extracción electrocinética para muestras simples con detalle de los electrodos usados, vaso de agitación/electrolisis, aparatos de control de corriente eléctrica y recuperación de la fracción líquida por filtración.

En todos los casos los electrodos se han colocado en el soporte de corcho que actúa como aislante y han sido conectados al potenciómetro (Figuras 3.8 y 3.9). El disco de corcho se pone sobre el borde superior del vaso cuidando que los electrodos no toquen las paredes ni el fondo del vaso.

La velocidad del agitador se fija de modo que sea suficiente para producir un vórtice que garantice que no haya deposición del material sólido en el fondo del vaso. Este vórtice se consigue con una rotación que depende del tamaño del recipiente y de la cantidad de sólido en la mezcla pero que, para el sistema de agitación usado, se sitúa entre las 300 y las 600 revoluciones por minuto.

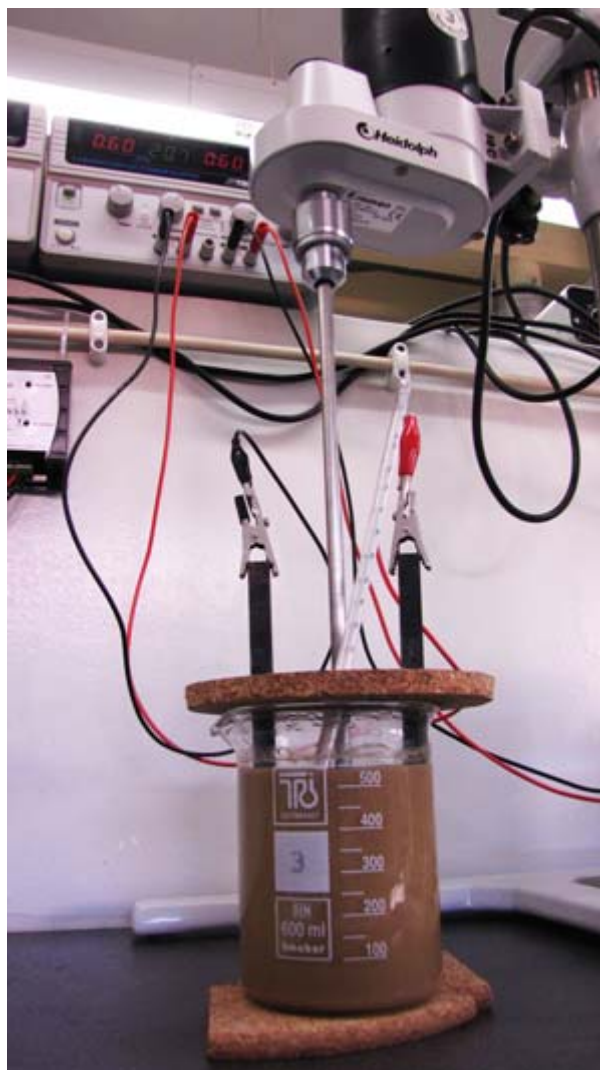


Figura 3.9 – Montaje del conjunto de reactor, agitación y electrodos para extracción electrocinética de las muestras compuestas.

3.10.2. Procedimiento experimental

El procedimiento llevado a cabo ha consistido en introducir en el vaso de precipitados la cantidad de residuo y disolución extractante fijada para cada experimento, situar la tapa de corcho con los electrodos encima, poner en marcha el agitador y aplicar la intensidad de corriente por medio del potenciómetro. Todos los experimentos se han realizado por cuadruplicado.

Transcurrido el tiempo fijado para el proceso, se sometió el contenido del vaso a un proceso de separación de las fases sólida y líquida que fueron posteriormente analizadas para la determinación de la cantidad de arsénico

eliminado del residuo y la cantidad de arsénico asimilable que permanecía en el mismo después del tratamiento.

De manera detallada, el modo de procedimiento básico para la extracción de As, Fe y Mn fue el siguiente:

- Se pesan aproximadamente 50,0000 g de la muestra seca y se depositan en el reactor. De acuerdo con la humedad de la muestra previamente calculada, esto corresponde a una masa de 50,0750 g de muestra húmeda para cada una de 4 repeticiones.

- Se añade a la muestra introducida en el reactor el volumen de solución de reactivo de extracción deseado y con la concentración deseada. Se cubre el reactor con la tapa de corcho donde están aplicados los dos electrodos, el termómetro y la varilla de agitación.

- Se comprueba que la hélice de la varilla de agitación se encuentra a 1 cm del fondo del reactor y que los electrodos no tocan las paredes.

- Se regulan las rotaciones del agitador de modo que el vórtice producido tenga unos 2 cm de profundidad y no se produzca acumulación de partículas del residuo en el fondo del reactor.

- Se empieza la prueba, asegurándose de que los valores iniciales de la corriente eléctrica son los fijados para cada experimento en todas las repeticiones.

- Se recopilan datos de la temperatura, corriente eléctrica y tensión cada 15 minutos, controlando el valor de la corriente eléctrica a través del potencial aplicado.

- Una vez transcurrido el tiempo de extracción, se lavan los electrodos y se empieza inmediatamente la filtración por gravedad en un embudo con papel de filtración a una velocidad mediana. Se lava el reactor con 100 ml de agua destilada y se añade el agua de lavado al residuo en filtración, recogiendo el filtrado en un matraz de 1000 ml (Figura 3.10).

- A medida que la capacidad volumétrica del embudo de filtración lo permita, se añaden dos porciones de 100 ml de agua destilada.



Figura 3.10 – Fase de filtración de la suspensión inmediatamente después de la extracción.

- Transcurridas 12 horas de filtración, el matraz de 1000 ml se enrasa con agua destilada y se toma una porción para determinación de As, Fe y Mn por ICP-OES.
- La fracción sólida (el residuo) recogida en el papel de filtro (Figura 3.11), se seca en estufa a 105°C durante 24 horas.



Figura 3.11 – Residuo al final de 12 horas de filtración.

- Una vez seco el residuo, se pulveriza en un mortero grande (Figura 3.12), se homogeneiza y se guarda en una bolsa de plástico etiquetada para posterior determinación del As, Fe y Mn asimilables en la muestra después de la extracción.



Figura 3.12 – Pulverización y homogeneización del residuo extractado seco.

Para la determinación de los metales bioasimilables remanentes en el residuo, el modo de procedimiento seguido fue el siguiente:

- Se prepara la solución de extracción para la determinación de los bioasimilables con 2,922 g de EDTA y 77,083 g de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ disueltos en 1 litro de agua destilada para hacer una solución de extracción de 0,01 mol/l de EDTA y 1,0 mol/l de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.

- Se pesan 3,70 g de residuo seco y se colocan en un erlenmeyer de 100 ml.

- Se añaden 25 ml de solución de EDTA+ $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ en el erlenmeyer con el residuo y se coloca el erlenmeyer en un agitador orbital a 150 ciclos por minuto. El agitador tiene control de temperatura que se regula a 20°C durante las 2 horas de extracción (Figura 3.13).



Figura 3.13 – Agitador orbital con temperatura controlada.

- Terminada la extracción, se filtra lentamente en un matraz de 100 ml el contenido de cada erlenmeyer utilizando para ello un embudo y papel de filtración (Figura 3.14). Se usan 3 porciones de agua destilada de 20 ml cada una para lavar el erlenmeyer y se añaden al residuo en filtración.



Figura 3.14 – Filtración para determinación del As, Fe y Mn asimilables.

- Finalizadas las 24 horas de filtración, el matraz de 100 ml se enrasa con agua destilada y se toma una porción para determinación de As, Fe y Mn asimilables por ICP-OES.

El tipo de extractante y su concentración, la relación líquido/sólido, la intensidad y el tiempo han sido las variables con las que se trabajó en el proceso.

4. Resultados Experimentales y Discusión

4 – RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

4.1- Recogida de muestras

El trabajo versa sobre la extracción de arsénico de los residuos de minas por lo que fue necesario seleccionar una mina para la toma de muestras y diseñar correctamente ésta para que el estudio fuera representativo.

4.1.1. Localización del proyecto

Teniendo en cuenta que este trabajo pretende servir de preparación para el desarrollo de un método que permita la descontaminación de residuos de escombreras de minas de extracción de wolframio contaminados con arsénico y que su objetivo es hacer una caracterización de los residuos de una mina para posteriormente seleccionar determinadas muestras con potencial de remediación y verificar dicho potencial y las cantidades de metales pesados bioasimilables persistentes en las muestras después de su remediación para averiguar si están dentro de los límites máximos admitidos por ley, el primer paso a realizar es la selección de la mina que se va a estudiar.

Por razones de proximidad, la provincia elegida ha sido Salamanca y en un estudio hecho en ella, se ha comprobado que las rocas de la región son metamórficas de la época precámbrica y paleozoica y que también hay rocas magmáticas más jóvenes, en particular granito. En la provincia hay unas 200 localizaciones de zonas de mineralización. Las menas más explotadas son las de cuarzo conteniendo wolframio (wolframita y scheelita) y estaño (casiterita). Una de esas zonas de mineralización está en Barruecopardo (municipio situado al oeste de la provincia de Salamanca, en la comarca de las Arribes) donde hay una mina en la que la mena explotada es de wolframio que está presente en la forma de scheelita-wolframita. En general, el cuarzo mineralizado aparece en el interior del granito y en contacto con rocas metamórficas. La arsenopirita acompaña a esta mineralización, en especial en las zonas de tungsteno como es el caso de Barruecopardo (García-Sánchez y Álvarez-Ayuso, 2003) y por eso, con este tipo de minería, es normal la aparición de altos niveles de contaminación ambiental con arsénico en las escombreras y en las cercanías de la mina.

El lugar donde se ha desarrollado el trabajo se sitúa en la antigua mina de wolframio de Barruecopardo (Figura 4.1). Se trata de un yacimiento de minerales de wolframita, mineral mixto entre la ferberita (FeWO_4), la hübnerita (MnWO_4) y scheelita (CaWO_4), del que se obtenía el elemento principal, W, y además se explotaba mispiquel o pirita arsenical (FeAsS). De esta última se obtenía, por medio de un proceso de tostado y calcinado, arsénico.



Figura 4.1 – Aspecto de la balsa de finos de Barruecopardo, la zona más contaminada de la mina desactivada.

La explotación comenzó en el año 1946 y estuvo en funcionamiento hasta 1982. La producción al inicio era de 100.000 a 200.000 kg de material puro mensualmente, y al cierre, en 1982, entre 300.000 y 400.000 kg mensuales.

Después del cierre, más que la balsa de finos, la imagen más iconográfica de la mina desactivada es la gran laguna artificial de color verdoso debido a los sulfatos (Figura 4.2). La zona de la laguna marca el lugar de mayor potencial de la mena que se extiende a lo largo de unos 1400 m desde la superficie hasta unos 30 m de profundidad.



Figura 4.2 – Laguna artificial de Barruecopardo.

4.1.2. Toma de muestras

La toma de las muestras se ha hecho en esta mina abandonada de Barruecopardo en cuatro zonas (Figura 4.3). El lugar donde se han recogido más muestras fue en la balsa de finos que es donde se han depositado las arenas más finas y más contaminadas resultantes del proceso de extracción de volframio. Estas muestras se han numerado 1, 2, 3, 4 (A y B) y 5 (A y B). La muestra 6 ha sido tomada en el punto donde está colocado un residuo concentrado en metales pesados, sobre todo arsénico, resultado del procesamiento de miles de toneladas de rocas molidas (Figura 4.4). Las muestras 7 y 8 han sido recogidas en escombreras más antiguas, datadas de los años 1940 y 1950 (Figura 4.5). Se trata de escombreras con residuos mucho menos procesados y por eso, en principio, más contaminados. Las muestras 9 (A y B) han sido recogidas en suelos limítrofes a la mina donde pasta ganado vacuno. Se pretende que estas muestras nos den una idea del nivel de fondo en metales pesados de los suelos de la zona.

En los lugares donde se recogieron muestras y existía estratificación, o sea, dos estratos de diferente apariencia, se han dividido las muestras en A y B. Ese es el caso de las muestras 4, 5 y 9. En el caso de las muestras 4 y 5, se observó en el lugar un estrato de color grisáceo verdoso más arcilloso y otro de color marrón más limoso. En el caso de la muestra 9, al tratarse de un suelo, se tomaron dos horizontes (Figura 4.5): el superficial (A) y a 20 cm (B).

El aspecto de cada una de las muestras recogidas aparece indicado en la Tabla 4.1.



Figura 4.3 – Localización de la mina de Barruecopardo en la Península Ibérica y de los puntos de recogida de muestras.

Tabla 4.1 – Caracterización visual de las muestras recogidas en Barruecopardo.

Muestra	Caracterización
1	Marrón/Limosa
2	Gris/Arcillosa
3	Marrón/Arcillosa
4A	Gris/Arcillosa
4B	Marrón/Limosa
5A	Marrón/Limosa
5B	Gris/Arcillosa
6	Verde/ heterogénea
7	Verde/ heterogénea
8	Verde/ heterogénea
9A	Marrón/Arenosa
9B	Marrón/Arenosa

Las muestras, una vez recogidas, fueron secadas al aire durante una semana y después disgregadas con un rodillo de madera, tamizadas con una malla de 2 mm y finalmente guardadas para posterior utilización.



Figura 4.4 – Localización de los sitios de recogida de las muestras 1, 2, 3, 4, 5 y 6 en la mina de Barruecopardo y detalle de los puntos exactos donde se hizo la toma.



Figura 4.5 – Localización de los sitios de recogida de las muestras 7, 8 y 9 en la mina de Barruecopardo y sus cercanías. Detalle de los puntos exactos donde se hizo la toma.

Una parte de cada muestra, unos 50 g, fue molida en un molino de bolas de cuarzo en porciones de más o menos 10 g durante 2 horas. Después de molidas, las partículas más pequeñas de las muestras están en mejores condiciones para el ataque químico necesario para hacer algunas de las determinaciones como, por ejemplo, metales pesados.

4.2 – Caracterización de los residuos/suelos

La caracterización química de los residuos y suelos contaminados se hizo con ensayos de determinación de humedad, pH, capacidad de cambio catiónico (CEC), concentración de arsénico y metales pesados totales y asimilables, porcentaje de materia orgánica como carbono, porcentaje de azufre y de nitrógeno y determinación de la distribución del tamaño de las partículas como arena gruesa, arena fina, limo y arcilla. Esta caracterización, realizada de acuerdo con los

métodos descritos en el capítulo 2, servirá para determinar las diferencias entre las muestras antes y después de los tratamientos y establecer correlaciones.

4.2.1. Muestras simples

Las muestras se han reunido en tres grupos: el grupo de las muestras de la balsa de finos (1, 2, 3, 4A, 4B, 5A y 5B), el grupo de las muestras concentradas (6,7 y 8) y el grupo de las muestras de suelo (9A y 9B).

4.2.1.1 – Humedad

Los valores de humedad obtenidos para las muestras individuales se presentan en la Figura 4.1 y en la Tabla A1 del Anejo A. Según reflejan los resultados, el porcentaje de humedad de las distintas muestras tiene valores bastante diferentes. En relación con la procedencia se puede apreciar que las muestras más húmedas resultaron ser las tomadas en la balsa de finos a excepción de la 5A que tiene un valor más similar al de las muestras de suelo (9A y 9B). Esto parece indicar que en la humedad no solo influye el origen de las muestras sino también su composición. En efecto, un análisis de la relación entre la humedad y la composición de las muestras ha llevado a la conclusión de que las más húmedas son aquellas en las que el componente mayoritario es el limo, mientras que las menos húmedas son las que están formadas mayoritariamente por arena.

Con el fin de que los resultados de los distintos análisis y pruebas realizadas a lo largo de este trabajo sean comparables, todos los resultados se darán por unidad de masa de muestra seca.

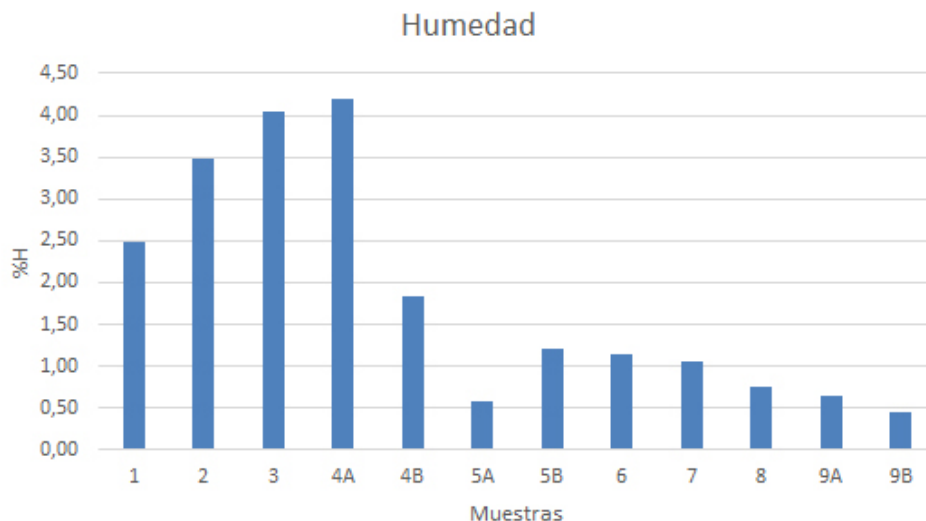


Figura 4.6 – Valores promedio de humedad en las muestras simples.

4.2.1.2 – pH

Los resultados de la determinación del pH en agua y en solución 1,0 mol/L de KCl (tabla A2 del Anejo A) han mostrado que los valores de las muestras de la balsa de finos (1 a 5), son del mismo rango, aunque ligeramente más bajos, que los correspondientes a las muestras de suelo (9). Por otra parte las muestras concentradas presentan valores de pH bastante más bajos.

Como cabía esperar, los resultados obtenidos con la solución de KCl son más bajos (Figura 4.7), dado que el K^+ es capaz de desplazar más H^+ que el agua por lo que el valor del pH debe ser menor. Se observa también una tendencia muy parecida en las dos formas de medición, lo que da más robustez a los resultados. Los valores más bajos de pH son los de las muestras 6, 7 y 8 correspondientes, como después se verá, a los lugares más contaminados, en especial en As, Fe y Pb.

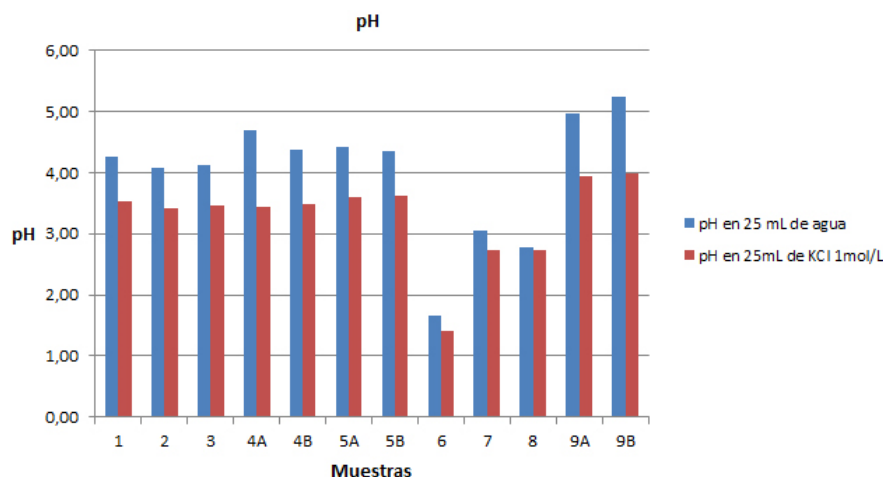


Figura 4.7 – Valores promedio de pH obtenidos en 25 mL de agua y en 25 mL de KCl 1mol/L para las muestras simples.

En estas muestras la diferencia entre los dos métodos de medición son mucho menores que en el resto de las otras muestras, lo que se explica por la abundancia de protones procedentes de la disociación del sulfúrico fruto de la oxidación de la pirita, lo que provocaría que el desplazamiento de protones por el K^+ fuera despreciable frente a la anterior causa. Todas las muestras se clasifican como ácidas pero para la muestra 6, la acidez es extremadamente alta.

4.2.1.3 – Distribución del tamaño de las partículas

Los cuatro tamaños estudiados, arena gruesa (2000–200 μm), arena fina (200–50 μm), limo (50–2 μm) y arcilla (<2 μm) se distribuyen de diferente manera en los grupos de muestras analizadas (Figura 4.8). En las muestras de la balsa de finos predomina el limo y el segundo tipo de partículas más abundante es la arena fina, excepto en las muestras 3 y 4A que es la arcilla (tabla A3 del Anejo A). En la muestra del concentrado (6) la arcilla es más abundante y después, en partes iguales, el limo y la arena gruesa. En las muestras de la escombrera de la mina antigua (7 y 8) el mayor porcentaje es de arena gruesa y también hay mucha arcilla. En las muestras de suelo, la fracción más abundante es la arena gruesa, seguida de la de limo y, casi en la misma proporción, de la de arena fina.

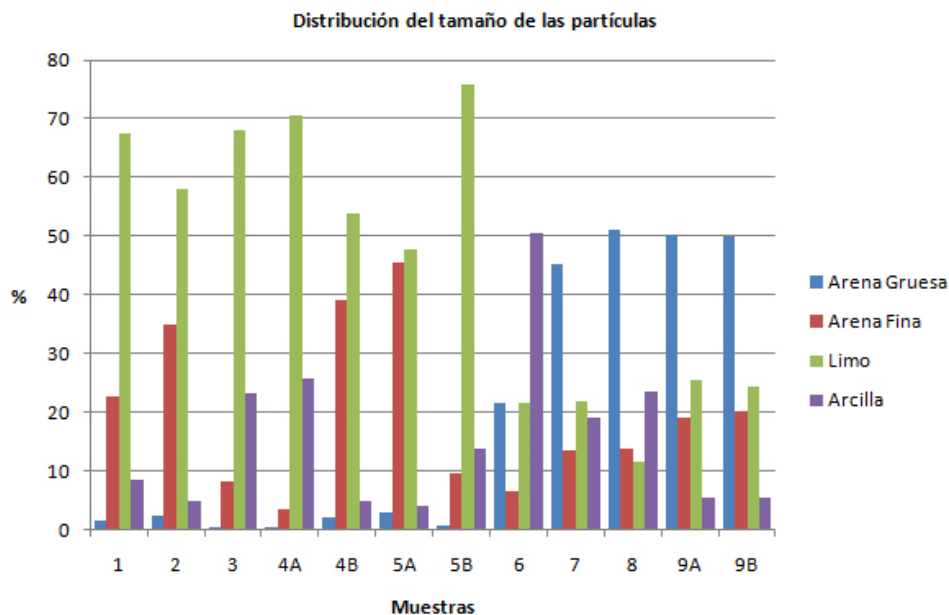


Figura 4.8 – Distribución del tamaño de las partículas en las muestras simples.

Las muestras de la balsa de finos, como el nombre indica, son el resultado de un proceso industrial de tamización de los residuos del que resulta una gran cantidad de partículas de bajo diámetro como el limo. La muestra 6 contiene las partículas más pequeñas y más concentradas en metales pesados y, por eso, la principal categoría de tamaño es la correspondiente a la arcilla. Las muestras 7 y 8 tienen mucho material grueso lo que hace que la principal categoría de tamaño sea la arena gruesa. En la mina de San Quintín en Puertollano (España) la distribución de partículas en las escombreras es de $48,79\% \pm 30,58\%$ de arena fina y arena gruesa juntas, $40,75\% \pm 23,03\%$ de limo y $12,32\% \pm 8,69\%$ de arcilla (Rodríguez *et al.*, 2009) que son valores equivalentes a los encontrados en las escombreras de la balsa de finos de Barruecopardo. En el caso de las muestras de suelo se puede hacer una comparación con un suelo urbano contaminado de la ciudad sueca de Upsala donde un estudio de la distribución de las partículas por tamaño, aunque realizado de manera no exactamente igual a la utilizada en este trabajo, revelaba que el porcentaje de arcilla y limo juntos era de 33% y el de arena fina y arena gruesa de 68% (Ljung *et al.*, 2006) que son muy similares a los valores encontrados en el suelo de las cercanías de la mina de Barruecopardo.

4.2.1.4 – Capacidad de cambio catiónico (CEC)

La observación de los resultados obtenidos en el ensayo de determinación de la capacidad de cambio catiónico (Figura 4.9) muestra que hay una gran

variación entre las muestras, aunque la mayoría de los valores estén entre 4,70 y 10,63 meq/100 g (tabla A4 del Anejo A), independientemente del lugar donde las muestras fueron tomadas. Las excepciones son las muestras 3, 4A y 5B con valores respectivamente de 16,50, 35,50 y 17,95 meq/100 g. Estas tres muestras fueron cogidas en la balsa de finos y son las que mayor porcentaje de arcilla y limo presentan en este lugar, fracciones responsables en la adsorción de iones.

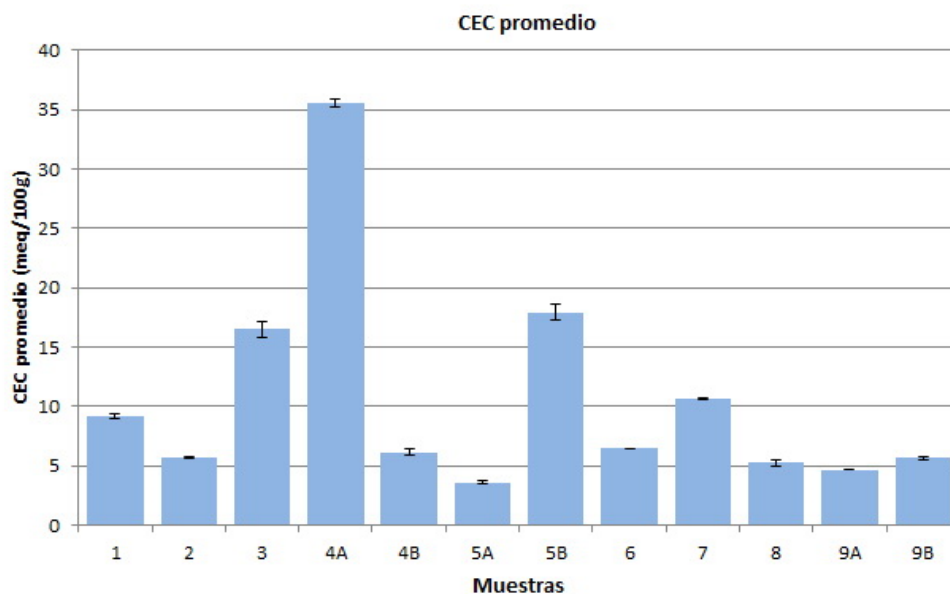


Figura 4.9 – Valores promedio de CEC obtenidos en las muestras simples.

Valores análogos a estos han sido determinados en escombreras de otras minas como una de hierro en Corea con 15,4 meq/100 g de CEC (Jang *et al.*, 2007), otra de arsénico en ese mismo país con 21,3 meq/100 g de CEC (Jang *et al.*, 2005) y una mina de plomo y zinc en Puertollano (España) con valores de CEC entre 2,60 y 21,04 meq/100 g (Rodríguez *et al.*, 2009).

4.2.1.5 – Cationes de cambio (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+})

En el análisis por absorción atómica de los cationes de cambio: alcalino-térreos, calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}), y alcalinos, potasio (K^+) y sodio (Na^+), se verifica que la muestra más concentrada en Mg^{2+} y K^+ es la 3, y que también es la segunda más concentrada en Ca^{2+} (tabla A5 del Anejo A). El Ca^{2+} es el catión, en general, más abundante, como corresponde a su mayor carga y menor energía de hidratación. Su concentración máxima se ha encontrado en la muestra 8 (Figura 4.10) en la que supera los 3,50 meq/100 g. Con excepción del Ca^{2+} en la

muestra 8, las muestras recogidas en la balsa de finos (1-5A) presentan las concentraciones de cationes más altas.

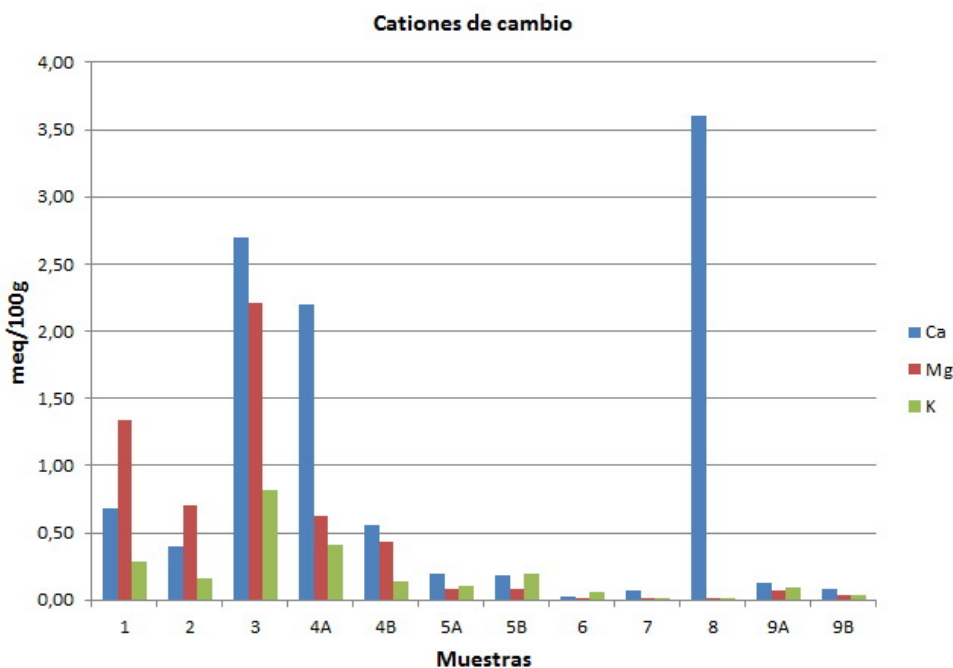


Figura 4.10 – Valores promedio de concentraciones de cationes de cambio obtenidos en las muestras simples.

El contenido excepcional de calcio de cambio de la muestra 8 solamente puede explicarse por la naturaleza heterogénea de dicha muestra. Las concentraciones de Na^+ en todas las muestras son prácticamente cero, lo que está de acuerdo con la mínima presencia de este catión en el complejo de cambio, dada su extrema movilidad.

4.2.1.6 – Carbono (C), azufre (S) y nitrógeno (N)

La determinación de estos elementos indica que los porcentajes son, en general, inferiores a 0,5% (tabla A6 del Anejo A). La muestra 3 tiene el valor máximo de N y los segundos mayores de C y de S. La Figura 4.11 muestra que el valor más alto de S está en la muestra 6, como corresponde por tratarse del residuo de la arsenopirita, y el de C en la muestra 9A (horizonte superior del suelo). De las muestras tomadas en la balsa de finos la que tiene mayores concentraciones es la muestra 3.

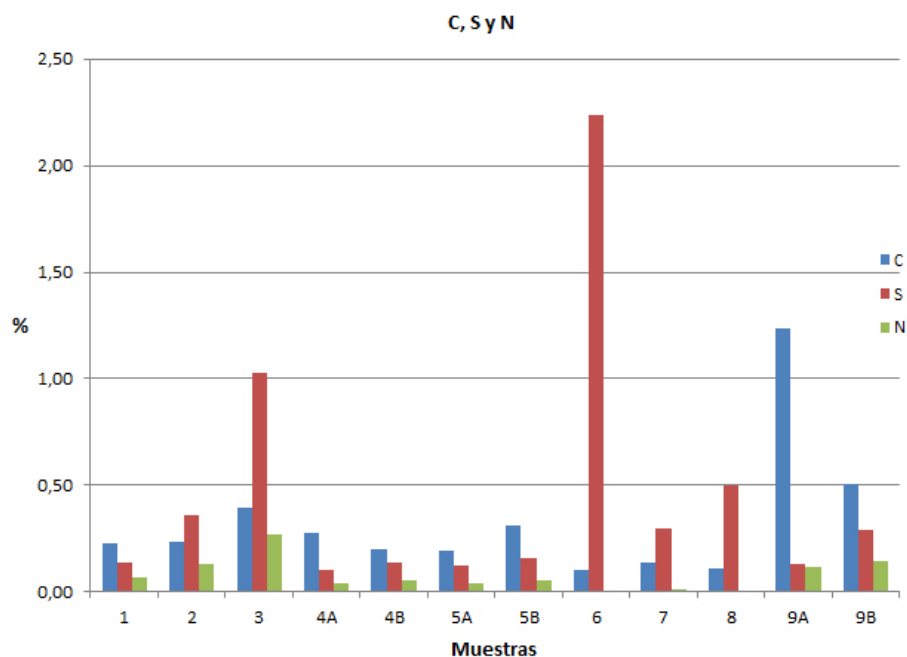


Figura 4.11 –Concentraciones de carbono, azufre y nitrógeno en las muestras simples.

En un estudio del sur de Cerdeña se obtuvieron valores de S entre 33 y 11000 mg/kg o sea, entre 0,0033 y 1,1% pero, a excepción del valor mínimo de 33mg/kg, todos los otros valores son superiores a 3000 mg/kg o sea superiores a 0,3% (Trois *et al.*, 2007). Estos valores concuerdan con los obtenidos en el presente estudio.

4.2.1.7 – Arsénico y metales pesados (Fe, Cu, Mn, Pb, Zn y W)

Las muestras estudiadas presentan concentraciones variables en los diferentes componentes estudiados (tabla A7 del Anejo A). Los elementos con valores más altos son el As y el Fe en el grupo de muestras concentradas, en particular en la muestra 6 (Figura 4.12), residuo de tratamiento de la arsenopirita. Entre ambos metales existe una clara relación de modo que haciendo un ajuste por mínimos cuadrados se obtiene una alta correlación entre el As y el Fe tanto cuando se incluyen todas las muestras ($R=0,9779$; $p=99,9\%$) (ver Figura B1 en Anejo B) como cuando se incluyen sólo las muestras concentradas ($R=0,9991$; $p=95\%$) (ver Figura B5 en Anejo B).

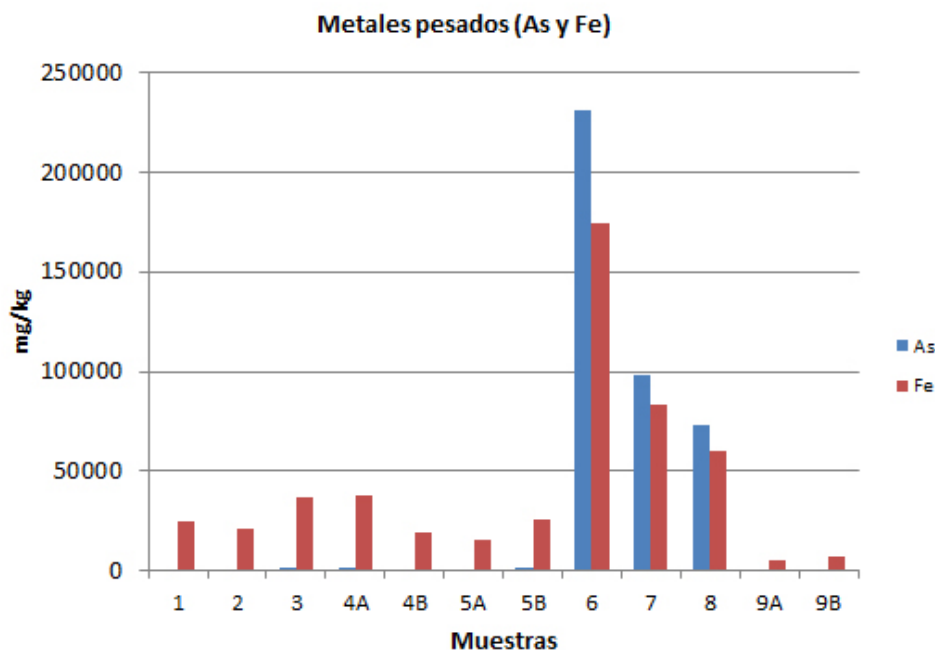


Figura 4.12 –Concentraciones medias de As y Fe en las muestras simples.

En la balsa de finos, la muestra más contaminada con As y Fe es la 4A (Figura 4.13). En este caso, si bien cuando las concentraciones de As aumentan, las de Fe aumentan también, la correlación obtenida entre ambas es menor ($R=0,7396$; $p=90,0\%$) (ver Figura B4 en Anejo B).

La afinidad entre estos dos metales es conocida. El aumento de las concentraciones de las especies de Fe, en particular hidróxidos, aumenta la adsorción del As a las partículas de suelo, en especial cuando el pH tiene valores próximos a 4 o un poco superiores (Wang y Mulligan, 2006).

Las concentraciones de As en las muestras del suelo, próximo a la explotación minera, sobrepasan ampliamente, los niveles de intervención de numerosos países. No obstante, son similares a los encontrados en la bibliografía.

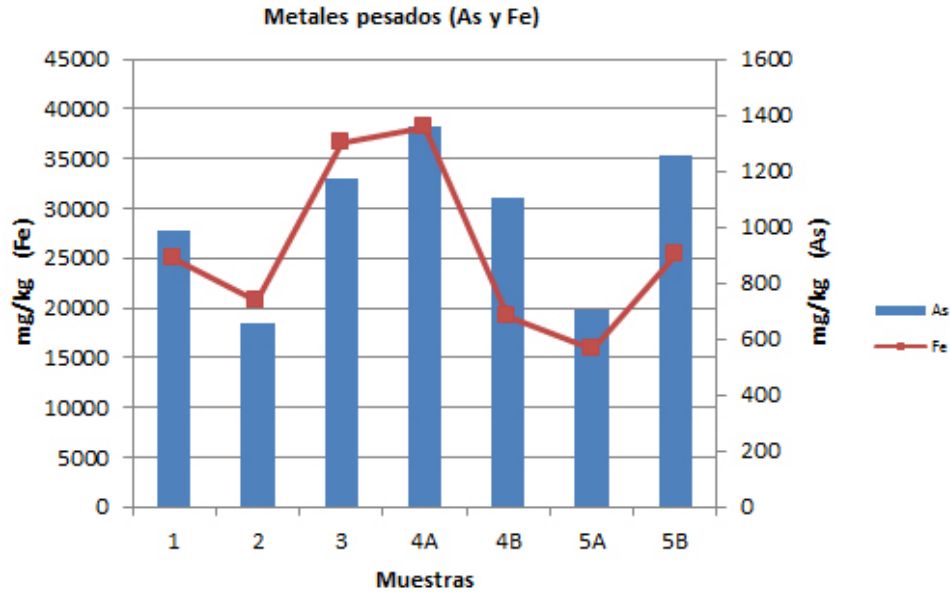


Figura 4.13 –Concentraciones de As y Fe; valor medio en la balsa de finos.

Los otros metales tienen concentraciones más bajas que varían entre 9,97 mg/kg de Cu en la muestra 9A y 293,16 mg/kg de Zn en la muestra 3. Los metales Zn, Mn y Cu tienen su concentración máxima en la muestra 3 y el Pb en la muestra 7. En el grupo de las muestras de la balsa de finos, todos los metales tienen un pico de concentración en la muestra 3 aunque en el caso del Pb no sea el máximo en este grupo de muestras. En el caso del grupo de muestras concentradas, es en la muestra 7 donde todos los metales tienen su pico máximo. En relación al grupo de muestras de suelo, la concentración es superior en el horizonte inferior, excepto en el caso del Pb, como se puede ver en la Figura 4.14.

Estos resultados concuerdan con los datos en la bibliografía. Así, en un estudio hecho en las escombreras de una mina de níquel, arsénico y cobalto en el sur de Cerdeña, se han encontrado las siguientes concentraciones medias de metales pesados: 2150 (466-6100) mg/kg de As, 213 (89-524) mg/kg de Cu, 14554 (9000-18700) mg/kg de Fe, 751 (68-1900) mg/kg de Mn, 557 (77-994) mg/kg de Pb y 511 (99-1430) mg/kg de Zn (Trois *et al.*, 2007).

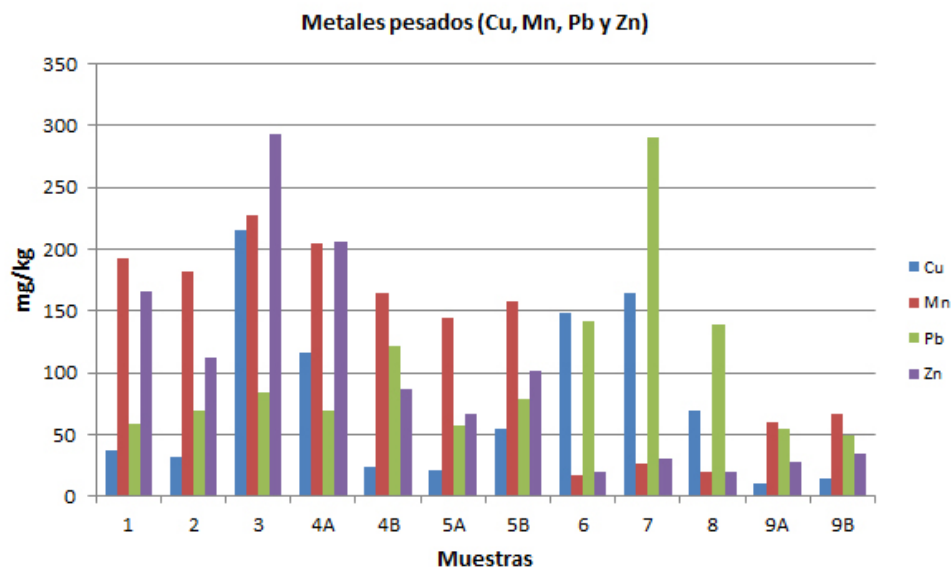


Figura 4.14 –Concentraciones promedio de Cu, Mn, Pb y Zn en las muestras simples.

El volframio, en general, tiene concentraciones altas en las muestras de la balsa de finos, como corresponde por el tratamiento de extracción de este metal, pero en el grupo de muestras concentradas solo tiene una concentración comparablemente alta en la muestra 7. En cuanto a las dos muestras de suelo, la concentración de W es muy diferente entre ellas (Figura 4.15). En el horizonte superior la concentración es baja (32,97 mg/kg) pero en el inferior es de 399,96 mg/kg. Estos valores, en general altos, no son anormales, ya que no se puede olvidar que la mina de Barruecopardo ha sido una mina de extracción de W.

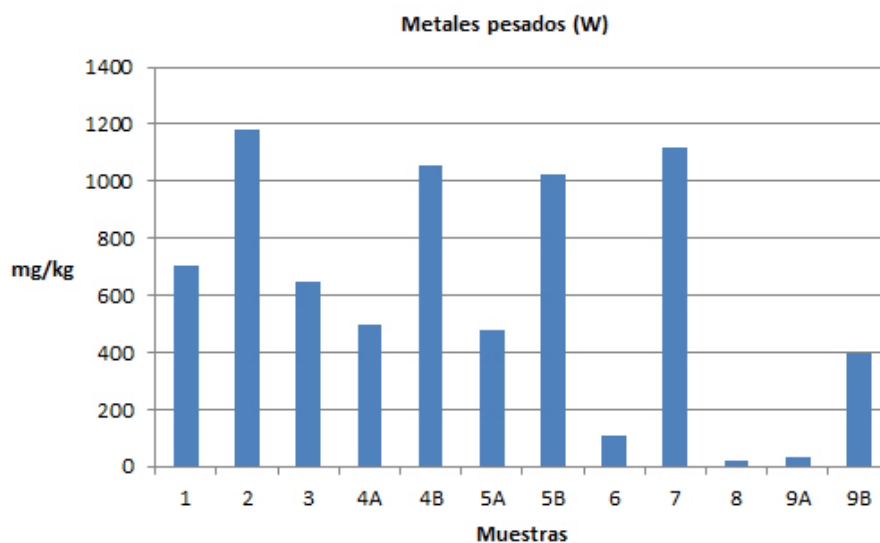


Figura 4.15 – Valor promedio de la concentración de volframio en todas las muestras simples.

Las correlaciones entre el As y los otros metales son bajas y con baja probabilidad (Tabla 4.2). La excepción es la correlación con el Fe. La mejor correlación siguiente con el As es la del Mn, sobre todo cuando la correlación se hace con las 12 muestras (ver Figura B2 en Anejo B), lo que está de acuerdo con la capacidad de adsorción de los óxidos e hidróxidos de manganeso (Mckencie, 1981).

Tabla 4.2 – Correlaciones entre la concentración del As y las concentraciones de los otros metales pesados en las muestras.

	As								
	Todas muestras			Muestras balsa de finos			Muestras concentradas		
	R	n	p	R	n	p	R	n	p
Fe	0,9779	12	0,001	0,7396	7	0,010	0,9991	3	0,050
Mn	0,6702	12	0,050	0,4215	7	ns	0,6323	3	ns
Cu	0,4729	12	ns	0,5271	7	ns	0,5000	3	ns
Zn	0,4463	12	ns	0,4986	7	ns	0,3503	3	ns
Pb	0,5835	12	0,050	0,3416	7	ns	0,3493	3	ns
W	0,3230	12	ns	0,1800	7	ns	0,2968	3	ns

4.2.1.8 – Arsénico y metales pesados asimilables

La concentración total de arsénico y metales pesados en el suelo es un valor muy útil como índice global de contaminación pero da poca información respecto a su movilidad y biodisponibilidad. Sin embargo, la determinación del arsénico y los metales pesados extraídos con reactivos químicos más suaves, capaces de extraer las fracciones más solubles de éstos, que comúnmente se consideran como “potencialmente asimilables”, da valores más acordes con su comportamiento en el suelo (McBride, 1995).

Para conocer la biodisponibilidad del arsénico y cinco metales pesados (Cu, Fe, Mn, Pb y Zn), se ha determinado la concentración asimilable de esos metales en las muestras, mediante la extracción con EDTA y $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ de acuerdo con el método indicado en el apartado 3.8. A continuación se presentan y se discuten los resultados obtenidos para los seis elementos (tabla A8 del anejo A).

Para el estudio, el contaminante más importante es el Arsénico (As). Con el fin de poder obtener conclusiones sobre las cantidades de arsénico asimilable determinadas, se relacionan los resultados obtenidos con otras características de las muestras como el pH y la distribución del tamaño de las partículas, y también con la cantidad de As extraído después de un tratamiento químico con HCl y NaOH en tres etapas como el descrito en un apartado posterior de esta tesis.

Los resultados obtenidos indican que los mayores valores absolutos de As asimilable están en las muestras concentradas, en particular en la muestra 6 con 1.289,63 mg/kg de muestra seca, aunque este valor corresponda apenas al 0,56% del total de As en la muestra (Figura 4.16). Los valores mínimos de As asimilable están en las dos muestras de suelo. En la muestra 9B no se ha detectado As asimilable y en la muestra 9A el valor absoluto de 5,37 mg/kg representa 3,26% del As total en la muestra. En las muestras de la balsa de finos los valores absolutos varían entre 13,60 mg/kg (4A) y 34,97 mg/kg (4B) que representan respectivamente 3,17% y 1,00%. Analizando la tendencia de los valores del As asimilable relativo y absoluto (Figura 4.16 y Tabla 4.3), se observa que la correlación no es significativa. Se pone de manifiesto que, en las muestras concentradas, el As asimilable relativo es menor, debido al alto contenido en As de estas muestras, resultando menos eficiente la extracción en la determinación del As asimilable.

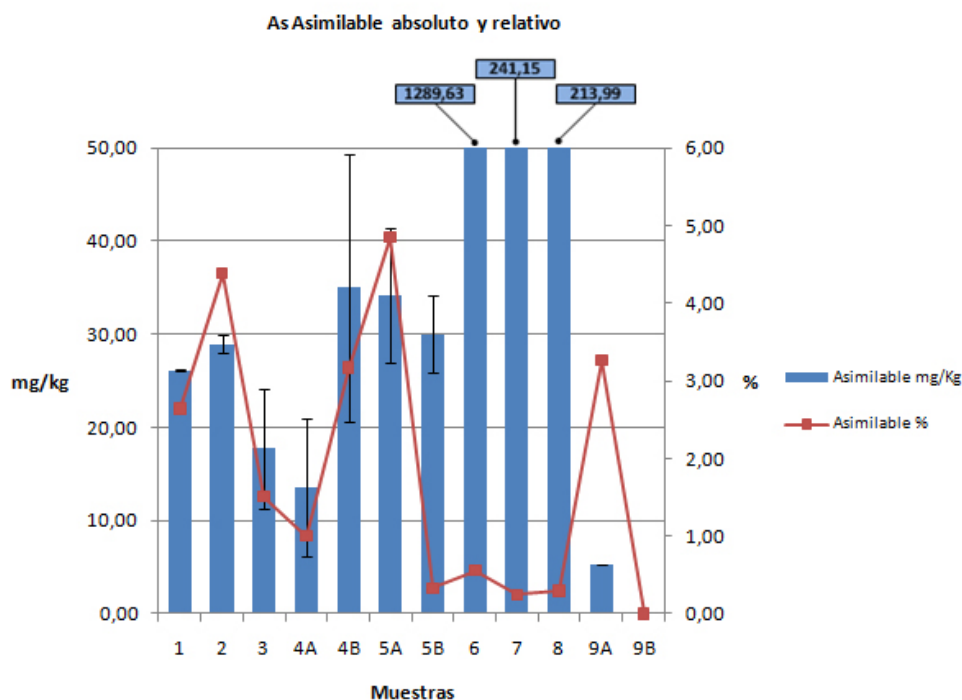


Figura 4.16 – Valores relativos y absolutos del As asimilable en las muestras simples.

Cuando se comparan los valores relativos de As asimilable y el pH (Figura 4.17), se observa que no hay correlación en las muestras de la balsa de finos ($R=0,0550$; n.s.); en cuanto a las muestras concentradas, la correlación es ($R=98,97$; $p=90\%$) (ver Figura B6 en Anejo B), resultando, por tanto, con una probabilidad baja. La tendencia en las muestras concentradas es representada por una relación inversa, o sea, con el aumento del pH de la muestra se aprecia una bajada del valor relativo del As asimilable.

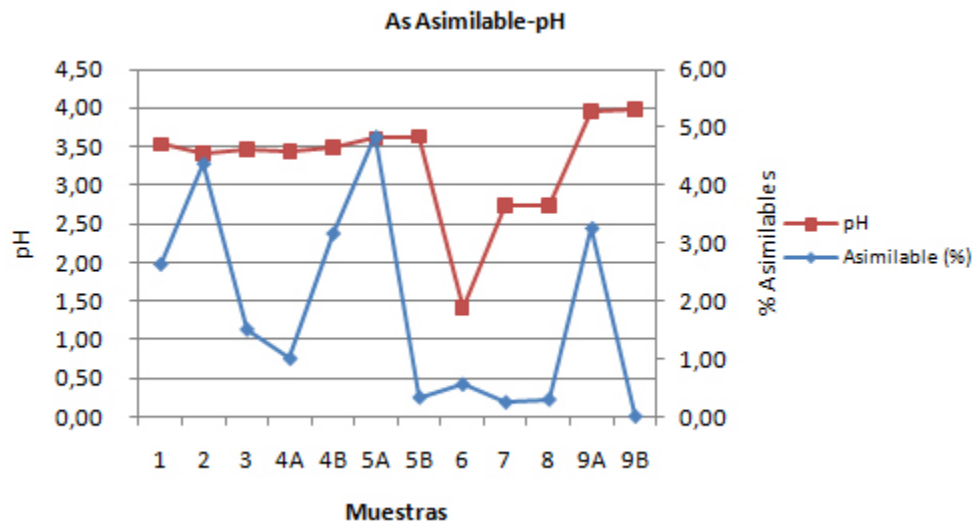


Figura 4.17 – Valores relativos del As asimilable y del pH para las muestras simples.

Cuando se analizan las correlaciones entre el As asimilable y los diferentes tamaños de las partículas de las muestras (Tabla 4.3), se puede decir que hay buenas correlaciones sobre todo cuando el análisis incide, en particular, en los grupos de muestras de la balsa de finos y de muestras concentradas. Cuando colocamos todas las muestras en un único grupo, las correlaciones no son buenas.

- a) Arena gruesa – la mejor correlación con el As relativo está en las muestras de la balsa de finos ($R=0,9519$; $p=99,9\%$) (ver Figura B9 en Anejo B); sin embargo, no hay correlación en las muestras concentradas ($R=0,9473$; n.s.). Las tendencias parecen indicar que en las muestras de la balsa de finos, cuando el porcentaje de arena gruesa aumenta, el porcentaje de asimilables también aumenta y que, en el caso de las muestras concentradas, la tendencia es inversa, es decir, el porcentaje de As asimilable aumenta con la disminución del porcentaje de arena gruesa. En el conjunto de todas las muestras, no hay correlación ($R=0,4217$; n.s.).
- b) Arena fina – las correlaciones entre las partículas del grupo de tamaño correspondiente a la arena fina y el porcentaje de As asimilable (Figura 4.18) son buenas para todas las muestras juntas ($R=0,8154$; $p=99\%$), para las muestras de la balsa de finos ($R=0,9262$; $p=99\%$) y para las muestras concentradas ($R=0,9881$; $p=90\%$) (ver Figuras B7, B10 y B13 en Anejo B). Las tendencias son respectivamente directa, directa e inversa.

- c) Limo – las correlaciones entre el porcentaje de limo en las muestras y el porcentaje de As asimilable son bajas. La mejor correlación es la encontrada en el grupo de muestras de la balsa de finos ($R=0,9223$; $p=99\%$). En cuanto a las tendencias, tanto en el caso de las muestras de la balsa de finos como en el caso de las muestras concentradas, las relaciones son inversas (ver Figura B11 en anejo B).
- d) Arcilla – en el caso de las correlaciones de las partículas más pequeñas, o sea, el tamaño correspondiente a la arcilla, las correlaciones son bajas con la excepción del grupo de muestras concentradas ($R=0,9999$; $p=99\%$) en que la correlación es alta así como la probabilidad y la tendencia es inversa (ver Figuras B8, B12 y B14 en Anejo B). El análisis de las tendencias muestra que, en el grupo de muestras de la balsa de finos, la relación es nítidamente inversa y que en el grupo de muestras concentradas es directa.

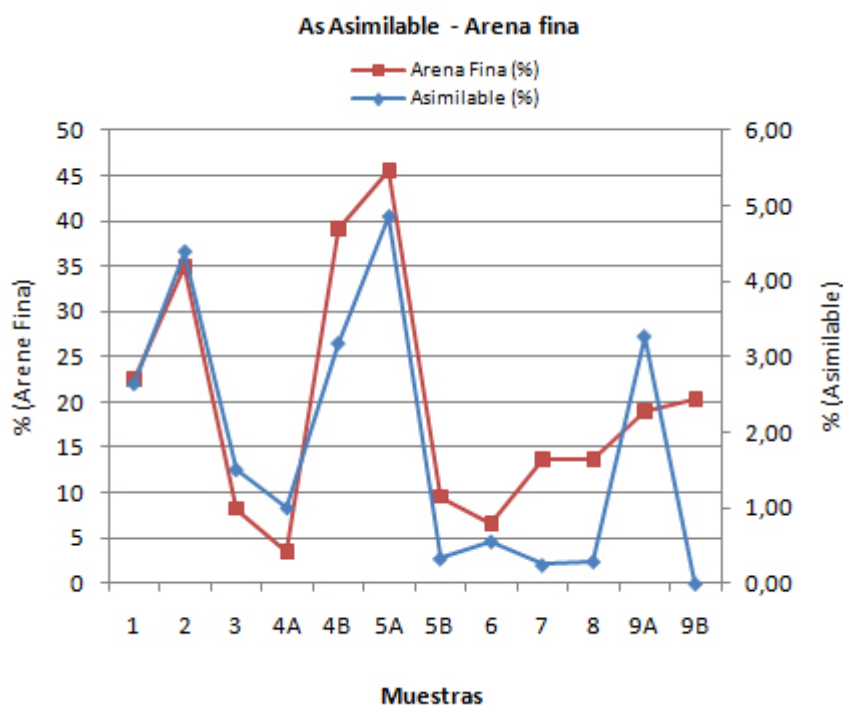


Figura 4.18 – Valores relativos del As asimilable y de la clase de tamaño correspondiente a las partículas de arena fina.

Tabla 4.3 – Correlaciones del As asimilable para las variables en estudio en dos grupos de muestras y para todas las muestras juntas (valores obtenidos en el ajuste de las gráficas B6-B14 del anejo B).

	As Asimilable relativo								
	Todas muestras			Muestras balsa de finos			Muestras concentradas		
	R	n	p	R	n	p	R	n	p
Arena Gruesa	0,4217	12	ns	0,9519	7	0,001	0,9473	3	ns
Arena Fina	0,8154	12	0,010	0,9262	7	0,010	0,9881	3	0,100
Limo	0,2798	12	ns	0,9223	7	0,010	0,3318	3	ns
Arcilla	0,5711	12	0,100	0,7909	7	0,050	0,9999	3	0,001
As asimilable abs.	0,3178	12	ns	0,5886	7	ns	0,9864	3	ns
pH	0,3634	12	ns	0,0550	7	ns	0,9897	3	0,100
Extracción Total	0,3754	12	ns	0,4039	7	ns	0,9121	3	ns

Las distintas correlaciones obtenidas en función de las características del suelo parecen indicar que los valores de As asimilable determinados dependen de la mayor o menor facilidad de extracción en las fracciones del suelo.

Con el fin de comprobar esto se han comparado los valores obtenidos en este trabajo con los obtenidos por otros investigadores. En una extracción sin $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, sólo con EDTA, hecha en suelos de un antiguo polígono industrial de producción de fertilizantes en China, se han obtenido extracciones de As de 7% a 2% para valores de pH de 2 y 4 respectivamente (Zou *et al.*, 2009). Aunque estos son los valores de pH de las muestras del presente estudio, excepto la muestra 6, los resultados obtenidos para el As asimilable son diferentes. Esta diferencia puede deberse a las distintas condiciones de análisis utilizadas en el trabajo de Zou *et al.* y en el nuestro. El trabajo hecho en China no se hizo para la determinación de asimilables sino únicamente para determinación de los valores extraídos con EDTA, la duración de la extracción fue de 24 horas y la concentración de la solución de EDTA de 0,01 mol/L. Además la concentración original de As en los suelos era de 70,4 mg/kg.

La influencia de las condiciones de análisis en los resultados se puede apreciar analizando el estudio realizado por Moutsatsou *et al.* (2006), en el que se hizo una extracción con EDTA 0,1 mol/L durante una hora de un suelo contaminado con 8.000 mg/kg de As y el resultado de la extracción resultó ser muy superior: del 14%.

Si se compara en las muestras el porcentaje de As asimilable con el porcentaje de As extraído después de un tratamiento con HCl y NaOH en tres etapas como el descrito en un apartado posterior de esta tesis, se aprecia que la extracción de asimilable es muy inferior a la denominada química (Figura 4.19) como era de esperar.

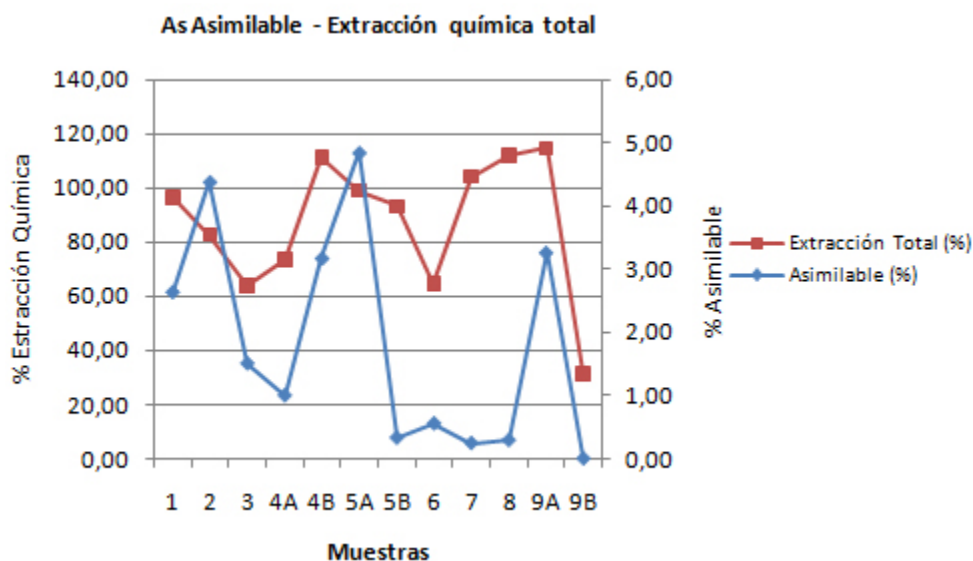


Figura 4.19 – Valores relativos del As asimilable y de extracción química después de las 3 etapas para las muestras simples.

En relación con los restantes metales pesados se hará un análisis de resultados menos intensivo.

Las correlaciones entre los valores obtenidos de Cu asimilable relativo y absoluto, representadas en la Figura 4.20, son razonablemente buenas y directas ($R=0,9011$, $p=99,9\%$) (ver Figuras B18 y B23 en Anejo B) como se puede ver en la tabla 4.5 y, por eso, no estaremos cometiendo un gran error si consideramos que es igual hablar de asimilables porcentuales o absolutos. No se ha encontrado Cu asimilable en las muestras concentradas y de suelos.

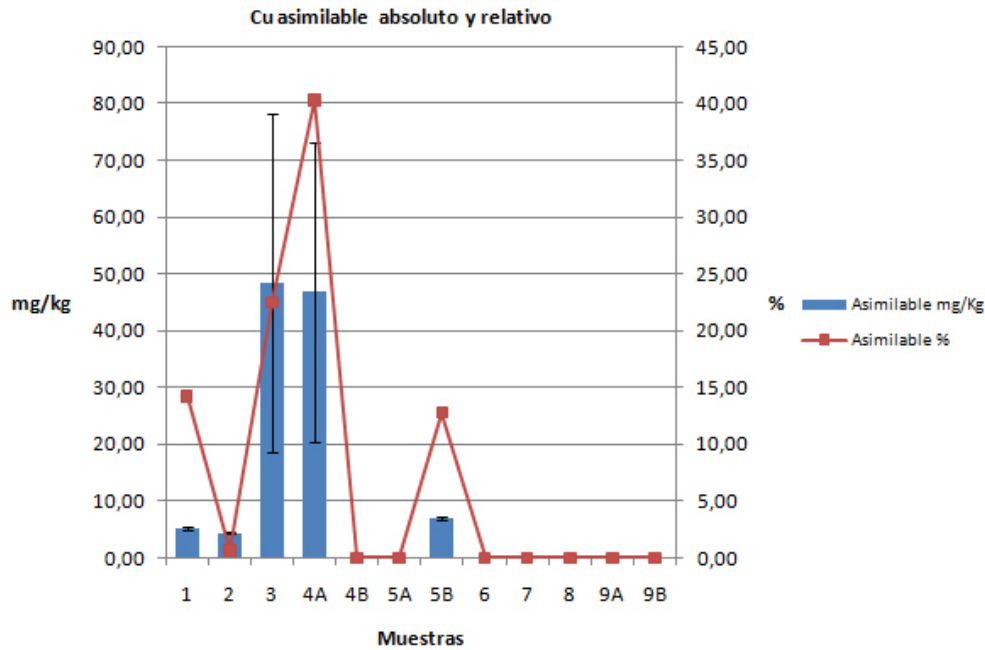


Figura 4.20 – Valores relativos y absolutos del Cu asimilable en las muestras simples.

Las correlaciones entre el Cu asimilable y el pH son muy bajas lo que nos lleva a pensar que el porcentaje de Cu asimilable es independiente del valor del pH.

En cuanto a las correlaciones con los cuatro grupos de tamaño de las partículas de las muestras (Tabla 4.4), la mejor es con la arcilla (ver Figura B22 en anejo B) en las muestras de la balsa de finos ($R=0,9377$; $p=99\%$), Figura 4.21. Las tendencias muestran relaciones directas en los casos de la arena gruesa y de la arena fina e inversas en los casos del limo y de la arcilla (ver Figuras B15 a B22 en Anejo B). Para las muestras concentradas no se observó ningún tipo de correlación con significado estadístico por lo que no aparecen en la Tabla 4.5.

En el caso del estudio de Zou *et al.* (2009) en China, en las condiciones antes expuestas, se han obtenido extracciones de Cu de un 55% para valores de pH entre 2 y 4 siendo a concentración inicial de Cu en las muestras del estudio chino de 325 mg/kg. Nuevamente, el resultado de este estudio difiere notablemente del obtenido en el nuestro. Sin embargo, en el estudio de Moutsatsou *et al.* (2006) se ha extraído 14% de Cu a partir de una concentración de 4.000 mg/kg, valor muy inferior al de nuestro trabajo. La diferencia con los resultados obtenidos puede explicarse, al igual que antes, por los distintos métodos de análisis utilizados.

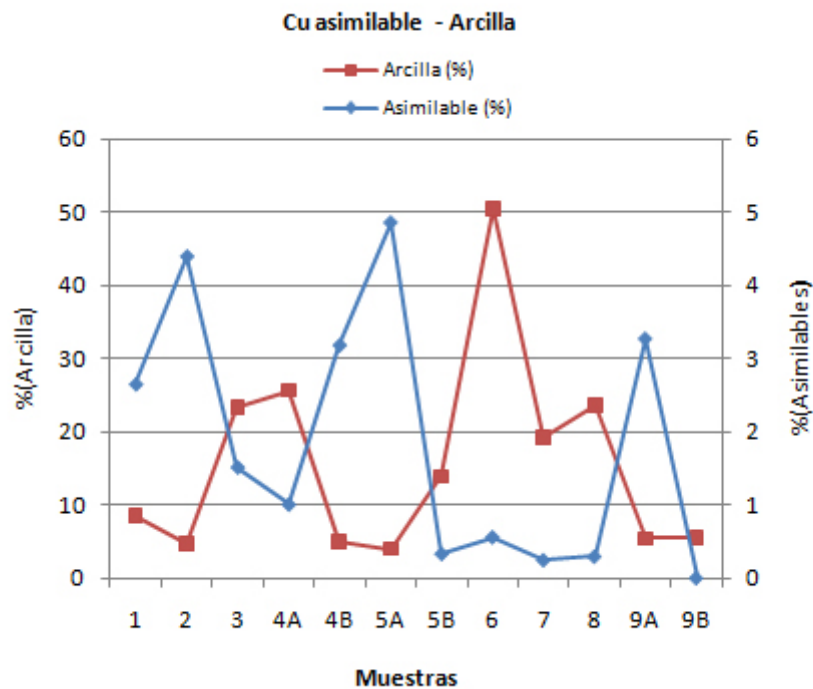


Figura 4.21 – Valores relativos del Cu asimilable y para la fracción de arcilla en las muestras simples.

Tabla 4.4 – Correlaciones del Cu asimilable para las variables en estudio en las muestras de la balsa de finos y para todas las muestras juntas (valores obtenidos en el ajuste de las gráficas B15-B23 del anejo B).

	Cu Asimilable relativo					
	Todas muestras			Muestras balsa de finos		
	R	n	p	R	n	p
Arena Gruesa	0,5134	12	0,100	0,8771	7	0,010
Arena Fina	0,5173	12	0,100	0,8820	7	0,010
Limo	0,6806	12	0,050	0,7098	7	0,100
Arcilla	0,2225	12	ns	0,9377	7	0,010
Cu asimilable abs.	0,9011	12	0,001	0,8734	7	0,050
pH	0,1828	12	ns	0,3367	7	ns

El análisis de los resultados en relación al Fe muestra que, en este caso, hay una buena correlación entre los valores absolutos y relativos del Fe asimilable (Figura 4.22) siendo la mejor correlación la correspondiente a los valores de la balsa de finos ($R=0,7614$; $p=95\%$) (ver Figura B24 en Anejo B); estas correlaciones no son altas pero son estadísticamente significativas. Por ello, aunque para realizar las comparaciones se va a utilizar el Fe asimilable relativo por hacer todos los estudios de manera análoga, hay que tener en cuenta que los resultados así obtenidos tienen menos fiabilidad que para los otros metales.

En relación con el pH, hay correlación entre los valores del mismo y el Fe asimilable. La única correlación está en las muestras de la balsa de finos ($R=0,8142$; $p=95\%$) (ver Figura B25 en Anejo B) como se comprueba por los valores de la tabla 4.6.

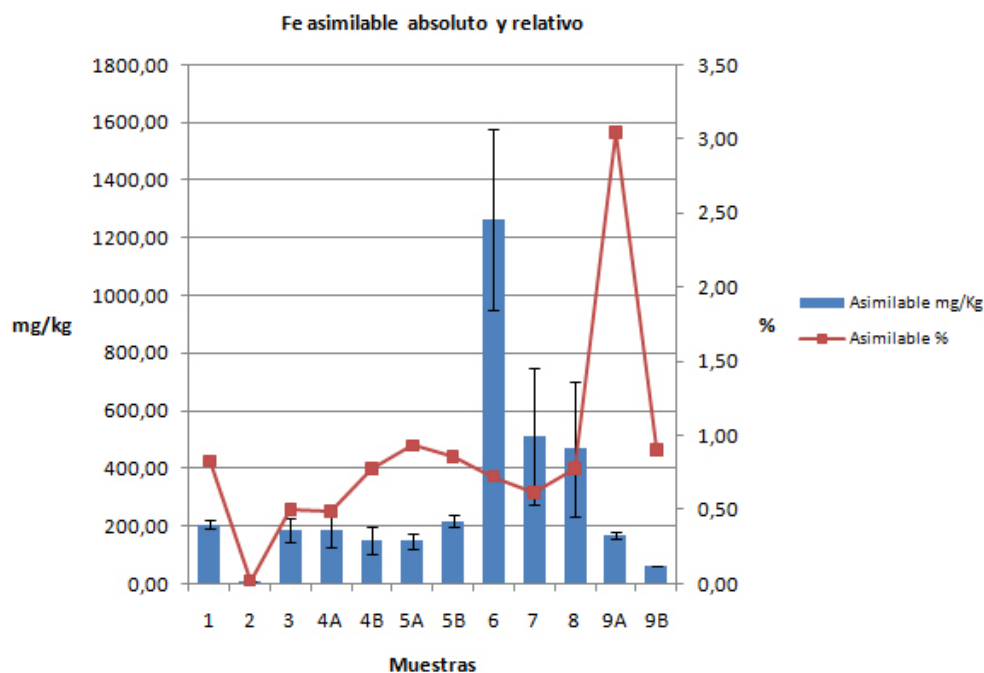


Figura 4.22 – Valores relativos y absolutos del Fe asimilable en las muestras simples.

En cuanto a las correlaciones con el tamaño de las partículas (Tabla 4.5), se observa que las correlaciones son bajas, siendo la mejor la que ocurre entre el grupo de muestras concentradas y el limo ($R=0,7793$; $p=95\%$) (ver Figura B26 en Anejo B). La tendencia con el limo es inversa.

En el estudio de Moutsatsou *et al.* (2006) se ha extraído un 14% de Fe a partir de una concentración de 223.000 mg/kg. Este valor, muy superior al obtenido en este trabajo, parece deberse al tipo de muestra analizada: en el caso de Moutsatsou *et al.*, un suelo contaminado y, en nuestro estudio, residuos de escombrera. De hecho, las mayores extracciones en las muestras aquí analizadas, corresponden a las del suelo. Otro factor a tener en cuenta para justificar la diferencia de los resultados es que Moutsatsou *et al.* han utilizado una concentración de extractante diez veces superior a la empleada por nosotros lo cual favorece notablemente la extracción.

Tabla 4.5 – Correlaciones del Fe asimilable para las variables en estudio en dos grupos de muestras y para todas las muestras juntas (valores obtenidos en el ajuste de las gráficas B24–B26 del anejo B).

	Fe Asimilable relativo								
	Todas muestras			Muestras balsa de finos			Muestras concentradas		
	R	n	p	R	n	p	R	n	p
Arena Gruesa	0,4806	12	ns	0,0316	7	ns	0,0140	3	ns
Arena Fina	0,0014	12	ns	0,1104	7	ns	0,1836	3	ns
Limo	0,3350	12	ns	0,0469	7	ns	0,7793	3	0,050
Arcilla	0,2379	12	ns	0,1559	7	ns	0,3228	3	ns
Fe asimilable abs.	0,0583	12	ns	0,7614	7	0,050	0,1470	3	ns
pH	0,2985	12	ns	0,8142	7	0,050	0,1947	3	ns

Los datos relativos al Mn (Figura 4.23) muestran una buena correlación entre los valores absolutos y relativos; la mejor correlación ocurre para las muestras de la balsa de finos ($R=0,9665$; $p=99,9\%$) (ver Figura B29 en Anejo B). La correlación general, con todas las muestras es peor ($R=0,7878$; $p=99\%$) (ver Figura B27 en Anejo B). No se han obtenido valores de Mn asimilable en el grupo de muestras concentradas.

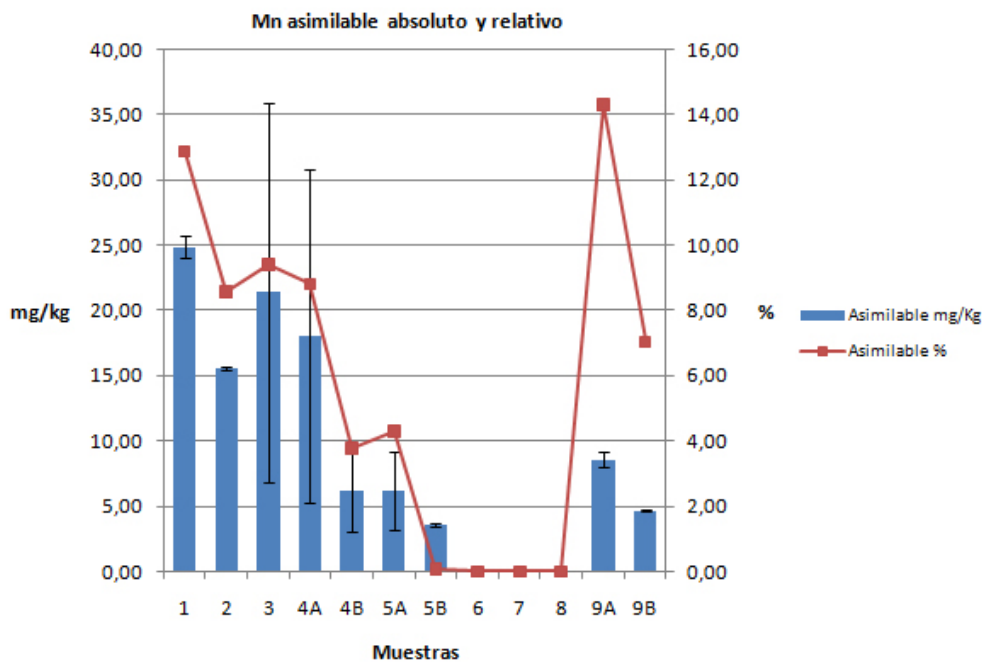


Figura 4.23 – Valores relativos y absolutos del Mn asimilable en las muestras simples.

Los datos no muestran correlación significativa entre el valor del Mn asimilable y los valores de pH en la balsa de fino (Tabla 4.6) pero existe para el total de las muestras ($R=0,6028$; $p=90\%$) (ver Figura B28 en Anejo B).

Las correlaciones entre los grupos de muestras y los tamaños de partículas tampoco resultan significativas (Tabla 4.6).

En el estudio de Moutsatsou *et al* (2006) se ha extraído 42% de Mn a partir de una concentración de 6.000 mg/kg. Este porcentaje de manganeso extraído es

superior al obtenido en este trabajo y la justificación es, lógicamente, la misma que se indicó en el caso del Fe.

Tabla 4.6 – Correlaciones del Mn asimilable para las variables en estudio en dos grupos de muestras y para todas las muestras juntas (valores obtenidos en el ajuste de las gráficas B27-B29 del anejo B).

	Mn Asimilable relativo					
	Todas muestras			Muestras balsa de finos		
	R	n	p	R	n	p
Arena Gruesa	0,1356	12	ns	0,1378	7	ns
Arena Fina	0,1196	12	ns	0,1711	7	ns
Limo	0,3245	12	ns	0,0980	7	ns
Arcilla	0,4378	12	ns	0,2195	7	ns
Mn asimilable abs.	0,7878	12	0,010	0,9665	7	0,001
pH	0,6028	12	0,100	0,6065	7	ns

Las correlaciones del Pb relativo y absoluto (Figura 4.24) son bajas como se ve en los datos de la Tabla 4.7, siendo la mejor la referente al conjunto de todas las muestras ($R=0,7110$; $p=99\%$) (ver Figura B32 en anejo B). Al igual que en el caso del Fe, con fines comparativos, la discusión de los resultados se hará utilizando el Pb asimilable relativo aunque los resultados no tendrán la misma fiabilidad que para otros metales.

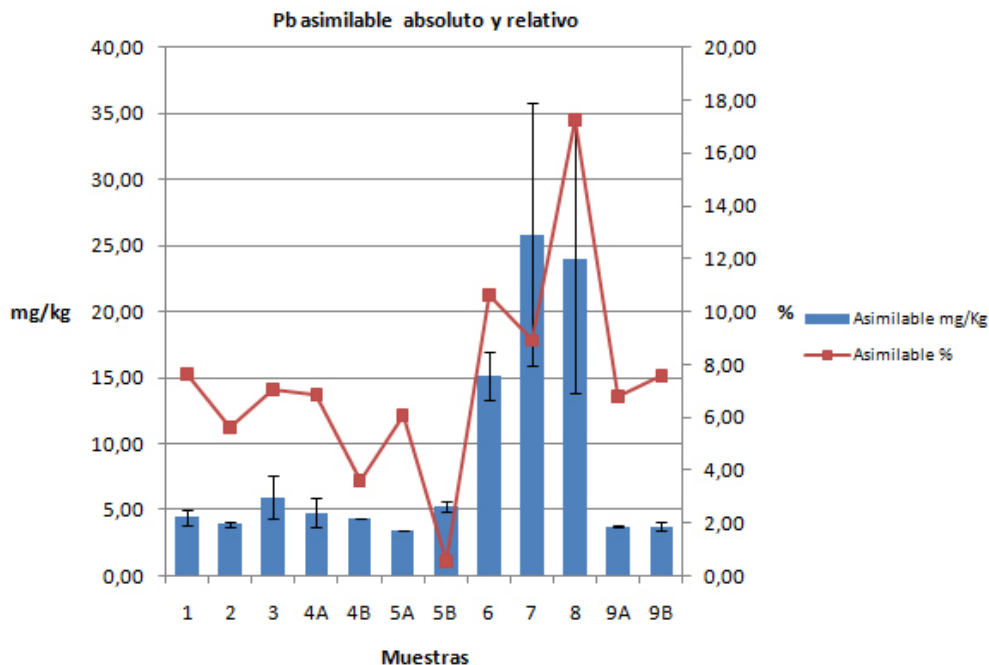


Figura 4.24 – Valores relativos y absolutos del Pb asimilable en las muestras simples.

La correlación entre el Pb asimilable y el pH es baja, siendo el valor más alto el encontrado para el grupo de todas las muestras ($R=0,5324$; $p=90\%$) (ver

Figura B33 en Anejo B). Se puede decir que el porcentaje de Pb asimilable es independiente del pH.

Las correlaciones con los tamaños de las partículas de las muestras son bajas (tabla 4.7) pero la mejor, se establece para el limo con el grupo de todas las muestras ($R=0,7033$; $p=95\%$) (ver Figuras B30 y B31 en Anejo B). Las tendencias no son fáciles de discernir pero parece haber una relación directa entre el porcentaje de Pb y el grupo de las muestras de la balsa de finos para el limo y la arcilla, aunque no es significativa.

En el caso del estudio de Zou *et al.* (2009) en China, en las condiciones antes expuestas, se han obtenido extracciones de Pb de unos 30% entre valores de pH de 2 y 4. La concentración original de Pb era de 254,4 mg/kg. En el estudio de Moutsatsou *et al.* (2006) se ha extraído 44% de Pb a partir de una concentración de 64.000 mg/kg. Las diferencias encontradas entre estos resultados y los de este trabajo pueden deberse a los distintos tipos de muestra y a las diferentes condiciones de extracción.

Tabla 4.7 – Correlaciones del Pb asimilable para las variables en estudio en dos grupos de muestras y para todas las muestras juntas (valores obtenidos en el ajuste de las gráficas B30-B33 del anejo B).

	Pb Asimilable relativo								
	Todas muestras			Muestras balsa de finos			Muestras concentradas		
	R	n	p	R	n	p	R	n	p
Arena Gruesa	0,5937	12	0,050	0,0346	7	ns	0,4860	3	ns
Arena Fina	0,2728	12	ns	0,0022	7	ns	0,3294	3	ns
Limo	0,7033	12	0,050	0,1828	7	ns	0,9877	3	ns
Arcilla	0,4613	12	ns	0,2035	7	ns	0,1905	3	ns
Pb asimilable abs.	0,7110	12	0,010	0,1127	7	ns	0,1646	3	ns
pH	0,5324	12	0,100	0,5118	7	ns	0,3189	3	ns

Los datos del Zn muestran una buena correlación (Tabla 4.8) entre los valores relativos y absolutos, correspondiendo la mejor correlación encontrada al conjunto de todas las muestras ($R=0,9131$; $p=99,9\%$) (ver Figuras B36 y B37 en Anejo B). La tendencia muestra una relación directa entre los valores relativos y absolutos.

No se ha detectado Zn asimilable para los grupos de muestras concentradas y de suelo (Figura 4.25). La muestra 5B del grupo de muestras de la balsa de finos tampoco tiene Zn asimilable.

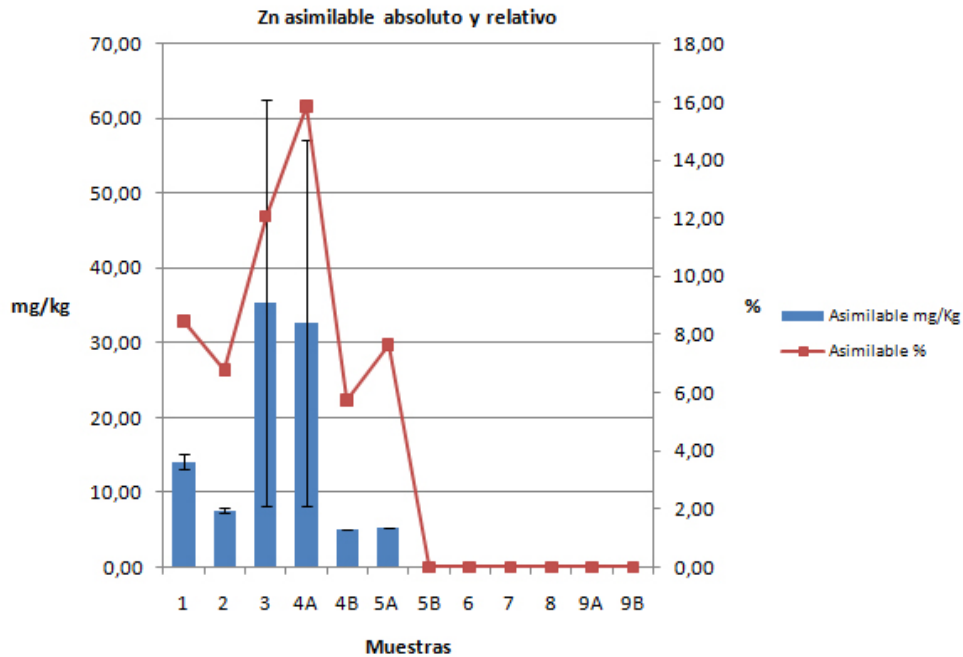


Figura 4.25 – Valores relativos y absolutos del Zn asimilable en las muestras simples.

La correlación entre los valores relativos del Zn asimilable y el pH no es significativa (Tabla 4.8). Estos valores muestran que no hay dependencia entre el Zn relativo asimilable y el pH. Las correlaciones con los grupos de tamaño de las partículas solo tienen significado en el caso de la arena gruesa y del limo (ver Figura B34 y B35 en Anejo B) en el grupo de todas las muestras.

Las correlaciones entre el Zn asimilable y los tamaños de las partículas de las muestras son bajas (Tabla 4.8). La mejor correlación es la que ocurre para el conjunto de todas las muestras y la arena gruesa ($R=0,7137$; $p=99\%$). Las tendencias parecen indicar relaciones directas para las muestras de la balsa de finos para todas las clases de tamaño excepto para la arena fina en que la relación es inversa.

En el caso del estudio de Zou *et al.* (2009) en China, en las condiciones antes expuestas, se han obtenido extracciones de Zn de 25% a 20% entre valores de pH de 2 y 4 respectivamente. La concentración original de Zn en el estudio Chino era de 258,6 mg/kg. En el estudio de Moutsatsou *et al.* (2006) se ha extraído 38% de Zn a partir de una concentración de 56.000 mg/kg. Nuevamente las diferencias con los resultados obtenidos en nuestro trabajo, aunque menores que para los otros metales analizados, parecen radicar en el tipo de muestra y en el método de extracción.

Tabla 4.8 – Correlaciones del Zn asimilable para las variables en estudio en dos grupos de muestras y para todas las muestras juntas (valores obtenidos en el ajuste de las gráficas B34-B37 del anejo B).

	Zn Asimilable relativo					
	Todas muestras			Muestras balsa de finos		
	R	n	p	R	n	p
Arena Gruesa	0,7137	12	0,010	0,3332	7	ns
Arena Fina	0,0489	12	ns	0,3291	7	ns
Limo	0,6852	12	0,050	0,0387	7	ns
Arcilla	0,0490	12	ns	0,6018	7	ns
Zn asimilable abs.	0,9131	12	0,001	0,8901	7	0,010
pH	0,2629	12	ns	0,6530	7	ns

En un estudio hecho con suelos arenosos tomados en una cuenca al norte de París contaminada con metales pesados, los resultados han demostrado que, en este caso, las concentraciones de los metales pesados Pb, Zn y Cu aumentan con la disminución del tamaño de las partículas de suelo (Querea *et al.*, 2009) lo que concuerda con los resultados obtenidos.

4.2.2. Muestras compuestas

Las pruebas llevadas a cabo en varios lugares de la antigua mina de Barruecopardo y también en una tierra de pastoreo vecina, sirven para dar una idea de los niveles de contaminación en el perímetro de la mina. Aunque las muestras 6, 7 y 8 se hayan recogido en puntos de muestreo de mayor concentración de As, los depósitos de material donde se han recogido son pequeños y no son representativos de los residuos existentes en la mina y de su nivel de contaminación. La balsa de finos encierra el verdadero interés del trabajo por su gran tamaño y por la dificultad en la descontaminación de residuos de tan baja granulometría, por lo que se ha decidido continuar el estudio con una muestra compuesta por una mezcla de siete partes iguales cogidas en los siete puntos de muestreo de la balsa de finos.

Para el estudio de optimización del proceso y de las variables de extracción electroquímica se usó una muestra obtenida a partir de una mezcla de todas las muestras de la balsa de finos. Esa mezcla se obtiene a partir de igual masa de las muestras 1, 2, 3, 4A, 4B, 5A y 5B que se mezclan por rotación en una pequeña hormigonera durante 1 hora. Esta muestra se ha etiquetado como “Compuesta I”.

Para el estudio de modelización, se ha cogido un nuevo conjunto de muestras de la balsa de finos en los mismos lugares y se mezclaron de la misma manera para obtener una mezcla lo más parecida posible a la anterior usada en la

optimización de la extracción. Esta muestra se ha etiquetado como “Compuesta II”.

En el análisis de caracterización se pueden observar ligeras diferencias entre las muestras como consecuencia de que, si bien se han tomado en los mismos puntos geográficos, la toma ha sido realizada en diferentes tiempos.

4.2.2.1 – Humedad

Una vez mezcladas y homogeneizadas las porciones de las muestras de la balsa de finos para obtención de las muestras compuestas I y II, se obtiene un porcentaje de humedad en torno al 1.5 % (tabla A9 del Anejo A). La comparación entre la humedad media de las muestras de la balsa de finos y las muestras compuestas I y II puede apreciarse en la figura 4.26 en la que se observa un valor más elevado para la media de las muestras de la balsa de finos.

La obtención de estos valores más bajos para las muestras I y II del que correspondería por el mezclado de las muestras simples, sólo podría deberse a dos causas: un error en la medida de humedad en las muestras compuestas o el secado de las muestras simples. El primer motivo se descarta porque los valores se han obtenido tras cinco repeticiones del ensayo con una desviación baja, de lo que se deduce que se ha producido una disminución en la humedad de las muestras simples antes de componerlas.

No obstante, esta diferencia carece de importancia dado que, con fines comparativos, todos los resultados se dan por unidad de masa seca.

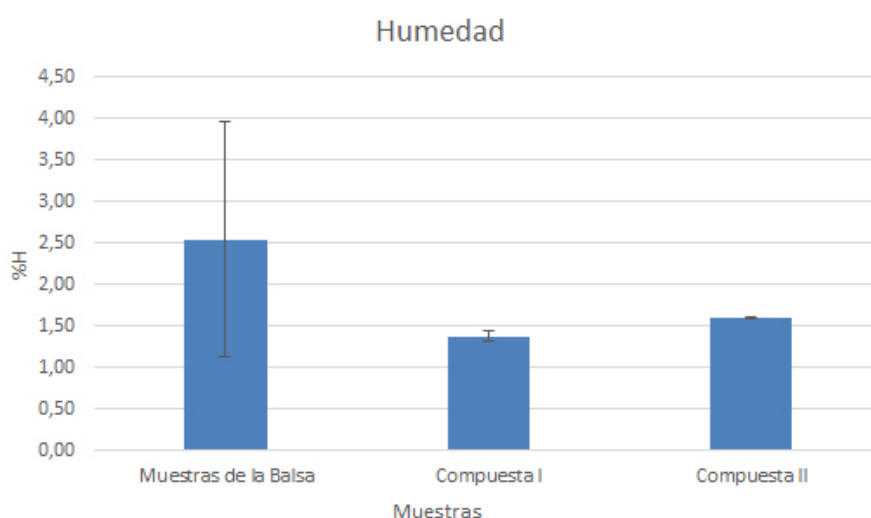


Figura 4.26 – Comparación entre humedad media de las muestras de la balsa de finos y humedad en las muestras compuestas I y II.

4.2.2.2 – pH

Es importante conocer el valor del pH también en las muestras compuestas porque es una variable importante en la movilización de metales (Wang y Mulligan, 2009; Tabelin *et al.*, 2012). Los valores de pH obtenidos en las dos muestras compuestas (tabla A10 del Anejo A) no son particularmente diferentes de los valores obtenidos para cada una de las muestras originales de la balsa de finos (muestras de 1 a 5B en Figura 4.6). La comparación de los valores de pH obtenidos en las muestras compuestas con el valor medio obtenido para las muestras inicialmente cogidas en la balsa de finos demuestra esto (Figura 4.27).

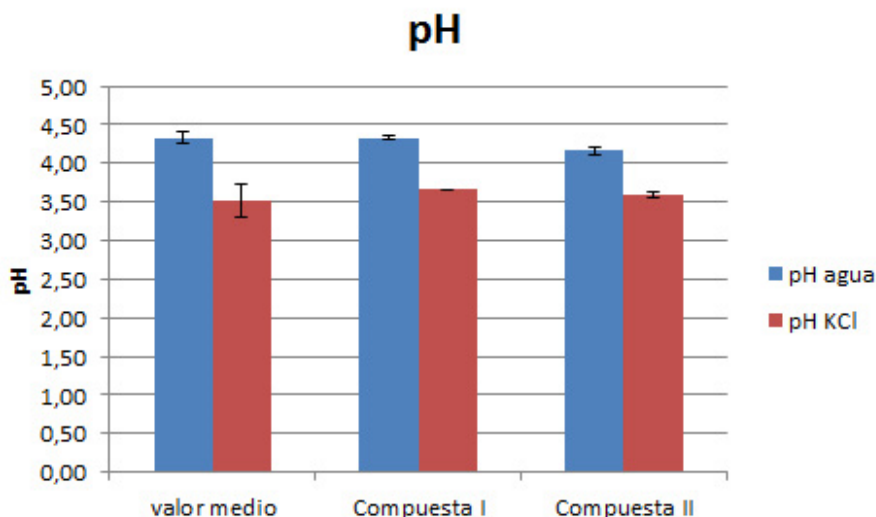


Figura 4.27 – Comparación entre pH medio de las muestras de la balsa de finos y pH en las muestras compuestas I y II.

4.2.2.3 – Distribución de tamaño

En el caso de las dos muestras compuestas los resultados del análisis mecánico (tabla A11 del Anejo A) muestran pequeñas diferencias entre los porcentajes de las cuatro fracciones (Figura 4.28) consecuencia, como ya se ha indicado, de que las muestras han sido tomadas en el mismo lugar pero con varios meses de diferencia. Estas diferencias podrán justificar algunas pequeñas diferencias en las concentraciones de As, Fe y de Mn en las muestras dado que las fracciones de menor granulometría típicamente contienen concentraciones más altas (Girouard y Zagury, 2009).

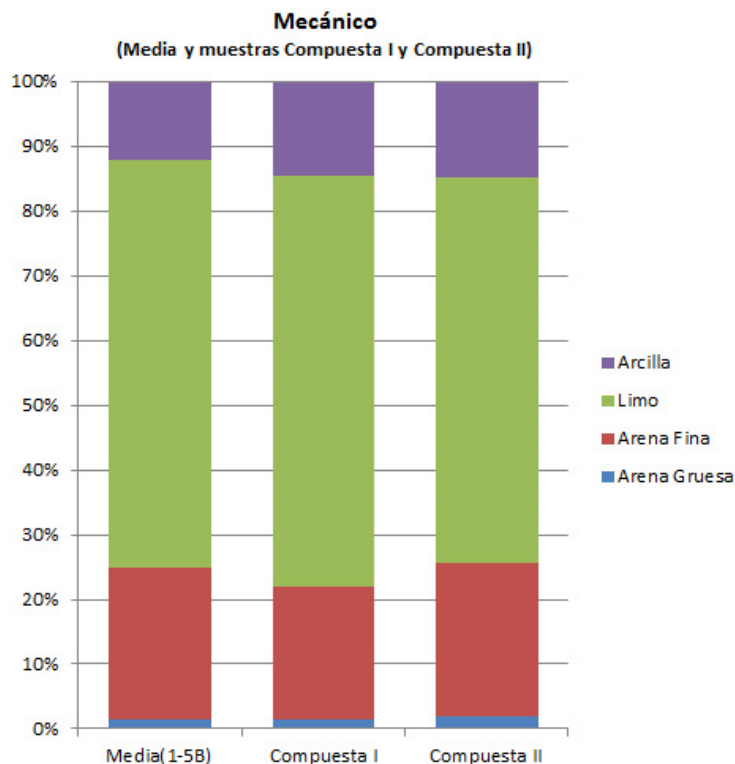


Figura 4.28 – Comparación entre la distribución de tamaño media de las muestras de la balsa de finos y la distribución de tamaño en las muestras compuestas I y II.

4.2.2.4 – As y metales pesados

Para el caso de las muestras compuestas sólo se analizaron As, Fe y Mn que son los elementos a los que se les va a realizar un seguimiento durante todo el trabajo (tabla A12 del Anejo A).

Al comparar los resultados obtenidos con los valores medios de las muestras de la balsa de finos (Figuras 4.29-4.31), se puede observar que existen algunas discrepancias.

Si bien en el caso del Fe, los resultados de las muestras I y II son totalmente concordantes entre sí y con los valores medios, en el caso del As, la muestra II presenta un valor ligeramente superior a los otros dos y, en el caso del Mn, ambas muestras I y II tienen valores ligeramente inferiores a los de los valores medios de las muestras de la balsa de finos y también presentan una cierta variación entre ellos.

El motivo de esta diferencia podía deberse a que las muestras I y II fueran significativamente diferentes o a una modificación en el calibrado del equipo utilizado en el análisis ya que la muestra II se analizó mucho tiempo después que

la muestra I. Por ello se optó por realizar nuevos análisis obteniendo diferencias en los resultados de la muestra I respecto a los realizados con anterioridad lo que indicaba que, efectivamente, existía una modificación en el calibrado del aparato. Con el fin comprobar si esa diferencia era significativa y los resultados obtenidos en distintas épocas eran comparables o no, así como de determinar si las muestras I y II eran diferentes o no, se llevó a cabo un estudio estadístico que se detalla posteriormente.

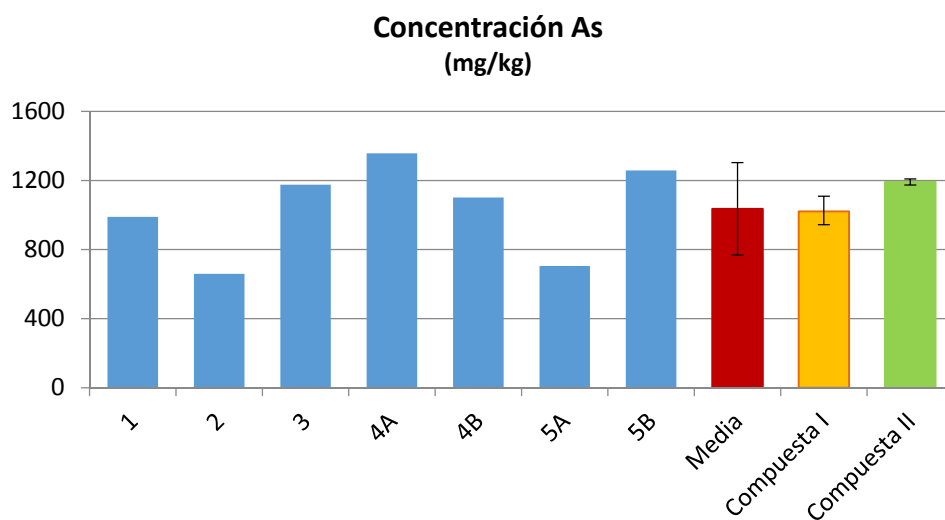


Figura 4.29 – Concentración de As en las muestras de la balsa de finos, su valor medio y su valor en las muestras mezcladas compuestas I y II.

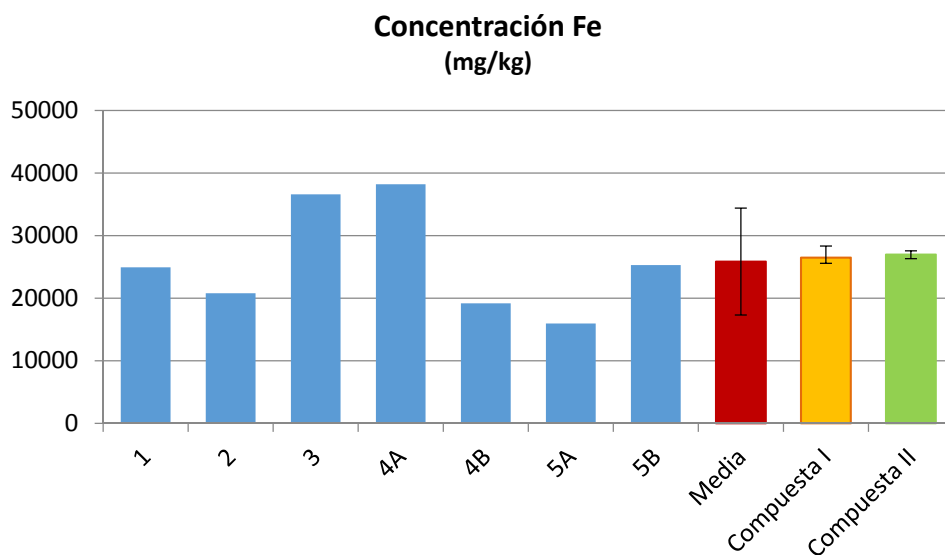


Figura 4.30 – Concentración de Fe en las muestras de la balsa de finos, su valor medio y su valor en las muestras mezcladas compuestas I y II.

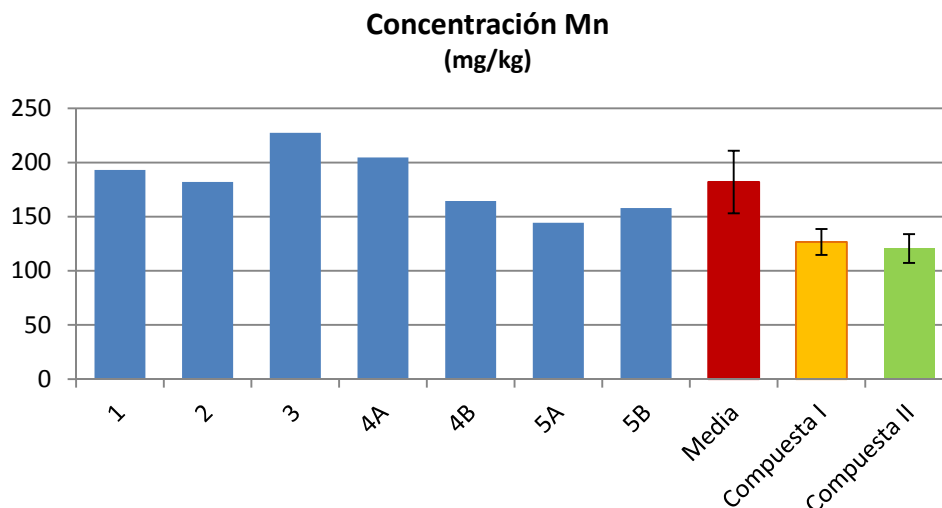


Figura 4.31 – Concentración de Mn en las muestras de la balsa de finos, su valor medio y su valor en las muestras mezcladas compuestas I y II.

4.2.2.5 – As y metales asimilables

En el caso de los asimilables, los resultados obtenidos (tabla A13 del Anejo A) mostraron menores discrepancias entre las muestras I y II pero mayores discrepancias entre éstas y el valor medio de las muestras de la balsa de finos (Figuras 4.32-4.34).

Este resultado tiene su fundamento en el estudio de asimilables en las muestras simples (apartado 4.2.1.8) en el que, como se vio, los resultados de As y metales asimilables eran función no sólo de las muestras sino también del método de extracción utilizado para su determinación. Esto llevó a modificar el método de determinación de asimilables con el fin de obtener una determinación más real de esos elementos, lo que se ha traducido en la consecución de una mayor cantidad de asimilables para las muestras compuestas que es para las que se utilizó el método modificado.

Con el fin de determinar la fiabilidad del método y la diferencia entre las muestras compuestas, también se realizó un estudio estadístico a los asimilables que se comenta posteriormente.

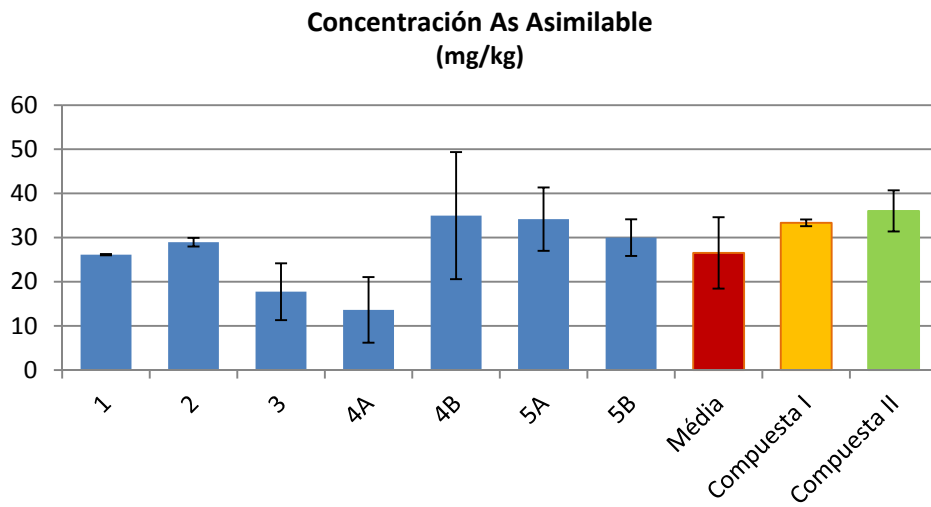


Figura 4.32 – Concentración de As asimilable en las muestras de la balsa de finos, su valor medio y su valor en las muestras mezcladas compuestas I y II.

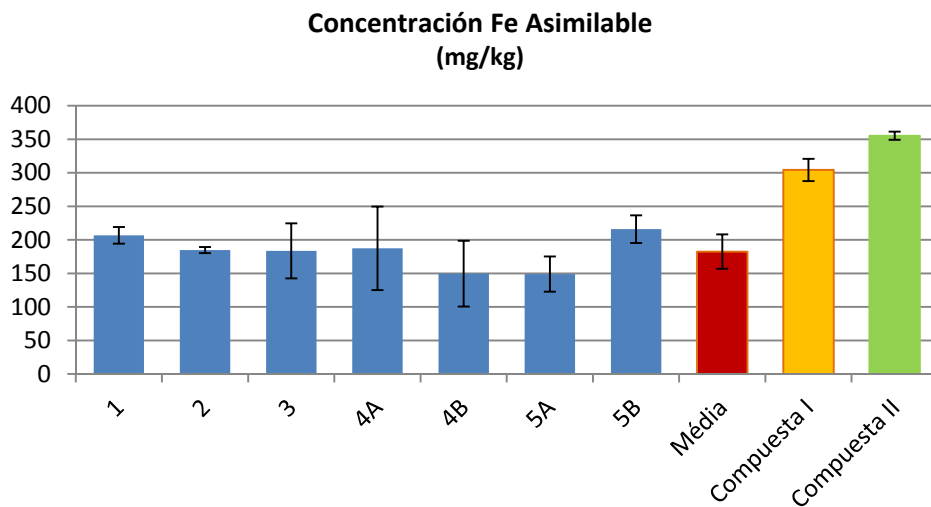


Figura 4.33 – Concentración de Fe asimilable en las muestras de la balsa de finos, su valor medio y su valor en las muestras mezcladas compuestas I y II.

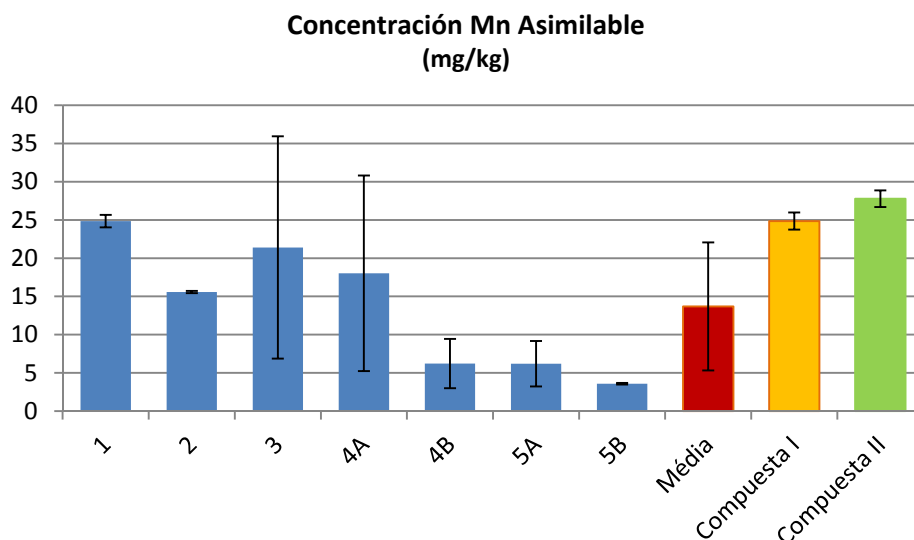


Figura 4.34 – Concentración de Mn asimilable en las muestras de la balsa de finos, su valor medio y su valor en las muestras mezcladas compuestas I y II.

4.2.2.6 – Análisis estadístico de los resultados

Con el fin de comprobar la posible existencia de diferencias entre las muestras compuestas I y II se llevó a cabo un análisis de varianza (ANOVA) basado en la comparación de las medias comparando las varianzas tal y como se indicó en el apartado 3.9.1.

Para ello se realizó una batería de análisis y se comparó con los obtenidos con anterioridad. El estudio se hizo para As, Fe y Mn que son los elementos sobre los que versa el trabajo y para la fracción arcilla del suelo ya que, según la bibliografía, los metales pesados se concentran en la fracción de menor tamaño (Förstner y Salomons, 1980; Förstner y Wittmann, 1981.; Sakai et al., 1986)

Los resultados se compararon mediante análisis estadístico con el programa informático SPSS 11.5 para Windows, SPSS® Inc. 1992.

El primer estudio consistió en un análisis comparativo de las dos muestras compuestas I y II (tabla 4.9). Los resultados obtenidos indicaron que las dos muestras son significativamente iguales en arcilla, en Fe y Mn totales y en As asimilable, y significativamente distintas en lo demás.

Tabla 4.9 – Tabla Anova para la comparación de las muestras compuestas I y II

Componente	F	Sig.
Arcilla	0,458	0,524
As	41,583	0,000
Fe	2,315	0,152
Mn	1,098	0,314
As asimilable	2,100	0,178
Fe asimilable	60,741	0,000
Mn asimilable	38,068	0,000

Eso parecería indicar que las muestras son distintas pero, al hacer el mismo estudio dentro de una misma muestra, se ha encontrado lo siguiente:

- Muestra I: En los dos bloques de análisis llevados a cabo para esta muestra (tabla 4.10), las fracciones granulométricas son significativamente iguales pero, de los metales, sólo son significativamente iguales el As total y el asimilable, el resto de los metales son significativamente diferentes.

Tabla 4.10 – Tabla Anova para la comparación de los análisis realizados a la muestra compuesta I

Componente	F	Sig.
Arcilla	1,135	0,398
As	0,004	0,949
Fe	14,240	0,009
Mn	21,518	0,004
As asimilable	0,242	0,640
Fe asimilable	10,009	0,019
Mn asimilable	28,994	0,002

- Muestra II: En los dos bloques de análisis llevados a cabo para esta muestra (tabla 4.11), también las fracciones granulométricas son significativamente iguales pero, respecto a los metales, sólo son significativamente iguales el As y el Mn totales y el Fe y el Mn asimilados, el resto de los metales son significativamente diferentes.

Tabla 4.11 – Tabla Anova para la comparación de los análisis realizados a la muestra compuesta II

Componente	F	Sig.
Arcilla	0,666	0,500
As	0,699	0,435
Fe	15,448	0,008
Mn	0,000	0,995
As asimilable	118,948	0,000
Fe asimilable	0,197	0,676
Mn asimilable	2,723	0,160

Según esto existen diferencias notables no ya entre las muestras sino también entre los análisis de una misma muestra lo que nos llevó a buscar referencias sobre la fiabilidad del método de análisis utilizado encontrando que la seguridad del método ICP en análisis de sedimentos (que es un proceso análogo al nuestro ya que incluye una digestión previa con ácidos), en el mejor de los casos, es del $\pm 10\%$ para la mayoría de los metales (Miko et al. 2003). Por ello, las diferencias entre las muestras no son tan notables como parece y entran dentro del error del método, lo que ha permitido considerar las muestras I y II como análogas.

4.3 – Estudios previos

Con fin de comprobar la viabilidad del método de remediación de los residuos de mina propuesto en este trabajo, se hicieron unos estudios previos a la optimización del mismo.

4.3.1. Extracción química por lavado secuencial

Con el fin de determinar la respuestas de los residuos a los procesos clásicos de extracción química de arsénico, las muestras simples fueron sometidas a una secuencia de extracción con ácidos y álcalis ya utilizada por otros investigadores en un estudio anterior (Jang *et al.*, 2007).

En este lavado se han utilizado soluciones ácidas de HCl de concentración 0,2 M y 1,0 M y una solución alcalina de NaOH 1,0 M. De acuerdo con el citado estudio la mejor secuencia de extracción empieza con el HCl 0,2 M, después el HCl 1,0M y finalmente el NaOH 1,0 M. La razón sólido/líquido de la extracción es de 1/5 más concretamente 30,0 g de muestra y 150 ml de solución. La muestra y la solución son colocadas en un frasco de plástico que se fija a un aparato de agitación por volteo durante 18 horas (Figura 4.35). Después de cada extracción química se centrifuga la suspensión durante 15 minutos a 2500 rpm. El sobrenadante se recoge para análisis ICP-OES de metales pesados y el precipitado se mantiene en el frasco de extracción donde recibirá la solución de extracción siguiente.



Figura 4.35 – Aparato de agitación.

El lavado químico con ácidos y bases fuertes se hizo en tres extracciones sucesivas (Tabla A14 del Anejo A). En la primera extracción se ha usado el HCl

en una concentración de 0,2 mol/l. En esta extracción los porcentajes de extracción más altos han tenido lugar en las muestras de la balsa de finos (Figura 4.36), en particular en la muestra 4B (73,75%). La muestra de este grupo con menor porcentaje de extracción ha sido la 3 (27,52%). En la muestra 6, aunque la cantidad de As extraída ha sido la mayor, en términos relativos la extracción ha sido muy baja (0,42%). En las muestras de la escombrera antigua (7 y 8) la cantidad extraída fue la más baja entre los residuos contaminados y el porcentaje de extracción también el más bajo pero entre todas las muestras. En el caso de las muestras de suelo (9A y 9B) las cantidades extraídas han sido muy bajas pero las concentraciones iniciales también eran más bajas que en las muestras contaminadas. En la muestra 9A la extracción fue 6 veces mayor que en la muestra 9B lo que no puede ser explicado por el gran coeficiente de variación de la muestra 9B. La única diferencia entre estas dos últimas muestras es el porcentaje de carbono (C) que es 2,4 veces mayor en la muestra 9A. La muestra 9A es el horizonte superficial del suelo y de todas las muestras es la que tiene mayor cantidad carbono.

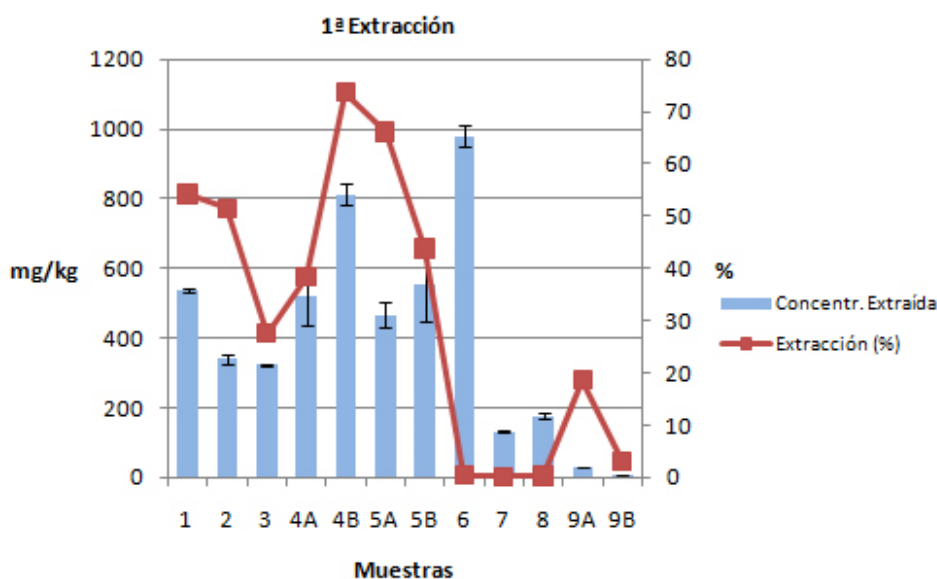


Figura 4.36 – Valores absolutos y relativos de extracción química de As en la 1ª extracción con HCl 0,2 mol/l.

En la segunda extracción los perfiles de extracción relativa son muy similares a los obtenidos en la primera extracción (Figura 4.37). Esta extracción se hizo con HCl 1,0 mol/l. El porcentaje de extracción se refiere a la concentración remanente en las muestras después de la primera extracción. En las muestras de la balsa de finos el máximo porcentual está en la muestra 4B y el mínimo en la muestra 3. Los porcentajes de extracción son mínimos para las muestras concentrada y de la escombrera antigua aunque sus extracciones

absolutas sean muy altas. En relación a las muestras de suelos las tendencias se repiten: en términos absolutos muy bajas y en términos relativos muy baja la 9B y de 33, 46% en la muestra 9A.

En un trabajo, hecho en un parque industrial a 50 Km al norte de Atenas muy contaminado con metales pesados, se hicieron extracciones con HCl a los suelos contaminados con 8000 mg/kg de As, 223000 mg/kg de Fe, 56000 mg/kg de Zn, 64000 mg/kg de Pb y 6000 mg/kg de Mn. En el caso particular del As la primera extracción con HCl 1,0 mol/L se obtuvo un porcentaje de extracción de 92% (Moutsatsou *et al*, 2006). Esta extracción es muy superior a las extracciones obtenidas en el presente trabajo para las muestras de suelo, pero las contaminaciones de los suelos en los dos casos son muy diferentes. Si hacemos la comparación con la muestra de la balsa de finos, aunque la distribución de los tamaños de partículas de suelo y de la balsa de finos sea algo diferente sí que se obtienen valores más próximos. De hecho, en las muestras de la balsa de finos la extracción varía entre 27,52 % y 73,75 % con HCl 0,1 mol/l y entre 23,92 % y 97,54% con HCl 1 mol/l, que son valores más próximos a los obtenidos en dicho estudio.

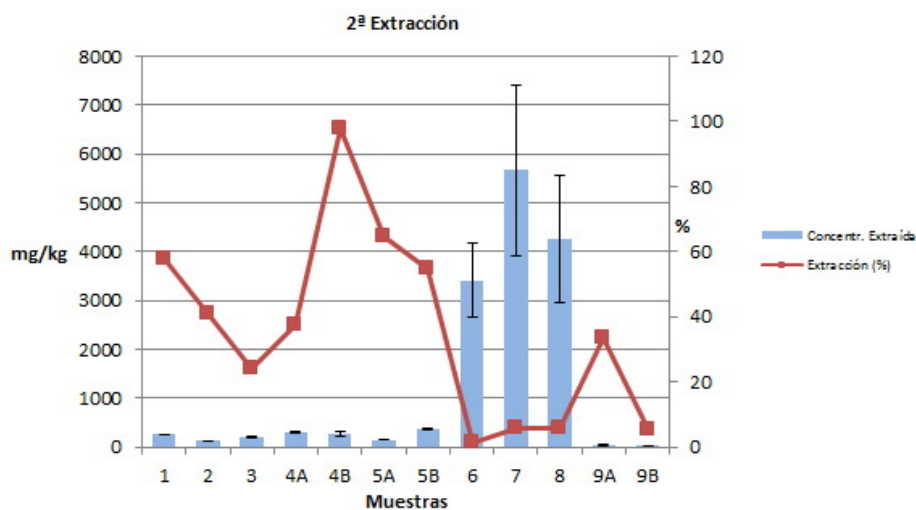


Figura 4.37 – Valores absolutos y relativos de extracción química de As en la 2ª extracción con HCl 1,0 mol/L.

En la tercera y última extracción se ha utilizado como solución química de extracción NaOH con una concentración de 1,0 mol/l (Figura 4.38). El porcentaje de extracción se refiere a las concentraciones remanentes después de la segunda extracción. Entre las muestras de la balsa de finos, el valor mínimo relativo se ha extraído en la muestra 4A (31,15%) sólo un poco menor al de la muestra 3 (34,78%); en las muestras 5A y 5B la tendencia es análoga a la obtenida en las

extracciones anteriores aunque con valores relativos un poco más altos. En el caso de la muestra 4B los resultados de la tercera extracción no resultaron coherentes al ser demasiado altos en comparación con la cantidad de As presente en la muestra; desafortunadamente, al no tener más cantidad de muestra, el análisis no ha podido ser repetido. De la muestra 6 se han extraído 145.207,38 mg/kg de As siendo la extracción parcial en esta etapa de 64,01% lo que es casi igual al total de extracción porque las etapas anteriores tienen un peso poco importante. Los valores de extracción absoluta en las muestras de la escombrera antigua son altos y hacen subir la extracción relativa a valores un poco superiores a 100%. Las extracciones absolutas en las muestras de suelo son bajas pero la extracción en la muestra 9A sigue la tendencia de las extracciones anteriores y, por tanto, es superior a la de la muestra 9B. En este grupo la extracción relativa también rebasa el 100% en la muestra 9A y se queda por el 25,68% en la 9B donde la extracción sigue siendo la menos efectiva. Los resultados obtenidos para las muestras 7, 8 y 9A, ligeramente superiores al 100%.

En el estudio de Jang *et al.* (2005) se ha extraído As con una solución de NaOH 0,1 mol/l. La concentración original en las muestras de escombrera del estudio era de 24.200 mg/kg y después de 24 horas de agitación se obtuvo una extracción cercana de los 20.000 mg/kg, o sea, un 82,6% de extracción.

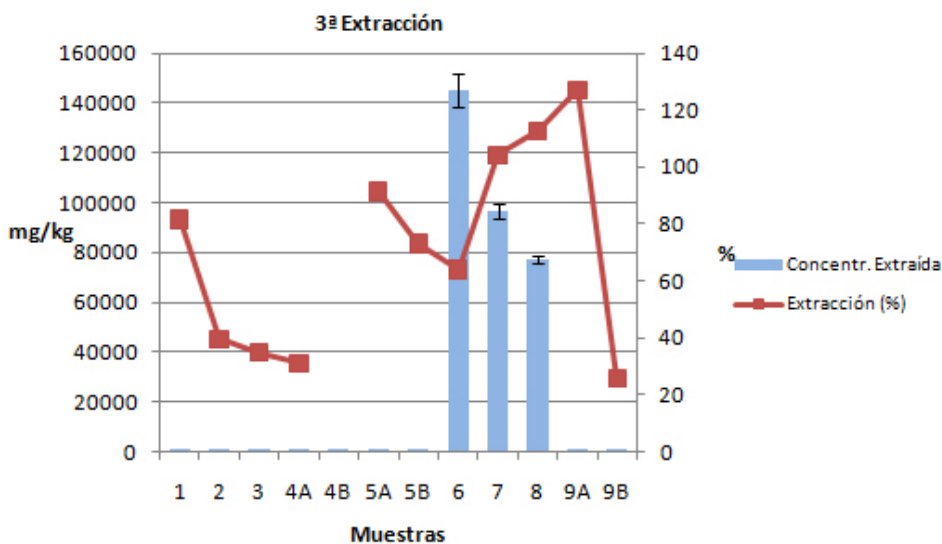


Figura 4.38 – Valores absolutos y relativos de extracción química de As en la 3ª extracción con NaOH 0,2 mol/l.

Observando el resultado de la secuencia de extracciones (Figura 4.39), se verifica que algunos de los porcentajes superan el 100%; esto parece ser indicativo de que existe la probabilidad que las concentraciones iniciales en las muestras no

se hayan determinado con suficiente rigor, debido a la dificultad analítica antes comentada como consecuencia de la diferencia de magnitudes.

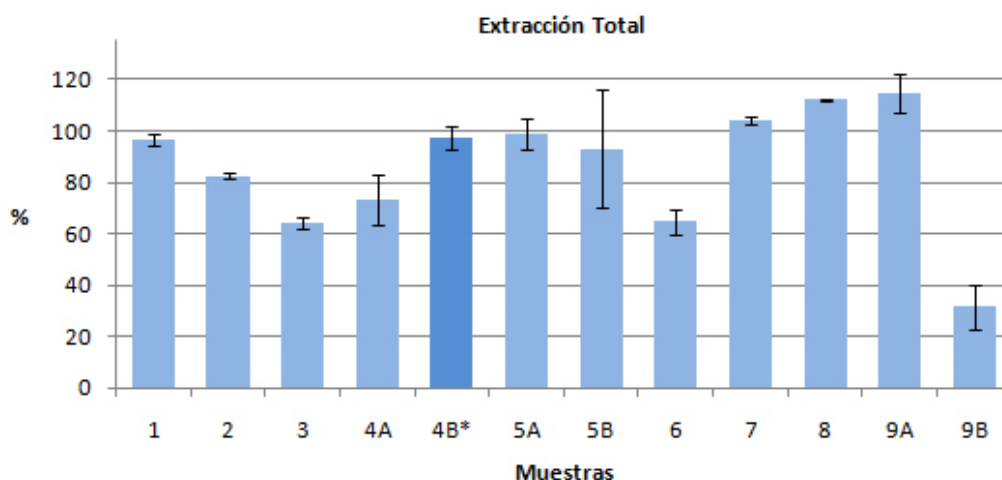


Figura 4.39 – Extracción acumulativa de las tres etapas en relación a las concentraciones iniciales de As (excepto la muestra 4B cuyo total es apenas hasta la 2ª extracción).

En las muestras más concentradas (6, 7 y 8), la extracción absoluta ha aumentado siempre. Por ejemplo, en la muestra 6 se han extraído 980,15 mg/kg (1ª extracción), 3.416,72 mg/kg (2ª extracción) y 145.207,38 mg/kg (3ª extracción). En las muestras de suelo, la extracción también ha aumentado siempre pero con valores muy bajos sobre todo en la muestra 9B (Figura 4.40). Este comportamiento podrá explicarse por la mayor dificultad de extracción en las dos primeras etapas. En el caso de las muestras de suelo parece existir alguna característica física o química que impide la desorción del As, posiblemente el mayor contenido en materia orgánica de la muestra 9A, horizonte superficial. Es también el caso de las muestras más concentradas en las que la concentración inicial es tan grande que lo más probable es que la razón entre la fase líquida y sólida no sea suficientemente grande y no sea posible extraer más As con el volumen de solución de extracción usado o bien que en las muestras más concentradas, al tener mayor contenido en arcilla, el As esté retenido con mayor fuerza, la cual se debilita cuando avanza la extracción secuencial.

Las muestras de la balsa de finos, de menor contenido en arcilla, revelan una tendencia contraria con extracciones absolutas cada vez menores de la primera hasta la tercera extracción.

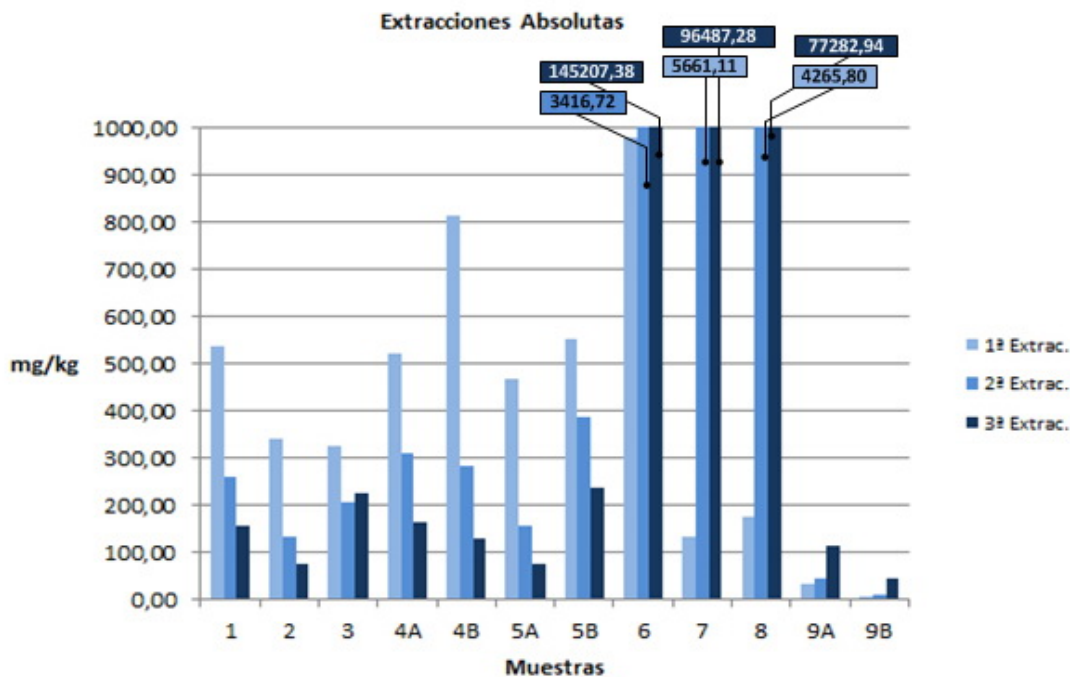


Figura 4.40 – Valores absolutos en las 3 extracciones de As, excepto para la muestra 4B. Las 2ª y 3ª extracciones de las muestras 6, 7 y 8 están truncadas para mejorar la sensibilidad de la escala.

El porcentaje de extracción, en general, aumenta de la primera hacia la tercera extracción; las excepciones son las muestras 2 y 4A en las que esta tendencia se invierte (Figura 4.41). En la mayoría de los casos la diferencia de porcentaje de extracción entre las tres etapas es pequeña, fundamentalmente entre las dos etapas primeras. Se verifica que, en la mayoría de los casos, la tercera extracción, o sea, la extracción alcalina es más efectiva, lo que destaca en las muestras más ácidas, que coinciden con un mayor contenido en arcilla, pero esto no deberá tener relación con el valor inicial de pH de las muestras, sino más bien con el contenido en arcilla. No se verifica ninguna relación entre el pH inicial de las muestras y la primera extracción (HCl 0,2 mol/l). En las muestras de la balsa de finos los valores de pH son casi constantes y el porcentaje de extracción muy variable. En las muestras más concentradas y más ácidas (6, 7 y 8), el porcentaje de extracción se mantiene casi inalterable entre 0,13 y 0,42%. También en las muestras de suelo, el pH inicial casi no varía pero los porcentajes de extracción son muy diferentes.

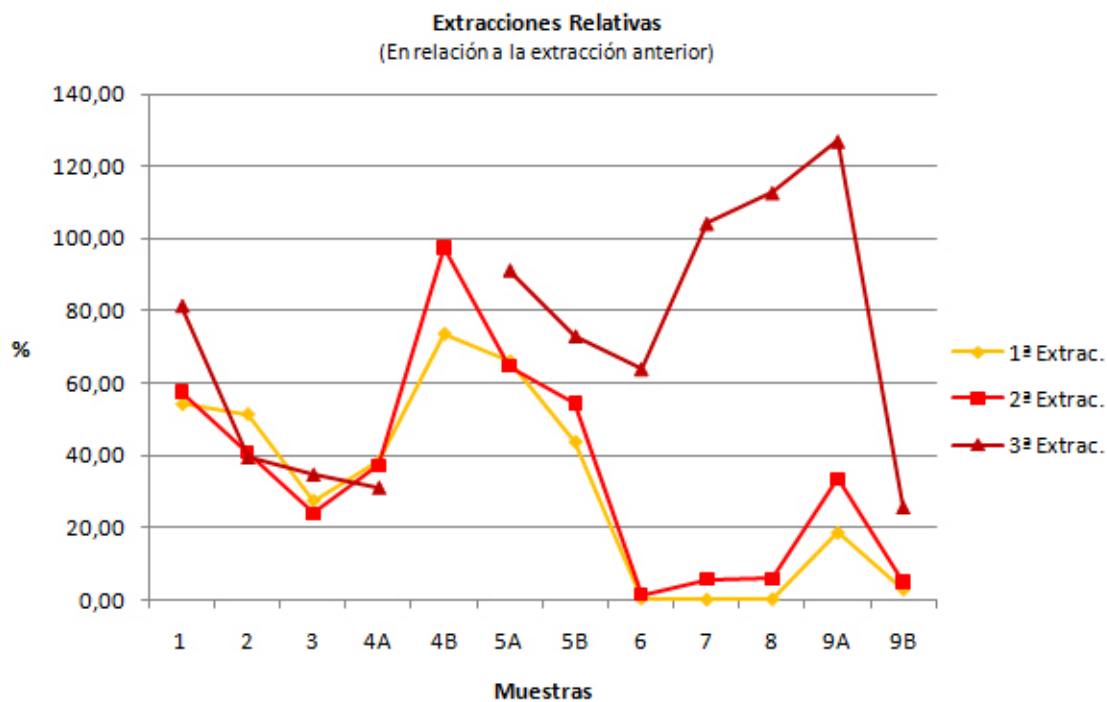


Figura 4.41 – Valores relativos en las 3 extracciones de As, excepto para la muestra 4B.

La relación con la distribución de los tamaños de las partículas de las muestras no presenta una tendencia bien definida (ver Figuras B38-B55 del Anejo B). Con los datos obtenidos se pueden hacer algunas correlaciones. Se pueden correlacionar las tres extracciones con todas las muestras o con grupos en particular, el grupo de la balsa de finos y el grupo de las muestras concentradas (Tabla 4.12). Las muestras de suelo son sólo dos y por eso no son elegibles para correlaciones de grupo. En el grupo de muestras de la balsa de finos, las mejores correlaciones son con la primera extracción en todos los tamaños de partículas (ver Figuras B41, B45, B50 y B53 en Anejo B). Cuando se correlacionan todas las muestras, sólo la correlación de la primera extracción en el grupo de tamaño correspondiente a la arena gruesa tiene un valor superior a 0,80 (ver Figuras B38 a B40, B43, B44, B48, B49, B51 y B52 en anejo B). Se verifica que, en general, en casi todos los grupos de muestras y grupos de tamaño de las partículas, las correlaciones disminuyen de la primera hacia la tercera extracción. La excepción ocurre en el grupo de las muestras concentradas en las que casi siempre la correlación aumenta de la primera hacia la tercera extracción, la cual es mucho más efectiva en este grupo.

Tabla 4.12 – Correlaciones entre la extracción y la granulometría para todas las muestras, para las muestras de la balsa de finos y para las muestras concentradas.

Arena Gruesa									
	Todas muestras			Muestras balsa de finos			Muestras concentradas		
	R	n	p	R	n	p	R	n	p
1ª Extracc.	0,8008	12	0,010	0,8273	7	0,050	0,8560	3	ns
2ª Extracc.	0,6655	12	0,050	0,5567	7	ns	0,9866	3	ns
3ª Extracc.	0,7924	12	0,010	0,5146	7	ns	0,9998	3	0,050

Arena Fina									
	Todas muestras			Muestras balsa de finos			Muestras concentradas		
	R	n	p	R	n	p	R	n	p
1ª Extracc.	0,6632	12	0,050	0,8764	7	0,010	0,9248	3	ns
2ª Extracc.	0,6379	12	0,050	0,6501	7	ns	0,9999	3	0,001
3ª Extracc.	0,1549	12	ns	0,5406	7	ns	0,9884	3	0,100

Limo									
	Todas muestras			Muestras balsa de finos			Muestras concentradas		
	R	n	p	R	n	p	R	n	p
1ª Extracc.	0,7318	12	0,010	0,7641	7	0,050	0,1020	3	ns
2ª Extracc.	0,6247	12	0,050	0,5259	7	ns	0,4797	3	ns
3ª Extracc.	0,4766	12	ns	0,3338	7	ns	0,6012	3	ns

Arcilla									
	Todas muestras			Muestras balsa de finos			Muestras concentradas		
	R	n	p	R	n	p	R	n	p
1ª Extracc.	0,5485	12	0,100	0,8611	7	0,050	0,9698	3	ns
2ª Extracc.	0,5660	12	0,100	0,6779	7	0,100	0,9885	3	0,100
3ª Extracc.	0,1136	12	ns	0,6657	7	ns	0,9564	3	ns

Cuando se confrontan las tres extracciones con los cuatro grupos de tamaño de las partículas y se leen las tendencias, se observa lo siguiente (Figura 4.42):



Figura 4.42 – Valores relativos en las 3 extracciones de As para las cuatro clases de tamaño de las partículas de las muestras.

En el caso de la arena gruesa hay una buena correlación directa entre el aumento del porcentaje de arena gruesa y la primera extracción en los dos primeros grupos de muestras (ver figuras B38 y B41 en anejo). Para la fracción de tamaño de partículas correspondiente a la arena fina, la relación es directa y la correlación es buena para el grupo de las muestras concentradas, 2ª y 3ª extracciones (ver Figuras B46 y B47 en Anejo B), y también es directa y buena para la primera extracción en las muestras de la balsa de finos (ver Figura B45 en Anejo B), es decir que, en estos casos, cuando el porcentaje de arena fina aumenta, los porcentajes de extracción también aumentan (Figura 4.42). En el caso de las partículas correspondientes al tamaño limo, no hay buenas correlaciones pero, dentro de ese mal ajuste, las mejores son las que ocurren en la primera extracción para las muestras de la balsa de finos (ver Figuras B50 en Anejo B) y la 1ª y 2ª extracciones para todas las muestras (ver Figuras B48 y B49 en Anejo B). En el caso de todas las muestras, la relación es directa y en el caso de la balsa de finos la relación es inversa, o sea, el porcentaje de extracción disminuye con el aumento del porcentaje de limo. En el caso de la arcilla, las mejores correlaciones están en el grupo de muestras de la balsa de finos. Se trata de una relación inversa (ver Figuras B53 y B54 en Anejo B) tal como es inversa en todas las otras correlaciones entre extracciones químicas y arcilla (ver Figuras B51, B52 y B55 en Anejo B).

Con base en los datos obtenidos, la extracción química de As parece estar algo gobernada por el tamaño de las partículas, o sea, los datos indicarían que las extracciones son más fáciles cuando aumenta el porcentaje de partículas mayores y cuando disminuye el porcentaje de las partículas más pequeñas.

4.3.2. Extracción secuencial química y electrocinética

Con el objetivo de investigar en los residuos el potencial de extracción de arsénico por medios electroquímicos utilizando una elevada razón líquido/sólido, se ha hecho una secuencia de experimentos sobre las muestras simples con posterior análisis de metales en la solución de extracción y de metales asimilables en el residuo, ambos por ICP de acuerdo con el método indicado en los apartados 3.7 y 3.8.

Para el estudio se ha diseñado y construido la instalación descrita en el apartado 3.10 utilizando una agitación de 300 rpm y con producción de un vórtice con aproximadamente una profundidad de 5 cm. El volumen de la solución de extracción es de 500 ml y la masa de muestra de 50 g, o sea, una relación líquido/sólido (v/w) de 10. Inicialmente, la corriente eléctrica aplicada a la solución se ha fijado en 500 mA, pero la cantidad de corriente que pasa a través de la solución depende de la capacidad de conducción de electricidad y la conducción es baja cuando no hay suficiente electrolito en solución. El tiempo de cada extracción es de 24 h, transcurrido el cual las muestras son decantadas con separación de la fase líquida para análisis ICP y de la fase sólida para posterior determinación de metales asimilables.

Dado que estos experimentos eran exploratorios, se decidió analizar sólo la influencia del tratamiento sobre el As y tratar sólo 3 muestras representativas de las 12 recogidas en la mina y sus cercanías.

Por cuestiones de representatividad, se escogió una muestra de cada grupo: una del grupo de la balsa de finos (4A), una del grupo de las muestras concentradas (6) correspondientes al residuo del tratamiento de la arsenopirita altamente concentrado en As, y una del grupo de las muestras de suelo (9A).

Para cada una de las tres muestras se empezó con una extracción sólo con agua y agitación (Ag). En el experimento siguiente se hizo una extracción química con H_3PO_4 al 10% y agitación (Ag+Qui). El tercer experimento fue una extracción electrocinética con agitación (Ag+Ek). En el paso siguiente, la extracción fue simultáneamente química y electrocinética con agitación (Ag+Qui+Ek). La última extracción consistió en una extracción secuencial inicialmente sólo química y después química y electrocinética. Para terminar los

experimentos se hizo una secuencia de extracciones con la misma porción de cada una de las muestras, sometiéndolas primeramente a una extracción con H_3PO_4 al 10% y agitación, y en una segunda fase con una solución de H_3PO_4 al 1%, simultáneamente con corriente eléctrica y agitación.

A continuación aparecen indicados de manera esquemática los cinco tipos de ensayos diferentes realizados para cada una de las tres muestras analizadas:

Extracción A – sólo agitación (Ag)

Extracción B – agitación con H_3PO_4 al 10% (Ag+Qui)

Extracción C – agitación con aplicación de corriente eléctrica (Ag+Ek)

Extracción D – agitación con H_3PO_4 al 10% y con aplicación de corriente eléctrica (Ag+Qui+Ek).

Extracción E (1ª fase) – agitación con H_3PO_4 al 10% seguida de decantación de la muestra; la fase líquida se rechaza dado que es igual a la extracción B (Ag+Qui).

Extracción E (2ª Fase) – agitación con H_3PO_4 al 1% y con aplicación de corriente eléctrica (Ag+Qui+Ek).

Los resultados obtenidos indican que, en la muestra 4A, la concentración de As extraído es muy baja cuando se hace la extracción sólo con agitación o sólo con electricidad (Figura 4.43). El agua y la agitación solas no tienen mucha influencia en la extracción y tampoco la extracción electrocinética en agua destilada. Sin una cantidad de sales suficiente en solución, la extracción no es efectiva porque no hay paso de corriente entre los electrodos, no hay conducción. La extracción química y la que simultáneamente usa los efectos químico y electrocinético, con un 40,95% de extracción en relación a la concentración original, son las más efectivas aunque se nota que la extracción química que se hizo en el inicio de la secuencia de dos etapas ha extraído un poco menos (36,53%) que la primera hecha en las mismas condiciones (41,83%). Al final de las dos etapas, la extracción secuencial ha extraído un poco más que cualquier otra (43,73%).

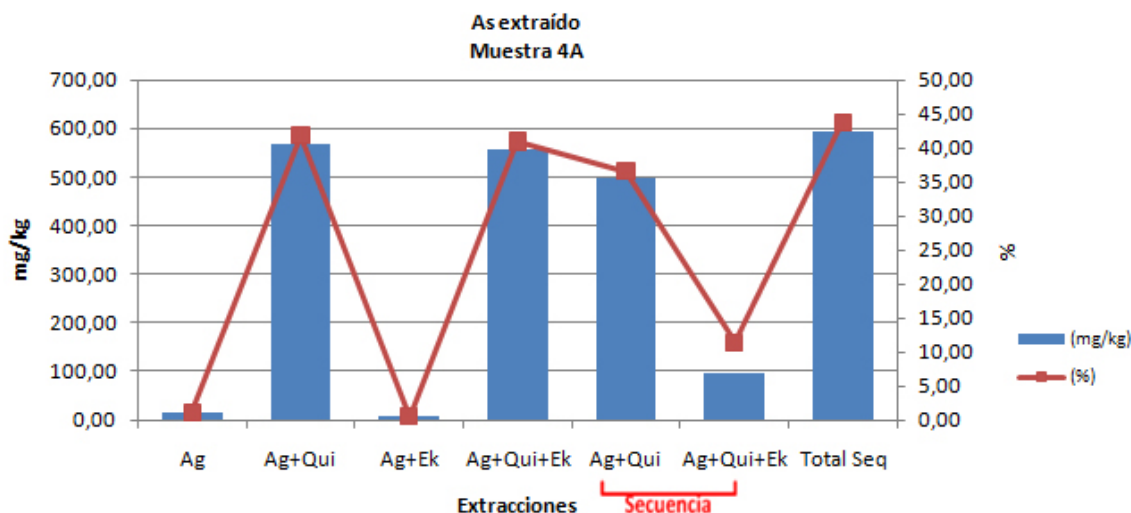


Figura 4.43 – Valores absolutos y relativos del As extraído en las diferentes extracciones simultáneas, en las dos etapas y en el total de la secuencia de extracción para la muestra 4A. Extracciones simultáneas: sólo con agitación (Ag); química con agitación (Ag+Qui); química y electrocinética con agitación (Ag+Qui+Ek). Extracción Secuencial: etapa química con agitación (Ag+Qui); etapa química y electrocinética con agitación (Ag+Qui+Ek); suma de las dos etapas de la secuencia (Total Seq).

En el caso de la muestra 6, las extracciones absolutas son muy superiores a las de la muestra 4A (Figura 4.44) pero los valores relativos mucho menores. Se vuelve a repetir lo que sucedía con el lavado químico, es decir, se trata de una muestra con un contenido muy elevado en arsénico, por lo que la extracción en estas condiciones resulta deficiente. La extracción sólo con agitación (0,03%) y con agitación y electrocinética (0,01%) son las menos efectivas y la extracción más efectiva es la que usa simultáneamente agitación, química y electrocinética (9,47%). La extracción secuencial química y después electrocinética es menos efectiva (8,64%) que la extracción simultánea. En este caso, ambas extracciones con agitación y solución química tienen un valor idéntico; esta situación debería ser la normal pero no ocurre en los otros dos casos.

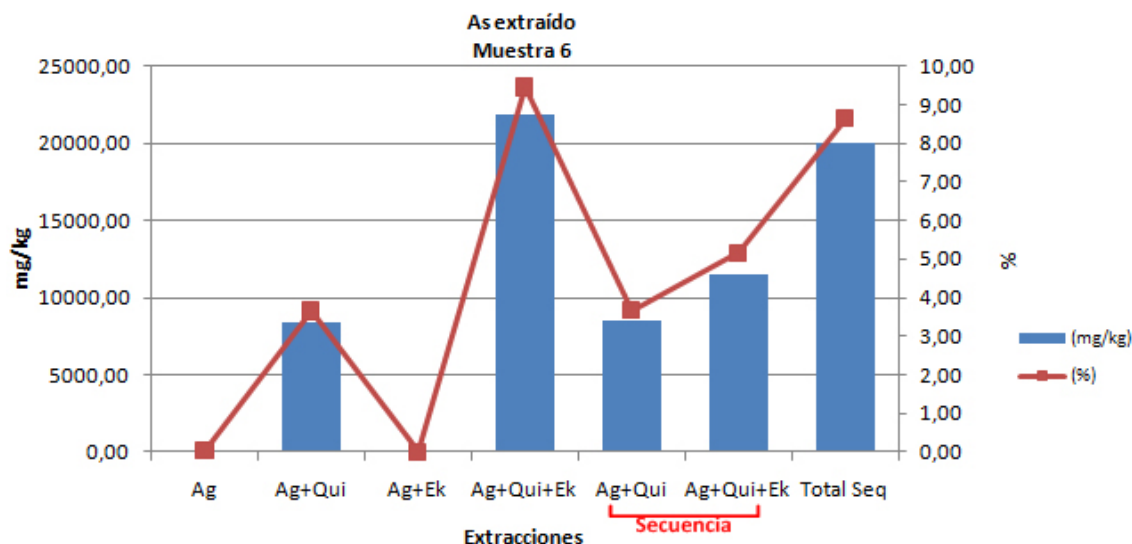


Figura 4.44 – Valores absolutos y relativos del As extraído en las diferentes extracciones simultáneas, en las dos etapas y en el total de la secuencia de extracción para la muestra 6. Extracciones simultáneas: sólo con agitación (Ag); química con agitación (Ag+Qui); química y electrocinética con agitación (Ag+Qui+Ek). Extracción Secuencial: etapa química con agitación (Ag+Qui); etapa química y electrocinética con agitación (Ag+Qui+Ek); suma de las dos etapas de la secuencia (Total Seq).

En el caso de la muestra de suelo (9A) las extracciones absolutas son bajas (Figura 4.45), como corresponde con el tipo de muestra, pero las extracciones relativas son altas, de manera que es la muestra en la cual la extracción simultánea química y electrocinética con agitación (53,85%) y la extracción secuencial (68,29%), son más efectivas. En este caso la diferencia entre las dos extracciones químicas con agitación es muy grande.

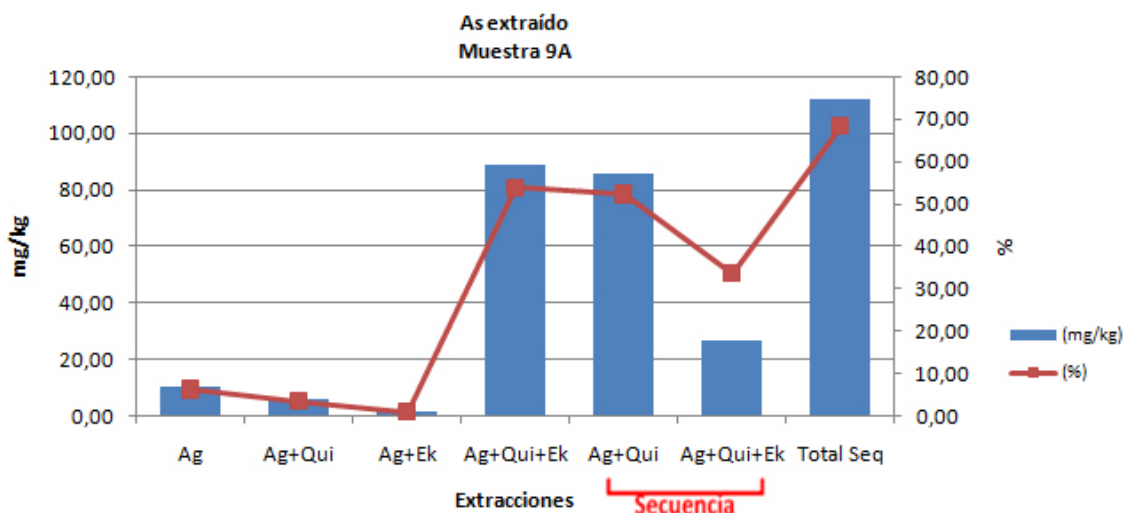


Figura 4.45 – Valores absolutos y relativos del As extraído en las diferentes extracciones simultáneas, en las dos etapas y en el total de la secuencia de extracción para la muestra 9A. Extracciones simultáneas: sólo con agitación (Ag); química con agitación (Ag+Qui); química y electrocinética con agitación (Ag+Qui+Ek). Extracción Secuencial: etapa química con agitación (Ag+Qui); etapa química y electrocinética con agitación (Ag+Qui+Ek); suma de las dos etapas de la secuencia (Total Seq).

Observando las extracciones en las tres muestras, se puede decir que, excepto en el caso de la muestra 6, la extracción secuencial química y electrocinética con agitación es más efectiva que la extracción con las mismas características pero hecha simultáneamente (Tabla 4.13). La extracción secuencial se destaca en el caso de la muestra de suelo. La extracción electrocinética con la solución química de baja concentración que se ha utilizado en la secuencia, es más efectiva en el caso de la muestra de suelo (9A) y menos efectiva en el caso de la muestra concentrada (6). La extracción electrocinética, en las condiciones en que ha sido realizada, y por comparación con la extracción hecha sólo con productos químicos y agitación, no ha tenido una importancia muy grande en la capacidad de extracción total en el caso de la muestra de la balsa de finos, pero en la muestra 6, los datos obtenidos muestran que ha tenido un fuerte impacto, así como en la 9A.

Tabla 4.13 – Valores absolutos y relativos de las diferentes extracciones y de la secuencia de extracción de As en las muestras 4A, 6 y 9A.

	As extracciones (mg/kg)				As extracciones (%)		
	4A	6	9A		4A	6	9A
Ag	15,55	79,01	10,27	Ag	1,15	0,03	6,24
Ag+Qui	567,95	8446,54	5,64	Ag+Qui	41,83	3,65	3,43
Ag+Ek	6,68	11,94	1,51	Ag+Ek	0,49	0,01	0,92
Ag+Qui+Ek	555,95	21887,51	88,57	Ag+Qui+Ek	40,95	9,47	53,85
Ag+Qui	495,93	8500,35	85,95	Ag+Qui	36,53	3,68	52,26
Ag+Qui+Ek	97,81	11480,73	26,37	Ag+Qui+Ek	11,35	5,15	33,58
Total Seq	593,74	19981,08	112,32	Total Seq	43,73	8,64	68,29

La extracción electrocinética en estas condiciones no está documentada por lo que no se pueden comparar los resultados obtenidos, pero sí se sabe que se utiliza una técnica electrocinética como ayuda a la desalinización para restaurar objetos de arte de piedra; evidentemente, no es lo mismo eliminar sales que extraer metales pesados pero está claro que es posible utilizar la extracción electrocinética como auxiliar a la extracción química. En un estudio de Tokunaga y Hakuta (2002) se hizo la extracción de As de un suelo artificialmente contaminado con 2.830 mg/kg, con H_3PO_4 y obtuvieron, para concentraciones de 1% y 10% del ácido, extracciones de 85% y 100%, respectivamente. Estos resultados son más altos que los obtenidos en este trabajo pero eso puede ser debido a que, como el suelo del trabajo de Tokunaga y Hakuta estaba contaminado artificialmente por As, éste no se hubiera adsorbido tanto en el suelo como si la contaminación fuera real.

Hay que resaltar que la extracción electrocinética, en estas condiciones, ha resultado ser mucho menos eficiente que el lavado químico, lo que se acentúa en las muestras más concentradas.

Desde el punto de vista ambiental, es interesante saber la concentración asimilable de los contaminantes. Se han determinado las concentraciones de As asimilable en el residuo final de cada extracción y en el residuo final de la secuencia de extracción.

En el residuo de la muestra de la balsa de finos (4A) la secuencia de extracción es la que deja menos As asimilable. Se ha obtenido tan sólo un 0,60% de As asimilable en relación a la concentración inicial de As en la muestra (Figura 4.46). La segunda extracción que ha dado mejores resultados en la reducción de la concentración de As asimilable remanente en el residuo es la extracción simultánea química y electrocinética con agitación (2,05%). La extracción que deja mayor cantidad de As asimilable residual es la extracción electrocinética con agitación (7,79%). Las observaciones de las concentraciones de As extraídas parecen estar de acuerdo con las concentraciones de As asimilable remanente, porque cuando la extracción es baja, la concentración de los asimilables en el residuo de la muestra deberán ser altos.

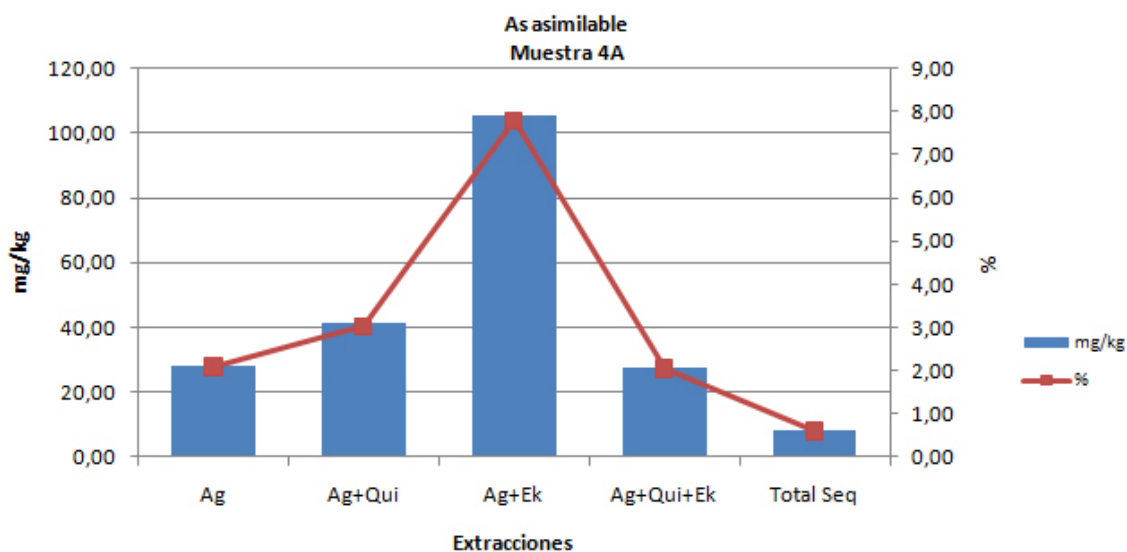


Figura 4.46 – Valores absolutos y relativos del As asimilable por comparación con la concentración de As inicial en las diferentes extracciones simultáneas y en el total de la secuencia de extracción para la muestra 4A. Extracciones simultáneas: sólo con agitación (Ag); química con agitación (Ag+Qui); química y electrocinética con agitación (Ag+Qui+Ek). Extracción Secuencial: suma de las dos etapas de la secuencia (Total Seq).

El As asimilable de la muestra 6, de acuerdo con los resultados, tiene sus mínimos en los dos tipos de extracciones menos esperados que son la extracción sólo con agitación y la extracción electrocinética con agitación (Figura 4.47). Se

esperaban en estos dos casos valores de As asimilable altos, toda vez que estas extracciones casi no han producido extracción de As, o sea, casi todo el As original se quedó en la muestra y por eso debería tener más As asimilable. Por el contrario, la extracción química que fue de tipo medio, es la que presenta el valor máximo de As asimilable. Todo lo anterior se podría explicar porque en el residuo de la extracción química, las uniones del As con el suelo hubieran quedado debilitadas por el tratamiento con el fosfórico, lo que incidiría en una mayor extracción posterior con el EDTA, lo que no sucedió en los otros dos residuos comentados anteriormente, que no fueron tratados con dicho ácido. No obstante, serán necesarias más repeticiones para comprender mejor y con confianza las dinámicas de extracción y las concentraciones resultantes en el residuo del As asimilable de esta muestra con concentraciones de As iniciales muy altas.

Las extracciones siguientes que han dejado en la muestra menos As asimilable fueron la extracción química y electrocinética secuencial (0,10%) y la extracción química y electrocinética simultánea (0,63%) que corresponden a las extracciones más extensas.

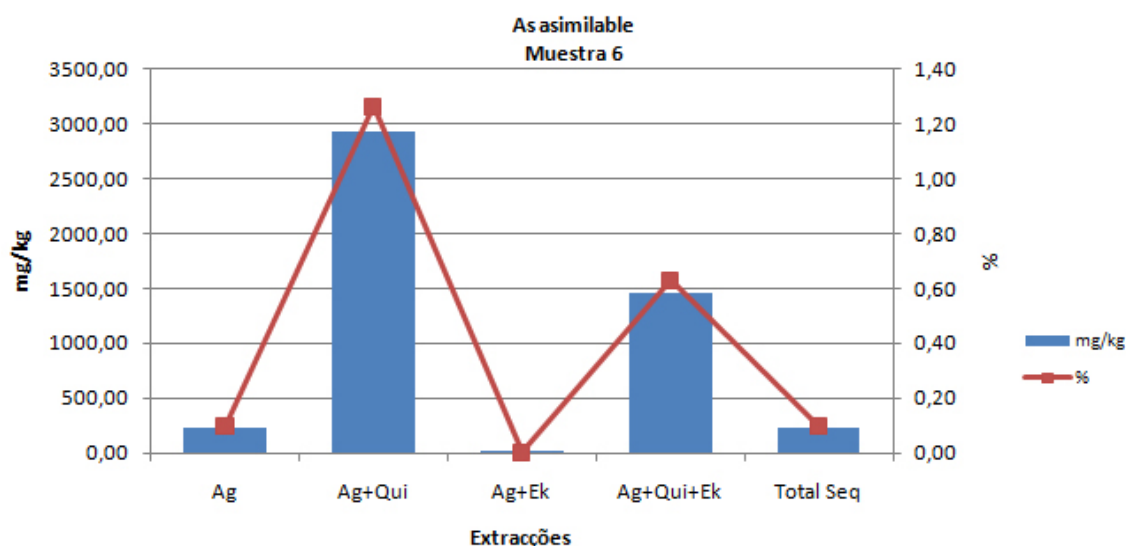


Figura 4.47 – Valores absolutos y relativos del As asimilable por comparación con la concentración de As inicial en las diferentes extracciones simultáneas y en el total de la secuencia de extracción para la muestra 6. Extracciones simultáneas: sólo con agitación (Ag); química con agitación (Ag+Qui); química y electrocinética con agitación (Ag+Qui+Ek). Extracción Secuencial: suma de las dos etapas de la secuencia (Total Seq).

En la muestra de suelo las extracciones que más reducen el As asimilable son la extracción simultánea química y electrocinética con agitación (0,87% de As asimilable remanente) y la extracción secuencial química y electrocinética con agitación (1,62% de As asimilable remanente). Éstas son también las dos extracciones de As más efectivas (Figura 4.48). Las tres extracciones menos

efectivas son también las correspondientes a los residuos de las muestras con mayor concentración de As asimilable.

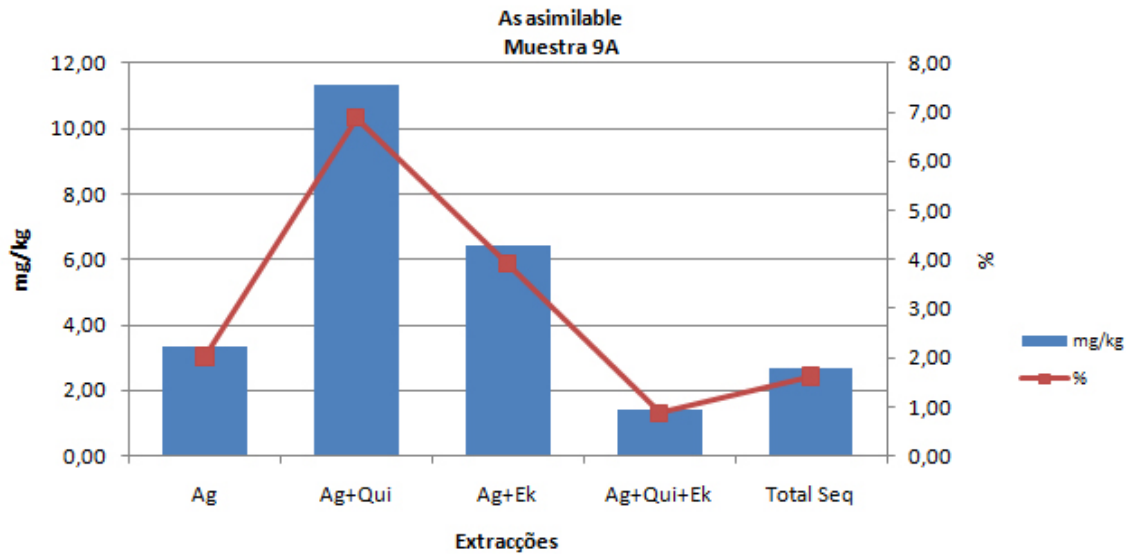


Figura 4.48 – Valores absolutos y relativos del As asimilable por comparación con la concentración de As inicial en las diferentes extracciones simultáneas y en el total de la secuencia de extracción para la muestra 9A. Extracciones simultáneas: sólo con agitación (Ag); química con agitación (Ag+Qui); química y electrocinética con agitación (Ag+Qui+Ek). Extracción Secuencial: suma de las dos etapas de la secuencia (Total Seq).

Tabla 4.14 – Valores absolutos y relativos del As asimilable en los residuos resultantes de las extracciones y en la secuencia de extracción de las muestras 4A, 6 y 9A.

	As asimilable mg/kg			As asimilable %		
	4A	6	9A	4A	6	9A
Ag	28,33	226,14	3,33	2,09	0,10	2,03
Ag+Qui	41,18	2922,53	11,32	3,03	1,26	6,88
Ag+Ek	105,75	7,40	6,43	7,79	0,00	3,91
Ag+Qui+Ek	27,80	1454,92	1,43	2,05	0,63	0,87
Total Seq	8,09	223,83	2,67	0,60	0,10	1,62

Para terminar es interesante comparar los valores de As asimilable en las muestras de partida propiamente dichas, es decir, los que figuran en la Figura 4.16, con los que se han obtenido de los residuos finales después del tratamiento, (Tabla 4.14), observándose un hecho curioso, y es que estos últimos, es decir, los que han sufrido previamente la extracción globalmente denominada electrocinética, presentan unos valores, de manera paradójica y general, netamente superiores a los primeros. Esto se puede explicar por el hecho de que, en estas muestras que tienen todas alto contenido en As, los tratamientos previos extractivos, aunque fueron deficientes, sin embargo, han debilitado las uniones

del As con los suelos, lo que ha producido una mayor extracción posterior de As asimilable.

Globalmente, esta fase de tanteo, aunque no vinculante, revela que la utilización simultánea de las fuerzas extractivas química y eléctrica puede ser interesante para la extracción de As del residuo de la balsa de finos ya que incrementa la extracción en comparación con la extracción exclusivamente química. El resultado es revelador para la muestra más concentrada y para la muestra menos concentrada pero en el caso de la muestra de concentraciones intermedias (balsa de finos) el resultado no es concluyente porque los resultados de los dos tipos de extracciones son similares. Estos resultados, sin repeticiones, nos llevan a pensar que la mejoría de la extracción simultánea es posible también en los casos de concentraciones similares a las de la balsa de finos. Además en todos los casos, cuando se usa la fuerza extractiva eléctrica en conjunto con una concentración química mínima, supuestamente sólo para servir como electrólito (2ª etapa de la extracción secuencial), se verifica que hay siempre extracción y que, en estas condiciones, deberá ser casi exclusivamente atribuida a la fuerza de extracción eléctrica. Analizando también los efectos sobre la concentración del As asimilable, se comprueba que la utilización de corriente eléctrica juntamente con un reactivo químico siempre resulta en una menor concentración de As asimilable en el residuo comparado con la utilización únicamente de reactivo químico. Estos resultados, aunque sin repeticiones y por eso sin robustez estadística, parecen indicar que la utilización de corriente eléctrica durante la extracción química podrá tener interés del punto de vista puramente extractivo y también del punto de vista de la concentración de As remaneciente en el residuo y eso se podrá comprobar a través de un estudio de optimización.

4.4 – Estudios de optimización del proceso

Antes de iniciar el trabajo de optimización de las variables de extracción hay que determinar el mejor reactivo a utilizar y asegurar la técnica que posibilite las mejores extracciones en las muestras compuestas con el menor coeficiente de variación posible. Esto tiene que ver no sólo con los procedimientos de extracción sino también con los procedimientos post extracción, especialmente, con la técnica de separación de la fase sólida descontaminada y de la fase líquida cargada de material extraído para que la reversibilidad del proceso sea mínima.

A partir de ahora, todos los estudios se harán, no sólo para el As que es el objeto principal de la tesis, sino también para el Fe y el Mn. La elección de estos metales tóxicos para completar el estudio se ha hecho por varios motivos.

En primer lugar, son dos elementos que aparecen frecuentemente asociados al As porque tienen influencia en la adsorción/desorción del As de las partículas de suelo o, en este caso, del residuo. Esto ocurre cuando existen estructuras amorfas de óxidos hidróxidos de Fe o de Mn y la extracción es realizada por ácidos orgánicos. En estos casos es frecuente la unión del As a estos óxidos y la extracción simultánea del Mn y del Fe libera más As, luego la monitorización de la extracción del Fe y del Mn tiene interés desde ese punto de vista (Bagherifam, 2014; Lee *et al*, 2015).

En segundo lugar porque, de los elementos inicialmente elegidos para conocer la concentración en el residuo estudiado, el Fe y el Mn con el As, son los 3 más concentrados y eso es importante del punto de vista analítico porque la capacidad analítica mejora ya que el límite de detección es más alto.

En tercer lugar porque, aunque son metales esenciales a los procesos biológicos, pueden llegar a ser tóxicos dependiendo de la concentración, lo que hace interesante el estudio de su descontaminación.

En cuarto y último lugar, la elección del Fe permite conocer el comportamiento de un elemento presente en la muestra en una concentración mucho más alta que el As y la elección del Mn permite conocer el comportamiento de un elemento presente en la muestra mucho menor ante los tratamientos utilizados.

4.4.1. Selección del mejor reactivo

La selección del reactivo a usar debe ser consecuencia de un análisis de su capacidad de extracción, en particular del arsénico, de su impacto en la concentración de metales asimilables después de la extracción, en particular del arsénico, de su biodegradabilidad y de su precio.

Las condiciones de extracción fijadas para estos experimentos fueron las que aparecen en la tabla 4.15.

Tabla 4.15 – Condiciones de extracción para la selección de reactivo de extracción.

Parámetro	Valor
Masa de muestra seca (g)	50
Volumen de disolución de reactivo (ml)	500
Relación líquido/sólido (v/w)	10/1
Velocidad de agitación (rpm)	500-600
Concentración de reactivo (mol/l)	1,0
Intensidad de corriente (mA)	600
Tiempo de extracción (h)	6

Las concentración de 1,0 mol/l elegida para los reactivos está basada en los trabajos de Jang *et al.* (2005) y Alam *et al.* (2001). Los estudios realizados por los primeros indicaron que las extracciones llevadas a cabo con reactivos como Na_2HPO_4 , NH_2OH o KOH en concentraciones de 0,1 mol/l, o con reactivos como KCl o HCl en concentraciones de 0,25 mol/l, tienen poco éxito extractivo en suelos contaminados con As. Esto da idea de la necesidad de la utilización de un electrólito de concentración razonable en la solución de extracción. Por ello se decidió aumentar la concentración en nuestro estudio, teniendo en cuenta, además, que Alam *et al.* (2001) usan concentraciones de hasta 1,5 mol/l en fosfato de potasio para extraer As y obtienen extracciones superiores a 50%.

El tiempo de extracción de 6 horas fue escogido a partir de las condiciones de trabajo del estudio de Jang *et al.* (2005) con varios reactivos de extracción, en el cual se nota una estabilización del porcentaje de extracción a partir de las 6 horas.

La relación líquido-sólido de 10/1 se fijó a partir del valor usado en el estudio de Jang *et al.* (2007) en el que se verifica que una relación líquido-sólido de 10 no es particularmente menos eficiente que 5 y, sin embargo, permite utilizar menos cantidad de muestra para la extracción lo que era importante teniendo en cuenta la masa total de muestra disponible. En consecuencia, las extracciones se harán con una masa total seca de muestra de 50 g y un volumen de solución de extracción de 500 ml.

La agitación se fijó en 500-600 rpm ya que, para esa velocidad de agitación, las rotaciones de la varilla de agitación son suficientes como para producir un

vórtice con aproximadamente 2 cm que garantiza que no haya deposición del material sólido en el fondo del vaso.

Los reactivos probados han sido:

- Tres reactivos minerales: dos ácidos (ácido clorhídrico, HCl, y dihidrógeno fosfato de potasio, KH_2PO_4) y uno alcalino (hidróxido de sodio, NaOH).
- Un reactivo clásico usado en extracciones de metales y semi-metales: ácido etilendiaminotetraacético, EDTA.
- Un reactivo ácido orgánico menos agresivo para las propiedades físicas de las partículas de la muestra y más biodegradables: ácido cítrico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

Estos reactivos se seleccionaron después de un análisis bibliográfico de estudios llevados a cabo por otros autores sobre extracción química de arsénico (Alam y Togunaga, 2006; Alam et al, 2007; Cappuyns, 2012).

Las disoluciones de los reactivos se han preparado disolviendo las cantidades adecuadas de cada uno de ellos en agua del grifo que es más económica que el agua destilada y, con fines industriales, sería la utilizada. Dado que el agua del grifo es un agua no carente de metales, se hizo una prueba en blanco con la finalidad de comprobar si éstos interfieren en la extracción, comprobándose que no se producía ninguna interferencia. También se comprobó si el agua del grifo era capaz de extraer el arsénico y los metales pesados de las muestras observándose que no producía extracción (Figuras 4.49-4.51).

Desafortunadamente la muestra extraída con KH_2PO_4 después de la filtración produce una solución con una matriz de este compuesto que no permite la determinación por ICP-AES del As, Fe y Mn en ella disueltos y por eso no hay resultados de dicha extracción. La determinación de los metales asimilables en el residuo resultantes de esta extracción sí que fue posible.

Los resultado obtenidos muestran que, en el caso del arsénico, el reactivo que más extrae es el ácido cítrico aunque con poca diferencia respecto a los otros reactivos de extracción (Figura 4.49). En relación con la concentración inicial de arsénico en la muestra, el porcentaje de extracción con el ácido cítrico es del $56,06 \pm 0,45\%$.

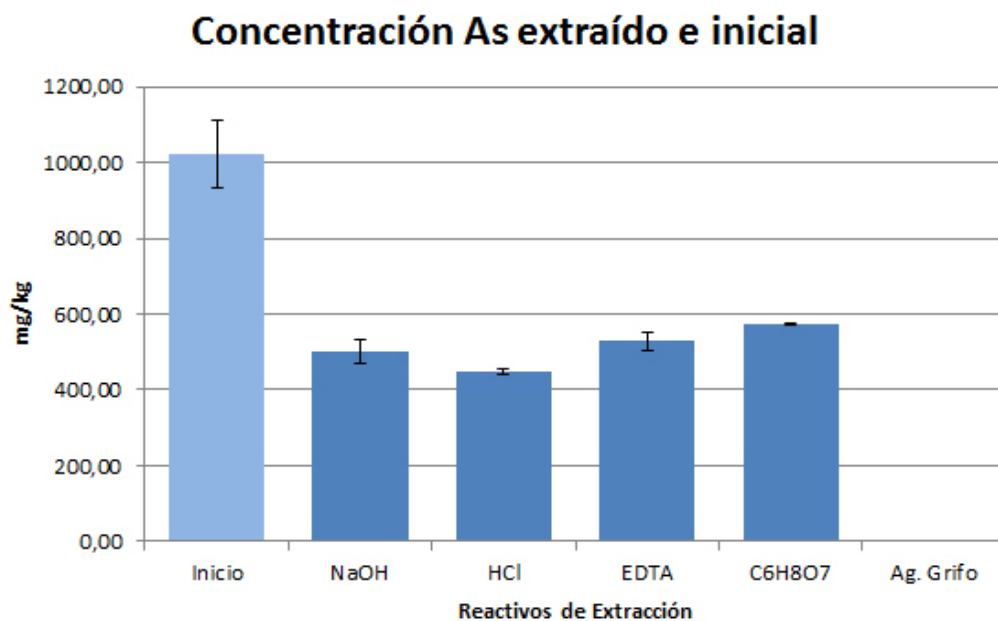


Figura 4.49 – Extracciones de As con diferentes reactivos y comparación con la concentración inicial en la muestra compuesta I.

El porcentaje de extracción de hierro es el menor de los tres elementos estudiados siendo el reactivo más eficaz el HCl que extrae un $20,20 \pm 9,22\%$ respecto a la concentración inicial, seguido del EDTA con un porcentaje de extracción del $8,07 \pm 4,56\%$ y el $C_6H_8O_7$ con un $7,87 \pm 3,75\%$ del total inicial (Figura 4.50). El NaOH extrae un tan sólo valor marginal del $0,06\%$. Los porcentajes son naturalmente bajos debido a la alta concentración del hierro en la muestra y a la saturación de las soluciones de extracción.

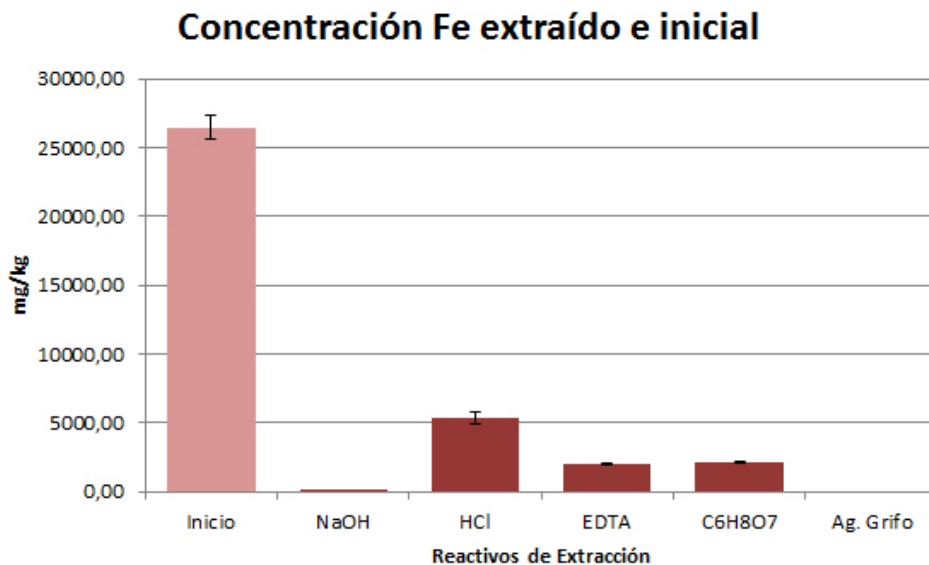


Figura 4.50 – Extracciones de Fe con diferentes reactivos y comparación con la concentración inicial en la muestra compuesta I.

La extracción del manganeso alcanza el $63,15 \pm 14,06\%$ del valor inicial cuando el reactivo de extracción es el HCl y el $27,68 \pm 4,31\%$ cuando es ácido cítrico. El NaOH no tiene capacidad de extracción de Mn de la muestra (Figura 4.51).

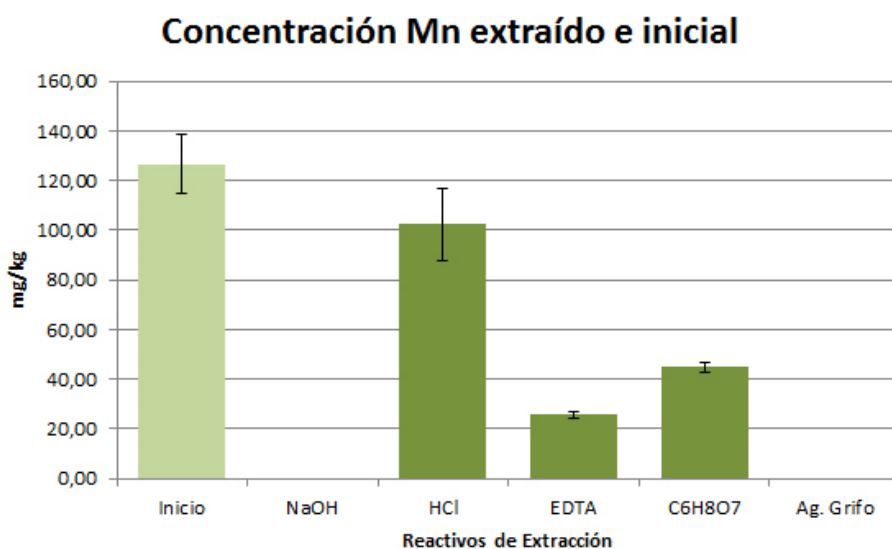


Figura 4.51 – Extracciones de Mn con diferentes reactivos y comparación con la concentración inicial en la muestra compuesta I.

Después de las extracciones se han determinado en el residuo las concentraciones de los mismos metales pero en su forma asimilable o biodisponible.

Con la excepción de los reactivos minerales, HCl y NaOH, todos los otros reactivos, en su acción de extracción han provocado un aumento del As asimilable (Figura 4.52). La extracción en que más aumenta la concentración de As asimilable es cuando el reactivo es el KH_2PO_4 . Incluso el agua del grifo produce un aumento del arsénico asimilable. En sentido contrario están los efectos del NaOH y el HCl que producen una disminución del arsénico asimilable.

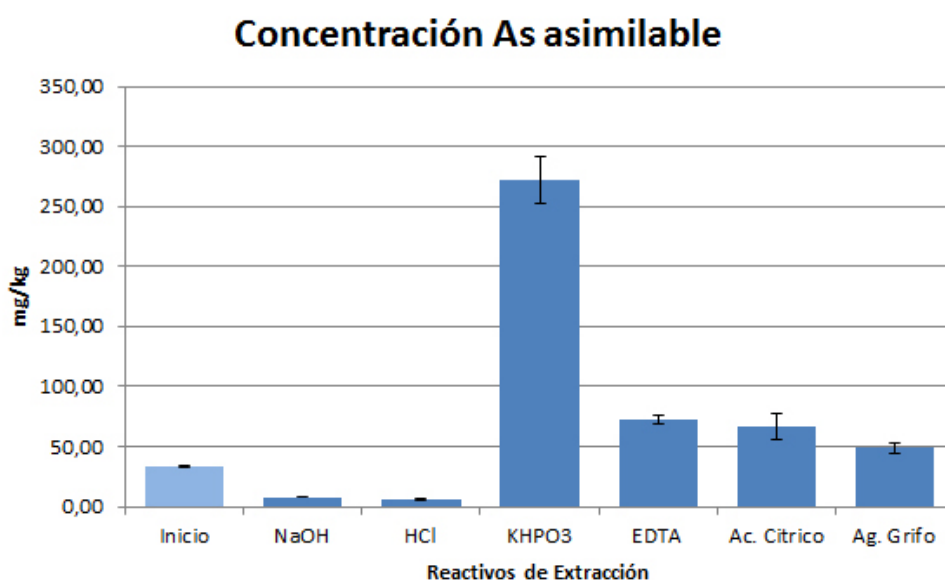


Figura 4.52 – Contenido de As asimilable en el residuo resultante de las extracciones con los diversos reactivos de extracción y comparación con el valor de la concentración de As asimilable en la muestra compuesta I.

En el caso del hierro, el reactivo que menos asimilables produce es el NaOH probablemente debido a su baja reactividad con el hierro de la muestra dado que prácticamente no extrae Fe (Figura 4.53). El reactivo que produce más Fe asimilable es el $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

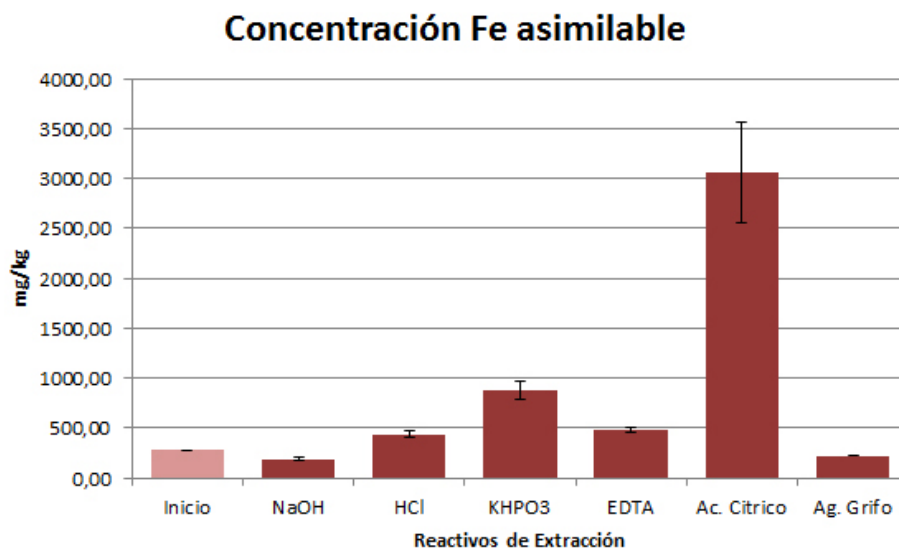


Figura 4.53 – Contenido de Fe asimilable en el residuo resultante de las extracciones con los diversos reactivos de extracción y comparación con el valor de la concentración de Fe asimilable en la muestra compuesta I.

Las concentraciones de Mn bioasimilable después de las extracciones bajan en relación con la concentración inicial. Sólo en el caso del $C_6H_8O_7$ la concentración aumenta pero el valor está aproximadamente dentro del mismo orden de valores.

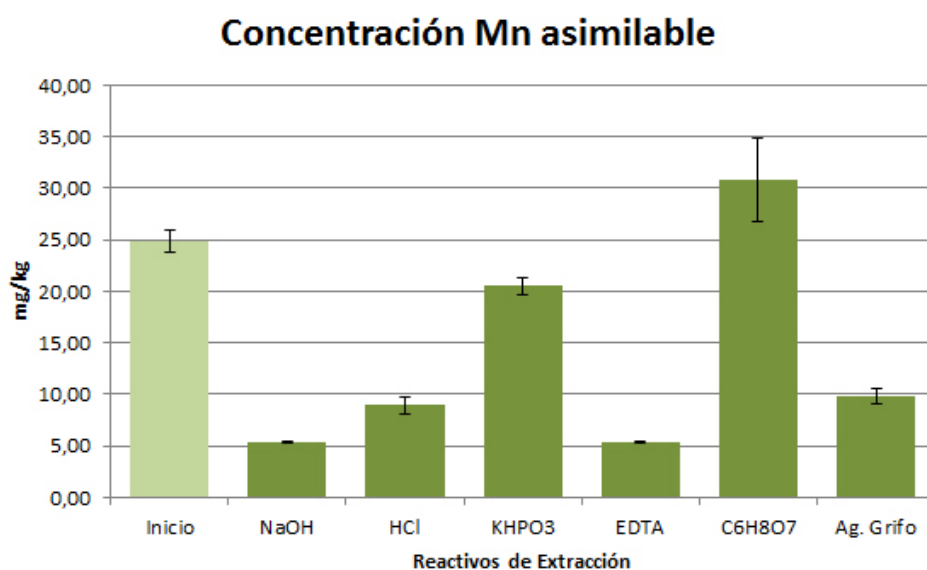


Figura 4.54 – Contenido de Mn asimilable en el residuo resultante de las extracciones con los diversos reactivos de extracción y comparación con el valor de la concentración de Mn asimilable en la muestra compuesta original.

La obtención de un aumento en el valor de los elementos asimilables respecto al valor inicial llevó a pensar en la posibilidad de un proceso inadecuado de análisis de dichos asimilables por lo que se hizo un exhaustivo estudio ulterior para optimizar el proceso de separación de las fases líquida y sólida obtenidas tras la extracción (apartado 4.4.2). Los resultados obtenidos posteriormente demostraron que el contenido en As, Fe y Mn asimilables eran del orden de seis veces menores a los aquí obtenidos. No obstante, este estudio sirvió para obtener conclusiones sobre el efecto de los distintos reactivos en la extracción.

La selección de un reactivo para el proceso de extracción vendrá condicionada por una serie de cuestiones:

- Máxima extracción de As y metales pesados.
- Mínima concentración de As y metales pesados en el residuo tras la extracción.
- Biodegradabilidad del reactivo y efectos de acidificación del residuo.
- Precio del reactivo.

La observación de los resultados muestra que en relación al As, la maximización de la extracción se consigue con el $C_6H_8O_7$ seguido del EDTA y que en relación a la minimización de la concentración de As bioasimilable el mejor reactivo es el EDTA, el $C_6H_8O_7$ incluso no disminuye la concentración inicial de bioasimilables pero la incrementa aunque los estudios posteriores demostrarán que esto no es así. En relación a los otros dos metales, el reactivo más efectivo para la extracción de Fe es el HCl y el segundo mejor el $C_6H_8O_7$. Para el Mn el mejor reactivo de extracción es el HCl seguido del $C_6H_8O_7$. En relación a los bioasimilables, en el caso del Fe y del Mn, el reactivo que minimiza la concentración de estos metales en la forma bioasimilable es el NaOH. Dado que el elemento fundamental a ser eliminado en el estudio es el As, es obvio, que la elección del reactivo para la extracción debe estar supeditada a la eliminación de ese contaminante por lo que, de acuerdo con ello, el reactivo más adecuado sería el $C_6H_8O_7$ que, por otra parte, también ha dado buenos resultados en la eliminación del Fe y el Mn. En cuanto a los asimilables, el reactivo más adecuado sería el NaOH que es el que da una menor cantidad para los tres elementos.

Sin embargo, en relación a la biodegradabilidad de los reactivos, el HCl es clasificado como no biodegradable (Oltchim, 2010), el NaOH, no es un reactivo biodegradable pero puede ser neutralizado por soluciones ácidas y puede formar complejos que precipitan pero su destino final depende del pH, de la temperatura, de la concentración del ion hidróxido y de metales vestigiales (SIDS, 2002; ERCO, 2012). El KH_2PO_4 tampoco es biodegradable por ser también un reactivo mineral (HAIFA, 2009). El EDTA no es biodegradable por métodos biológicos pero en el agua puede ser degradado por ciertas colonias enriquecidas de bacterias (Nörtemann, 1999). En el caso del $C_6H_8O_7$ es reconocidamente un reactivo biodegradable, se trata de una sustancia

química con un perfil ecológico muy favorable que se biodegrada muy rápidamente en el ambiente y tiene baja toxicidad (HERA, 2005).

En relación con los precios de los reactivos, los valores se presentan en la tabla 4.16 y como se puede ver el reactivo más caro es el EDTA y el más barato es el HCl.

Tabla 4.16 – Precios actuales en dólares por tonelada para $C_6H_8O_7$, EDTA, KH_2PO_4 , HCl y NaOH obtenidos respectivamente en Alibaba 2015a, 2015b, 2015c, 2015d y 2015e.

	\$/Ton			
	Min	Max	Medio	Media de medias
$C_6H_8O_7$	750	1000	875	827,5
	700	1000	850	
	830	840	835	
	700	800	750	
EDTA	2028	2258	2143	2518,6
	2900	3200	3050	
	2000	3000	2500	
	2000	3800	2900	
	1000	3000	2000	
KH_2PO_4	415	510	462,5	361,25
	220	300	260	
HCl	150	260	205	210
	200	250	225	
	200	200	200	
NaOH	400	450	425	411,25
	395	450	422,5	
	300	400	350	
	420	475	447,5	

Con las informaciones disponibles y los datos obtenidos se decidió usar como reactivo de extracción el $C_6H_8O_7$ porque es el que mejor extrae el As y es el más biodegradable. No es el más barato ni el que minimiza mejor la concentración de As, Fe y Mn bioasimilables pero es el mejor compromiso con respecto a la extracción y a la biodegradabilidad.

4.4.2. Selección del mejor procedimiento de separación de fases

A la vista de los resultados obtenidos en el apartado anterior, se hace imprescindible realizar un estudio que permita determinar el mejor procedimiento de separación de las fases líquida y sólida obtenidas después de la extracción electroquímica. El objetivo principal de este estudio será obtener un procedimiento que permita que todo el As y los metales extraídos pasen a la fase líquida y que no quede nada de ellos retenido en el residuo sólido falseando los resultados de As y metales asimilables.

Para este estudio se hicieron cuatro experimentos con idéntico proceso de extracción electroquímica pero diferenciados en la manera en que se hace la separación de las dos fases después de la extracción.

Las condiciones de extracción fijadas para estos experimentos, indicadas en la tabla 4.17, fueron análogas a las del apartado anterior, utilizando como reactivo para la extracción el ácido cítrico previamente seleccionado.

Tabla 4.17 – Condiciones de extracción electroquímica para la selección de procedimiento de separación de fases.

Parámetro	Valor
Masa de muestra seca (g)	50
Volumen de disolución de reactivo (ml)	500
Relación líquido/sólido (v/w)	10/1
Velocidad de agitación (rpm)	500-600
Concentración de ácido cítrico (mol/l)	1,0
Intensidad de corriente (mA)	600
Tiempo de extracción (h)	6

Las diferentes experiencias de separación de las fases inmediatamente después de la extracción, son las siguientes:

Experiencia A (FilDirecta) – Consiste en una filtración directa de la suspensión del reactor hecha inmediatamente después de terminadas las 6 horas de extracción. La filtración se hace en un embudo de cristal con papel de filtro a una velocidad de filtración mediana. Una vez filtrada la fase líquida de la suspensión, el residuo sólido se lava con 200 ml de agua destilada. Se recoge toda la fase líquida para análisis de As y metales pesados extraídos y se seca el residuo para posterior determinación del As y de los metales pesados asimilables.

Experiencia B (Dec/Fil) – La suspensión del reactor se diluye con agua destilada hasta 2000 ml y se agita la mezcla durante 10 minutos. Se deja decantar durante 18 horas y posteriormente se filtra en las condiciones de la experiencia A para la separación de las dos fases y el ulterior análisis de As y metales pesados extraídos y asimilables.

Experiencia C (Centrif) – La separación de las dos fases se lleva a cabo sometiendo la suspensión del reactor, inmediatamente después de la extracción, a una etapa de centrifugación a 2500 rpm durante 15 minutos. Por un lado se recoge la fase líquida para determinación del As y de los metales pesados y por otro lado se recoge el residuo del vaso de centrifugación que es secado para la posterior determinación de As y metales pesados asimilables.

Experiencia D (Lav/Centrif) – La suspensión del reactor es sometida a cinco etapas sucesivas de centrifugación en las mismas condiciones de la Experiencia C. Se recoge la fase líquida de la primera centrifugación sustituyéndola por 400 ml de agua fresca que es añadida al residuo que queda en el fondo del vaso de centrifugación, agitando manualmente durante 30 segundos para que se produzca la resuspensión y el lavado del residuo siguiendo la segunda etapa de centrifugación. Terminada la segunda centrifugación, se recoge de nuevo la fase líquida que se añade a la resultante de la primera centrifugación. Se repite el proceso de resuspensión y lavado antes de la tercera centrifugación. El modo de procedimiento se repite para la cuarta y quinta centrifugaciones pero en esta última no se resuspende ni se lava. La fase líquida se añade a las anteriores para el análisis de As y metales pesados extraídos y la fase sólida (residuo) es recogida del vaso de centrifugación y secada para posterior determinación de los asimilables.

En esta etapa de optimización del método no ha sido posible hacer repeticiones debido a una avería en la centrifugadora, ya era la única existente en la Universidad de Salamanca con capacidad para centrifugación de grandes volúmenes.

Los diferentes métodos usados para separar la fracción líquida conteniendo los elementos extraídos y la fase sólida conteniendo los bioasimilables remanentes no presentan resultados muy diferentes en cuanto a la determinación de As extraído. La Figura 4.55 muestra los resultados obtenidos que demuestran que los resultados de los cuatro métodos son prácticamente iguales. Los valores exactos obtenidos se presentan en la Tabla C1 del Anejo C.

El método que presenta una ligera mayor concentración de As en la fase líquida es la secuencia de centrifugaciones y lavados del residuo que hemos llamado Experiencia D - Lav/Centrif. Comparado este método con el de centrifugación sola, Experiencia C - Centrif, se observa un aumento de la cantidad de As extraída (65,07 % de As extraído por método D frente a 56,59 % extraído por método C) lo que parece indicar que las etapas de lavado mejoran sensiblemente el proceso de separación del As extraído. Los valores obtenidos para la Experiencia B - Dec/Fil (57,02 % de As extraído) son ligeramente superiores a los de la Experiencia A - FilDirecta (53,40 % de As extraído) lo que parece confirmar que una mayor cantidad de agua utilizada para el lavado del sólido, favorece el proceso de separación. La comparación de la Experiencia B - Dec/Fil con la Experiencia C - Centrif indica que no hay diferencia sensible entre un procedimiento de lavado y uno de centrifugación.

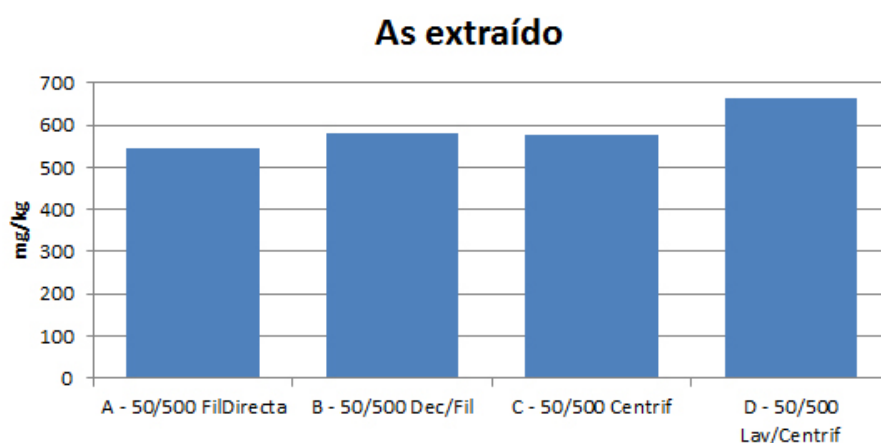


Figura 4.55 – Concentración de As extraído con los diferentes procedimientos de separación de fases.

Para el caso del Fe, nuevamente, la mejor separación se obtiene por el proceso secuencial de lavados y centrifugación (Experiencia D) con una extracción del 18,76 %. Los procesos A, B y C producen todos ellos una extracción en torno al 15 %. La Figura 4.56 muestra los valores absolutos de Fe extraído con los cuatro métodos de separación. En la Tabla C1 del Anejo C se presentan los valores obtenidos.

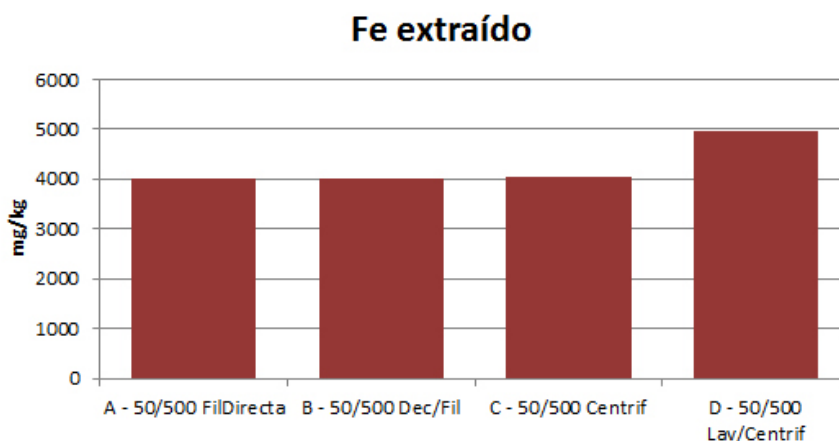


Figura 4.56 – Concentración de Fe extraído con los diferentes procedimientos de separación de fases.

El Mn sigue un patrón similar al As y al Fe pero con porcentajes de extracción intermedios entre los obtenidos para los otros elementos. El proceso más ventajoso es la secuencia de lavados y de centrifugaciones de la “Experiencia D” con un porcentaje de extracción de 63,19 %. En los restantes métodos se obtuvieron 37,84 % (Experiencia A), 44,07 % (Experiencia B) y 44,36 % (Experiencia C). La Figura 4.57 muestra los valores absolutos de Mn extraído en para los 4 métodos de separación probados y en la Tabla C1 del Anejo C se incluyen los valores obtenidos.

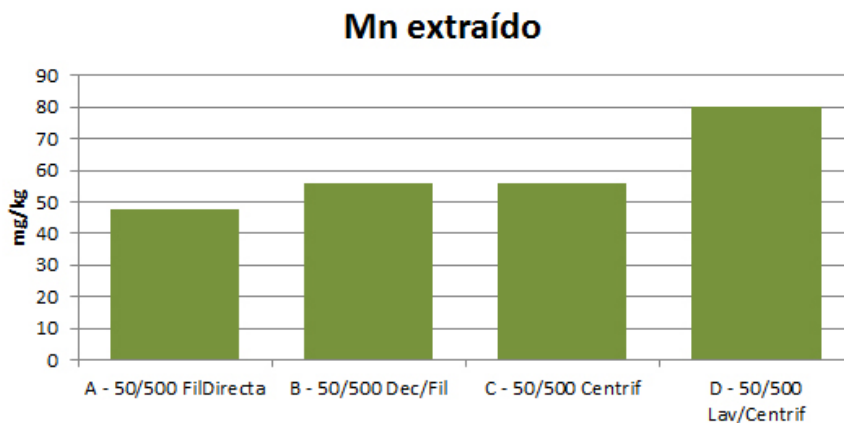


Figura 4.57 – Concentración de Mn extraído con los diferentes procedimientos de separación de fases.

El estudio del As, el Fe y el Mn asimilables (Figuras 4.58-4.60), muestra un comportamiento también idéntico de los tres contaminantes: el contenido en el asimilable después de aplicar el proceso de separación por centrifugación (Experiencia C) es muy superior al contenido de la muestra compuesta I de partida (ver tabla C2 del Anejo C). Esto parece indicar que el líquido que queda retenido entre las partículas del residuo una vez centrifugado puede falsear los resultados obtenidos respecto a los asimilables ya que sumaría el contenido de elementos extraídos que han quedado en dicho líquido retenido al contenido del elemento asimilable presente en el residuo sólido.

Este fenómeno no se observa en las Experiencias A, B y D en las que el sólido residual procedente de la extracción, además de ser centrifugado, es lavado sucesivas veces entre las correspondientes centrifugaciones. La secuencia de lavados y de centrifugaciones (Experiencia D) da en todos los casos el menor contenido en asimilables lo que indica que, efectivamente, un buen lavado del sólido elimina los rastros que pudieran quedar en él de As, Fe o Mn extraídos. De los restantes procesos de separación, el de decantación-filtración (Experiencia B) da valores mayores que el anterior debido, precisamente, a que el residuo sólido no es lavado sino mezclado con agua y dejado decantar, filtrando posteriormente la mezcla. La Experiencia A, que incluye un lavado del residuo con 200 ml de agua, da resultados del mismo orden que la Experiencia D confirmándose así que un correcto lavado es imprescindible para obtener resultados fiables de la concentración de asimilables.

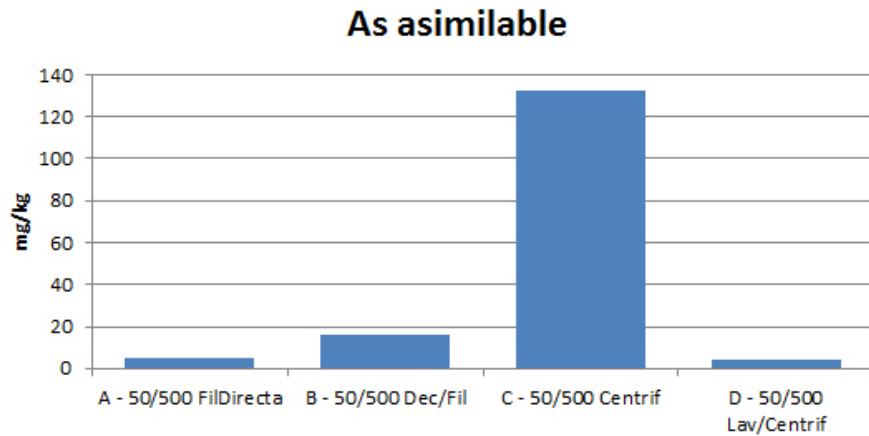


Figura 4.58 – Concentración de As asimilable en el residuo sujeto a los diferentes procedimientos de separación de fases.

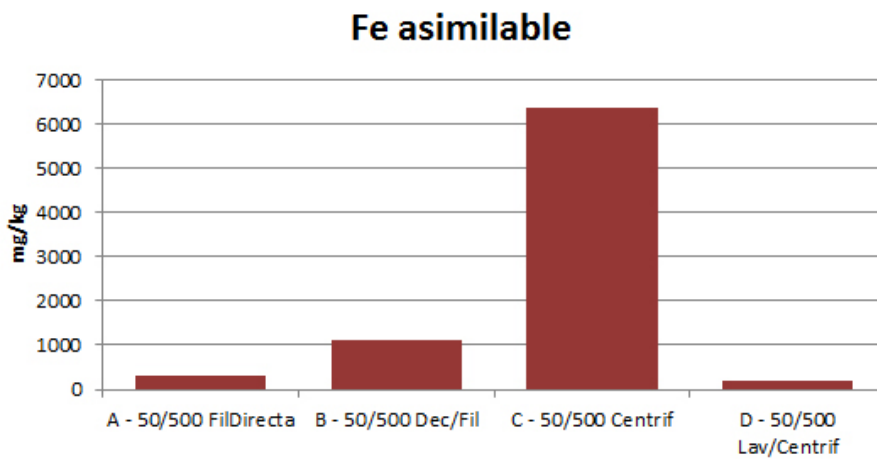


Figura 4.59 – Concentración de Fe asimilable en el residuo sujeto a los diferentes procedimientos de separación de fases.

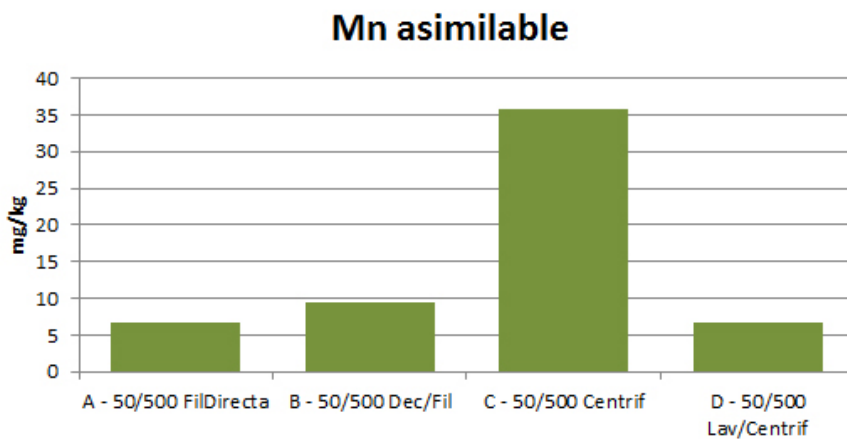


Figura 4.60 – Concentración de Mn asimilable en el residuo sujeto a los diferentes procedimientos de separación de fases.

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que el mejor proceso de separación es de lavados y centrifugaciones sucesivas (Experiencia D) ya que es el que permite obtener el mayor contenido en As, Fe y Mn extraídos y el menor contenido en As, Fe y Mn asimilables. Sin embargo, la utilización de este procedimiento en los estudios posteriores no fue posible ya que, como se ha indicado antes, la avería de la única centrifugadora disponible lo impidió.

El proceso de filtración directa en el que se incluye un lavado con 200 ml de agua destilada (Experiencia A) obtiene resultados ligeramente inferiores al de la Experiencia D aunque bastante próximos. Por ello, se optó por escoger este método para la separación de las dos fases pero incluyendo una tercera etapa de lavado (es decir, el residuo sólido se lavó con tres porciones de agua destilada de 100 ml cada una) lo que permitió obtener resultados similares a los de la Experiencia D. En el apartado 3.10.2 está incluida una descripción detallada del procedimiento experimental seguido.

4.4.3. Verificación de la reproducibilidad de las extracciones

Con el fin de comprobar si el método de extracción y el método de separación propuestos eran adecuados, se procedió a hacer unas experiencias para comprobar la reproducibilidad del método. Se partió de considerar el método aceptable cuando el coeficiente de variación entre las diferentes repeticiones realizadas esté por debajo o sea igual al 10 % que es el valor aceptado en este tipo de tratamientos en los que hay muchas fuentes de error debidas a las diluciones, extracciones, lavados...

Para mejorar la reproducibilidad se buscaron los mejores tiempos de procesado, diluciones y volúmenes de lavado antes, durante y después de la extracción de metales totales y bioasimilables y se buscó también controlar las variables procesuales de extracción del residuo (temperatura, potencial y corriente eléctrica) para implementar un procedimiento sistematizado.

Se hicieron cuatro repeticiones (W, X, Y y Z) del proceso de extracción electroquímica de metales pesados con la muestra original, todas ellas exactamente en las mismas condiciones de extracción.

Para la determinación de los metales asimilables residuales después de la extracción electroquímica, y dado que se había comprobado que la etapa de separación de fases era fundamental para una correcta determinación de

asimilables, se realizaron dos ensayos para cada uno de los residuos sólidos de las extracciones electroquímicas (W1 y W2, X1 y X2, Y1 y Y2, Z1 y Z2).

Con el fin de evitar eventuales variaciones entre las fuentes de alimentación y los agitadores, las cuatro repeticiones se hicieron con los mismos aparatos, empezando todas ellas a las 9,00 horas de la mañana y terminado a las 15,00 horas. Con el mismo objetivo, se han repetido exactamente de la misma manera las operaciones de extracción de metales pesados de la muestra y de extracción de metales bioasimilables del residuo.

Durante la extracción electroquímica, cuyas condiciones aparecen en la tabla 4.18, se han controlado cada 15 minutos las variables de proceso (temperatura, corriente eléctrica y potencial). En esta etapa de optimización se pretende maximizar la uniformidad de los movimientos, los tiempos y sus secuencias para disminuir las desviaciones estándar y los coeficientes de variación.

Tabla 4.18 – Condiciones de extracción electroquímica para la verificación de reproducibilidad de las extracciones.

Parámetro	Valor
Masa de muestra seca (g)	50
Volumen de disolución de reactivo (ml)	500
Relación líquido/sólido (v/w)	10/1
Velocidad de agitación (rpm)	600
Concentración de ácido cítrico (mol/l)	1,0
Intensidad de corriente (mA)	600
Tiempo de extracción (h)	6

Durante el proceso, la evolución normal de la temperatura es de una subida rápida una vez iniciada la extracción electroquímica, que tiene como efecto una disminución progresiva de la resistencia del medio y, en consecuencia, el aumento del flujo de electrones que entra en la solución de extracción. Como se pretende mantener constante la corriente eléctrica en 600 mA, a medida que la temperatura aumenta, para mantener constante ese flujo de electrones, se actúa sobre el

potencial aplicado (V), disminuyéndolo. Por lo tanto, la estrategia fundamental para controlar el flujo de electrones que entra en la suspensión de muestra a descontaminar y de solución de extracción, es manipular la variable potencial (V).

La evolución de las temperaturas durante las seis horas de extracción electroquímica (360 minutos) sigue un perfil asintótico. La oscilación del coeficiente de variación de la temperatura en las cuatro repeticiones ha sido de un mínimo de 0,74% y un máximo de 2,41%. En la Figura 4.61 se presenta la evolución de la temperatura en las cuatro repeticiones (W, X, Y y Z) siguiendo el protocolo ya optimizado para una extracción de 360 minutos. Se observa que la temperatura del proceso sube desde la temperatura ambiente de 23°C hasta valores próximos de los 40°C en los primeros 120 minutos y después se estabiliza en un valor asintótico alrededor de los 43°C. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla C3 del Anejo C.

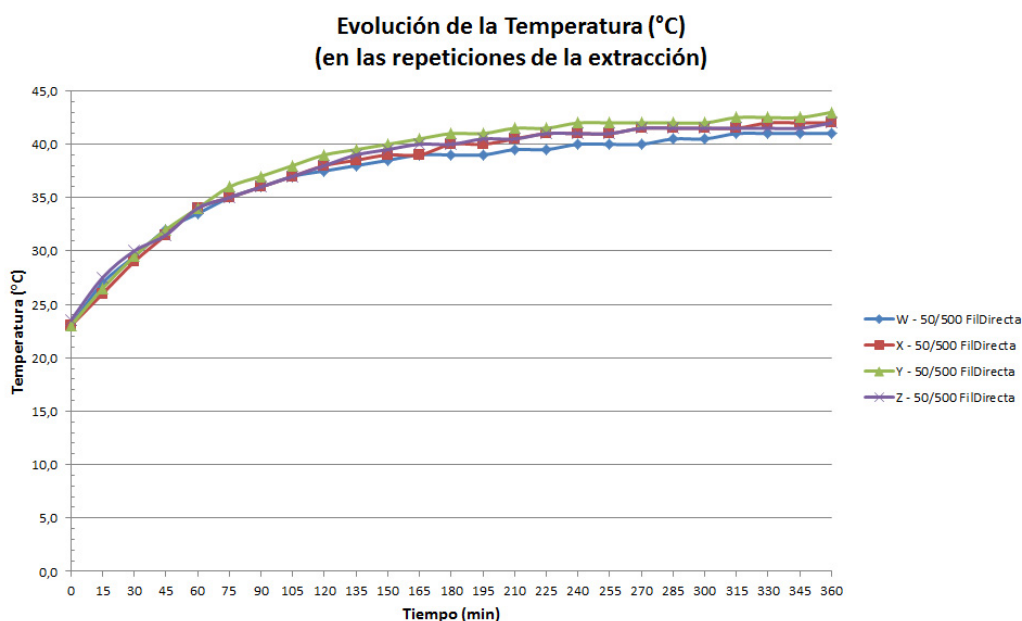


Figura 4.61 – Evolución de la temperatura en las cuatro repeticiones de la extracción electroquímica de verificación de la reproductibilidad del método de extracción.

En cuanto a la corriente eléctrica, se pretende trabajar con un valor fijo de intensidad de 600 mA durante toda la extracción pero la disminución de la resistencia del medio provoca el aumento de la corriente eléctrica para el mismo potencial aplicado. Para corregir esta tendencia se ajustan los valores de potencial, bajándolos, para que se obtengan los 600 mA en la solución de extracción. Este proceso solo se estabiliza al final de los primeros 120 a 150 minutos. La fuente de

alimentación utilizada tiene una sensibilidad de 10 mA y por eso sólo es posible detectar variaciones de 10 mA en la corriente eléctrica.

La figura 4.62 muestra cómo el perfil de corriente eléctrica después de la subida inicial, baja hasta estabilizarse en los 600 mA con ocasionales bajadas o subidas de 10 mA que se corrigen actuando sobre el potencial. Los 15 minutos entre cada corrección del potencial no permiten un control muy efectivo en los minutos iniciales que es cuando las variaciones del proceso son más intensas; sólo un control automático de la corriente podría mejorar esta situación o un control más ajustado en los minutos iniciales, en ese caso la subida de la corriente sería menor.

El coeficiente de variación de la corriente eléctrica aplicada entre las cuatro repeticiones tiene un mínimo de 0,0% y un máximo de 0,95%. La Figura 4.62 presenta la evolución de la corriente eléctrica para las cuatro repeticiones durante los 360 minutos de la extracción. Las variaciones son generalmente de 10 mA y corresponden a la sensibilidad mínima de la fuente de alimentación. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla C3 del Anejo C.

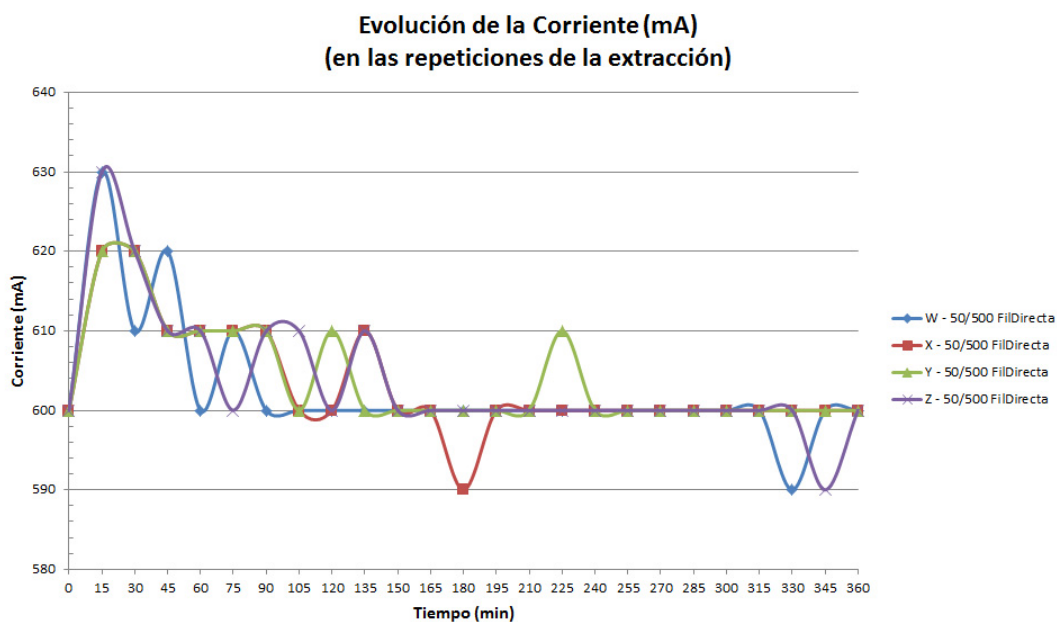


Figura 4.62 – Evolución de la corriente eléctrica en las cuatro repeticiones de la extracción electroquímica de verificación de la reproducibilidad del método de extracción.

El valor inicial del potencial aplicado en las condiciones del ensayo es de 18 V excepto en la repetición W que ha empezado con 17,1 V. Esta diferencia se mantiene a lo largo de la extracción pero no es particularmente importante porque ésta es la variable que se manipula para que las otras variables, en

particular los valores de la corriente eléctrica introducida en la solución de extracción, sean lo más iguales posible en todas las repeticiones. En la extracción en estudio para optimizar la reproducibilidad, el coeficiente de variación de las extracciones ha oscilado entre 1,30 % y 3,00 %. La Figura 4.63 muestra la evolución de la potencia aplicada a través de la fuente de alimentación para controlar la corriente eléctrica en el reactor durante las cuatro repeticiones. Los valores se presentan en la Tabla C3 del Anejo C.

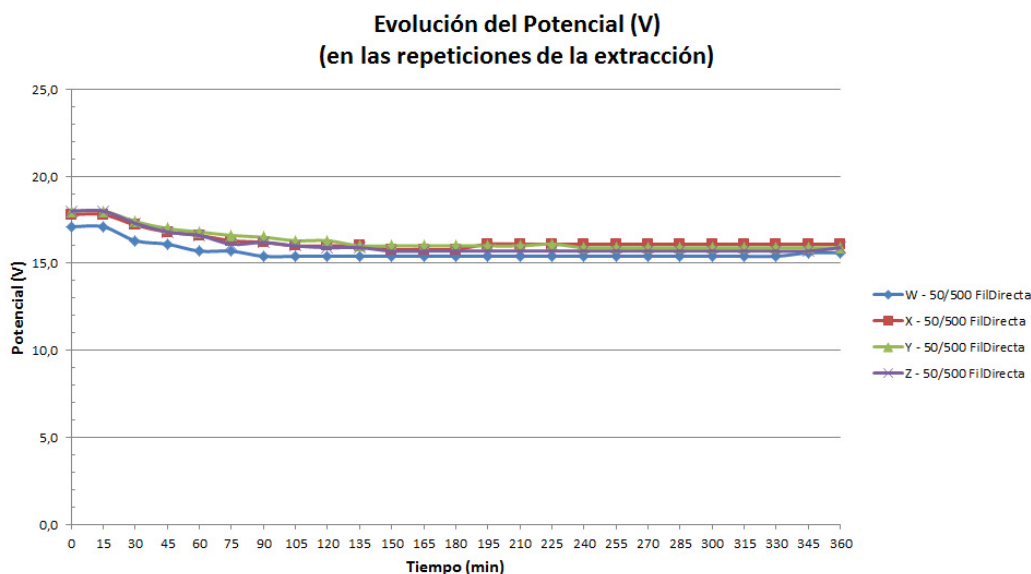


Figura 4.63 – Evolución del potencial aplicado en las cuatro repeticiones de la extracción electroquímica de verificación de la reproducibilidad del método de extracción.

En relación con los resultados de las concentraciones extraídas, se han obtenido para el As valores con un coeficiente de variación de 1,25%. Este es el valor más importante porque el objetivo principal del estudio es la extracción del As. Aparentemente el método de extracción y de separación usados, son suficientemente reproducibles. La Figura 4.64 muestra que bajo un estricto control de procedimientos y de variables de operación, la reproducibilidad es elevada porque la desviación estándar del As extraído es mínima. En la Tabla C4 del Anejo C, se presentan los valores obtenidos.

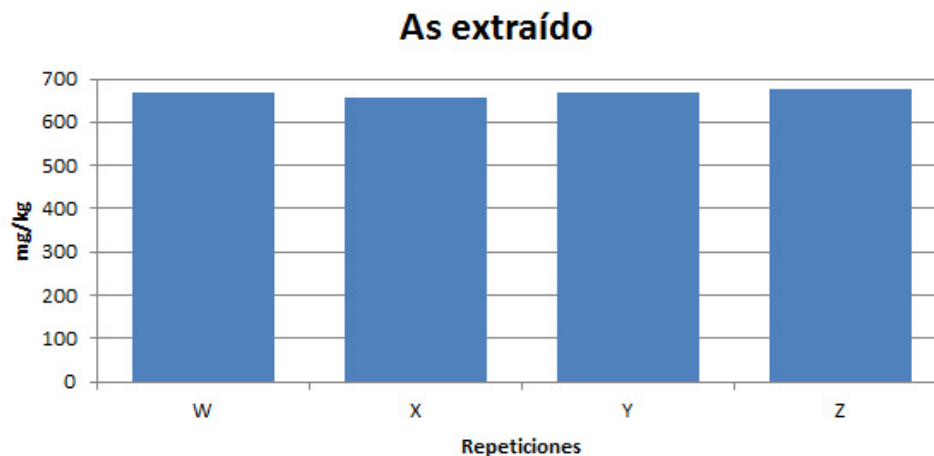


Figura 4.64 – Concentración de As extraído en las cuatro repeticiones de la extracción de verificación de la reproducibilidad del método de extracción.

La extracción del Fe es menos estable y se ha obtenido un coeficiente de variación de 5,56%. Las concentraciones extraídas de la muestra tienen valores cercanos en parejas: las repeticiones W y X por un lado y las repeticiones Y y Z por otro. En la figura 4.65 se presenta el gráfico de la extracción de Fe y en la Tabla C4 del Anejo C, los valores de concentración extraída.

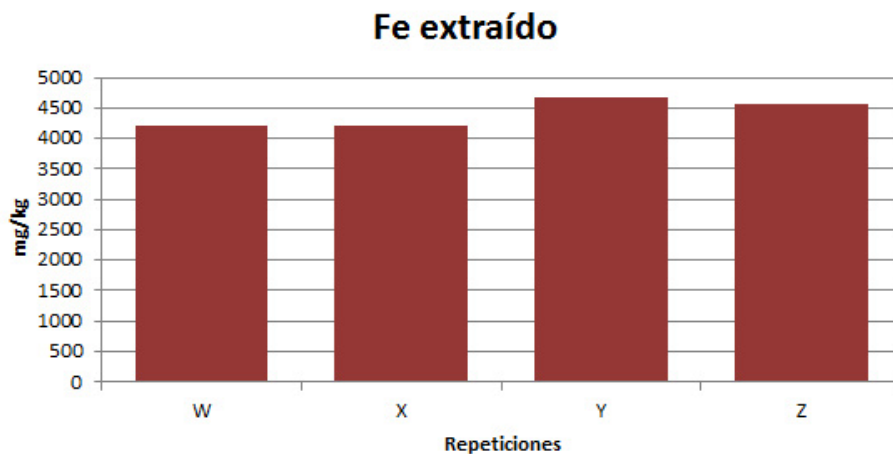


Figura 4.65 – Concentración de Fe extraído en las cuatro repeticiones de la extracción de verificación de la reproducibilidad del método de extracción.

El coeficiente de variación de la concentración de Mn extraída de la muestra original en las cuatro repeticiones es de 4,43% y en la Figura 4.66 se presenta el gráfico de las cuatro repeticiones de la extracción de Mn. La Tabla C4 del Anejo C contiene los valores obtenidos.



Figura 4.66 – Concentración de Mn extraído en las cuatro repeticiones de la extracción de verificación de la reproducibilidad del método de extracción.

Respecto a las concentraciones de asimilables retenidas en el residuo de la extracción, ya de antemano se consideraba la posibilidad de obtener valores de coeficiente de variación más altos porque el residuo pasa por más operaciones unitarias y, por tanto, se espera la propagación de los errores. De hecho, esta determinación es precedida por las operaciones de extracción electroquímica después de la cual la muestra se seca, se pulveriza, se extrae con una solución de EDTA y $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, se filtra y se lava. Conscientes de la progresión de errores y posiblemente de la dificultad en obtener bajos coeficientes de variación se hicieron ocho repeticiones, como ya se indicó, para poder hacer así un estudio de rechazo de datos en caso de ser necesario.

El resultado obtenido para el coeficiente de variación de la concentración de As asimilable en el total de las ocho repeticiones ha sido de 14,48 %, valor superior al criterio de calidad inicialmente definido para el coeficiente de variación. Hecho el estudio de rechazo de datos y eliminando las extracciones correspondientes a las repeticiones más lejanas de la media, o sea X1 y X2, el coeficiente de variación baja a 7,86%. En la Figura 4.67 se representan las ocho repeticiones en forma de la media de cada pareja de repeticiones, o sea, W representa el valor medio obtenido entre las repeticiones W1 y W2 e igual para los demás. Incluye también la desviación estándar. Los valores de la concentración del As asimilable se presentan en la Tabla C5 del Anejo C.

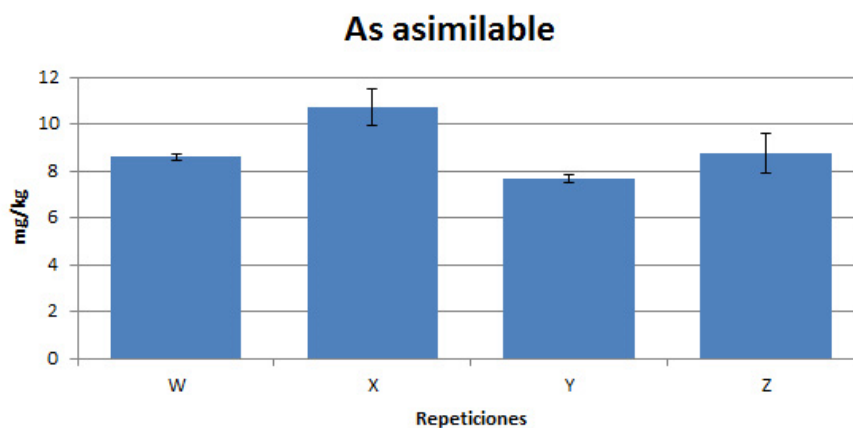


Figura 4.67 – Concentración del As asimilable en el residuo resultante de las cuatro repeticiones de la extracción de verificación de la reproducibilidad del método de extracción.

El Fe asimilable en la muestra extraída es nuevamente el que tiene mayor coeficiente de variación siendo, en este caso, de un 18,30% para el total de las ocho repeticiones. Suprimiendo, como consecuencia del estudio de rechazo de datos, la pareja de experiencias que da los datos más lejanos del valor medio se obtiene un coeficiente de variación de 12.33%, aun así superior a 10%. La Figura 4.68 muestra, de forma análoga a como se representó para el As, el gráfico de la concentración de Fe asimilable para todas las repeticiones y la Tabla C5 del Anejo C muestra los valores obtenidos.

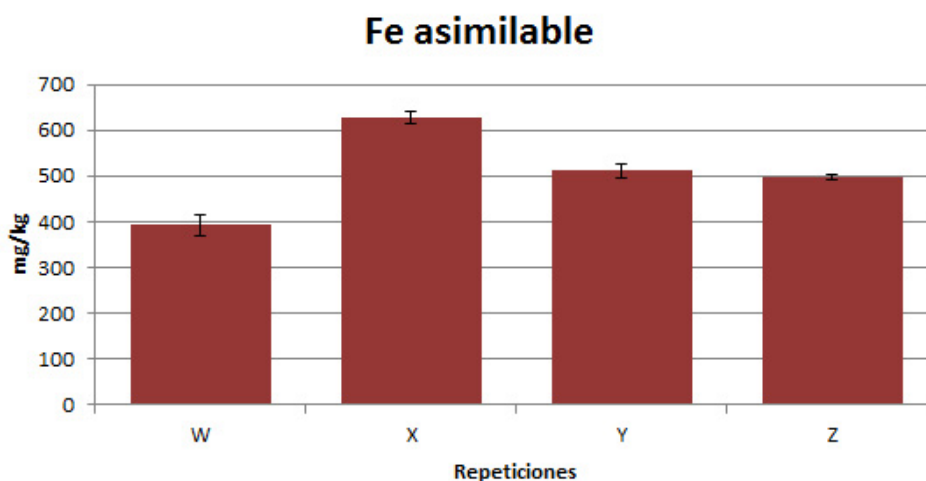


Figura 4.68 – Concentración del Fe asimilable en el residuo resultante de las cuatro repeticiones de la extracción de verificación de la reproducibilidad del método de extracción.

El coeficiente de variación de las concentraciones del Mn asimilable en todas las repeticiones es del 7,20 %, por tanto, por debajo del 10 % fijado como límite. En estos análisis, aunque de acuerdo con el estudio de rechazo de datos no es preciso eliminar ninguno, claramente las experiencias X tienen un valor superior a las demás. La Figura 4.69 muestra el resultado de las concentraciones de Mn asimilable y respectivas desviaciones estándar representados de modo análogo a como se hicieron las representaciones de As y Fe asimilables. En la Tabla C5 del Anejo C se presentan los valores obtenidos.

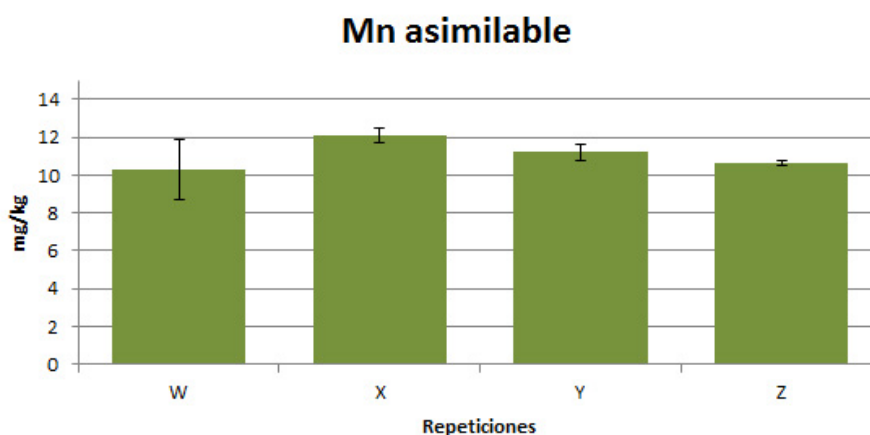


Figura 4.69 – Concentración del Mn asimilable en el residuo resultante de las cuatro repeticiones de la extracción de verificación de la reproducibilidad del método de extracción.

Los resultados obtenidos en cuanto a elementos asimilables parecen indicar que las experiencias denominadas X1 y X2 se desviaban notablemente respecto a las demás. Por otra parte, los coeficientes de desviación obtenidos, aún eliminando los resultados de esas experiencias como aconsejaba el estudio de rechazo de datos, resultan elevados. Dado que el proceso de extracción electrocinética y el de separación de fases se han optimizado previamente, la única posibilidad de error podía estar en la incertidumbre del método ICP utilizado para las determinaciones. Esto nos llevó a hacer una revisión bibliográfica sobre el tema, encontrando que esa incertidumbre estaba en torno al 20 % (Pétursdóttir, 2010) y que, de hecho, se recomienda la recalibración del aparato sólo cuando las desviaciones obtenidas son mayores del 20 % (Rüdel *et al.*, 2011). Teniendo esto en cuenta, las desviaciones obtenidas para los asimilables están perfectamente dentro del error del método y habrá que aceptar los coeficientes de variación obtenidos superiores al 10 % inicialmente fijado como límite pero inferiores al 20 % de incertidumbre del método ICP como aceptables. No obstante, y para evitar mayores errores, se opta por la recomendación de realizar frecuentes calibrados del aparato.

Con el fin de reducir el consumo de muestra, se hicieron también experiencias en idénticas condiciones con la misma relación líquido sólido pero extrayendo 25 g de muestra con 250 ml de disolución de ácido cítrico.

Al cambiar la masa de sólido y el volumen de líquido de 50 g de residuo y 500 ml de solución de extracción a 25 g de residuo y 250 ml de solución, es necesario adaptar la posición de los electrodos de grafito en el vaso reactor cuya capacidad ahora también es menor. Como consecuencia, existe una diferencia en el área de contacto con la solución de extracción y en la distancia entre los electrodos. Al pasar de una relación 500/50 a una relación 250/25, la disminución de volumen total es de 50%, el área de contacto del electrodo disminuye de 25 cm² a 15 cm², o sea una disminución de 40%, y la distancia entre los electrodos disminuye de 6 cm a 3,5 cm, o sea una disminución del 41,6%. A pesar de las diferencias en la posición de los electrodos, la corriente eléctrica se mantuvo en 600 mA.

Pero hay un problema con las condiciones en que ocurre esta extracción. Dado que el reactor tiene que ser más pequeño, se produce una subida de la temperatura a valores más altos que cuando la extracción ocurre con 50 g de muestra y 500 ml de solución de extracción. Con estos valores de temperatura más altos se genera mucha más evaporación y eso afecta la razón líquido-sólido que se modifica con el tiempo dificultando la operación de extracción que se torna demasiado imprevisible, inestable y difícil de controlar durante la extracción. Por ello todas las experiencias se llevaron a cabo con 50 g de muestra y controlando que el coeficiente de variación estuviera dentro del 10 %.

La estrategia seguida en las experiencias posteriores ha sido por tanto, poner en el reactor 50 g de muestra y 500 ml de ácido cítrico 1M (relación líquido/sólido = 10/1) y someter la mezcla a una agitación de 600 rpm y una intensidad de corriente de 600 mA durante 6 horas. En función de la variable analizada posteriormente (concentración de reactivo, razón líquido-sólido, intensidad de corriente eléctrica, tiempo de extracción) estos parámetros de partida han sido modificados para estudiar la influencia que pueden tener esas modificaciones en el proceso. Cada experimento se llevó a cabo por cuadruplicado.

Al igual que en este estudio de reproducibilidad, para prevenir eventuales variaciones en las fuentes de alimentación, en todas las experiencias posteriores, las cuatro repeticiones de cada extracción electroquímica se hicieron con la misma fuente de alimentación, o sea, en cada uno de los cuatro conjuntos de extracción disponibles se repetirá siempre el mismo valor de la variable en estudio.

Durante la extracción electroquímica se han controlado cada 15 minutos las variables de proceso (temperatura, intensidad de corriente eléctrica y

potencial) actuando sobre el potencial eléctrico para mantener la intensidad de la corriente en el valor fijado. Todos los experimentos han empezado a las 9,00 horas de la mañana y han terminado a las 15,00 horas, excepto en el estudio de los tiempos de extracción en que la duración de la extracción es diferente de las 6 horas (360 minutos).

La posterior determinación de elementos extraídos y elementos asimilables que permanecen en el residuo después de tratada la muestra se llevó a cabo de acuerdo con el método seleccionado en el estudio previo de selección del mejor procedimiento de separación de fases (apartado 4.4.2).

Con el fin de que este residuo no se deposite en el fondo del erlenmeyer durante la extracción con EDTA+NH₄CH₃COO garantizando así un contacto más efectivo y reproducible entre la solución de extracción de asimilables y la muestra, la velocidad de agitación se mantendrá en 150 ciclos por minuto y se garantizará una temperatura constante de 20°C durante el tiempo de agitación en el agitador orbital con control de temperatura.

La descripción detallada del proceso aparece en el apartado 3.10.2.

4.5 – Optimización de las variables de extracción electroquímica

El paso siguiente del estudio es la optimización de las variables de proceso: la concentración del reactivo de extracción, la razón líquido-sólido, la corriente eléctrica y el tiempo de extracción. El proceso de optimización busca los valores para los que la extracción de As es maximizada y la concentración de As asimilable es minimizada. Se busca también un compromiso con la maximización de la concentración extraída de Fe y Mn y con la minimización de la concentración de los mismos metales asimilables en el residuo después de la extracción con el ácido cítrico.

Aunque la temperatura podría ser otra variable de proceso ya que su aumento podría potenciar la extracción, por lo menos en el punto de vista químico (Seok-Young *et al.*, 2011), el análisis de esta variable no se ha considerado porque sería necesario acondicionar el reactor con un circuito de calentamiento y refrigeración. Por otra parte, como esta variable permanece sensiblemente constante en cada etapa de optimización puede ser considerada como una constante. La temperatura será monitorizada como forma de garantizar la calidad verificando que las condiciones de operación son similares en todas las repeticiones. Como ya se indicó en el apartado anterior, la variable intensidad de corriente eléctrica se controlará indirectamente a través del potencial aplicado.

Tampoco se ha considerado el pH como variable del proceso ya que, aunque el pH es importante para promover la solubilización de los metales no influye en el aumento o en la disminución de su extracción con el tiempo puesto que permanece prácticamente constante durante todo el periodo de mezcla extracción (Moutsatsou *et al.*, 2006). Además, está comprobado que, aunque la solubilidad del arsénico en suelos contaminados es muy baja en condiciones neutras o ligeramente ácidas, se incrementa drásticamente a pH muy alto o muy bajo como es el caso de nuestro estudio (Gersztyn *et al.*, 2013). Por ello se ha optado por trabajar directamente con el pH dado por la mezcla de la muestra de minería y el ácido cítrico.

4.5.1 – Optimización de la concentración del reactivo de extracción

Para el análisis de la influencia de la concentración del reactivo de extracción (ácido cítrico) sobre la eliminación de As y metales pesados y sobre la cantidad de los mismos elementos asimilables en los residuos obtenidos después de la extracción, se han estudiado cinco concentraciones diferentes comprendidas entre 0,2 y 1,0 mol/l.

El intervalo de concentraciones de reactivo escogido está basado en una serie de cuestiones. El límite inferior se fijó en función del trabajo de Uwumarongie-Ilori y Okieimen (2010) quienes realizan la extracción química del arsénico con concentraciones de ácido cítrico de 0.05 mol/l. Dado que, en ese estudio, el rendimiento de As eliminado era inferior al 50 %, se eligieron concentraciones superiores de ácido para favorecer la extracción. El límite superior se fijó, por una parte por cuestiones económicas, y por otra, debido a que no es muy recomendable utilizar concentraciones superiores a 1 mol/l ya que a pesar de que la solubilidad de ácido cítrico en agua a 20°C es del 59% en peso (Apelblat, 2014), a partir de 1 mol/l (aproximadamente 19 % en peso) ya empezamos a tener dificultad en disolver rápidamente el soluto.

La relación líquido/ sólido y la duración de las extracciones también estuvo basada en el estudio de Uwumarongie-Ilori y Okieimen (2010) donde se utilizaron valores de 10/1 para la relación y se recomiendan tiempos de 6 horas para el proceso.

Las condiciones de extracción fijadas para estos experimentos fueron las que aparecen en la tabla 4.19.

Tabla 4.19 – Condiciones de extracción para la optimización de la concentración de reactivo de extracción.

Parámetro	Valor
Masa de muestra seca (g)	50
Volumen de disolución de reactivo (ml)	500
Relación líquido/sólido (v/w)	10/1
Velocidad de agitación (rpm)	600
Concentración de ácido cítrico (mol/l)	0,2-1,0
Intensidad de corriente (mA)	600
Tiempo de extracción (h)	6

Las muestras se han etiquetado con la letra C seguida del número de experimento para cada repetición y de otros dos números que indican la concentración de reactivo de extracción:

- C1.02, C2.02, C3.02 y C4.02 son las cuatro repeticiones para la concentración de 0,2 mol/l de ácido cítrico.
- C1.04, C2.04, C3.04 y C4.04 son las cuatro repeticiones para la concentración de 0,4 mol/l de ácido cítrico.
- C1.06, C2.06, C3.06 y C4.06 son las cuatro repeticiones para la concentración de 0,6 mol/l de ácido cítrico.
- C1.08, C2.08, C3.08 y C4.08 son las cuatro repeticiones para la concentración de 0,2 mol/l de ácido cítrico.
- C1.1, C2.1, C3.1 y C4.1 son las cuatro repeticiones para la concentración de 1,0 mol/l de ácido cítrico.

Una evaluación inicial de las condiciones de operación indica que la extracción se ha desarrollado en condiciones estables porque los coeficientes de variación se han mantenido por debajo del 10%. Evaluando los criterios de calidad se verifica que, en el caso de la concentración de 0,4 mol/l, la tercera repetición (C3.04 en Tabla C7 del Anejo C) muestra una respuesta algo diferente de las demás, siendo necesario aplicar un potencial un 18% inferior lo que se traduce en un perfil de temperatura también algo inferior para esta repetición particular; aun así todos los criterios de calidad son observados y los coeficientes de variación están por debajo de los 10% para las variables operatorias. Estos datos se pueden

verificar en las Tablas C6 a C10 del Anejo C y en las Figuras D1 a D5 correspondientes a la optimización de la concentración del reactivo de extracción en el Anejo D.

Los resultados obtenidos para el As extraído muestran coeficientes de variación entre 1,08 % y 3,69 % para las cuatro repeticiones realizadas. La Figura 4.70 muestra el gráfico correspondiente a la extracción del As con concentraciones de ácido cítrico de 0,2 a 1,0 mol/L. En la Tabla C11 del Anejo C se presentan los valores de concentraciones de As obtenidos a partir de las extracciones con sus respectivas desviaciones estándar y coeficientes de correlación.

Como se puede apreciar, el aumento de la concentración de reactivo de extracción está directamente ligado con el porcentaje de extracción de As que pasa de ser del 59,3 % para una concentración de ácido cítrico de 0,2 mol/l a ser del 66,5 % para concentraciones de 0,6 mol/l y superiores.

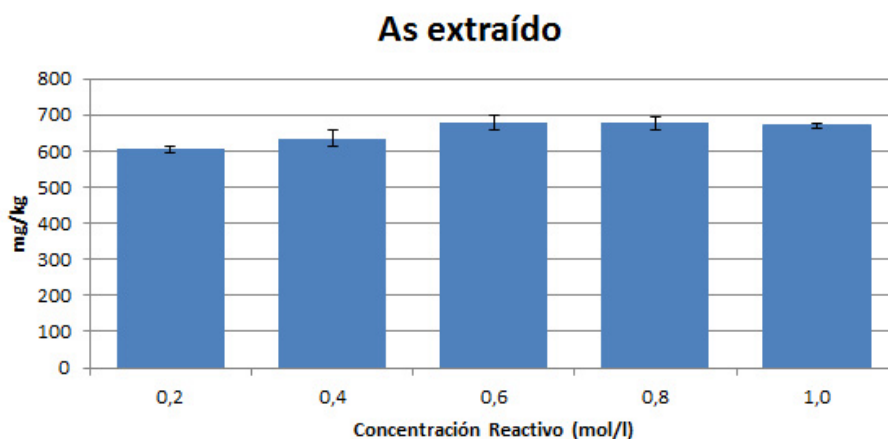


Figura 4.70 – Concentración del As extraído de la muestra compuesta I para las diferentes concentraciones del ácido cítrico usado como extractante.

Los resultados para el Fe extraído (Figura 4.71) presentan coeficientes de variación para las cuatro repeticiones que varían entre 3,32% y 5,08%. Los valores obtenidos, las desviaciones estándar asociadas y los respectivos coeficientes de variación se presentan en la Tabla C11 del Anejo C.

Al igual que en el caso del As, existe una relación entre el aumento de la concentración de reactivo de extracción y el porcentaje de extracción de Fe que varía desde un 14,3 % para la concentración de ácido cítrico más baja a valores en torno al 17 % para las concentraciones más altas.

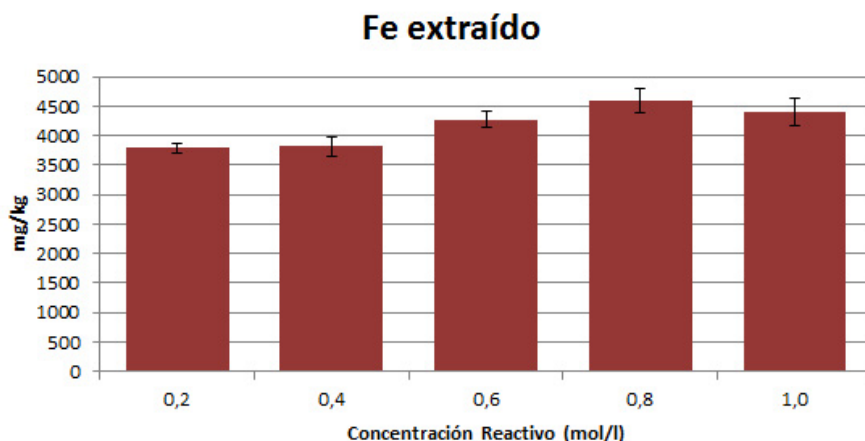


Figura 4.71 – Concentración del Fe extraído de la muestra compuesta I para las diferentes concentraciones del ácido cítrico usado como extractante.

Los resultados obtenidos para el Mn extraído están representados en la Figura 4.72 y aparecen también recogidos junto a sus desviaciones estándar y a sus coeficientes de variación en la Tabla C11 del Anejo C. Los valores del coeficiente de variación para las cuatro repeticiones de todas las concentraciones de Mn extraído varían de 1,00% a 4,74%.

Nuevamente se observa cómo la concentración de ácido cítrico en el medio influye en el porcentaje de elemento extraído que, en este caso, va de un 43,02 % para la concentración de 0,2 mol/l a un 53,48 % para la concentración de 0,8 mol/l.

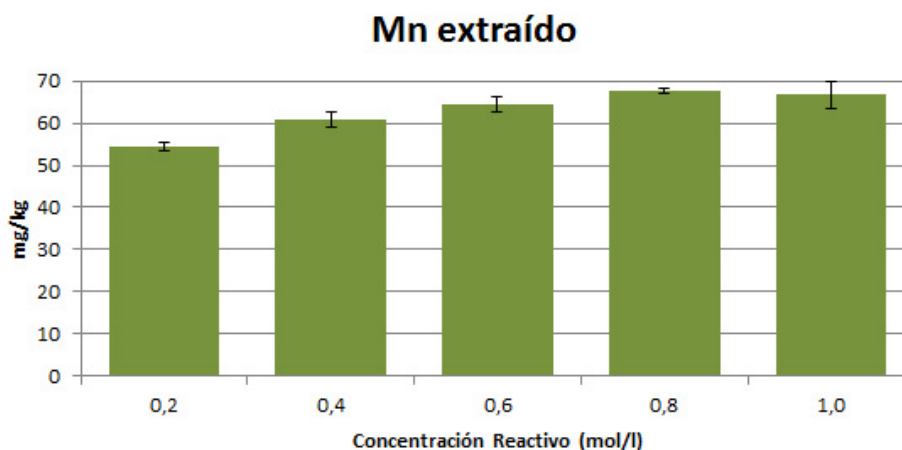


Figura 4.72 – Concentración del Mn extraído de la muestra compuesta I para las diferentes concentraciones del ácido cítrico usado como extractante.

Con el fin de ver más claramente la influencia de la concentración de reactivo de extracción sobre la cantidad de As, Fe y Mn extraídos se ha hecho una

representación ampliada de los resultados (Figura 4.73). En ella se puede apreciar cómo hay una máxima extracción para concentraciones de 0,8 mol/l de ácido. Aunque no hay estudios sobre la influencia de la concentración de ácido cítrico en la extracción electroquímica de estos elementos, sí que hay un estudio sobre extracción química de As con ácido cítrico en el que se demuestra que, al pasar de una concentración de 0.05 mol/l a una de 0.10 mol/l, se produce un aumento en torno al 10 % en la extracción química de As en suelos contaminados con este compuesto (Jang *et al.*, 2005).

El hecho de que se obtenga un valor máximo de extracción para una concentración determinada de reactivo podría resultar extraño ya que lo habitual es que haya una relación directa (Kim y Baek, 2015; Lee *et al.*, 2015) o inversa (Santos *et al.*, 2015), sin embargo, hay estudios de la influencia de la concentración del reactivo de extracción sobre la cantidad de elemento extraída aplicando, junto a la extracción química, técnicas de extracción complementarias (aunque distintas de la electroquímica) en los que se obtienen resultados análogos a los aquí presentados. Así Blitz-Raith (2012) encontraron que, en la extracción química con membranas, el porcentaje de Fe extraído presentaba un máximo para una concentración de HCl de 3,0 mol/l siendo los valores extraídos mucho más bajos para concentraciones de HCl superiores e inferiores a ese valor.

Sin embargo, las concentraciones de asimilables en el residuo después de la extracción electroquímica no parecen mostrar una clara tendencia con la gama de las concentraciones usadas en el reactivo de extracción.

En el caso del As asimilable, los coeficientes de variación mínimo y máximo son 3,14% y 9,14%, respectivamente. La Figura 4.74 muestra las diferentes concentraciones de As asimilable en función de la concentración de ácido cítrico en la etapa de extracción química y eléctrica. Los valores de concentración de obtenidos, las desviaciones estándar y los coeficiente de variación, se presentan en la Tabla C12 del Anejo C. Comparando la concentración de As asimilable en las muestras tratadas con la concentración de As asimilable en la muestra compuesta I antes del tratamiento electroquímico, se observa que se ha reducido entre un 56,69 % y un 65,33 % como consecuencia del proceso lo que está en concordancia con los datos de As extraído.

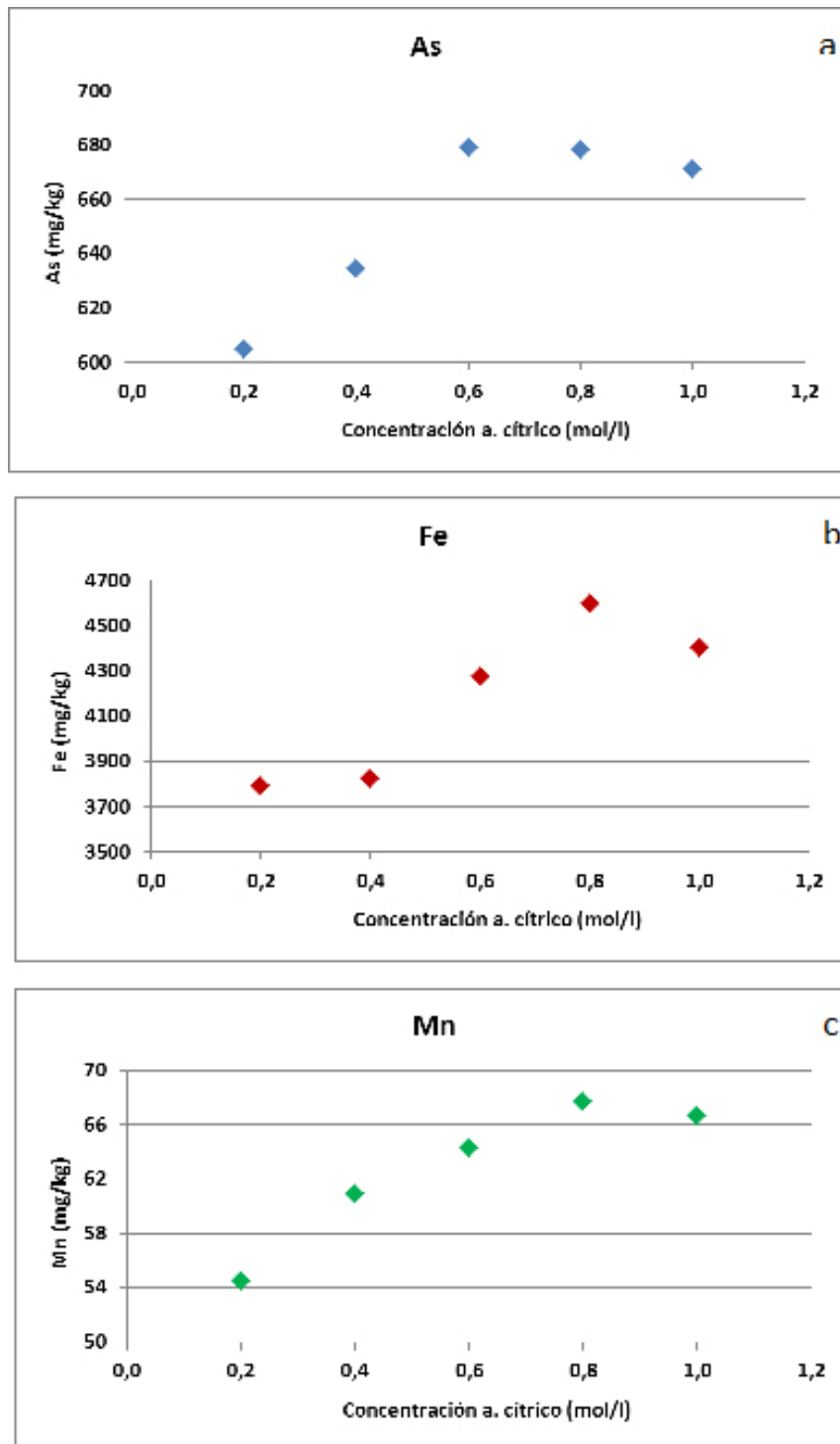


Figura 4.73 – Concentraciones de As (a), Fe (b) y Mn (c) extraídos de la muestra compuesta I para las diferentes concentraciones del ácido cítrico usado como extractante. Ampliación.

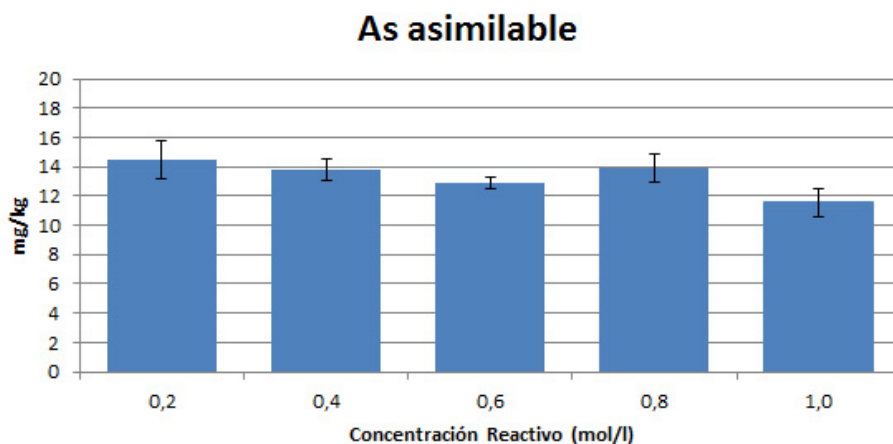


Figura 4.74 – Concentración del As asimilable en el residuo de la muestra compuesta I para las diferentes concentraciones del ácido cítrico usado como extractante.

Para la concentración del Fe asimilable los coeficientes de variación para las cuatro repeticiones de cada concentración de reactivo de extracción varían entre 2,32% y 13,24%. La extracción con 0,4 mol/l tiene un coeficiente de variación de 13,24% y es el único valor ligeramente superior al criterio de garantía de la calidad fijado en el 10%; parece ser un fenómeno aleatorio y esperable porque ya antes se había verificado que el coeficiente de variación del Fe asimilable en las extracciones era superior al del As y el Mn asimilables. En la Figura 4.75 se presentan los resultados obtenidos y la respectiva desviación estándar para la concentración de Fe asimilable en la muestra después de la extracción con varias concentraciones de ácido cítrico. En la Tabla C12 del Anejo C se presentan los valores obtenidos en todas las repeticiones con las respectivas desviaciones estándar y coeficientes de variación.

En el caso del Fe la concentración de asimilable, en lugar de haber disminuido con la extracción, ha aumentado en valores siempre superiores al 50%. Este fenómeno puede deberse a la presencia de ácido cítrico en el medio. Se ha comprobado que, para cierta relación molar ligando/metal, los metales pesados complejados con ácidos orgánicos tienen mayor afinidad por las superficies de un adsorbente como el suelo que por pasar a disolución. Así Violante *et al.* (2010) evidenciaron que, en presencia de ácido cítrico, la adsorción de Cu y la de Pb sobre superficies de goethita aumentaban hasta un 75 % y un 130 %, respectivamente, en el intervalo de relaciones molares de ácido cítrico/metal entre 0 y 3; para relaciones mayores la adsorción disminuía. La afinidad de los complejos por el sólido depende de la naturaleza y la concentración del catión y del ligando orgánico incluido en los complejos así como de las propiedades mineralógicas y superficiales del adsorbente y el pH (Violante et al., 2008). Esto explica que, en nuestro caso, sólo para el Fe se produzca el fenómeno de adsorción ya que es el

metal que está en mayor concentración en los residuos estudiados y el que, por tanto, presenta una relación molar de ácido cítrico/metal muy baja respecto a las presentadas por el As o el Mn.

Se podría disminuir, por tanto, la cantidad de Fe asimilable utilizando mayores concentraciones de ácido cítrico, ya que grandes cantidades del ligando orgánico podrían ocupar los puntos de adsorción del sólido impidiendo que se adsorbieran los metales y podrían favorecer la formación de complejos con la consecuente desorción del metal (Violante *et al.*, 2010).

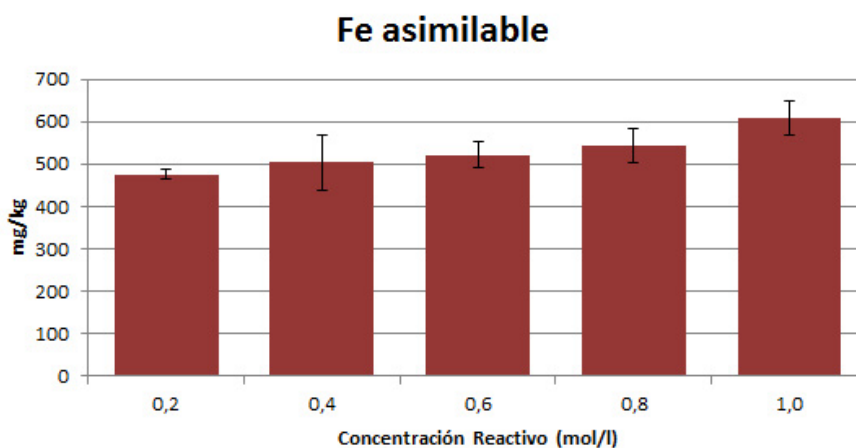


Figura 4.75 – Concentración del Fe asimilable en el residuo de la muestra compuesta I para las diferentes concentraciones del ácido cítrico usado como extractante.

Los resultados obtenidos para el Mn asimilable podrían indicar un valor mínimo cuando la concentración de reactivo es de 0,8 mol/l pero ese mínimo posee una desviación estándar que lo coloca dentro del rango de los otros resultados. Los coeficientes de variación para las cuatro repeticiones de cada concentración de reactivo varían entre 3,26% y 6,29%. En la figura 4.76 se muestran los resultados y respectivas desviaciones estándar. Los valores obtenidos para cada repetición, desviaciones estándar y coeficientes de variación se presentan en la tabla C12 del Anejo C. La comparativa entre la concentración de Mn asimilable antes y después de la extracción electroquímica indica una reducción ligeramente superior al 50 % lo que concuerda con la extracción de Mn que ha tenido lugar.

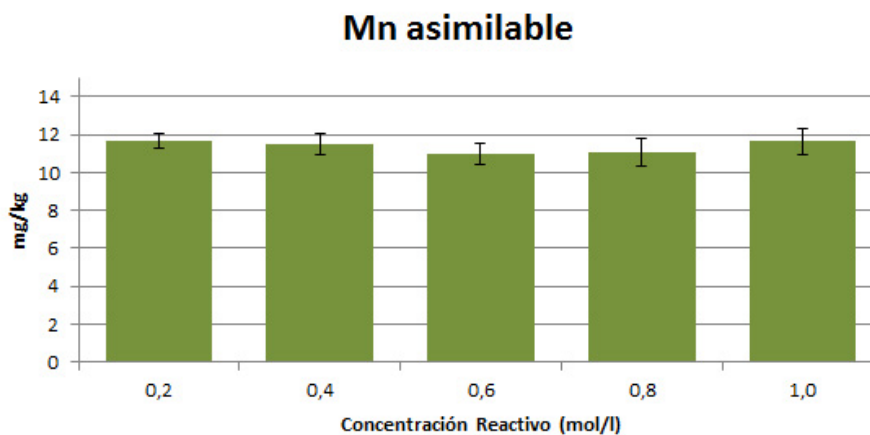


Figura 4.76 – Concentración del Mn asimilable en el residuo de la muestra compuesta I para las diferentes concentraciones del ácido cítrico usado como extractante.

Como consecuencia de los resultados previamente obtenidos se puede apreciar que la influencia de la concentración de ácido cítrico sobre los asimilables no es igual para todos los contaminantes estudiados ya que, como se ha indicado, para el Fe tiene un comportamiento totalmente diferente. En el caso del As y el Mn asimilables se aprecia una notable disminución respecto a los existentes antes del tratamiento incluso para la concentración más baja de ácido cítrico utilizado (Figura 4.77), disminución que aumenta ligeramente al incrementarse la concentración de ácido hasta un valor de 0,8 mol/l, valor a partir del cual parece que se estabiliza.

Lo que sí que se ha observado para los tres contaminantes, As, Fe y Mn, es una clara relación entre la cantidad asimilable residual y la cantidad de elemento que no ha sido extraídas en el proceso (Figura 4.77) que indica la estrecha dependencia que existe entre la cantidad de elemento que hay en el residuo y la parte del mismo que es asimilable.

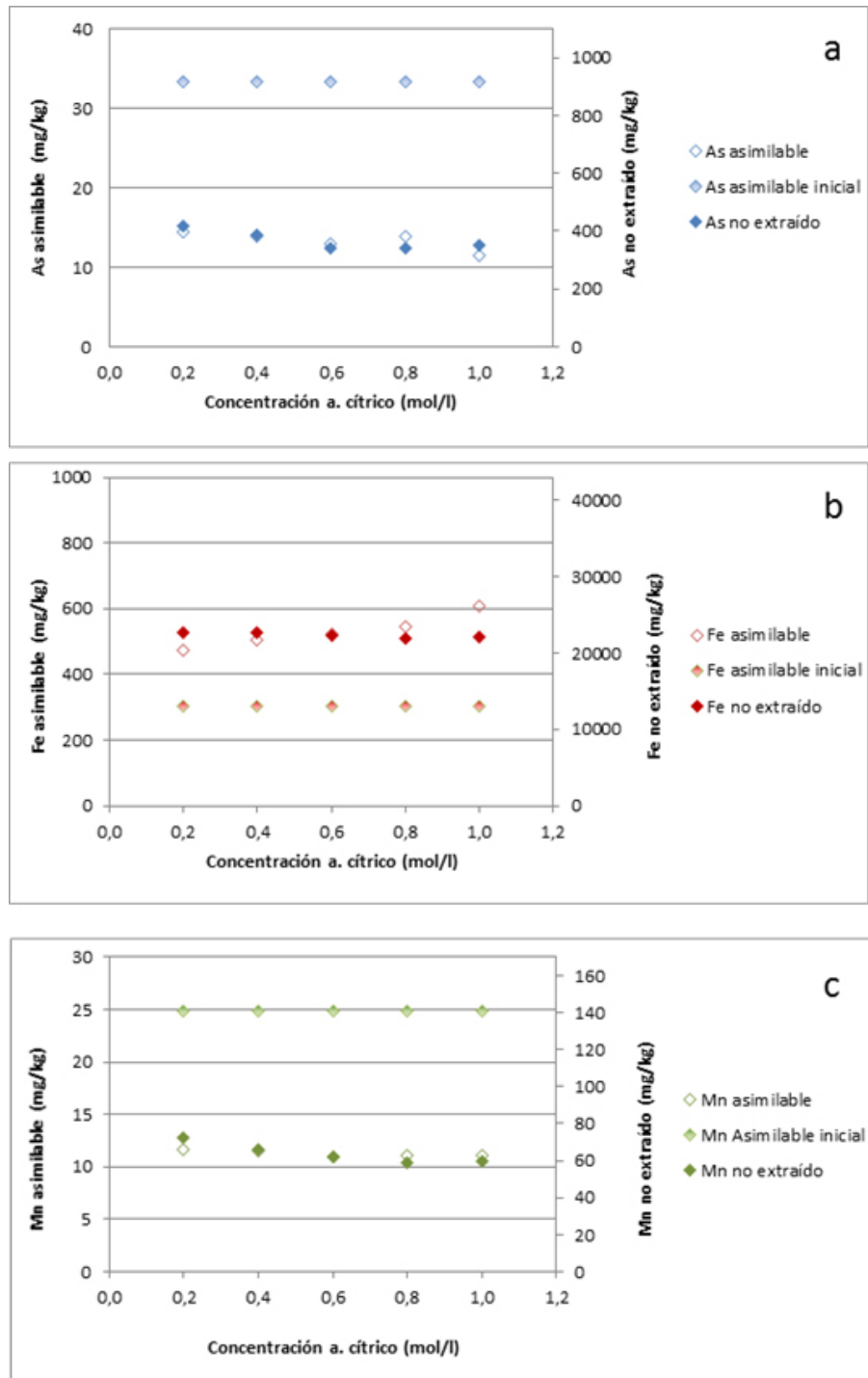


Figura 4.77 – Concentraciones de elementos asimilables iniciales y asimilables y no extraídos después del tratamiento electroquímico para: a) As, b) Fe, c) Mn. Influencia de la concentración de ácido cítrico.

A la vista de los resultados obtenidos se pueden extraer una serie de conclusiones:

- Los valores de los coeficientes de variación obtenidos para las repeticiones de las concentraciones del As y los metales asimilables,

como era esperado, en general son superiores a los valores de coeficiente de variación para las concentraciones obtenidas para el As y los metales totales, aunque todos ellos están por debajo del valor máximo del 10%. La única excepción es el coeficiente de variación para el Fe asimilable en la extracción con ácido cítrico 0,4 mol/l de Fe que llega a los 13,24%; dado que es un valor puntual, se puede decir que los coeficientes de variación son bajos y que hay reproducibilidad.

- La concentración de reactivo de extracción más adecuada es de 0,8 mol/l ya que, si bien para la extracción de As se obtienen valores similares para concentraciones de ácido cítrico de 0,6 mol/l, para el Fe y el Mn se consigue un máximo de extracción para aquella concentración. Por otra parte, con esa concentración se obtienen también los mínimos valores de asimilables en los residuos del tratamiento a excepción del Fe que tiene un comportamiento diferente como se indicó con anterioridad. Aunque mayores concentraciones de ácido cítrico podrían favorecer la disminución de Fe asimilable en el producto final no serían económicamente rentables y no favorecerían significativamente la disminución de los otros dos elementos (As y Mn) asimilables por lo que no son recomendables.

Por tanto, a partir de ahora, todos los experimentos se realizarán con concentraciones de ácido cítrico de 0,8 mol/l.

4.5.2 – Optimización de la razón líquido/sólido

La razón líquido-sólido de la suspensión de la solución de extracción es importante para optimizar el coste del proceso usando la menor razón posible que permita la mejor extracción del As.

La influencia de este parámetro se ha llevado a cabo manteniendo constante la masa de muestra (50 g) y variando el volumen de solución de extracción (50-2000 ml) para cumplir las razones líquido-sólido en estudio que han variado entre 1 y 40.

La concentración de ácido cítrico elegida para hacer este estudio ha sido la optimizada en el estudio anterior: 0.8 mol/l. Las condiciones de extracción electroquímica fijadas para estos experimentos fueron las que aparecen en la tabla 4.20.

Tabla 4.20 – Condiciones de extracción para la optimización de la relación líquido/sólido en el proceso manteniendo la cantidad de sólido constante.

Parámetro	Valor
Masa de muestra seca (g)	50
Volumen de disolución de reactivo (ml)	50-2000
Relación líquido/sólido (v/w)	1/1-40/1
Velocidad de agitación (rpm)	600
Concentración de ácido cítrico (mol/l)	0,8
Intensidad de corriente (mA)	600
Tiempo de extracción (h)	6

Las extracciones de razón líquido-sólido de 1 y 2,5 se hicieron en un vaso de 250 ml, las razones de 5 y 10 en un vaso de 600 ml, la razón 20 en un vaso de 1l y la razón 40 en un vaso de 2 l (Figura 4.78).

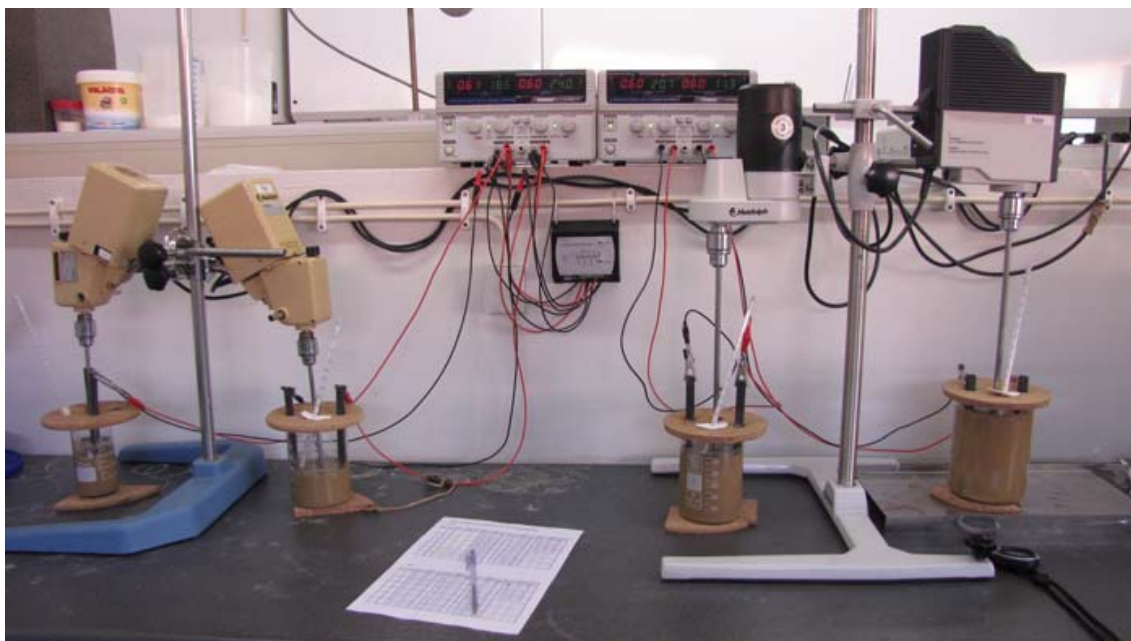


Figura 4.78 – Extracciones en curso para la optimización de la mejor razón líquido-sólido.

Las muestras se han etiquetado con las letras Rz seguidas de unos números que indican la razón líquido/sólido y del número de experimento para cada repetición:

- Rz10.1, Rz10.2, Rz10.3 y Rz10.4 son las cuatro repeticiones para la razón líquido/sólido de 1.
- Rz25.1, Rz25.2, Rz25.3 y Rz25.4 son las cuatro repeticiones para la razón líquido/sólido de 2,5.
- Rz50.1, Rz50.2, Rz50.3 y Rz50.4 son las cuatro repeticiones para la razón líquido/sólido de 5.
- Rz100.1, Rz100.2, Rz100.3 y Rz100.4 son las cuatro repeticiones para la razón líquido/sólido de 10.
- Rz200.1, Rz200.2, Rz200.3 y Rz200.4 son las cuatro repeticiones para la razón líquido/sólido de 20.
- Rz400.1, Rz400.2, Rz400.3 y Rz400.4 son las cuatro repeticiones para la razón líquido/sólido de 40.

La garantía de la reproducibilidad de la etapa de estudio de la razón líquido-sólido indica que el proceso se ha conducido dentro del 10% máximo aceptado para el coeficiente de variación de las variables de proceso. Sólo ha habido una excepción, la correspondiente al caso de la razón líquido-sólido de 1,

donde los coeficientes de variación fueron superiores porque las condiciones de extracción en un vaso de 250 ml (que es lo más pequeño que permite montar la varilla de agitación y los dos electrodos de grafito) en el que se introducen 50 g de muestra incrementan notablemente la densidad de la suspensión generando un proceso de calentamiento muy fuerte que provoca una rápida evaporación de la fracción líquida que hizo necesario realizar adiciones regulares de 10 ml de agua fresca, con el fin de mantener no sólo la relación líquido/sólido y la concentración C18 los valores de temperatura, corriente eléctrica y potencial aplicado para todas las extracciones y también los respectivos valores medios, de desviación estándar y de coeficiente de variación obtenidos. En las Figuras D6 a D11 del Anejo D, se presentan los gráficos obtenidos a partir de los valores de las variables de operación.

En los resultados obtenidos para la extracción del As el coeficiente de variación para las cuatro repeticiones de las seis razones estudiadas oscila entre 3,21% y 35,99% (Tabla C19 del Anejo C). Este coeficiente de variación tan elevado es el correspondiente a la extracción en que la razón líquido-sólido es de 1. Esta inestabilidad casi incontrolable tiene repercusiones en la extracción y amplifica la desviación estándar para las repeticiones de la extracción hecha con la razón líquido-sólido de 1.

La Figura 4.79 muestra como existe una relación entre la razón líquido/sólido en la extracción electroquímica y el porcentaje de extracción de As que oscila entre el 10,35 % para la razón más baja (1) y el 60 % para razones de 5 y 10.

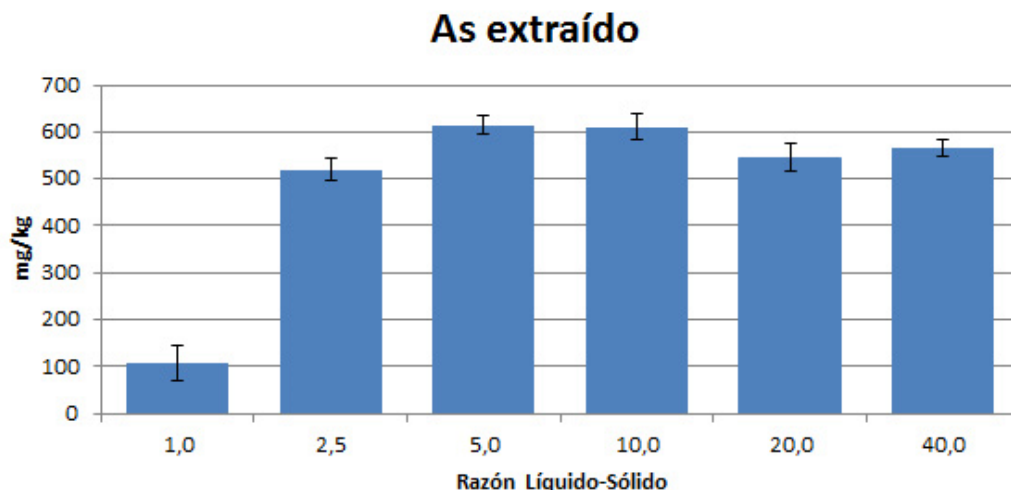


Figura 4.79 – Concentración del As extraído de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido-sólido.

El patrón de extracción del Fe es muy diferente del anterior: las extracciones son tanto más efectivas cuanto menores son las razones líquido-sólido. A medida que la razón líquido-sólido aumenta, la concentración de Fe extraído disminuye pasando el rendimiento de extracción de ser el 49,71 % para la razón 1 a ser el 8,49 % para la razón 40. Las cuatro repeticiones de cada razón estudiada poseen coeficientes de variación que oscilan entre 4,34% y 11,60% siendo el valor mayor el correspondiente a la extracción de razón 1 que fue muy inestable. La figura 4.80 muestra los resultados de la concentración de Fe extraída con el aumento de la razón líquido-sólido. En la Tabla C19 del Anejo C se presentan los valores de extracción obtenidos, las desviaciones estándar y los coeficientes de variación.

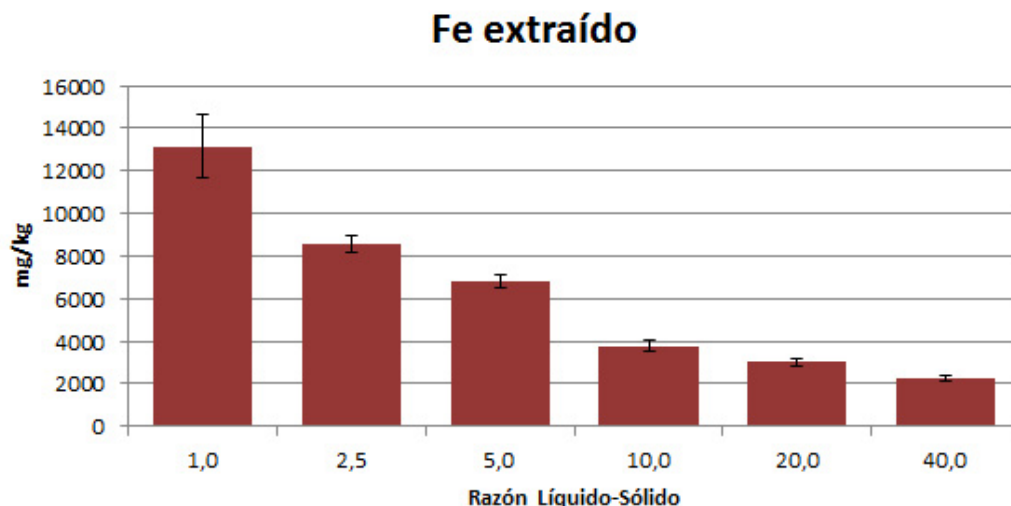


Figura 4.80 – Concentración del Fe extraído de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido-sólido.

La extracción del Mn sigue un perfil similar en comparación con el Fe pero con valores significativamente diferentes porque las concentraciones iniciales son muy diferentes también. En el caso del Mn, la extracción también disminuye a medida que aumenta la razón líquido-sólido y parece tender a un valor asintótico a partir de la razón líquido-sólido de 10. Hay que destacar que, aunque el valor mayor para la extracción se obtiene para la razón de 1, el rendimiento de extracción extraído es del 107,69 %, valor a todas luces imposible ya que no se puede extraer más Mn del que tiene el suelo. Este dato claramente erróneo se debe a las dificultades ya expuestas en el caso de la extracción para una razón e indica que esa relación no es adecuada para la extracción. Para las demás relaciones, los rendimientos de extracción oscilaron entre el 76,49 % para la razón de 2,5 y el 44,43 % para la razón de 40.

Los valores de coeficiente de variación de las cuatro repeticiones de cada razón líquido-sólido oscilan entre los 3,52% y 9,98% siendo el valor más alto el correspondiente a la razón 1.

En la Figura 4.81 se presentan los resultados de la extracción de Mn en la fase de optimización de la razón líquido-sólido. En la Tabla C19 del Anejo C se presentan los resultados obtenidos para las extracciones de Mn.

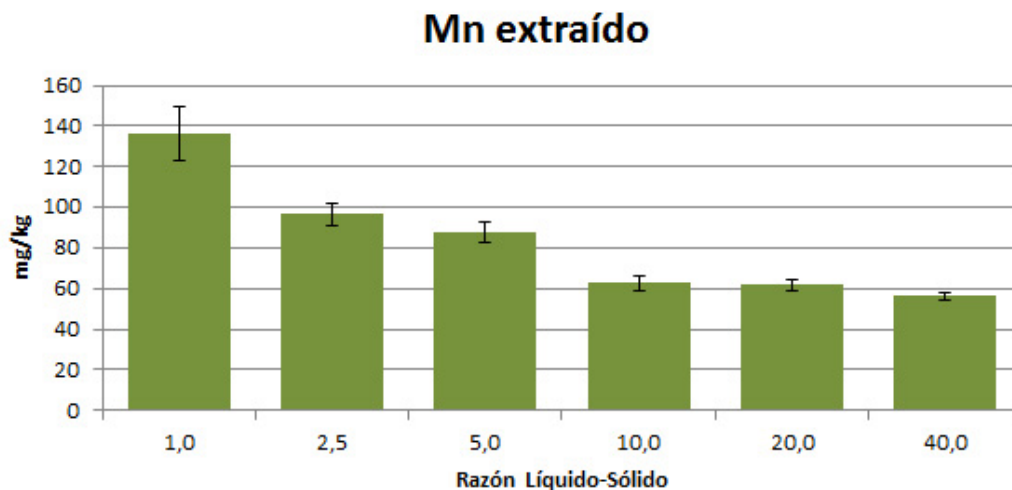


Figura 4.81 – Concentración del Mn extraído de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido-sólido.

La influencia de la concentración de reactivo de extracción sobre la cantidad de As, Fe y Mn extraídos se puede visualizar mejor en la representación ampliada de los resultados (Figura 4.82). En ella se puede apreciar cómo hay una máxima extracción de As para las razones de 5 y 10, aunque esos valores desfavorecen las extracciones de Fe y Mn.

No hay estudios, con ácido cítrico, sobre la influencia de la razón líquido/sólido en la extracción electroquímica de As, Fe o Mn, pero los estudios de extracción química hechos con ese o con otros reactivos de extracción han indicado que la influencia es muy variable y depende de las características del reactivo de extracción y del sólido del que se extraen los metales o los metaloides. Así, Lee *et al.* (2015) observaron un aumento de As o Fe extraído con el incremento en la razón líquido/sólido al utilizar oxalato que tendía a ser asintótico para valores altos de la relación; Ettler *et al.* (2015) obtuvieron un máximo al extraer Mn en un medio de pH 7; Jang *et al.* (2005) comprobaron con disoluciones de NaOH cómo, al aumentar la razón líquido/sólido, la cantidad de As extraída podía tener tendencia asintótica, aumentar constantemente o presentar un máximo dependiendo del tipo de suelo; y Min *et al.* (2011) obtuvieron para la extracción con ácido cítrico un ligero aumento del As extraído hasta una relación de 15 ml/g, un brusco aumento al pasar a 20 ml/g y, de nuevo,

un ligero aumento a partir de ese valor. Por tanto, y ante la gran variación de los resultados obtenidos para la relación entre elemento extraído y la razón líquido/sólido, no se puede decir que los resultados obtenidos en este trabajo sean anómalos sino que entran dentro de lo normal en estos estudios.

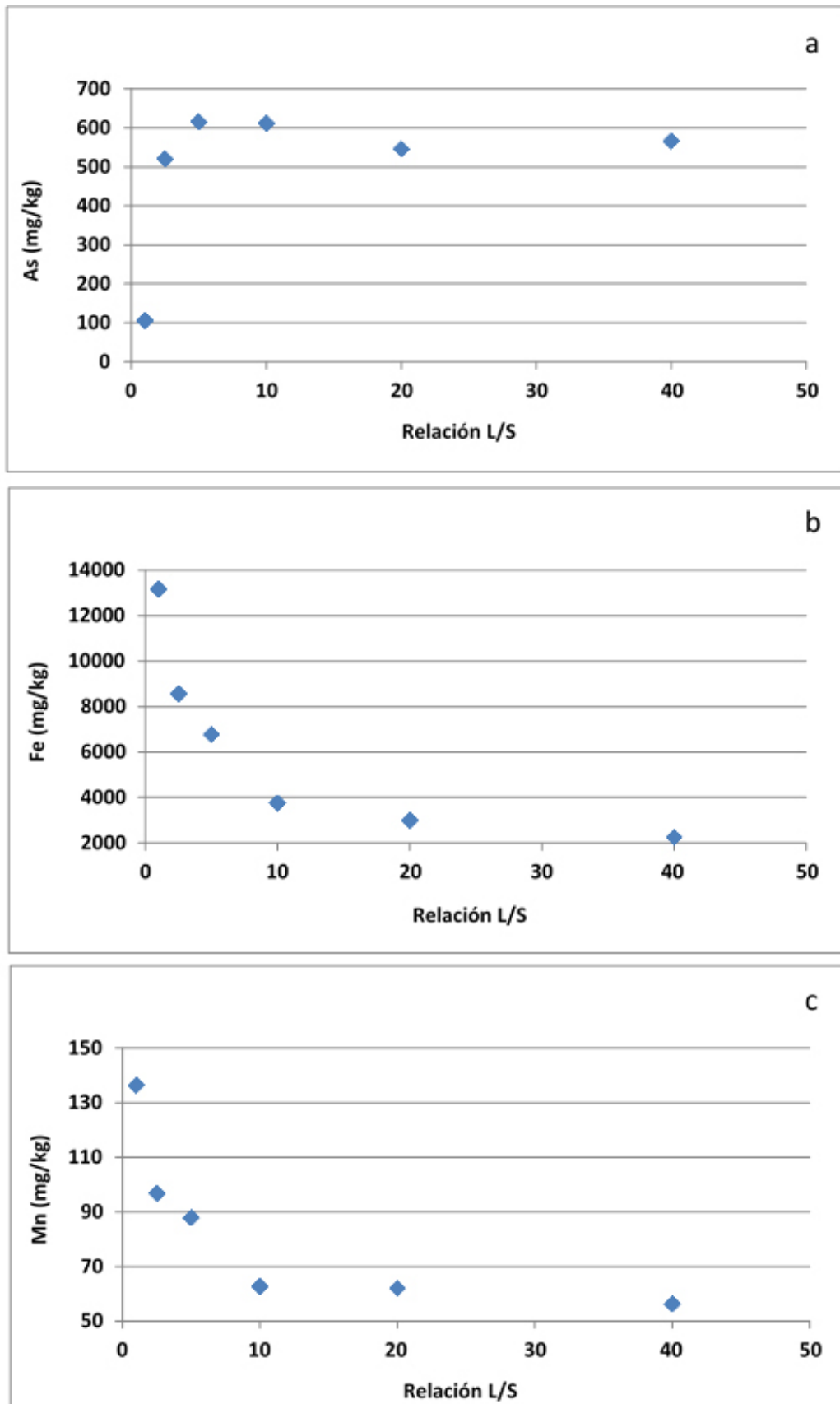


Figura 4.82 – Concentraciones de As (a), Fe (b) y Mn (c) extraídos de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido/sólido. Ampliación.

Los valores de las concentraciones de asimilables obtenidos con diferentes razones líquido-sólido, sí que muestran tendencias muy similares de disminución de la concentración para los tres contaminantes estudiados. La característica más evidente son los elevados coeficientes de variación obtenidos para las cuatro repeticiones de cada razón estudiada, sobre todo para el residuo de la extracción hecha con la razón líquido-sólido de 1 para la que es muy difícil de mantener bajo control el proceso de determinación de la concentración de asimilables.

Para el As, los altos valores de coeficiente de variación que oscilan entre 22,91% y 64,07%, con el valor más alto para la razón 1, eliminan la robustez y confianza a los resultados pero la tendencia parece clara. En la figura 4.83 se muestra el gráfico de los resultados del As asimilable determinado en el estudio de la optimización de la razón líquido-sólido y las respectivas desviaciones estándar. En la Tabla C20 del Anejo C se presentan los resultados obtenidos de las concentraciones de todas las repeticiones de la determinación del As asimilable, sus desviaciones estándar y sus coeficientes de variación.

En la comparativa de la concentración de As asimilable en las muestras tratadas con la concentración inicial de As asimilable en la muestra compuesta I antes del tratamiento electroquímico, se observa que se ha reducido entre un 10 % y un 62 % como consecuencia del proceso lo que está en concordancia con los datos de As extraído.

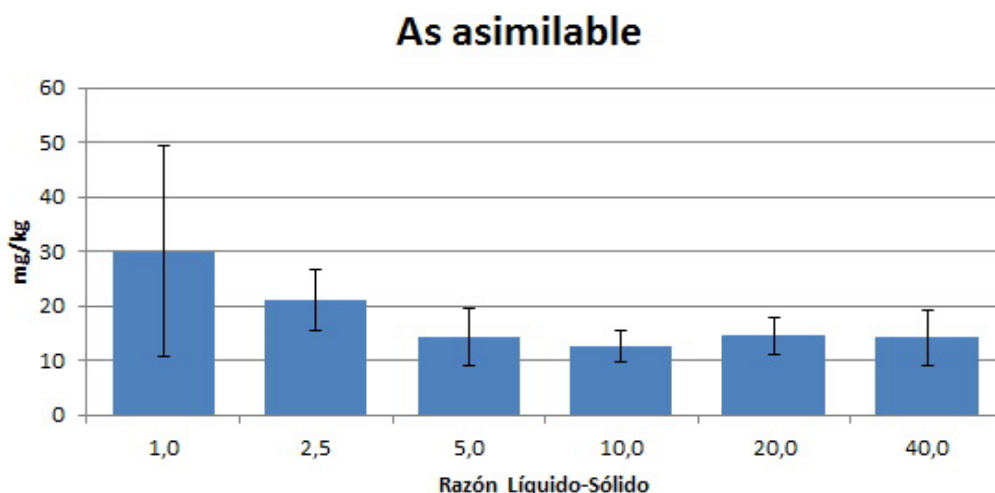


Figura 4.83 – Concentración del As asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido-sólido.

Para el perfil de concentraciones de Fe asimilable se ha obtenido una tendencia análoga a la observada en el estudio de la influencia de la concentración de reactivo de extracción: en lugar de disminuir con la extracción, aumenta, siendo en este caso los valores obtenidos incluso mayores que en el caso anterior, ya que superan el valor inicial en la muestra compuesta I en más de un 100 %. Esto no resulta extraño ya que, como ya se indicó en el apartado 4.5.1, hay investigaciones que han demostrado que, para cierta relación molar ligando/metal, los metales pesados complejados con ácidos orgánicos tienen mayor afinidad por las superficies de un adsorbente como el suelo que por pasar a disolución obteniéndose concentraciones del metal asimilable en el residuo tratado hasta un 130 % superiores al valor en la muestra sin tratar (Violante *et al.*, 2010). El hecho de que, como también se comentó anteriormente, la afinidad de los complejos por el sólido dependa de la naturaleza y la concentración del catión y del ligando orgánico incluido en los complejos así como de las propiedades mineralógicas y superficiales del adsorbente y el pH (Violante *et al.*, 2008) explica que, en nuestro caso, sólo para el Fe se produzca el fenómeno de adsorción ya que es el metal que está en mayor concentración en los residuos estudiados y el que, por tanto, presenta una relación molar de ácido cítrico/metal muy baja respecto a las presentadas por el As o el Mn.

Los coeficientes de variación para los experimentos de Fe asimilable son en general bastante altos y oscilan entre 9,31% y 35,96% eliminando robustez y confianza a los resultados pero, de manera similar al As, la tendencia de la concentración de Fe en el residuo parece evidente. En la Figura 4.84 se presentan los resultados de la variación de la concentración de Fe asimilable en el residuo para las extracciones con diferentes razones líquido-sólido. En la Tabla C20 del Anejo C se presentan los valores obtenidos de concentraciones de Fe asimilables para todas las repeticiones, sus desviaciones estándar y coeficientes de variación.

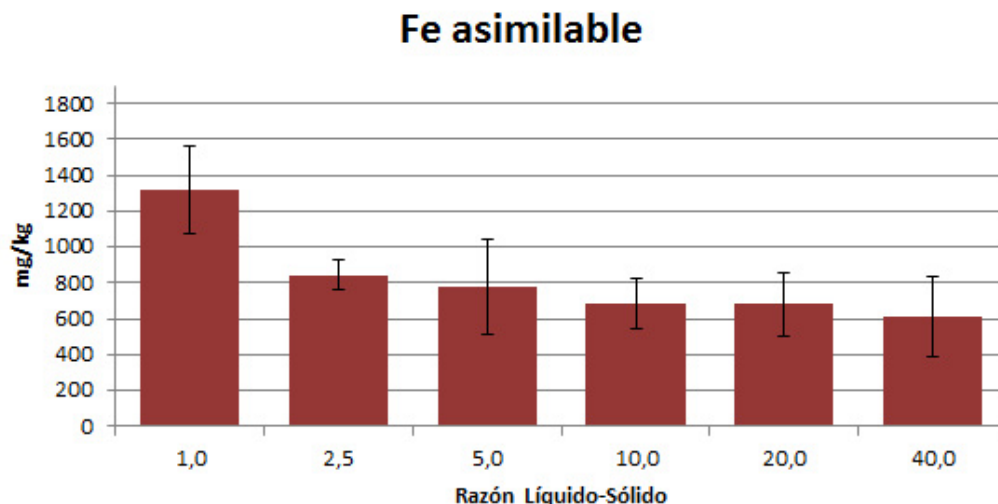


Figura 4.84 – Concentración del Fe asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido-sólido.

En relación a la concentración asimilable del Mn en el residuo después de las extracciones con diferentes razones líquido-sólido, se verifica que la tendencia es parecida a las anteriores: la concentración de Mn asimilable es inversamente proporcional a la relación líquido/sólido. En este caso, la mayoría de los valores de los coeficientes de variación obtenidos están por debajo del 10% y varían entre 5,67% y 15,45%, siendo este último el único superior al 10% y es el que corresponde a la extracción con razón 5. En la Figura 4.85 se presentan los resultados de la variación de la concentración de Mn asimilable en el residuo para las extracciones con diferentes razones líquido-sólido. En la Tabla C20 del Anejo C se presentan los valores obtenidos de concentraciones de Mn asimilables para todas las repeticiones, sus desviaciones estándar y coeficientes de variación. Comparando la concentración de Mn asimilable en las muestras tratadas con la concentración de Mn asimilable en la muestra compuesta I antes del tratamiento electroquímico, se observa que se ha reducido entre un 3,06 % y un 52,36 % como consecuencia del proceso lo que está en concordancia con los datos de Mn extraído.

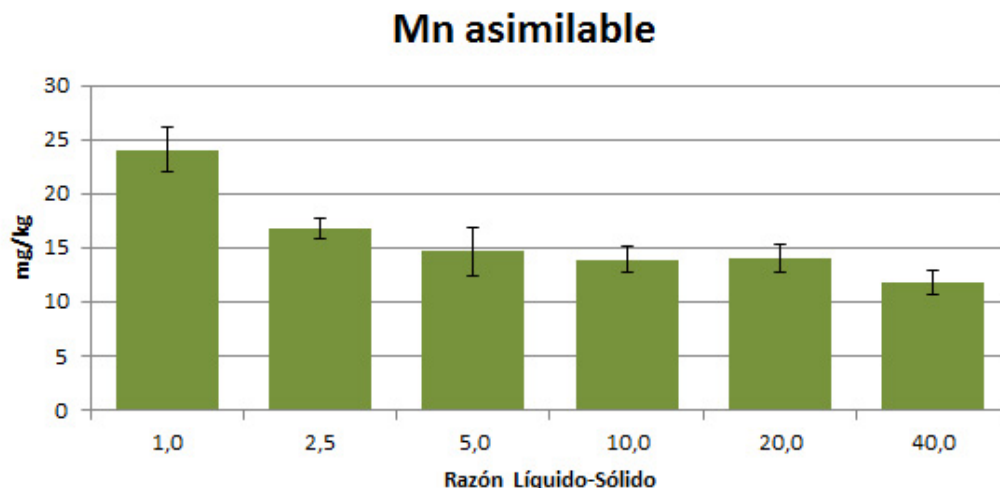


Figura 4.85 – Concentración del Mn asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido-sólido.

El efecto de la variación de la relación líquido/sólido es, por tanto, análogo para los tres contaminantes estudiados. En todos los casos se observa una disminución del elemento asimilable residual con el aumento de la relación líquido/sólido (Figura 4.86). Sin embargo, al contrario de lo que se vio al hacer el estudio de la influencia de la concentración de ácido cítrico, ahora la lógica relación que debería existir entre la cantidad asimilable residual y la cantidad de elemento que no ha sido extraída en el proceso sólo se observa para todas las relaciones líquido/sólido en el caso del As, ya que para el Fe y el Mn sólo se produce para relaciones de 10 o superiores. Esto, junto con los elevados coeficientes de variación obtenidos para las bajas relaciones líquido/sólido, parece indicar que para estas bajas relaciones el proceso sufre problemas de adsorción o precipitación que falsean los resultados de las cantidades de contaminantes extraídas y asimilables. Esto no es de extrañar dado que, para relaciones de 1 y de 5, la suspensión de partida es muy densa y la movilidad de las partículas de residuo sólido es muy baja como consecuencia de la poca cantidad de solución de ácido cítrico presente en el reactor. Además se ha comprobado que, para razones líquido-sólido muy bajas (1-5) se produce el depósito del sólido de la suspensión en las paredes del vaso, en la varilla de agitación y en los electrodos a pesar de la fuerte agitación. Esto es debido a que, como se comentó con anterioridad, se

desarrollan temperaturas más altas en el reactor con una importante vaporización de la fase líquida lo que origina una disminución de la razón líquido-sólido a lo largo del tiempo de extracción tornando el proceso más imprevisible y difícil de controlar.

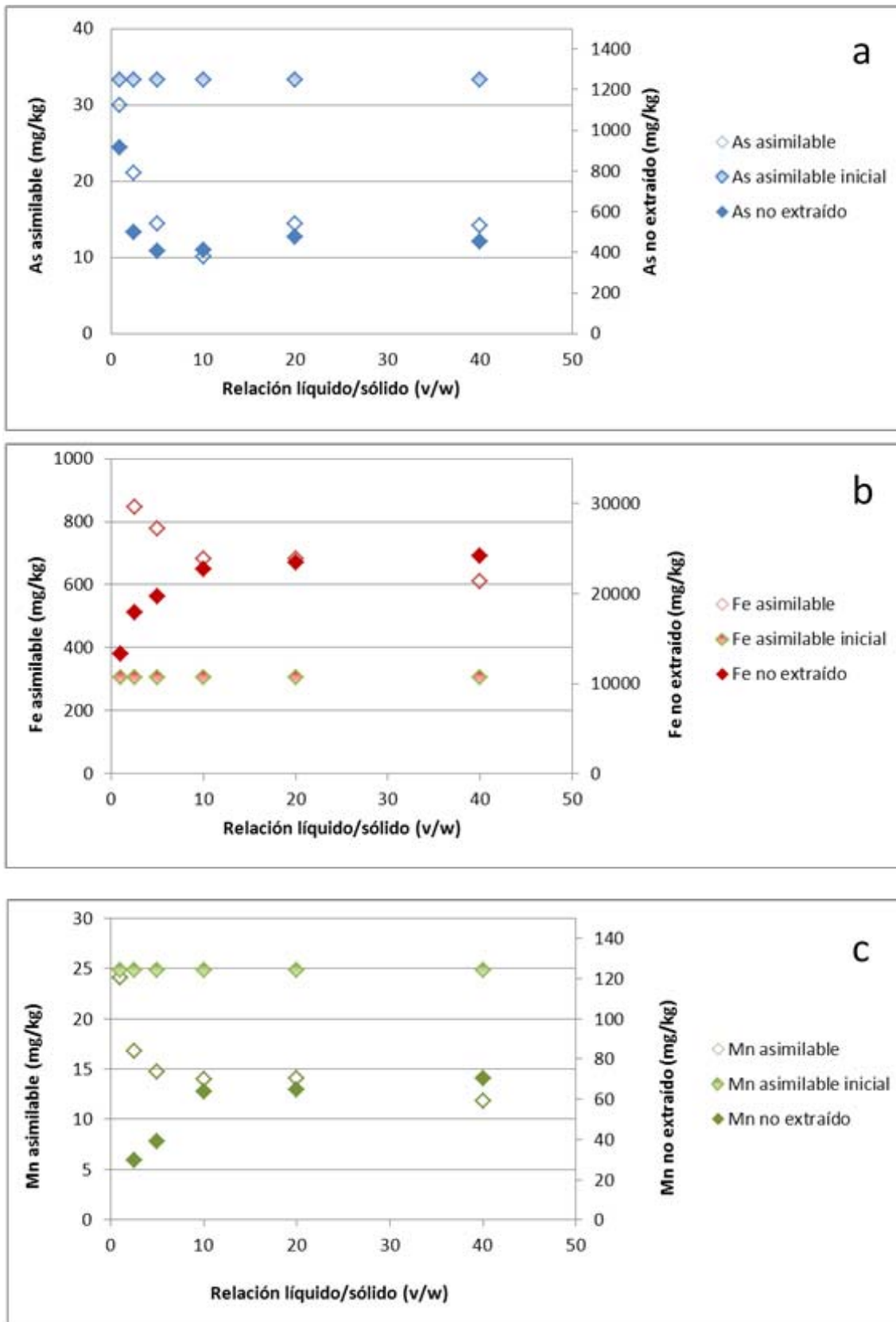


Figura 4.86 – Concentraciones de elementos asimilables iniciales y asimilables y no extraídos después del tratamiento electroquímico para: a) As, b) Fe, c) Mn. Influencia de la concentración de la relación líquido/sólido.

Como se indicó al principio del apartado, para llevar a cabo estos experimentos se utilizaron reactores de distinto tamaño en función de la relación líquido/sólido que se quería obtener manteniendo constante la cantidad de residuo que se quería extraer en 50 g. Esto obligó a modificar la separación de los electrodos con el fin de que tanto éstos como el agitador cupieran dentro del reactor.

Para comprobar si la separación entre los electrodos podía afectar a los resultados se realizaron experiencias en las que, para conseguir las diferentes relaciones líquido/sólido, en lugar de mantener fija la cantidad de sólido y variar la de líquido se mantuvo fija la cantidad de líquido y se varió la de sólido (Tablas C21-C27 en Anejo C y Figuras D12-D16 en Anejo D). En todas estas experiencias el tamaño del reactor se fijó en un tamaño de 600 ml y la separación entre los electrodos se mantuvo constante.

Las condiciones de operación utilizadas en estas experiencias se han incluido en la tabla 4.21.

Tabla 4.21 – Condiciones de extracción para la optimización de la relación líquido/sólido en el proceso manteniendo la cantidad de líquido constante.

Parámetro	Valor
Masa de muestra seca (g)	100-33,3
Volumen de disolución de reactivo (ml)	500
Relación líquido/sólido (v/w)	5/1-15/1
Velocidad de agitación (rpm)	600
Concentración de ácido cítrico (mol/l)	0,8
Intensidad de corriente (mA)	600
Tiempo de extracción (h)	6

En este caso, las muestras se han etiquetado de manera análoga a como se hizo con las anteriores (con las letras Rz seguidas de unos números que indican la razón líquido/sólido y del número de experimento para cada repetición):

- Rz50.1, Rz50.2, Rz50.3 y Rz50.4 son las cuatro repeticiones para la razón líquido/sólido de 5,0.
- Rz75.1, Rz75.2, Rz75.3 y Rz75.4 son las cuatro repeticiones para la razón líquido/sólido de 7,5.
- Rz100.1, Rz100.2, Rz100.3 y Rz100.4 son las cuatro repeticiones para la razón líquido/sólido de 10,0.
- Rz125.1, Rz125.2, Rz125.3 y Rz125.4 son las cuatro repeticiones para la razón líquido/sólido de 12,5.
- Rz150.1, Rz150.2, Rz150.3 y Rz150.4 son las cuatro repeticiones para la razón líquido/sólido de 15,0.

Los resultados obtenidos (Figuras 4.87 y 4.88) muestran cómo, para razones de 10 o superiores no hay ninguna variación ni en elementos extraídos ni en asimilables residuales independientemente de que se mantenga constante la cantidad de sólido o el volumen de líquido. Esto indica claramente que ni la separación entre los electrodos ni la porción de los mismos introducida en el líquido (esta porción varía porque el volumen de la suspensión varía para las distintas relaciones mientras el volumen del reactor se mantiene fijo) afecta al proceso de extracción. Para la relación de 5 se observa una ligera diferencia para el Fe y el Mn extraídos que puede achacarse a los depósitos de sólidos en las paredes del reactor y la varilla antes citados.

Teniendo en cuenta que la cantidad de residuo a tratar debe ser siempre constante dado que en un proceso en continuo ésta no puede modificarse, se deduce de lo anterior que las razones líquido/sólido de 10 parecen ser las más adecuadas en relación a extracción de As y metales pesados, reducción de As y metales pesados asimilables y reproducibilidad de los resultados, independientemente de las condiciones de operación.

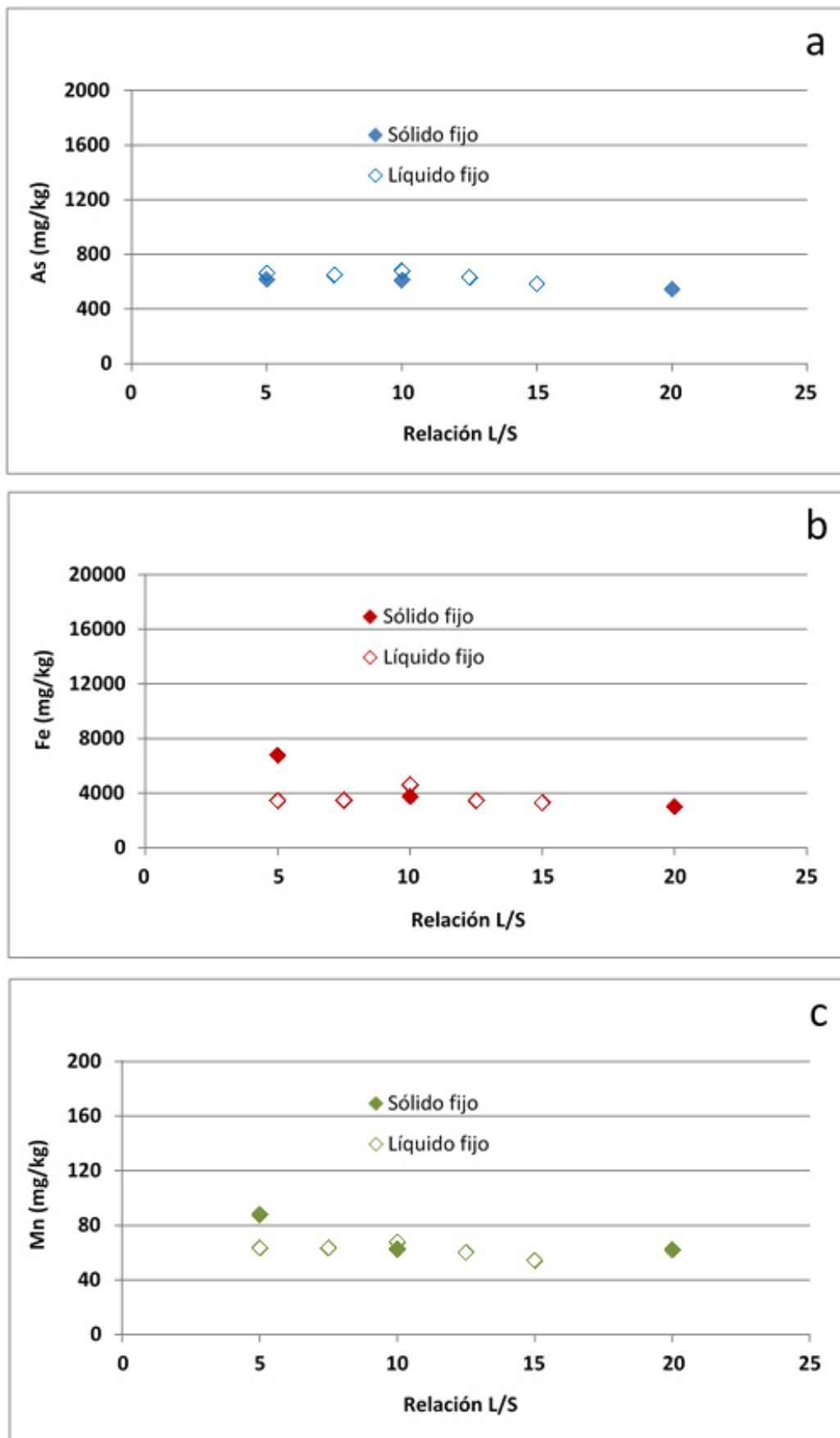


Figura 4.87 – Concentraciones de As (a), Fe (b) y Mn (c) extraídos de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido/sólido manteniendo constante la cantidad de sólido o de líquido.

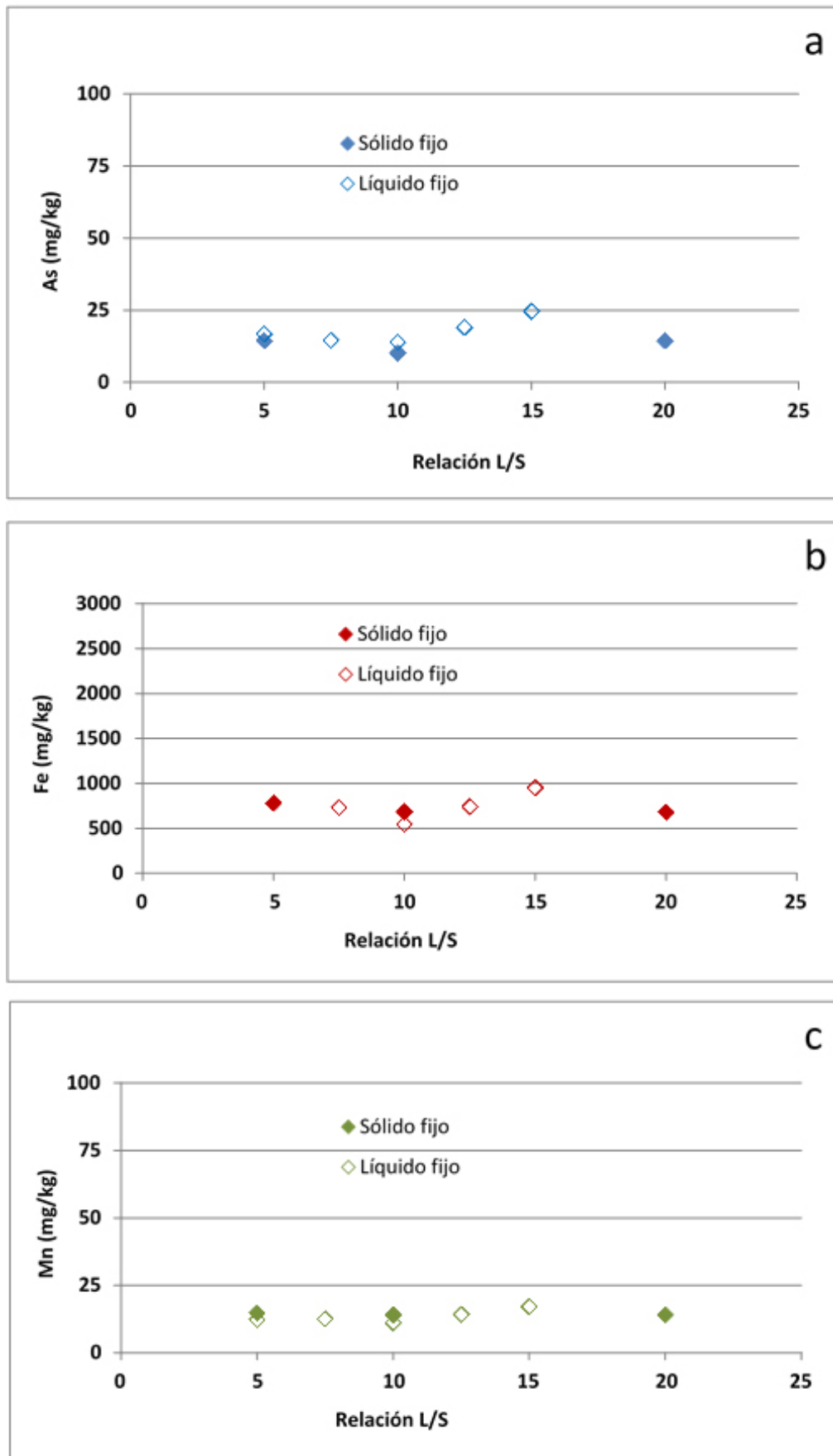


Figura 4.88 – Concentraciones de As (a), Fe (b) y Mn (c) asimilables de la muestra compuesta I para las diferentes razones líquido/sólido manteniendo constante la cantidad de sólido o de líquido.

Ante los resultados obtenidos se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- Los valores de los coeficientes de variación obtenidos para las repeticiones de las concentraciones de As y metales asimilables, como era previsible, en general son superiores a los valores de coeficiente de variación para las concentraciones obtenidas para As y metales totales. Los valores más altos corresponden a las relaciones líquido/sólido más bajas debido a los problemas de inestabilidad detectados en el proceso para esas condiciones de operación.
- La relación líquido/sólido más adecuada es de 10 (v/w) ya que es para la que se obtienen concentraciones más bajas de asimilables en el residuo final y el valor más alto de As extraído. Si bien relaciones más bajas favorecen la extracción de Fe y Mn no ocurre lo mismo con el As que es el objeto principal de eliminación en nuestros estudios. Además, las relaciones más bajas originan modificaciones en el proceso de extracción que se traducen en resultados de extracción no deseados.

Por tanto, a partir de ahora, todos los experimentos se realizarán con relaciones líquido/sólido de 10 (v/w).

4.5.3 – Optimización de la corriente eléctrica aplicada

Uno de los estudios de optimización más importantes es la optimización de la corriente eléctrica aplicada dado que es la segunda fuerza de extracción en el estudio junto con la química y, en su aplicación, reside una de las innovaciones del estudio.

El estudio se ha comenzado sin aplicación de corriente eléctrica, o sea, apenas con la fuerza de extracción química, y se ha continuado con corrientes eléctricas sucesivamente más altas empezando en los 200 mA con incrementos de

200 mA hasta los 1000mA. Se hizo también una extracción complementaria con una corriente eléctrica radical de 2500 mA.

Para las condiciones de extracción se han fijado las variables optimizadas anteriormente con una concentración de ácido cítrico de 0,8 mol/l y una razón líquido-sólido entre la masa seca de muestra y el volumen de solución de ácido cítrico de 10. La variable “tiempo de extracción”, aun sin optimización, se fija en los 360 minutos (6 horas) como en las etapas anteriores (tabla 22).

Tabla 4.22 – Condiciones de extracción para la optimización de la corriente eléctrica aplicada en el proceso.

Parámetro	Valor
Masa de muestra seca (g)	50
Volumen de disolución de reactivo (ml)	500
Relación líquido/sólido (v/w)	10/1
Velocidad de agitación (rpm)	600
Concentración de ácido cítrico (mol/l)	0,8
Intensidad de corriente (mA)	0-2500
Tiempo de extracción (h)	6

El etiquetado de las muestras también se ha realizado de manera análoga a como se hizo con las anteriores. Ahora se han utilizado las letras CE seguidas de unos números que indican la intensidad de corriente y del número de experimento para cada repetición):

- CE00.1, CE00.2, CE00.3 y CE00.4 son las cuatro repeticiones para la intensidad de corriente de 0 mA.
- CE20.1, CE20.2, CE20.3 y CE20.4 son las cuatro repeticiones para la intensidad de corriente de 200 mA.
- CE40.1, CE40.2, CE40.3 y CE40.4 son las cuatro repeticiones para la intensidad de corriente de 400 mA.
- CE60.1, CE60.2, CE60.3 y CE60.4 son las cuatro repeticiones para la intensidad de corriente de 600 mA.

- CE80.1, CE80.2, CE80.3 y CE80.4 son las cuatro repeticiones para la intensidad de corriente de 800 mA.
- CE100.1, CE100.2, CE100.3 y CE100.4 son las cuatro repeticiones para la intensidad de corriente de 1000 mA.
- CE250.1, CE250.2, CE250.3 y CE250.4 son las cuatro repeticiones para la intensidad de corriente de 2500 mA.

La garantía de la reproducibilidad de la etapa de estudio de la corriente eléctrica indica que el proceso se ha conducido dentro del 10% fijado como máximo para el coeficiente de variación de las variables de proceso. De hecho, la mayoría de los valores obtenidos para los coeficientes de variación son muy bajos. Los valores obtenidos para la temperatura, la corriente eléctrica y el potencial aplicado, sus desviaciones estándar y respectivos coeficientes de variación se presentan en las Tablas C28 a C34 y como gráficos en las Figuras D17 a D23 del Anejo D.

El resultado de la extracción muestra que el As tiene una sensibilidad moderada a la aplicación de corriente eléctrica dado que el incremento de la extracción entre no aplicar corriente eléctrica y la extracción cuando se aplica la corriente que más extrae (800 mA) es de un 30,65%. Los porcentajes de As extraído con el tratamiento electroquímico fluctúan entre el 29,92 % para la intensidad de corriente más alta (2500 mA) y el 68,28 % obtenido para 800 mA.

Los coeficientes de variación de las repeticiones de las concentraciones de As extraídas del residuo oscilan entre 0,62% y 10,42%, estando la mayoría de los valores por debajo del 5%. En la Figura 4.89 se presentan los resultados de las extracciones de optimización de la corriente eléctrica para el As y su respectiva desviación estándar. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla C35 del Anejo C.

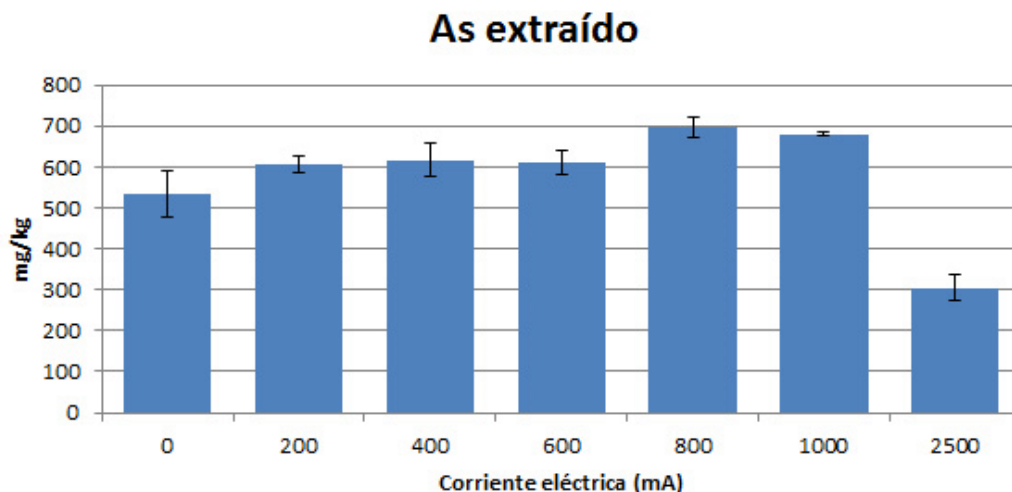


Figura 4.89 – Concentración del As extraído de la muestra compuesta I para los diferentes valores de corriente eléctrica.

Para el Fe, la influencia de la corriente eléctrica es más drástica siendo 6,5 veces superior la extracción electroquímica con 1000 mA que la extracción química simplemente con ácido cítrico. En el peor de los casos (200 mA) la extracción electroquímica alcanzada es un 25 % más alta que la obtenida por extracción química. Para una intensidad de corriente de 2500 mA se ha obtenido una extracción del 126,42 % del Fe de la muestra lo que, a todas luces, es imposible ya que no puede extraerse más cantidad de Fe que la que tiene la muestra original. Este hecho puede justificarse por un fenómeno que se observó al aplicar 2500 mA: se apreció cierta sangría de la varilla de acero utilizada para la agitación. La sangría se observa directamente en la varilla porque después de la extracción presenta una superficie más rugosa y se observa también en el color de la solución de extracción que gana una tonalidad oscura. Dado que el acero inoxidable tiene como componente fundamental hierro (Balmforth & Lippold, 2000) es obvio que el Fe de la varilla que pasó a la solución falseó los resultados haciendo que la cantidad de Fe medida fuera muy superior a la que realmente se había extraído. El fenómeno de sangrado no se observó en ninguna de las otras extracciones por lo que los resultados obtenidos en esos casos se pueden considerar correctos. La corrosión del acero en un medio ácido está documentada (González, 1989) y su aceleración en presencia de corriente eléctrica también (Matsumura, 2012).

En la Figura 4.90 se presentan los resultados de las extracciones de optimización para el Fe y respectivas desviaciones estándar. En la Tabla C35 del Anejo C se presentan los valores obtenidos en las repeticiones de todas las extracciones de Fe, sus desviaciones estándar y respectivos coeficientes de variación que varían entre el 2,82 % y el 6,78 %.

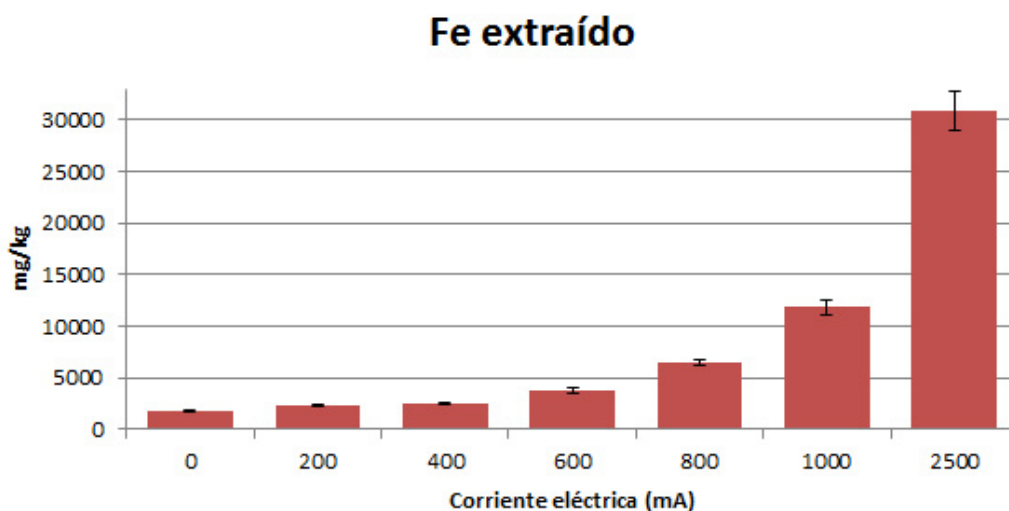


Figura 4.90 – Concentración del Fe extraído de la muestra compuesta I para los diferentes valores de corriente eléctrica.

La extracción del Mn, tal como la extracción del Fe, aumenta con la corriente eléctrica. Tiene una progresión desde el 38,07 % para la extracción sin corriente eléctrica hasta el 66,66 % para la extracción con 800 mA. Para la corriente de 1000 mA y 2500 mA los resultados indican que se ha extraído un 116,11 % y un 262,14 %, respectivamente, del Mn total presente en la muestra. Obviamente esto es imposible ya que no se puede extraer más Mn que el presente en la muestra. La justificación está nuevamente en el sangrado de la varilla de acero inoxidable detectado para la mayor intensidad de corriente utilizada. Dado que el manganeso es un elemento básico en todos los aceros comerciales, y que el acero puede tener porcentajes de Mn desde algunas décimas hasta varias unidades pudiendo incluso llegar a un 15% en aceros de la serie 200 (ASSDA, 2006), es claro que la concentración excesiva de Mn extraído no proviene sólo de la muestra sino también del acero inoxidable de la varilla de agitación y que la degradación

de la misma, aunque no se observara externamente, ya comenzó con 1000 mA de intensidad de corriente.

Los coeficientes de variación de las repeticiones de las extracciones oscilan entre 0,81% y 6,93%; en general, la variabilidad de los resultados es baja lo que da robustez a los resultados. En la Figura 4.91 se presentan los resultados de las extracciones de Mn y de las desviaciones estándar. En la Tabla C35 del Anejo C se presentan los valores de todas las repeticiones, las medias, desviaciones estándar y coeficientes de correlación.

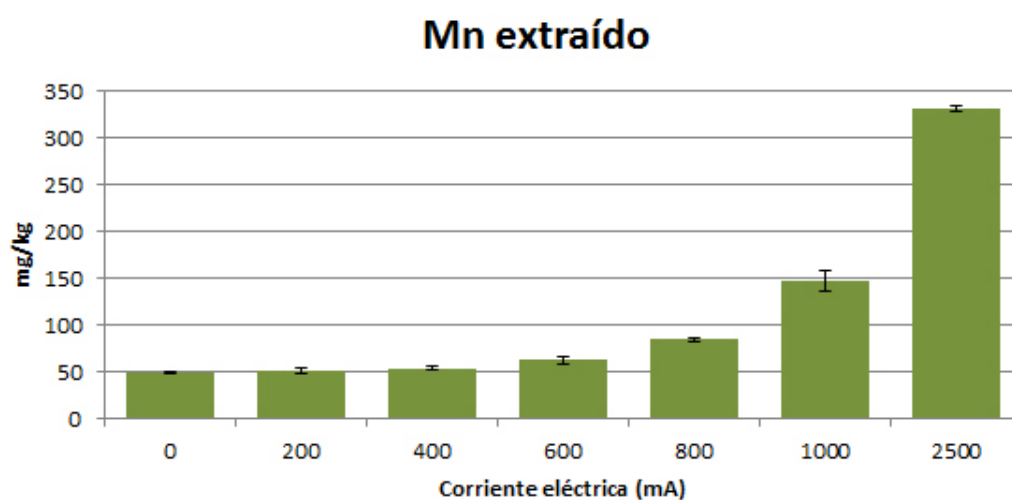


Figura 4.91 – Concentración del Mn extraído de la muestra compuesta I para los diferentes valores de corriente eléctrica.

En la figura 4.92 se puede ver que el efecto de la corriente eléctrica en la extracción de Fe y Mn es similar pero difiere del obtenido para el As. Como ya se ha indicado con anterioridad, no hay ningún estudio sobre la extracción electroquímica de estos compuestos con ácido cítrico pero otros estudios realizados con otros reactivos de extracción sí que han mostrado un aumento en la extracción de As (Baek *et al.*, 2009), de Fe (Sivapullaiah *et al.*, 2015) o de Mn (Greičiūtė y Vasarevičius, 2007) con el aumento de la intensidad de la corriente aplicada. Aunque también hay que reseñar que hay investigadores que han indicado que no siempre existe ese efecto ya que con algunos reactivos de extracción no se observa (Yuan y Chiang, 2008) y otros que dicen que existe la

posibilidad de que haya un límite superior en la intensidad del campo aplicado que marque el máximo rendimiento de extracción como consecuencia de restricciones operacionales tales como un incremento en la temperatura (Genc *et al.*, 2009). Todo esto estaría de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo en el que se ha observado un aumento del rendimiento de extracción con la intensidad del campo eléctrico con un valor límite para el As.

Sin embargo, hay otro factor que hay que tener en cuenta y es el sangrado de la varilla de agitación (comprobado a 2500 mA pero, probablemente, ya producido a 1000 mA) que aumentó la cantidad de Fe presente en el medio. Aunque no hay estudios sobre el efecto de un incremento de la cantidad de Fe sobre la extracción electroquímica del As sí que los hay sobre la extracción química de As con ácido cítrico y está comprobado que hay acciones competitivas entre ambos contaminantes que hacen que la coexistencia del As con iones de Fe empeore notablemente los efectos de extracción del ácido cítrico (Min *et al.*, 2011). Por tanto, la disminución en la cantidad de As extraído podría deberse tanto al aumento de Fe en el medio como a un efecto negativo de intensidades altas de corriente.

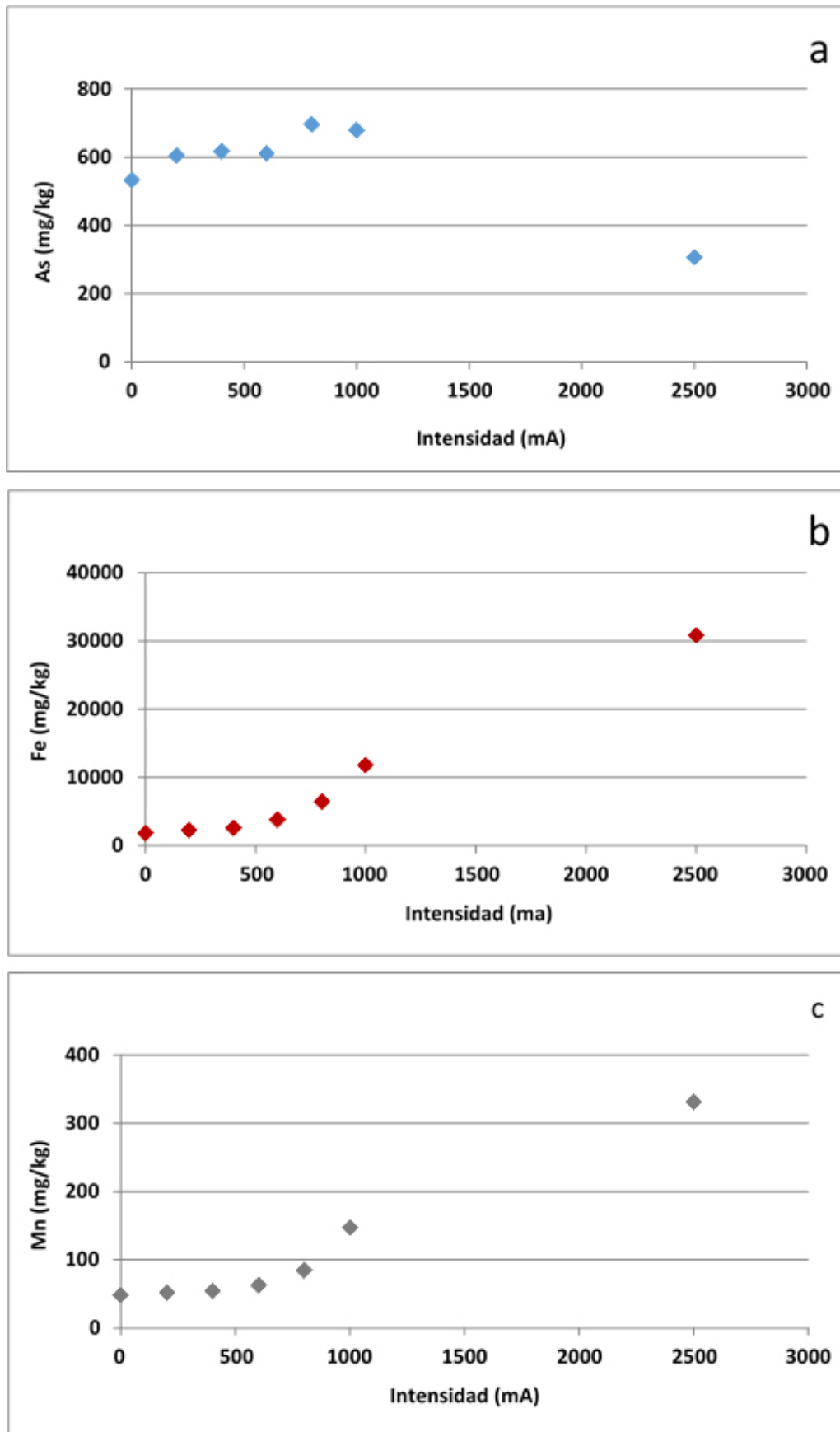


Figura 4.92 – Concentraciones de As (a), Fe (b) y Mn (c) extraídos de la muestra compuesta I para las diferentes intensidades de corriente eléctrica.

El comportamiento de la concentración los asimilables en el residuo extraído depende del elemento en cuestión. La concentración del As asimilable sólo es superior a la obtenida sin aplicación de corriente eléctrica cuando el flujo es de 200 mA. Para los restantes valores de corriente eléctrica, la concentración de As asimilable es inferior y entre los 600 y los 2500 mA se cifra entre 10 y 15 mg/kg que son valores comparables a los mínimos anteriormente detectados en otras extracciones y que es sensiblemente la mitad de la concentración original de As asimilable en la muestra compuesta I antes de las extracciones (33,34 mg/kg). El valor mínimo de As asimilable en el residuo se obtiene para una corriente de 1000 mA pero no varía mucho respecto a los obtenidos a 800 mA. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos para el As extraído.

El coeficiente de variación mínimo en todas las repeticiones es de 3,29% para los asimilables obtenidos en el residuo de la extracción de 1000 mA y el máximo de 31,43% para la extracción de 2500 mA lo que da idea de la inestabilidad del sistema para esa intensidad como consecuencia del sangrado de la varilla. En la Figura 4.93 se presentan los resultados de la determinación de As asimilable para todas las extracciones y la desviación estándar de sus respectivas repeticiones. En la Tabla C36 del Anejo C se presentan los valores de la concentración de As asimilable de todas las repeticiones, valores medios, desviaciones estándar y coeficientes de variación.

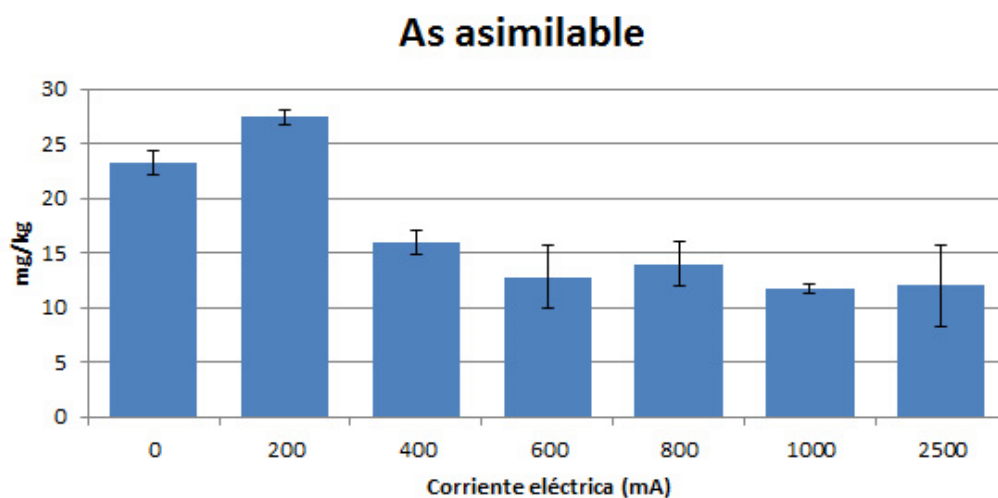


Figura 4.93 – Concentración del As asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para los diferentes valores de corriente eléctrica.

Para la concentración de Fe asimilable, el perfil alcanzado coincide con el observado en los estudios de optimización anteriores: en lugar de disminuir con la extracción, aumenta, superando los valores obtenidos en más de un 100 % el valor inicial en la muestra compuesta I. En la revisión bibliográfica realizada para justificar estos resultados no se ha encontrado ningún estudio sobre extracción electroquímica de Fe con ácido cítrico pero sí se ha encontrado un estudio de extracción electroquímica de Fe realizado con ácido acético (Sivapullaiah *et al.*, 2015) en el que se demuestra que la reducción de Fe asimilable no es proporcional a la cantidad de flujo osmótico generado en el proceso electrocinético debido a procesos de adsorción o precipitación lo que justifica los resultados encontrados en nuestro trabajo. Estos resultados también están justificados, como ya se indicó en los apartados anteriores, por el hecho de que para cierta relación molar ligando/metal, los metales pesados complejados con ácidos orgánicos tienen mayor afinidad por las superficies de un adsorbente como el suelo que por pasar a disolución (Violante *et al.*, 2010).

El hecho de que sólo se haya apreciado este fenómeno para el Fe se debe, como también se comentó anteriormente, a que la afinidad de los complejos por el sólido depende de la naturaleza y la concentración del catión y del ligando orgánico incluido en los complejos así como de las propiedades mineralógicas y superficiales del adsorbente y el pH (Violante *et al.*, 2008) lo que explica que, en nuestro caso, sólo para el Fe se produzca el fenómeno de adsorción ya que es el metal que está en mayor concentración en los residuos estudiados y el que, por tanto, presenta una relación molar de ácido cítrico/metal muy baja respecto a las presentadas por el As o el Mn.

Los coeficientes de variación para el Fe asimilable han variado entre un 2,21% y un 5,55 % para todos los casos excepto dos para los que han tenido valores en torno al 20 %. Aunque estos valores son un poco altos entran dentro del error del método de análisis ICP e indican que, cuando se analizaron esas muestras, era preciso hacer un recalibrado del aparato lo que se hizo para las muestras siguientes. En la Figura 4.94 se presenta el resultado de la determinación de Fe

asimilable en el residuo después de sujeto a corrientes eléctricas crecientes. En la Tabla C36 del Anejo C se presentan los valores de concentración de Fe asimilable obtenidos para las repeticiones, sus valores medios, desviaciones estándar y coeficientes de variación.

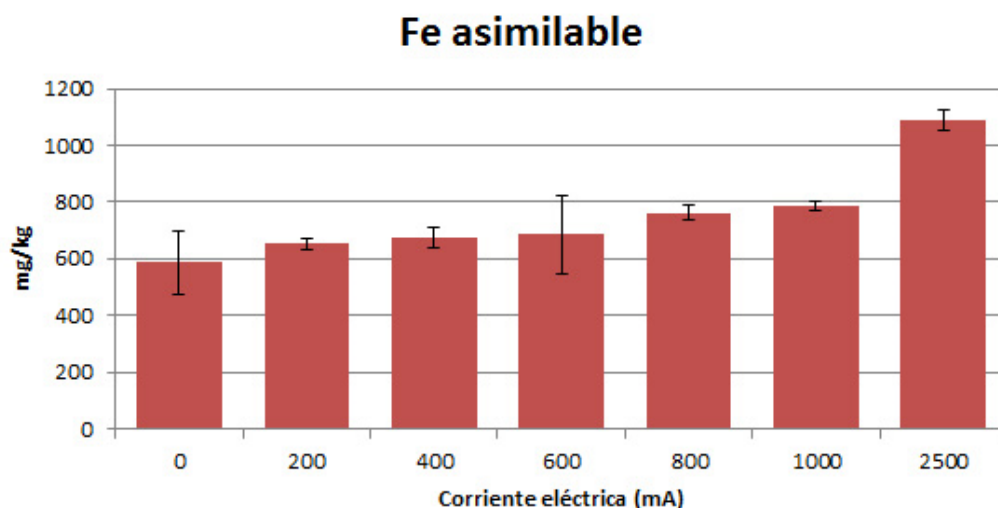


Figura 4.94 – Concentración del Fe asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para los diferentes valores de corriente eléctrica.

El aumento de la corriente eléctrica en la extracción no parece tener influencia en la concentración de Mn asimilable en el residuo ya que los valores obtenidos para el residuo tratado con diferentes valores de corriente eléctrica aplicada (12,91 mg/kg - 15,33 mg/kg) son del mismo orden que los obtenidos para la extracción sin corriente eléctrica (13,58 mg/kg).

Los coeficientes de variación obtenidos en las repeticiones de la determinación del Mn asimilables para diferentes valores de corriente eléctrica oscilan entre 1,41% y 8,67%. En la Figura 4.95 se presentan los resultados de la determinación del Mn asimilable y respectivas desviaciones estándar de las repeticiones. En la Tabla C36 del Anejo C se presentan los valores de Mn asimilable obtenidos en cada repetición, sus medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación.

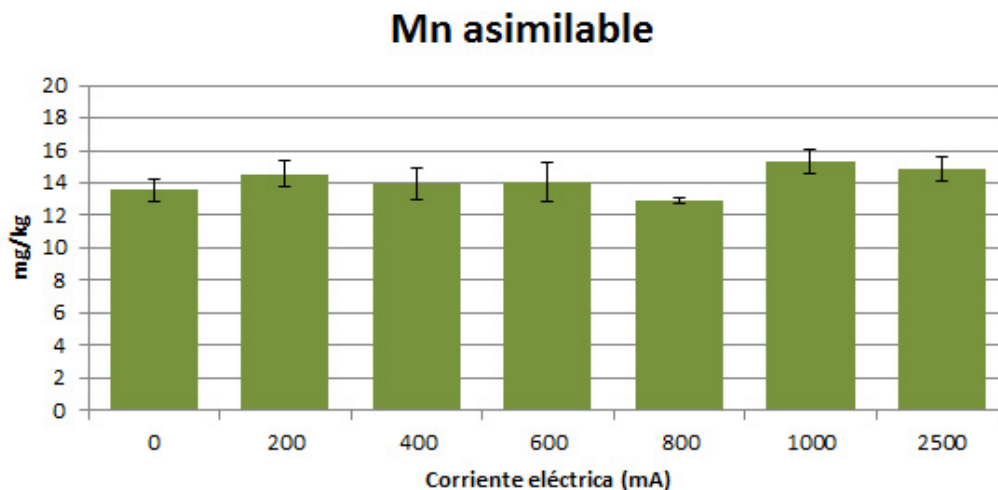


Figura 4.95 – Concentración del Mn asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para los diferentes valores de corriente eléctrica.

El efecto de la intensidad de la corriente es pues totalmente diferente en el As, el Fe y el Mn asimilables residuales (Figura 4.96). Para el As se observa una disminución con el aumento de la intensidad, excepto para el punto correspondiente a 200 mA que parece ser una anomalía ya que todos los demás siguen la tendencia indicada; además, se mantiene la relación que debe existir entre la cantidad asimilable residual y la cantidad de elemento que no ha sido extraída en el proceso excepto para el punto anómalo de 200 mA y para el de 2500 mA como consecuencia de la liberación de Fe de la varilla al medio.

Sin embargo, para Fe y Mn asimilables se observa un aumento de la cantidad asimilable con el incremento de intensidad que parece indicar que el proceso electroquímico no favorece la eliminación de esos elementos asimilables.

Por otra parte, la lógica relación que debería existir entre la cantidad asimilable residual y la cantidad de elemento que no ha sido extraída en el proceso no se observa para las intensidades altas. Esto parece indicar que el aumento de intensidad de corriente eléctrica en el medio favorece procesos de precipitación o adsorción en la muestra junto a los comprobados procesos de corrosión de la varilla que falsean los resultados de las cantidades de contaminantes extraídas y asimilables.

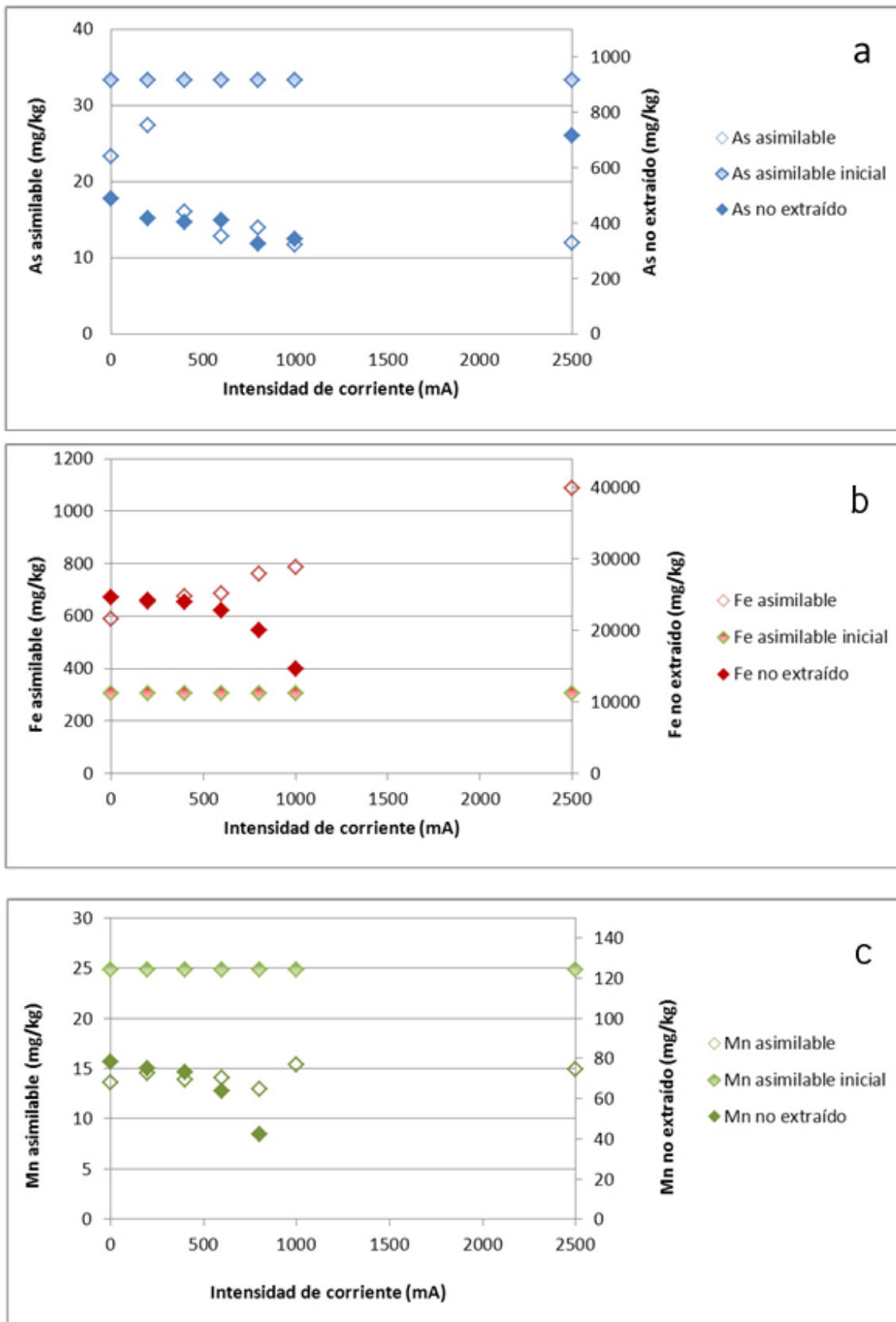


Figura 4.96 – Concentraciones de elementos asimilables iniciales y asimilables y no extraídos después del tratamiento electroquímico para: a) As, b) Fe, c) Mn. Influencia de la intensidad de corriente.

El hecho de que la relación entre el Fe asimilable retenido en la muestra tratada y la intensidad de corriente sea una relación lineal con un coeficiente de regresión de 0,9927 (Figura 4.97) parece indicar que la influencia del sangrado de la varilla (sólo observado para intensidades altas) es mínima en comparación con la influencia que la intensidad de la corriente eléctrica tiene sobre la cantidad de Fe adsorbido en el sólido.

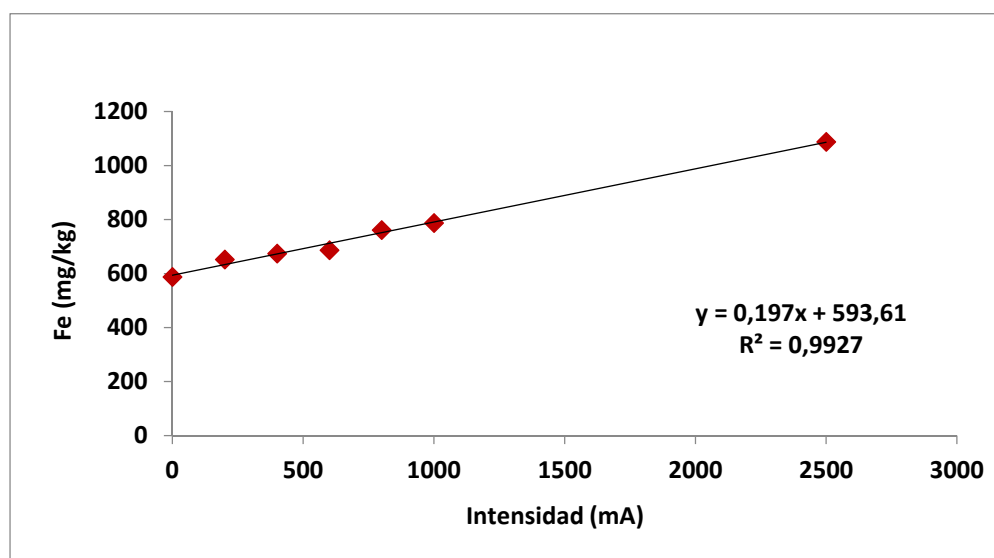


Figura 4.97 – Correlación entre la cantidad de Fe asimilable en la muestra I tratada electroquímicamente y la intensidad de corriente.

Sin embargo, dicho sangrado sí que parece influir notablemente en la cantidad de Fe extraído. Las sospechas de interferencia del material de la varilla disuelto por las condiciones extremas de extracción se pueden confirmar si se compara la concentración extraída de Fe (muy mayoritaria en términos másicos en relación con otros constituyentes extraíbles de la muestra) con la pérdida de masa del residuo extraído determinada por peso de la muestra antes y después de la extracción. Se verifica que, para el metal más abundante que es el Fe, la pérdida de masa de la muestra acompaña la extracción de Fe en la solución hasta la extracción con 600 mA. Los resultados muestran que para la extracción de 800 mA, aparentemente ya podrá haber algún Fe proveniente de la varilla, aunque mínimo, porque se verifica una pequeña pérdida de proporcionalidad entre extracción de Fe y la pérdida de masa de la muestra. En relación con la extracción

a 1000 mA esta falta de proporcionalidad es evidente aunque, visualmente, sólo se ha observado sangría de la varilla en la extracción de 2500 mA; de hecho, la posibilidad de degradación de la varilla para una intensidad de corriente de 1000 mA ya se indicó al hacer el análisis de Mn extraído. El gráfico de la Figura 4.98 muestra que la “extracción” de Fe con 2500 mA es unas tres veces superior a lo que sería de esperar por comparación con la proporción calculada con los diferenciales de masa de la muestra. Esta diferencia es también unas diez veces superior en relación a los valores máximos ya extraídos en las optimizaciones anteriores.

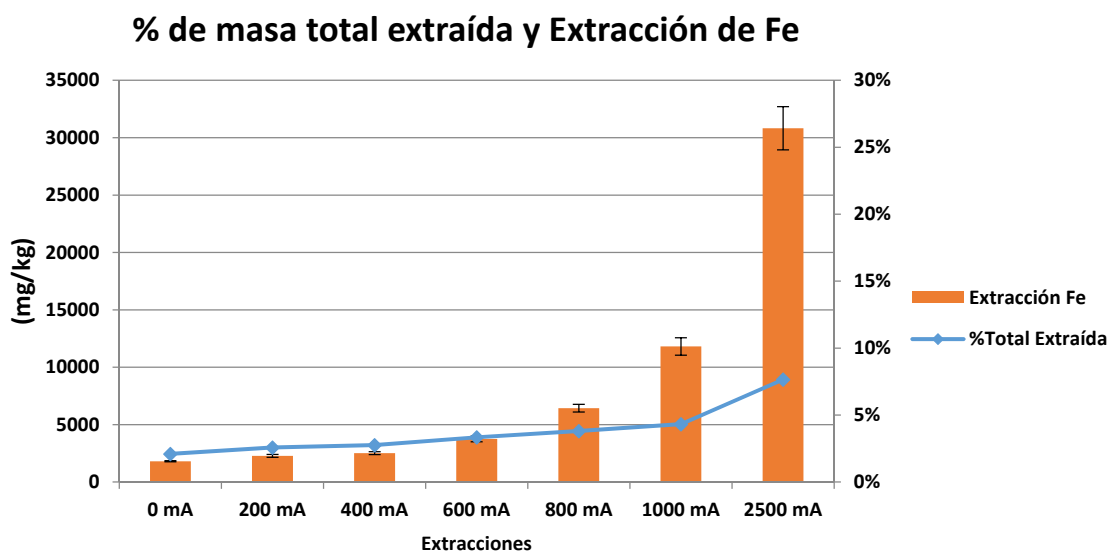


Figura 4.98 – Porcentaje de masa total extraída, obtenida por diferencia entre las masas secas del residuo antes y después de la extracción y comparación con la masa de Fe extraída. Influencia de la intensidad de corriente eléctrica.

Las conclusiones que pueden sacarse de los resultados obtenidos son las siguientes:

- Los valores de los coeficientes de variación obtenidos para las repeticiones de las concentraciones de As y metales asimilables, una vez más, son superiores en su mayoría a los valores de coeficiente de variación para las concentraciones obtenidas para As y metales totales. De todas las determinaciones, extraíbles y asimilables, el 90 % de los

coeficientes de variación no superó el límite fijado del 10 %, atribuyéndose los valores que sí superaban ese límite a problemas de descalibrado del aparato de ICP que fueron subsanados una vez detectados.

- La mejor opción de corriente eléctrica a aplicar en las extracciones es de 800 mA porque es la que maximiza la extracción de As, permite un valor de As asimilable cercano a los mínimos determinados y evita un deterioro significativo del acero en caso de ser utilizado este material en la varilla de agitación.

Por tanto, a partir de ahora, todos los experimentos se realizarán con una intensidad de corriente eléctrica de 800 mA.

4.5.4 – Optimización del tiempo de extracción

Para la última etapa de optimización se ha estudiado la influencia del tiempo de extracción en la concentración de As, Fe y Mn extraída y en la concentración de asimilables de los mismos metales. Se mantienen los valores anteriormente optimizados para una concentración de 0,8 mol/l, razón líquido-sólido de 10 y corriente eléctrica aplicada de 800mA. Los tiempos de extracción estudiados son de 1.5, 3, 6, 9, 12, 18 y 24 horas (Tabla 4.23).

Tabla 4.23 – Condiciones de extracción para la optimización del tiempo de extracción utilizado en el proceso.

Parámetro	Valor
Masa de muestra seca (g)	50
Volumen de disolución de reactivo (ml)	500
Relación líquido/sólido (v/w)	10/1
Velocidad de agitación (rpm)	600
Concentración de ácido cítrico (mol/l)	0,8
Intensidad de corriente (mA)	800
Tiempo de extracción (h)	1,5-24

El etiquetado de las muestras se ha realizado como se hizo en los estudios anteriores. Ahora se ha utilizado la letra T seguidas de unos números que indican el tiempo de extracción y del número de experimento para cada repetición):

- T1,5.1, T1,5.2 y T1,5.3 son las tres repeticiones para el tiempo de extracción de 1,5 horas.
- T3.1, T3.2 y T3.3 son las tres repeticiones para el tiempo de extracción de 3 horas.
- T6.1, T6.2 y T6.3 son las tres repeticiones para el tiempo de extracción de 6 horas.
- T9.1, T9.2 y T9.3 son las tres repeticiones para el tiempo de extracción de 9 horas.
- T12.1, T12.2 y T12.3 son las tres repeticiones para el tiempo de extracción de 12 horas.
- T18.1, T18.2 y T18.3 son las tres repeticiones para el tiempo de extracción de 18 horas.
- T24.1, T24.2 y T24.3 son las tres repeticiones para el tiempo de extracción de 24 horas.

La reproducibilidad del proceso ha sido buena con la mayoría de los valores de temperatura, corriente eléctrica y potencial aplicado en las extracciones con coeficientes de variación inferiores a 3% aunque algunos valores puntuales son

superiores a 10% en los primeros minutos de extracción. En una de las repeticiones de la extracción de 12 horas de duración, el potencial aplicado ha resultado algo desfasado respecto al aplicado en las otras extracciones para 12 horas. En este caso el coeficiente de variación del potencial tiene muchos valores de 10 a 11 % pero lo más importante es que los de la temperatura y la corriente eléctrica tienen baja variación. En las Figuras D24 a D30 del Anejo D se presenta, en forma gráfica, la evolución de las variables de proceso durante las repeticiones de las extracciones para todos los tiempos de extracción estudiados y, en las Tablas C37 a C43 del Anejo C, se incluyen los valores obtenidos, sus medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación.

La influencia del tiempo de extracción sobre la cantidad de As extraído está representada en la Figura 4.99. Los resultados obtenidos han mostrado porcentajes de extracción de este contaminante que van desde el 59,72 % al 69,83 %, estando la cantidad extraída al cabo de 1,5 horas ya en torno al 60 %. Los coeficientes de variación obtenidos para la concentración de As extraído en las repeticiones de cada tiempo de extracción oscilan entre un mínimo de 1,15% y un máximo de 9,00%. En la Figura 4.99 se presenta de forma gráfica las concentraciones de As extraídas para cada tiempo de extracción y la respectiva desviación estándar. En la Tabla C44 del Anejo C se presentan los valores obtenidos de extracción de As en todas las repeticiones de todos los tiempos de extracción, sus valores medios, desviaciones estándar y coeficientes de variación.

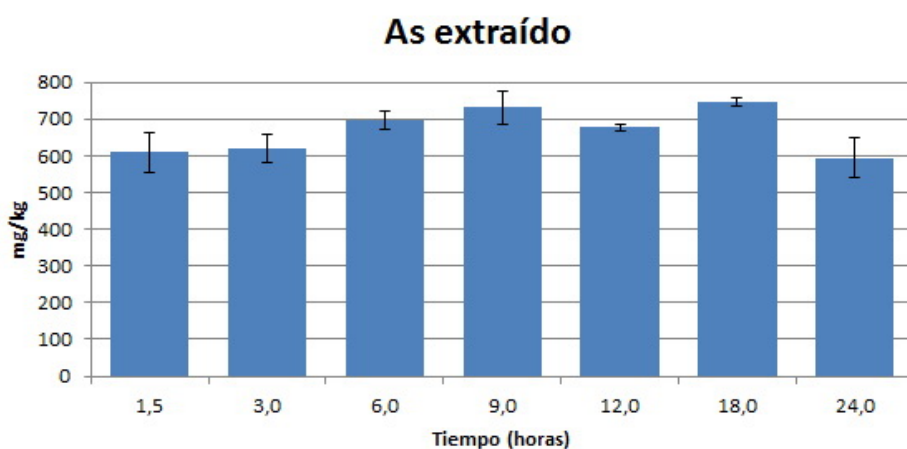


Figura 4.99 – Concentración del As extraído de la muestra compuesta I para los diferentes tiempos de extracción.

La extracción de Fe aumenta con el aumento del tiempo de extracción, obteniéndose porcentajes de extracción entre el 11,25 % para 1,5 horas de extracción y el 68,25 % para 24 horas. Los coeficientes de variación de la concentración de Fe extraído en las repeticiones oscilan entre 0,49% y 9,92%. En la Figura 4.100 se presentan las concentraciones de Fe extraídas para cada tiempo de extracción y respectivas desviaciones estándar. En la Tabla C44 del Anejo C presentan las concentraciones extraídas en todas las repeticiones, sus medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación.

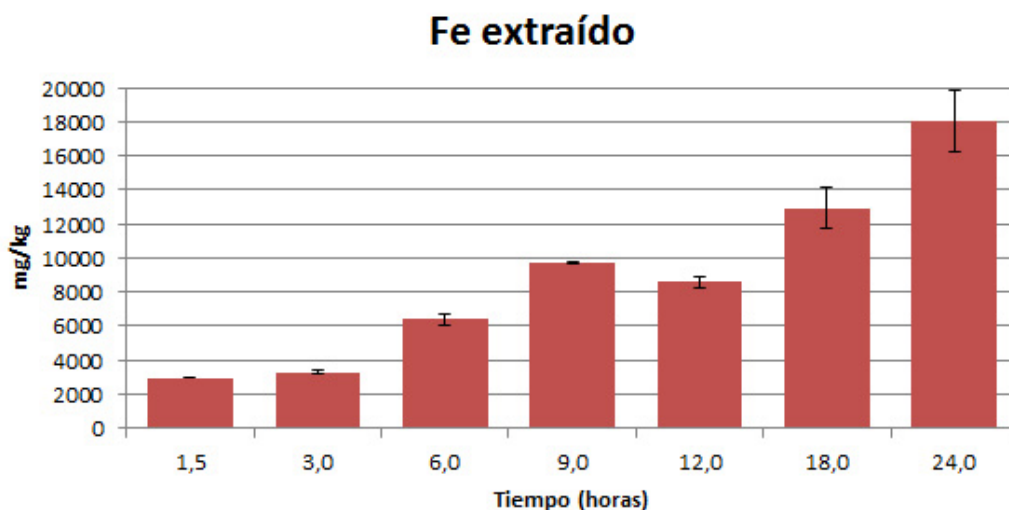


Figura 4.100 – Concentración del Fe extraído de la muestra compuesta I para los diferentes tiempos de extracción.

El perfil de concentración extraída de Mn también es creciente con el aumento del tiempo de extracción llegándose a la extracción total a las 18 horas y obteniéndose un 164,43 % de extracción a las 24 horas. Nuevamente aquí los resultados indican que se extrae más Mn del presente en la muestra lo que no es posible. Estos resultados parecen indicar que el efecto de la corriente sobre el deterioro de la varilla de agitación es función, además de la intensidad de dicha corriente, del tiempo que está pasando y que, mientras el efecto no se nota para tiempos inferiores, si que es remarcable cuando la extracción dura más de 12 horas. Ya en el apartado anterior los resultados sugerían que podía haber un cierto

sangrado para la varilla trabajando con una intensidad de corriente de 800 mA y aquí se confirma que así es para tiempos de extracción muy largos.

El coeficiente de variación de las repeticiones de las extracciones de Mn oscila entre 0,17% y 11,80%. En la figura 4.101 se presenta la concentraciones extraídas de Mn y sus desviaciones estándar. En la Tabla C44 del Anejo C se presentan los valores medios, las desviaciones estándar y los coeficientes de variación obtenidos en la extracción de Mn para cada repetición.

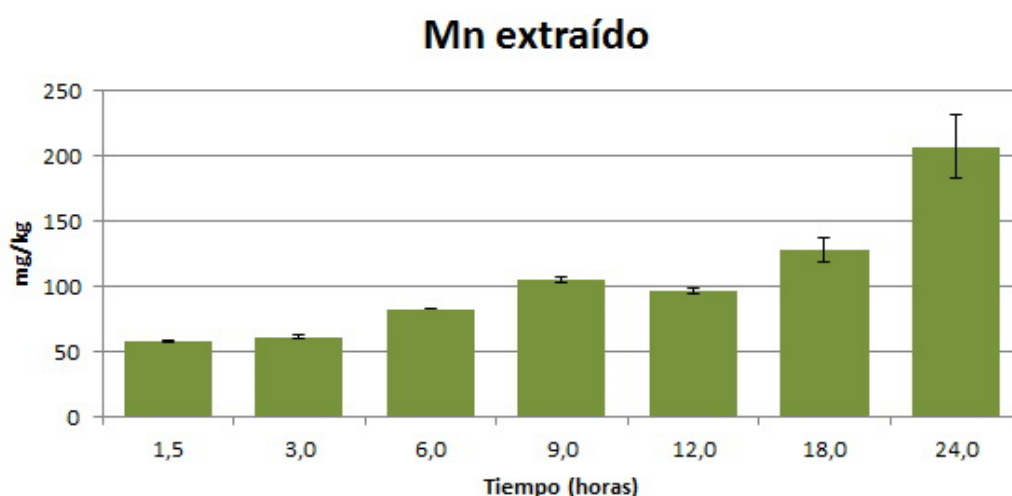


Figura 4.101 – Concentración del Mn extraído de la muestra compuesta I para los diferentes tiempos de extracción.

En la figura 4.102 se puede comparar el efecto del tiempo sobre la extracción del As, el Fe y el Mn presentes en la muestra compuesta I. En ella se puede apreciar cómo, en el caso del As, la mayor velocidad de extracción se alcanza en los primeros minutos disminuyendo notablemente a medida que aumenta el tiempo de extracción lo que hace que se obtenga una curva asintótica para este elemento. No existen estudios sobre la influencia del tiempo sobre la extracción electroquímica de As utilizando ácido cítrico como agente de extracción pero estudios realizados sobre su extracción química con oxalato (Kim y Baek, 2015; Lee *et al.*, 2015) o con ácido cítrico (Jang *et al.*, 2005) han mostrado perfiles similares al obtenido. En el caso del Fe y el Mn, la velocidad inicial de

extracción resulta ser mucho menor que para el As y, aunque para el Mn parece tender a una asíntota como ocurre para el As, en el caso del Fe la velocidad de extracción es prácticamente constante con el tiempo. Tampoco hay resultados sobre la extracción electroquímica de Fe y Mn con ácido cítrico si bien otros autores también han observado un aumento del Mn extraído al hacer extracciones químicas con ácido sulfúrico (Santos *et al.*, 2015) o de Fe extraído al hacer extracciones químicas con oxalato (Kim y Baek, 2015; Lee *et al.*, 2015) lo que concuerda con la tendencia observada en este trabajo. Sin embargo, esos mismos autores han encontrado una curva asíntótica al representar la cantidad de Fe extraído frente al tiempo.

Si se observan detenidamente las curvas obtenidas en este estudio, se puede apreciar que el punto obtenido para 24 horas parece discrepar de la tendencia de los demás puntos en todas las gráficas: en el caso del As la cantidad extraída disminuye respecto a las anteriores y, en el caso del Fe y el Mn, aumenta. Este hecho puede estar justificado por el efecto del sangrado de la varilla de agitación para tiempos de extracción tan altos como 24 horas que justifica una elevación en la concentración de Fe y Mn presentes en la fase líquida procedente de la extracción y una disminución de As como consecuencia de un incremento de Fe en el medio ya que, como se comentó en el apartado anterior, está comprobado que hay acciones competitivas entre ambos contaminantes que hacen que la coexistencia del As con iones de Fe empeore notablemente los efectos de extracción del ácido cítrico (Min *et al.*, 2011). La eliminación de los puntos correspondientes a 24 horas hace que las curvas sí que tengan una tendencia asíntótica y los resultados concuerden con los de la bibliografía.

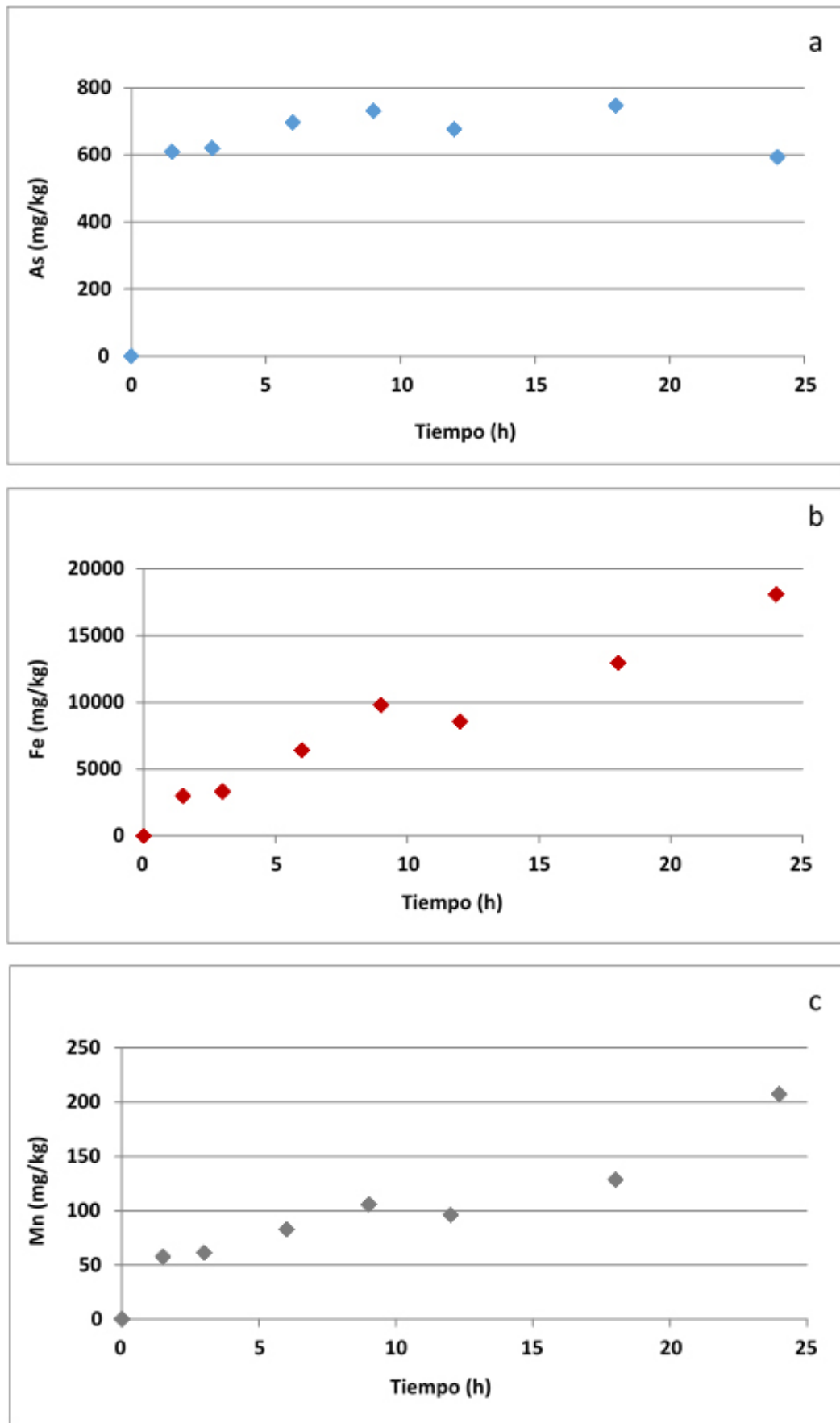


Figura 4.102 – Concentraciones de As (a), Fe (b) y Mn (c) extraídos de la muestra compuesta I para los diferentes tiempos de extracción.

El comportamiento de la concentración los asimilables en el residuo extraído también es diferente para los tres contaminantes estudiados.

La concentración de As asimilable en el residuo generado después del tratamiento electroquímico presenta un valor mínimo para un tiempo de extracción de 6 horas que indica que se ha eliminado un 58 % del As asimilable que tenía la muestra original. El valor obtenido al final de 9 horas es muy próximo (53,68 % del As asimilable inicial eliminado) lo que indica que la extracción durante tiempos entre 6 y 9 horas es la que menor concentración de As asimilable produce, dado que se da la particularidad de que el resultado obtenido para 6 horas de extracción, a pesar de ser menor que para 9 horas, tiene una desviación estándar bastante superior. Los coeficientes de variación obtenidos para las repeticiones de todos los tiempos de extracción han oscilado entre 2,39% y 16,60% y como en las etapas anteriores, este proceso de determinación de las concentraciones asimilables amplifica los coeficientes de variación, lo que puede retirar objetividad a la decisión de los mismos resultados. En la Figura 4.103 se presentan los resultados de la determinación del As asimilable y respectivas desviaciones estándar. En las Tabla C45 del Anejo C se presentan todos los valores de concentraciones de As asimilable determinadas, los valores medios, sus desviaciones estándar y coeficientes de variación.

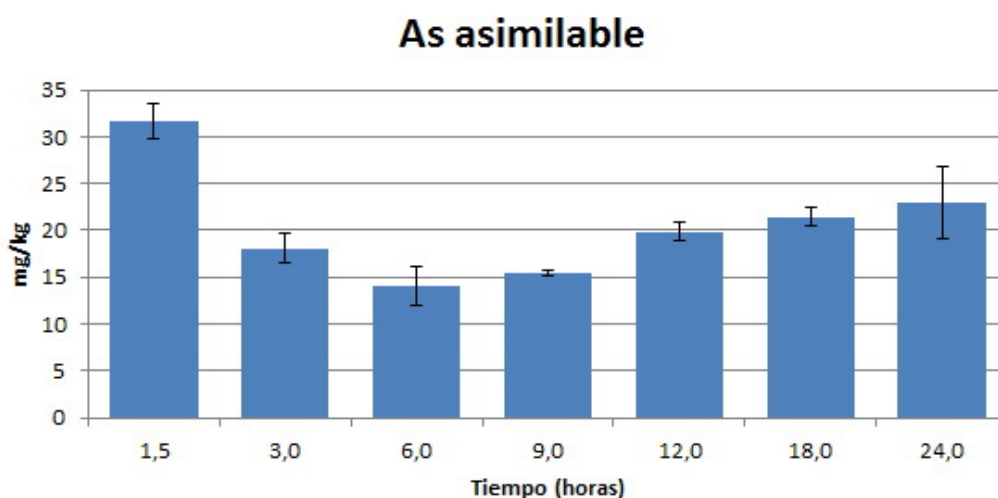


Figura 4.103 – Concentración del As asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para los diferentes tiempos de extracción.

Una vez más, para la concentración de Fe asimilable, el perfil obtenido concuerda con el obtenido en los estudios de optimización anteriores. Con la extracción se produce un aumento en lugar de una disminución, superando los valores obtenidos en más de un 100 % el valor inicial de Fe asimilable en la muestra compuesta I. Estos resultados se justifican con los estudios ya citados de otros autores que indican que, para cierta relación molar ligando/metal, los metales pesados complejados con ácidos orgánicos tienen mayor afinidad por las superficies de un adsorbente como el suelo que por pasar a disolución (Violante *et al.*, 2010) y que la afinidad de los complejos por el sólido depende de la naturaleza y la concentración del catión y del ligando orgánico incluido en los complejos así como de las propiedades mineralógicas y superficiales del adsorbente y el pH (Violante *et al.*, 2008) lo que explica que, en nuestro caso, sólo para el Fe se produzca el fenómeno de adsorción ya que es el metal que está en mayor concentración en los residuos estudiados y el que, por tanto, presenta una relación molar de ácido cítrico/metal muy baja respecto a las presentadas por el As o el Mn.

Los coeficientes de variación en los experimentos de Fe asimilable han oscilado entre el 1,02 y el 6,34 % excepto para los tiempos de 1,5 y 24 horas que dieron coeficientes mayores al 10 % fijado como límite que sugirieron la necesidad de realizar un recalibrado del aparato para análisis ICP.

En la Figura 4.104 se presentan los resultados obtenidos en la determinación del Fe asimilable y sus desviaciones estándar. En la Tabla C45 del Anejo C se presentan todos los valores obtenidos en las repeticiones de las determinaciones del Fe asimilable, sus valores medios, desviaciones estándar y coeficientes de variación.

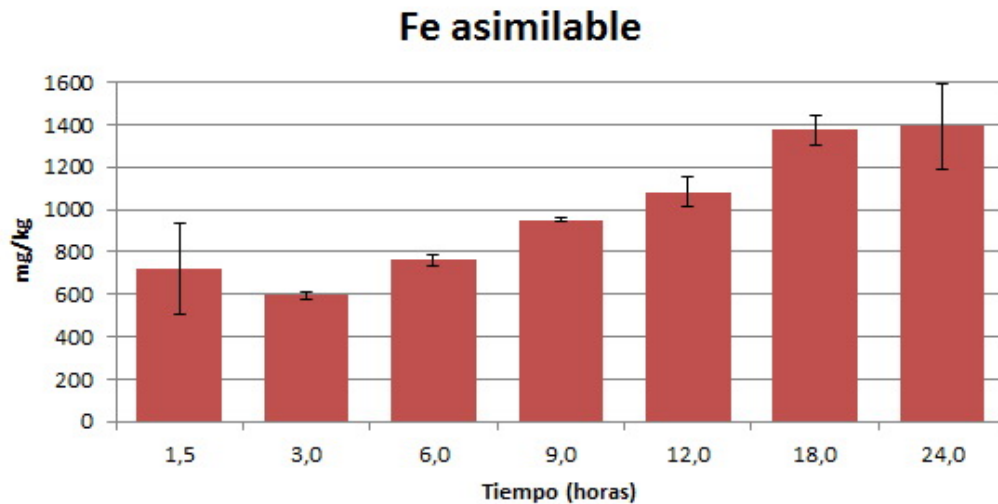


Figura 4.104 – Concentración del Fe asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para los diferentes tiempos de extracción.

El Mn asimilable presenta un valor mínimo de forma análoga a como ocurría con el As. Este valor mínimo también se encuentra para los tiempos de 6-9 horas para los que se obtiene una eliminación en torno al 50 % del Mn asimilable presente en la muestra compuesta I sin tratar. Los coeficientes de variación oscilan entre 0% y 20,12%. En la Figura 4.105 se presentan los resultados obtenidos en forma gráfica y las respectivas desviaciones estándar. En la Tabla C45 del Anejo C, se presentan todos los valores obtenidos, sus medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación.

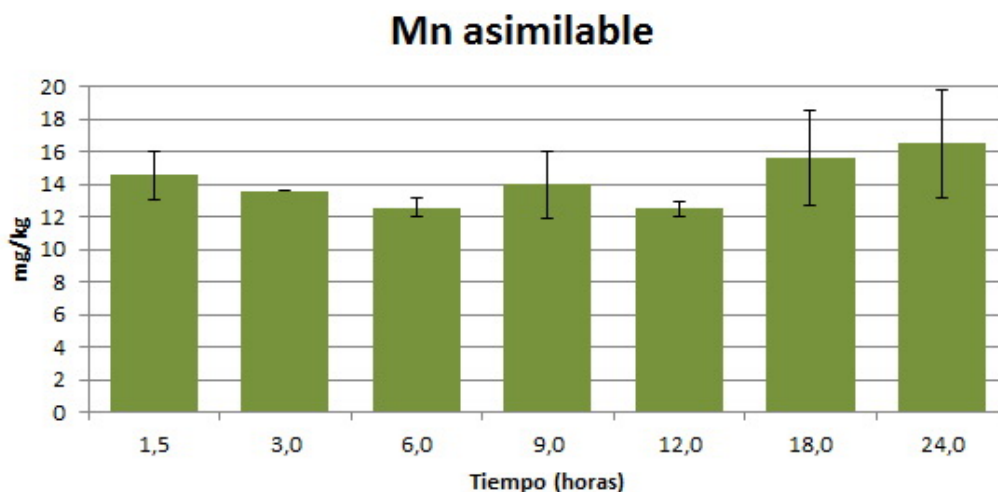


Figura 4.105 – Concentración del Mn asimilable en el residuo de las extracciones de la muestra compuesta I para los diferentes tiempos de extracción.

El efecto del tiempo parece ser pues análogo en el As, Fe y Mn asimilables residuales. Se observa para todos ellos una disminución para tiempos bajos y un aumento para tiempos altos y la lógica relación que debería existir entre la cantidad asimilable residual y la cantidad de elemento que no ha sido extraída en el proceso, no se observa para tiempos de extracción elevados (figura 4.106). Esto parece indicar que, a partir de 6 horas de extracción se favorecen los procesos de precipitación o adsorción en la muestra junto a los procesos de corrosión de la varilla de agitación con el correspondiente aumento en la cantidad de Fe y Mn depositados en el sólido que resultan perjudiciales para la eliminación de As asimilable con el consiguiente incremento del mismo.

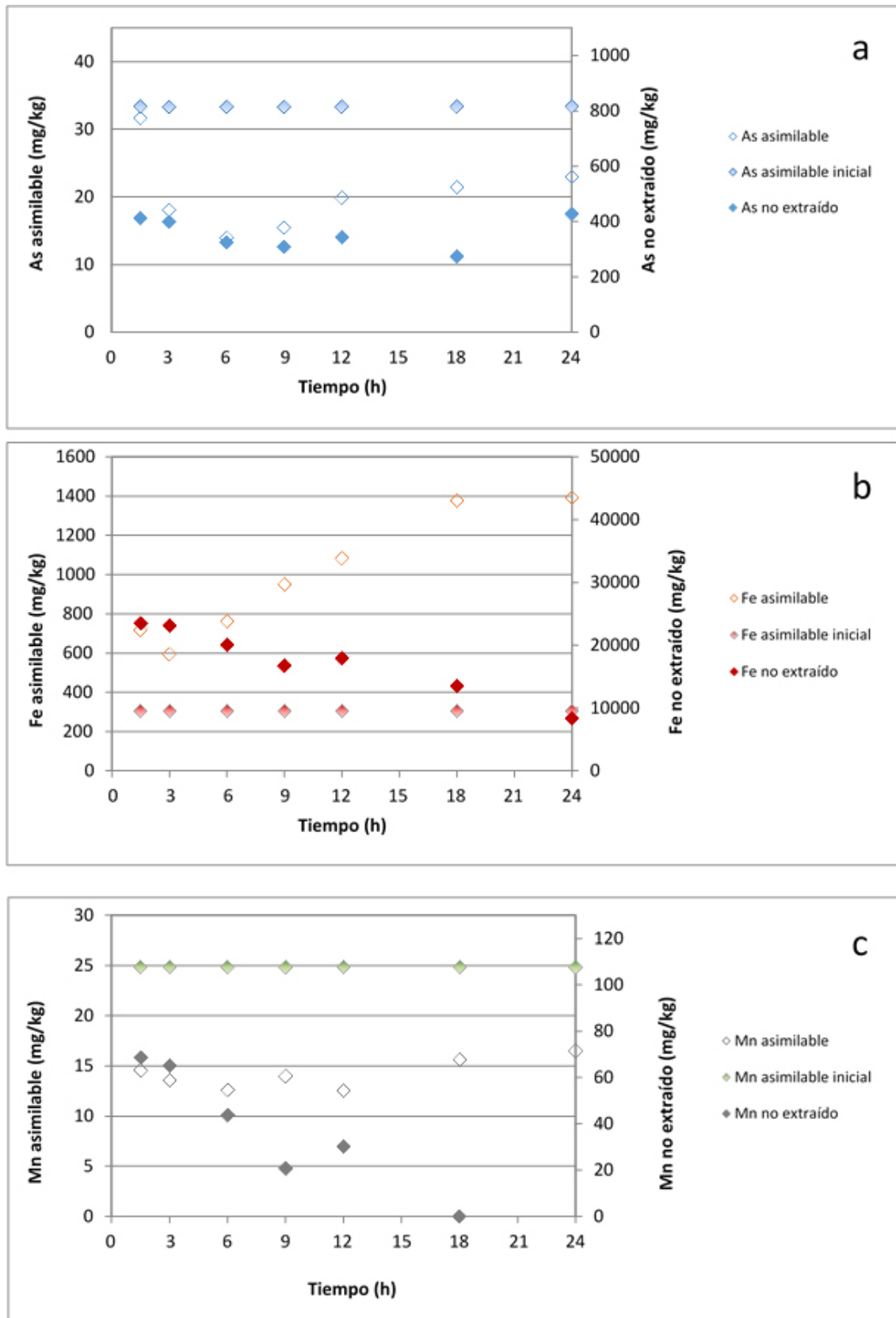


Figura 4.106 – Concentraciones de elementos asimilables iniciales y asimilables y no extraídos después del tratamiento electroquímico para: a) As, b) Fe, c) Mn. Influencia del tiempo de extracción.

Con el fin de comprobar la interferencia del material de la varilla disuelto para tiempos muy altos de extracción se comparó, también aquí, la concentración extraída de Fe (mayoritaria en términos másicos en relación con otros constituyentes extraíbles de la muestra) con la pérdida de masa del residuo extraído determinada por peso de la muestra antes y después de la extracción. En este caso se comprueba que, para el metal más abundante que es el Fe, la pérdida de masa de la muestra acompaña la extracción de Fe en la solución hasta un tiempo de extracción de 3 horas. Los resultados muestran que, para 6 horas de extracción, aparentemente ya podrá haber algún Fe proveniente de la varilla, aunque mínimo, porque se verifica una pequeña pérdida de proporcionalidad entre extracción de Fe y la pérdida de masa de la muestra. En relación con las extracciones de más de 9 horas la falta de proporcionalidad es obvia (figura 4.107) lo que indica la dependencia del deterioro de la varilla no sólo de la intensidad de la corriente aplicada sino también del tiempo de duración de aplicación de la misma.

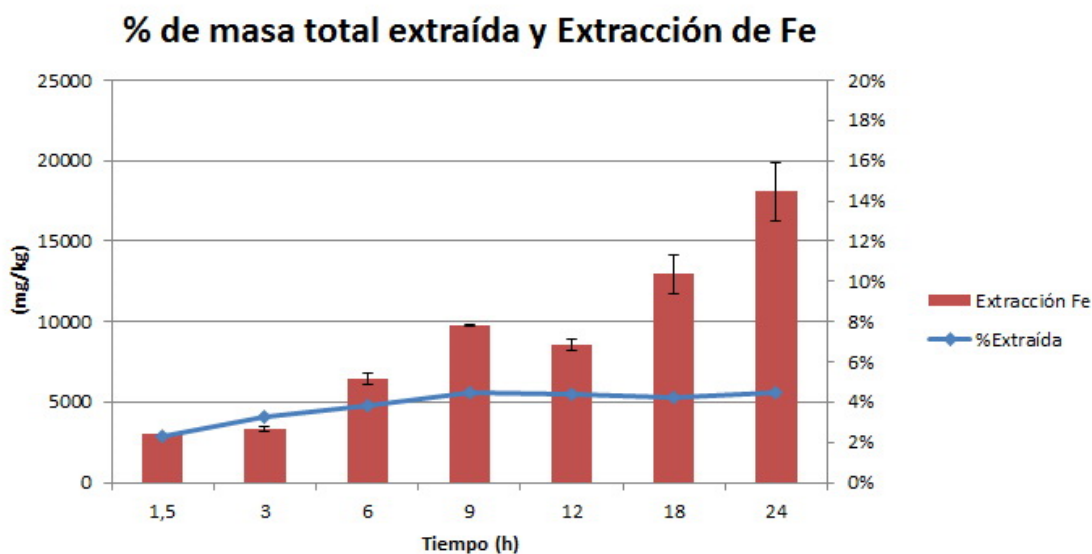


Figura 4.107 – Porcentaje de masa total extraída, obtenida por diferencia entre las masas secas del residuo antes y después de la extracción y comparación con la masa de Fe extraída. Influencia del tiempo.

Ante estos resultados se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- Como en los demás estudios, los valores de los coeficientes de variación obtenidos para las repeticiones de las concentraciones de As y metales asimilables, son superiores en general a los valores de coeficiente de variación para las concentraciones obtenidas para As y metales totales. Un 20 % de los coeficientes de variación superó el límite fijado del 10 % debido a problemas de descalibrado del aparato de ICP que fueron subsanados una vez detectados.
- El tiempo óptimo de extracción es de 6 horas ya que permite extraer un porcentaje muy elevado de As de la muestra compuesta I y da el valor mínimo de As asimilable en la muestra tratada. Si bien para tiempos superiores las cantidades de Fe y Mn extraídos parecen ser superiores, los resultados obtenidos para Fe y Mn asimilables en la muestra tratada indican que, a partir de 6 horas, los procesos de adsorción de estos contaminantes en el sólido y de sangrado de la varilla se intensifican empeorando el proceso de extracción del As que es el objetivo primordial de este trabajo.

4.5.5 – Eficacia de la extracción electroquímica con ácido cítrico

De acuerdo con los estudios anteriormente realizados, las condiciones óptimas de extracción electroquímica para la eliminación de As de una muestra compuesta por residuos contaminados de la mina de wolframio sita en Barruecopardo son las que aparecen en la tabla 4.24.

Tabla 4.24 – Condiciones óptimas de extracción electroquímica para eliminación de As de una muestra compuesta por residuos contaminados (mina de Barruecopardo).

Parámetro	Valor
Masa de muestra seca (g)	50
Volumen de disolución de reactivo (ml)	500
Relación líquido/sólido (v/w)	10/1
Velocidad de agitación (rpm)	600
Concentración de ácido cítrico (mol/l)	0,8
Intensidad de corriente (mA)	800
Tiempo de extracción (h)	6

Con la finalidad de determinar si el proceso de extracción propuesto es eficaz para la eliminación del As, y adicionalmente del Fe y el Mn, se ha llevado a cabo un estudio comparativo entre los resultados de la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para las condiciones óptimas (Tabla 4. 25). En la tabla no se incluyen los resultados del Fe asimilable porque, como se ha visto, no ha experimentado eliminación con los tratamientos.

Tabla 4.25. Rendimientos de eliminación obtenidos en las condiciones óptimas de extracción electroquímica con ácido cítrico.

Parámetro	Cantidad en suelo sin tratar (mg/kg)	Cantidad en suelo tratado (mg/kg)	Porcentaje eliminado (%)
As total	1020,51±88,84	323,68±23,00	68,28
Fe total	26474,80±1860,23	20042,4±329,62	24,30
Mn total	126,64±11,98	43,74±0,14	65,46
As asimilable	33,34±0,75	13,97±2,06	58,10
Mn asimilable	24,85±11,98	12,59±0,55	49,33

Como ya se ha dicho previamente en varias ocasiones, no hay estudios exhaustivos sobre eliminación electroquímica de As, Fe o Mn utilizando ácido cítrico como reactivo de extracción por lo que el análisis comparativo respecto al rendimiento del tratamiento utilizado se hará con procesos de extracción química con ese u otros reactivos orgánicos o con procesos electroquímicos con ese u otros reactivos.

Así, Jang *et al.* (2005) llevaron a cabo una extracción química con ácido cítrico en tres tipos de suelo diferente representativos de baja, media y alta concentración de arsénico:

- Suelo sedimentario: 37 mg/kg de As, 15850 mg/kg de Fe y 253 mg/kg de Mn.
- Suelo agrícola: 551 mg/kg de As, 19990 mg/kg de Fe y 555 mg/kg de Mn.
- Escombrera de mina: 24200 mg/kg de As, 375600 mg/kg de Fe y 409 mg/kg de Mn.

El rendimiento de la extracción dependió más del tipo de suelo que de la concentración de ácido (0,05-0,10 mol/l) obteniendo un rendimiento de extracción del 54 % para el suelo poco contaminado, del 62 % para el suelo con una contaminación baja-media y de tan sólo el 6 % para el suelo altamente contaminado. En este trabajo no se realizaron estudios sobre la eliminación de Fe.

Zou *et al.* (2009) estudiaron un suelo contaminado con 70,4 mg/kg de As mediante la extracción con EDTA con concentraciones entre 0,0 y 0,1 mol/l pero apenas obtuvieron un rendimiento máximo de extracción del 8 %.

Moutsatsou *et al.* (2009) también utilizaron EDTA 0,1 mol/l para tratar un suelo contaminado con 7540 mg/kg de As, 223600 mg/kg de Fe y 6500 mg/kg de Mn, logrando porcentajes de eliminación del 29 %, del 8% y del 56 %, respectivamente, lo que da idea de la influencia que puede tener el tipo de suelo sobre el rendimiento de la extracción.

Szakova *et al.* (2009) utilizaron ácido acético con una concentración de 0,43 mol/l para tratar distintos tipos de suelos:

- Pišťany: As 37 ± 2 mg/kg, Fe 16400 ± 790 mg/kg y Mn 975 ± 13 mg/kg

- Mikulov: As 392 ± 30 mg/kg, Fe 18330 ± 1662 mg/kg y Mn 1185 ± 161 mg/kg

- Pramenác: As 254 ± 1 mg/kg, Fe 26697 ± 3465 mg/kg y Mn 1500 ± 98 mg/kg

- Pribram de prado: As 117 ± 1 mg/kg, Fe 13123 ± 415 mg/kg y Mn 1042 ± 43 mg/kg

- Kbely As 43 ± 3 mg/kg, Fe 15101 ± 174 mg/kg y Mn 440 ± 23 mg/kg

- Pribram cultivable: As 71 ± 4 mg/kg, Fe 14751 ± 1895 mg/kg y Mn 991 ± 146 mg/kg

- Litavka: As 437 ± 67 mg/kg, Fe 21617 ± 2280 mg/kg y Mn 3831 ± 546 mg/kg

- Kutná Hora: As 115 ± 3 mg/kg, Fe 16676 ± 177 mg/kg y Mn 434 ± 26 mg/kg

- Kutná Hora cultivable: As 473 ± 10 mg/kg, Fe 12949 ± 723 mg/kg y Mn 259 ± 14 mg/kg

- Kutná Hora de prado: As 1428 ± 17 mg/kg, Fe 18137 ± 1274 mg/kg y Mn 476 ± 18 mg/kg

- Pribram: As 36 ± 1 mg/kg, Fe 12533 ± 1000 mg/kg y Mn 802 ± 38 mg/kg

Los resultados obtenidos oscilaron entre un 0,5 % de extracción para el caso de los suelos más contaminados hasta un máximo del 6% para el caso de los suelos menos contaminados. Estos autores no estudiaron la eliminación de Fe ni la de Mn de las muestras.

Uwumarongie-Ilori y Okieimen (2010) trataron un suelo contaminado con 39,55 mg/kg de As con varios ácidos orgánicos: oxálico, malónico, succínico y cítrico consiguiendo rendimientos de extracción inferiores al 50 % a pesar de la baja concentración de As en la muestra original.

Min et al. (2011) realizaron su estudio en un suelo contaminado con 1200 mg/kg de As, 15,2 mg/kg de Fe y 45,1 mg/kg de Mn. Como reactivo de extracción utilizaron ácido cítrico y, para concentraciones de éste de 0,25 mol/l, obtuvieron un 74 % de eliminación de As. Este valor es elevado cuando la concentración de Fe en el medio es de tan solo 45,1 mg/kg pero estos mismos autores comprueban que un aumento de Fe disminuye drásticamente la extracción de As.

Kim et al. (2015) realizaron la extracción química en tres tipos de muestras (procedentes de una planta metalúrgica y de una mina de oro abandonada) conteniendo diferentes concentraciones de As y Fe según su procedencia:

- Fundidor 1: 65,2 mg/kg de As y 25500 mg/kg de Fe
- Fundidor 2: 1150 mg/kg de As y 55600 mg/kg de Fe
- Mina: 100330 mg/kg de As y 186000 mg/kg de Fe

con dos reactivos de extracción orgánicos: oxalato sódico y ácido ascórbico en concentraciones de 0,1 mol/l.

Los resultados obtenidos indicaron que las cantidades de As y Fe extraídas de las muestras dependían tanto del reactivo usado en la extracción como del tipo de suelo utilizado.

Para las extracciones realizadas con oxalato los porcentajes de extracción en las muestras del fundidor 1 fueron del 68 % para el As y del 11 % para el Fe, en las muestras del fundidor 2 fueron del 10 % para el As y del 2 % para el Fe, y en las muestras de mina fueron del 20 % para el As y del 22 % para el Fe.

Para las extracciones realizadas con ácido ascórbico los porcentajes de extracción en las muestras del fundidor 1 fueron del 67 % para el As y del 10 % para el Fe, en las muestras del fundidor 2 fueron del 7 % para el As y del 3 % para el Fe, y en las muestras de mina fueron del 2 % para el As y del 18 % para el Fe.

De estos resultados se deduce que la extracción química con oxalato sódico o con ácido ascórbico es eficaz cuando la muestra contiene cantidades bajas de As pero no lo es cuando esas cantidades son más elevadas. En cuanto al Fe, la eficacia de la extracción en ningún caso supera el 22 %.

Lee *et al.* (2015) estudiaron la extracción química con oxalato en tres tipos de suelos contaminados con As: dos fueron tomados en tierras de cultivo próximas a una planta de fundición y el tercero fue tomado en la escombrera de una mina. El contenido en As, Fe y Mn fue diferente en cada muestra:

- Muestra 1: 65,04 mg/kg de As, 28081,73 mg/kg de Fe y 528.66 mg/kg de Mn.
- Muestra 2: 1127,96 mg/kg de As, 67210,50 mg/kg de Fe y 328,14 mg/kg de Mn.
- Muestra 3: 94627,45 mg/kg de As, 140724,5 mg/kg de Fe y 34,17 mg/kg de Mn.

Para las concentraciones de oxalato estudiadas, entre 0 y 0,1 mol/l, los resultados también indicaron una clara dependencia del rendimiento de extracción con la concentración de As en la muestra: el oxalato no fue eficaz para remediar los suelos altamente contaminados con As (muestras 2 y 3) obteniéndose para el suelo menos contaminado (muestra 1) un rendimiento máximo del 60 % para el As y del 20 % para el Fe. Estos autores no estudiaron la eliminación del Mn de la muestra.

Yuan y Chiang (2008) hicieron sus estudios sobre un suelo contaminado artificialmente con 193,2 mg/kg de As. El tratamiento consistió en una extracción electroquímica utilizando dos reactivos diferentes: EDTA y ácido cítrico en concentraciones entre 0,1 y 0,5 %. La eficacia del proceso para la eliminación de As estuvo, en condiciones óptimas, por debajo de un 45 % con el EDTA y por debajo del 34 % para el ácido cítrico.

Genc *et al.* (2009) llevaron a cabo una extracción electroquímica con ácido acético sobre un sedimento de un río que contenía 355 mg/kg de Mn y 14270 mg/kg de Fe. En este trabajo la extracción de Fe fue despreciable y la de Mn sólo alcanzó un 18 %.

García Hernández *et al.* (2011) trataron un suelo contaminado con 359 mg/kg de As por extracción electroquímica con ácido acético y acetato amónico. Los resultados mostraron un 22 % de eliminación como valor máximo obtenido.

Isosaari y Sillanpää (2102) realizaron un estudio de extracción electroquímica con oxalato como reactivo de extracción sobre un suelo contaminado con 1230 mg/kg de As. Los resultados alcanzados en las condiciones óptimas de trabajo no superaban el 30 % de As extraído.

Sivapullaiah *et al.* (2015) en la extracción electroquímica realizada con ácido acético sobre un suelo contaminado artificialmente con 1000 mg/kg de Fe alcanzaron tan solo un 1,1 % de eliminación de Fe en las condiciones óptimas de proceso.

En cuanto al efecto de la extracción sobre la fracción asimilable del As, del Fe y del Mn, no se ha encontrado ningún estudio sobre tratamientos electroquímicos y sólo uno sobre tratamientos químicos para el caso del As (Rodríguez *et al.*, 2003) en el que los autores trabajaron con quince tipos de residuos procedentes de una mina y un fundidor, con concentraciones de As total comprendidas entre 223 y 11500 mg/kg. Aunque no especifican qué parte del As total es As asimilable, sí que indican que la máxima reducción en el As asimilable que se ha alcanzado durante extracciones químicas llevadas a cabo con 1 mol/l de acetato o 0,2 mol/l de oxalato es del 40 %.

De las referencias anteriores se puede deducir que los resultados de los tratamientos de extracción tanto química como electroquímica llevados a cabo hasta ahora para la eliminación de As, Fe y Mn son función de la composición del suelo y altamente dependientes de las concentraciones de contaminantes en él, observándose que, para suelos con contaminaciones semejantes a las de la muestra compuesta utilizada en nuestro estudio, no se han alcanzado en ningún caso rendimientos tan elevados como los aquí obtenidos por lo que se puede decir que el proceso de extracción electroquímica con ácido cítrico como reactivo de extracción resulta altamente eficaz para residuos con las características del aquí tratado.

En cuanto al cumplimiento de la normativa vigente del residuo tratado, hay que tener en cuenta que el valor de referencia del As permitido en residuos puede tener distintos valores dependiendo del uso del suelo. Una revisión bibliográfica de distintas fuentes indica que los valores son muy dispares.

En el Reino Unido e Irlanda, los valores de referencia, o sea, los valores por debajo de los cuales se considera que la toxicidad no es peligrosa son: suelos residenciales (32 mg/kg), suelos de huertas urbanas (43 mg/kg) y suelos

comerciales (640 mg/kg), todos los valores dados para masa seca y para suelos arenosos con 5% de materia orgánica (Environment Agency, 2009). En Francia, los valores de referencia son de 37 mg/kg en suelos de uso sensible y de 120 mg/kg en suelos de uso no sensible (Morin y Dominique, 2000). La última revisión de los valores de referencia en Canadá es de 12 mg/kg para todos tipo de suelo (agrícolas, residenciales, comerciales y industriales) (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2007). En los Países Bajos el valor de intervención por debajo del cual la concentración de As no es considerada peligrosa es de 76 mg/kg en un suelo con 10% de materia orgánica y con un 25% de arcilla (Rijkswaterstaat, 2009). En Australia los valores de referencia son presentados como HIL (Health Investigation Level) y, para el As, en los suelos residenciales varía entre 100 y 500 mg/kg, 300 mg/kg para suelos recreacionales y 3000 mg/kg para suelos comerciales (National Environment Protection Measures, 2010). En Japón los valores de referencia son de 150 mg/kg en suelos y de 15 mg/kg en campos de arroz (Ministry of the Environment of Japan, 2003).

En España el Real Decreto 9/2005 de 14 de enero establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, los contaminantes orgánicos y sus niveles genéricos de referencia para protección de la salud humana y de los ecosistemas pero no hace referencia a niveles de elementos traza y sus compuestos inorgánicos. Las comunidades autónomas tienen competencia para definir los niveles de referencia en metales pesados y otros elementos traza en los suelos de su territorio y, por esa vía, se hicieron propuestas para definición de niveles genéricos de referencia (NGR) en Galicia para la protección de la salud humana: son de 49 mg/kg para otros usos de suelos, 24 mg/kg para suelos urbanos y 614 mg/kg para suelos industriales. Por otro lado en la perspectiva de la protección de los ecosistemas el NGR es de 50 mg/kg para todos los tipos de suelos (Vázquez y Anta, 2009). Los NGR(As) propuestos en la Comunidad de Madrid son 24, 24 y 40 mg/kg, para otros usos, uso urbano e industrial, respectivamente. En la Comunidad de Cataluña, los NGR aprobados para la protección de la salud humana y protección de los ecosistemas, en todos los escenarios, es de 30 mg/kg (Agència de Residus de Catalunya, 2009). En el País Vasco, los valores indicativos de evaluación para As son 30 mg/kg, para zonas de juego infantil, suelo urbano, parque público y otros usos, y 200 mg/kg, para zonas industriales (Boletín Oficial del Estado, 2015). En la comunidad autónoma de Castilla y León, que es donde están ubicados los residuos de mina objeto de este estudio, no hay ninguna normativa que limite el contenido de As en suelos.

El corolario de esta información indica que, respecto al As, no hay consenso en cuanto al valor de referencia para los suelos de uso industrial que es el apartado donde mejor encajan los residuos estudiados y, quizá, también encajan en lo que el mundo anglosajón llama “suelos de uso comercial”, o sea, estos residuos se

podrían usar como suelos donde se pueden construir edificios de oficinas, tiendas, centros turísticos y restaurantes porque se quedan impermeabilizados.

En relación con la normativa existente en España, el contenido en As en el residuo tratado estaría por debajo del valor propuesto para suelos de usos industriales en la comunidad de Galicia aunque por encima del valor propuesto en la comunidad de Madrid o aceptado en la comunidad de Cataluña. Hay que destacar que en esas comunidades no hay actividad minera lo que les ha podido llevar a limitar extraordinariamente el contenido de As en suelos pero estos valores son imposibles de cumplir en zonas de minería. Por ello, teniendo en cuenta la variación existente en los límites de As en suelos, se puede considerar como aceptable el valor alcanzado máxime teniendo en cuenta que el valor de As asimilable en el residuo tratado, que es el verdaderamente problemático y para cuyos límites no existe legislación vigente, es muy bajo.

Respecto al Fe y al Mn no es normal el establecimiento de NGR porque son dos metales de transición muy abundantes en la corteza terrestre pero, en la propuesta para Galicia, en relación a la protección de la salud humana, se establecen para el Mn niveles de 850 mg/kg para otros usos, 1500 mg/kg para suelos urbanos y 2000 mg/kg para suelos industriales. Para la protección de los ecosistemas, el nivel es de 1000 mg/kg (Vázquez y Anta, 2009). El residuo tratado en este trabajo estaría muy por debajo de esos valores por lo que sería aplicable en cualquier tipo de suelo.

4.6 – Estudios de modelación

Como se ha comentado anteriormente la eliminación de los contaminantes de un suelo es función tanto de las características del suelo como de las características del proceso de extracción utilizado.

Ello hace necesario poder establecer una relación entre el tiempo de tratamiento y la concentración de contaminante eliminado en función de esas características, relación que viene dada por los modelos cinéticos.

El estudio llevado a cabo consta de dos partes: en la primera se aplican varios modelos cinéticos a la extracción de As, de Fe y de Mn con el fin de encontrar el que mejor se ajusta al proceso en cada caso y, en la segunda, se determina cómo las variables de proceso influyen en ese modelo cinético de extracción.

4.6.1 – Modelos cinéticos aplicados

Tradicionalmente para describir la cinética química de suelos y sedimentos se han utilizado ecuaciones cinéticas de orden cero, de primer orden, de segundo orden, de Elovich o de difusión parabólica que parecen describir adecuadamente el comportamiento de extracción de metales en función del tiempo; no obstante, la revisión bibliográfica realizada ha indicado que para la desorción de arsénico y metales pesados en suelos contaminados los modelos cinéticos más aplicables son el modelo de difusión intraparticular, el modelo de Elovich y el modelo de *two first-order reactions* (de dos reacciones de primer orden) (Fangueiro *et al.*, 2005; Elkhatib *et al.*, 2007; Shirvani *et al.*, 2007; Reyhanitabar y Karimian, 2008).

Por ello esos han sido los modelos cinéticos que se han utilizado en estos estudios de modelación. Estos modelos destacan por su sencillez en la aplicación y su fácil interpretación.

4.6.1.1 – Modelo de difusión intraparticular

Este modelo supone que la reacción de complejación de los metales y el ligando añadido es rápida y que la etapa limitante de la velocidad del proceso es la de difusión intraparticular del complejo formado (Yu y Klarup, 1994; Chen *et al.*, 1998). Está basado en la segunda ley de Fick de la difusión.

Normalmente, las ecuaciones que describen este tipo de procesos son complejas pero, para la desorción de metales presentes en sedimentos, se ha considerado que puede simplificarse quedando reducidas a la siguiente ecuación (Chen *et al.*, 1998):

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = K_d * \sqrt{t} \quad (\text{ec. 4.1})$$

En que:

Q_t – Concentración de metal extraído en un tiempo t (mg/kg)

Q_∞ – Concentración del metal extraído en un tiempo infinito (mg/kg)

K_d – Constante de velocidad de difusión intraparticular ($\text{h}^{-1/2}$)

t – tiempo de extracción (h)

Graficando $\frac{Q_t}{Q_\infty}$ frente a \sqrt{t} , incluyendo el punto (0,0), considerando que la concentración a tiempo infinito es la correspondiente a 18 horas y aplicando una regresión linear, se obtiene el valor de K_d a partir de la pendiente de la recta de regresión.

Conocido el valor de K_d y el radio de las partículas de suelo R (m) se puede determinar el valor del coeficiente de difusión D (m^2/h) a partir de la siguiente ecuación (Senthilkumaar *et al.*, 2005):

$$D = (K_d * R)^2 \quad (\text{ec. 4.2})$$

De acuerdo con la granulometría de las partículas de residuo de minería estudiado, se ha tomado un valor medio para el radio de las mismas de 75 micras ($75 * 10^{-6}$ m).

El valor del error relativo medio (ARE) se calcula por la media de las diferencias relativizadas entre los valores experimentales (Q_t) y los valores obtenidos a partir del modelo (Q_{mod}):

$$ARE = \left| \frac{Q_t - Q_{mod}}{Q_t} \right| \quad (\text{ec. 4.3})$$

El coeficiente de determinación (R^2) se obtiene a partir de la suma total de los cuadrados (SS_{tot}) y de la suma residual de los cuadrados (SS_{res}).

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}} \quad (\text{ec. 4.4})$$

Siendo:

$$SS_{res} = \sum (y_i - f_i)^2 \quad (\text{ec. 4.5})$$

$$SS_{tot} = \sum (y_i - \bar{y})^2 \quad (\text{ec. 4.6})$$

donde:

y_i – valor experimental

\bar{y} – valor experimental medio

f_i – valor obtenido por el modelo

4.6.1.2 – Modelo de Elovich

Esta ecuación se utiliza generalmente para determinar cinéticas de quimisorción de gases sobre sólidos, aunque también es adecuada para describir la cinética de desorción de contaminantes en suelos al entrar en contacto con disoluciones acuosas o de otros reactivos (Elkhatib *et al.*, 2003; Shirvani *et al.*, 2007; Reyhanitabar y Karimian, 2008). Supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y, por ello, exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea (Pinzón-Bedoya *et al.*, 2009).

Aplicada a la extracción de metales, la ecuación de Elovich quedaría tal y como se indica a continuación (Fangueiro *et al.*, 2005):

$$\frac{dQ}{dt} = a * e^{-b*Q} \quad (\text{ec. 4.7})$$

Que, en su forma integrada se transforma en:

$$Q_t = \left(\frac{1}{b}\right) * \ln(1 + a * b * t) \quad (\text{ec. 4.8})$$

donde:

Q_t – concentración de metal extraído en un tiempo t (mg/kg)

t – tiempo de extracción (h)

a – velocidad inicial de desorción (mg/kg · h)

b – coeficiente cinético relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación de desorción (kg/mg).

Cuando $a \cdot b \cdot t \gg 1$, la ecuación anterior se puede simplificar:

$$Q_t = \left(\frac{1}{b}\right) * \ln t + \left(\frac{1}{b}\right) * \ln(a * b) \quad (\text{ec. 4.9})$$

Esta ecuación puede ser simplificada aún más para obtener una forma más sencilla:

$$Q_t = A * \ln t + B \quad (\text{ec. 4.10})$$

en la que $A = \left(\frac{1}{b}\right)$ y $B = \left(\frac{1}{b}\right) * \ln(a * b)$.

La representación de Q_t frente a $\ln t$ permitirá obtener una línea recta de pendiente igual a A y de ordenada igual a B que permitirá determinar los valores de los parámetros cinéticos A y B .

La calidad del modelo se comprueba con el coeficiente de determinación (R^2) y con el error relativo (ARE).

4.6.1.3 – Modelo de two first-order reactions

Este modelo considera que la extracción de metales o metaloides de un suelo tiene lugar en dos etapas: una rápida en la que se desorbería la fracción de los contaminantes que es fácilmente extraíble, y otra lenta en la que se desorbería la fracción de los contaminantes que es más difícil de extraer, ambas justificadas por cinéticas de primer orden (Bermond *et al.*, 1998).

Por ello, se supone que hay múltiples reacciones de primer orden que tienen lugar simultáneamente y cuyas velocidades son independientes unas de otras, es decir, cada reacción puede ser descrita por (Fangueiro, *et al.*, 2005):

$$Q_t = Q_1 * (1 - e^{(-k_1 * t)}) + Q_2 * (1 - e^{(-k_2 * t)}) \quad (\text{ec. 4.11})$$

donde:

Q_t – concentración total de metal extraído en un tiempo t (mg/kg)

k_1 – constante de velocidad de la reacción más rápida (h^{-1}).

Q_1 – fracción de metal extraído en la reacción más rápida y asociada a la constante de velocidad k_1 (mg/kg).

k_2 – constante de velocidad de la reacción más lenta (h^{-1}).

Q_2 – fracción de metal extraído en la reacción más lenta y asociada a la constante de velocidad k_2 (mg/kg).

t – tiempo de extracción (h)

La resolución de esta ecuación se lleva a cabo en dos pasos:

- En el primer paso se considera que, al principio de la extracción, sólo tiene lugar la etapa de desorción rápida por lo que la segunda parte de la ecuación es nula y se puede hacer una estimación de los valores de Q_1 y k_1 a partir de la ecuación simplificada:

$$Q_t = Q_1 * (1 - e^{(-k_1*t)}) \quad (\text{ec. 4.12})$$

- En el segundo paso se tiene en cuenta la ecuación completa tomando como referencia los valores obtenidos en el paso anterior y pudiendo así determinar los valores de los parámetros Q_2 y k_2 .

Como se ha indicado, el objetivo del primer paso es obtener los valores de Q_1 y de k_1 y eso se hace iterativamente, a partir de los datos experimentales correspondientes a tiempos inferiores o iguales a 1,5 horas, suponiendo valores empezando con $Q_1^0 = 1$ y $k_1^0 = 1$ hasta que, para cada tiempo de extracción, el valor obtenido con la ecuación del modelo sea igual al valor obtenido experimentalmente de modo que el cuadrado de la diferencia entre estos valores sea nulo. La aproximación inicial se hace estimando primero los valores para Q_1^0 hasta que el valor obtenido por el modelo esté suficientemente próximo al valor experimental y, una vez conseguido esto, se hace el tanteo fino estimando los valores para k_1^0 . En esta etapa se puede comprobar también si un sencillo modelo cinético de primer orden justifica los resultados obtenidos.

Para completar la simulación con la fase reactiva más lenta hay que repetir el proceso iterativo de estimación pero ahora con los valores de Q_2^0 y de k_2^0 y para los tiempos posteriores a 1,5 horas. Los valores de los coeficientes serán valores medios de los obtenidos para los distintos resultados experimentales.

También en este caso, la calidad del modelo se comprueba con el coeficiente de determinación (R^2) y con el error relativo (ARE).

4.6.2 – Modelación de la extracción

En este apartado se van a ajustar los valores de concentración del As, del Fe y del Mn extraídos, obtenidos en la etapa de optimización del tiempo de extracción (apartado 4.5.4), a los modelos de difusión intraparticular, de Elovich y de *two first-order reactions*. Se determinarán los valores de las constantes cinéticas y se decidirá qué modelo ajusta mejor a los datos experimentales a partir del coeficiente de regresión R^2 y del error relativo medio ARE (*Average Relative Error*).

En todos los casos se ha incluido el punto (0,0) como dato aunque, en el caso del modelo de Elovich, este punto ha sido sustituido por un punto muy próximo (0,001, 0,001) ya que la resolución logarítmica no permitía incluir el origen de coordenadas (0,0). Para el ajuste cinético no se han tenido en cuenta los resultados obtenidos a 24 horas ya que, para esos tiempos, los valores obtenidos se desvían ostensiblemente de los demás como consecuencia del problema de sangrado de la varilla de agitación.

4.6.2.1 – Aplicación de los modelos a la extracción de As

La distribución de la concentración de As extraído para diferentes tiempos simulada con el modelo de difusión intraparticular se presenta en la Figura 4.108. Los valores obtenidos se incluyen en la Tabla E1 del Anejo E.

La constante de difusión determinada es $K_d=0,3037 \text{ h}^{-1/2}$ y el coeficiente de difusión determinado es $D=5,19 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ de lo que resulta el siguiente modelo de difusión intraparticular de extracción de As:

$$Q_t = 226,94 \sqrt{t} \quad (\text{ec. 4.13})$$

Con este modelo se obtiene un coeficiente de regresión $R^2=0,413$ y un error relativo ARE=0,233.

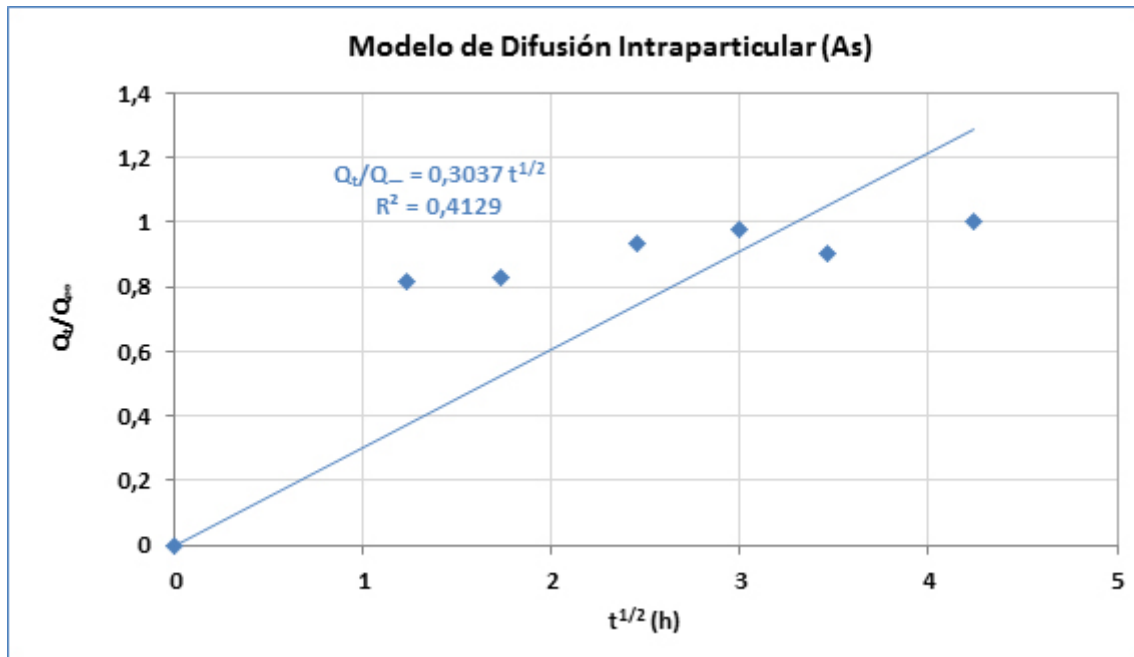


Figura 4.108 – Ajuste de la concentración de As extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Difusión Intraparticular (línea).

La misma extracción se ha simulado con el modelo de Elovich en el que se determinan las constante cinéticas a y b (Figura 4.109). Los cálculos correspondientes están incluidos en la Tabla E4 del Anejo E. Los valores de las constantes determinados han sido $a=85758,97 \text{ mg/kg}\cdot\text{h}$ y $b=0,013 \text{ kg/mg}$.

Con estos valores se ha deducido el modelo siguiente:

$$Q = 76,574 * \ln(t) + 539,73 \quad (\text{ec. 4.14})$$

con un coeficiente $R^2=0,986$ y un error relativo $ARE=0,032$.

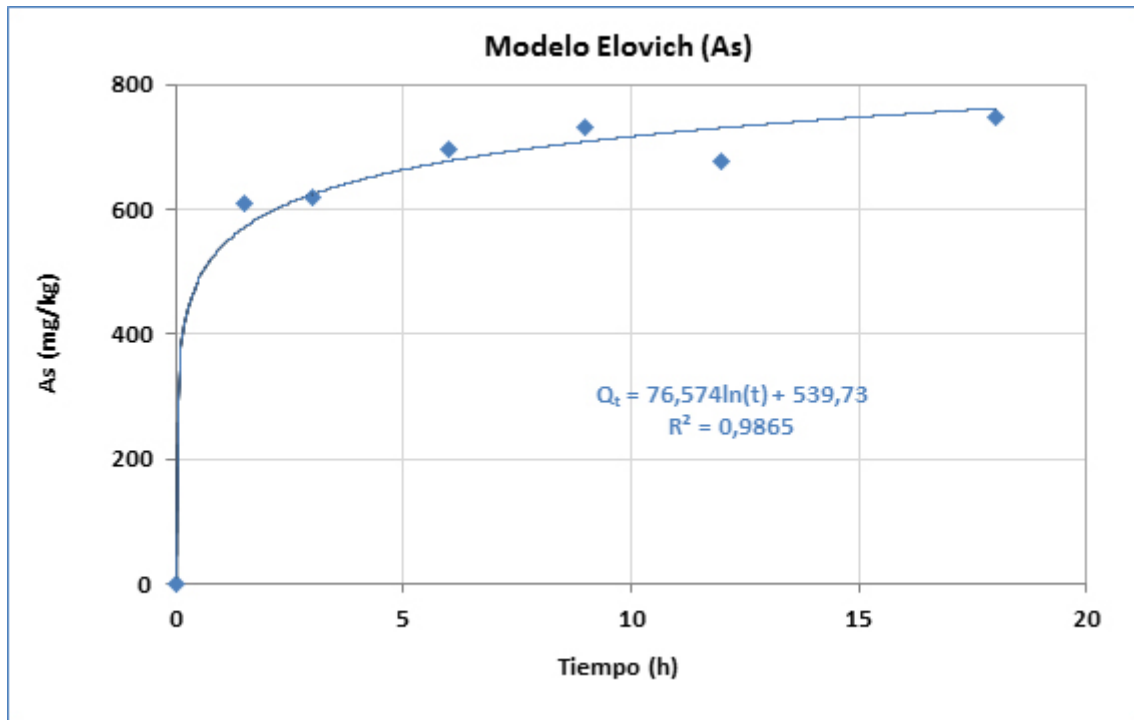


Figura 4.109 – Ajuste de la concentración de As extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Elovich (línea).

La modelación de los datos experimentales con el modelo *two first-order reactions* determina las constantes cinéticas de las dos reacciones (Q_1 , k_1 , Q_2 y k_2). En la Figura 4.110 se presenta en la forma gráfica el modelo y la distribución de los valores experimentales y en las Tablas E7-E10 del Anejo E se presentan los resultados obtenidos en el ajuste a este modelo.

El ajuste a una cinética de primer orden a partir de los valores de $Q_1=610,0$ mg/kg y $k_1=0,078$ h⁻¹ no dio buenos resultados (Tabla E8 del Anejo E).

Los valores obtenidos de las constantes son $Q_1=610$ mg/kg, $k_1=4,68$ h⁻¹, $Q_2=84,9$ mg/kg, y $k_2=0,66$ h⁻¹ con los cuales se ha deducido el modelo:

$$Q = 610,0 * (1 - e^{(-4,68*t)}) + 84,9 * (1 - e^{(-0,66*t)}) \quad (\text{ec. 4.15})$$

resultando en un coeficiente $R^2=0,973$ y un error relativo ARE=0,049.

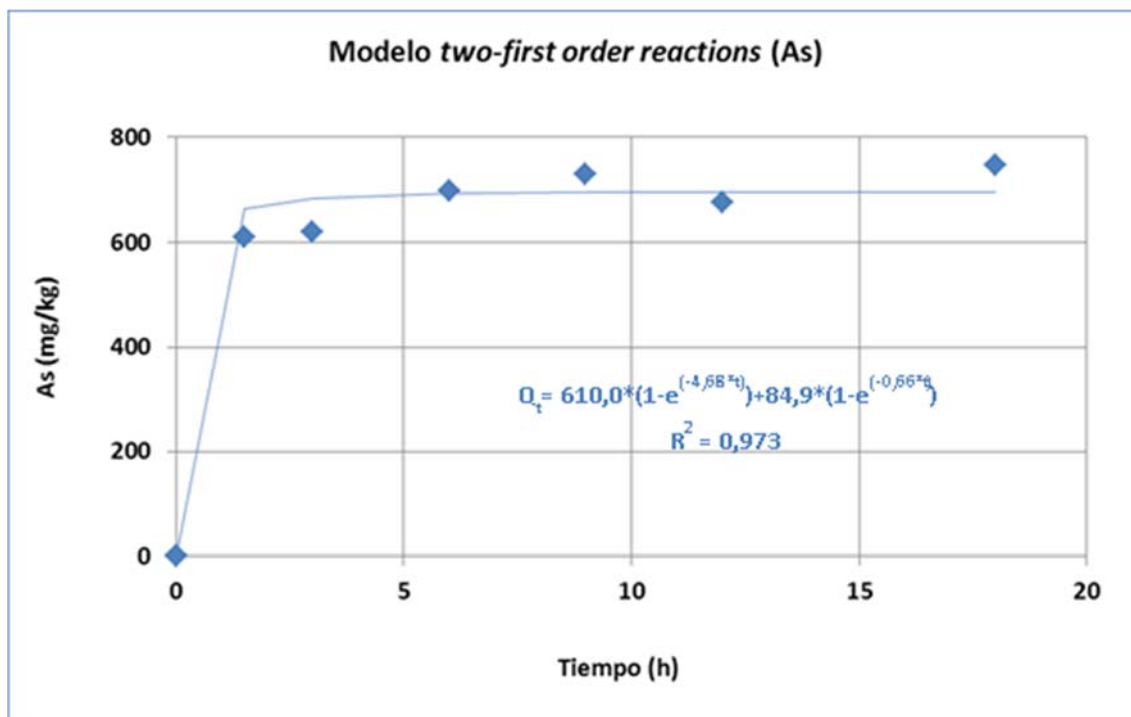


Figura 4.110 – Ajuste de la concentración de As extraída experimentalmente (puntos) al modelo de *two first-order reactions* (línea).

4.6.2.2 – Aplicación de los modelos a la extracción de Fe

La simulación con el modelo de difusión intraparticular para la distribución de la concentración de Fe extraído se presenta de forma gráfica en la Figura 4.111.

Se calcularon también las constantes cinéticas cuyos valores son para la constante de difusión $K_d=0,2171 \text{ h}^{-1/2}$ y para el coeficiente de difusión $D=2,65*10^{-10} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ de lo que resulta el siguiente modelo de difusión intraparticular de extracción del Fe:

$$Q_t = 0,2171 \sqrt{t} \quad (\text{ec. 4.16})$$

Los valores obtenidos se presentan en la Tabla E2 del Anejo E. La evaluación del modelo se hizo a partir del coeficiente $R^2=0,942$ y del error relativo $ARE=0,149$.

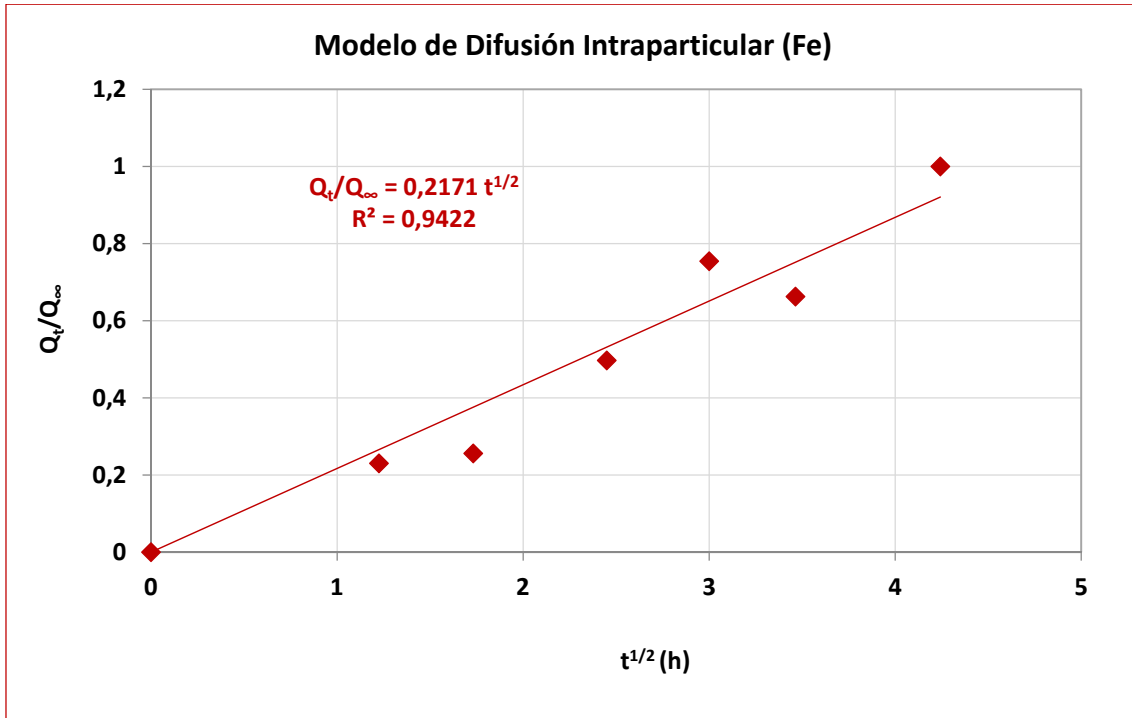


Figura 4.111 – Ajuste de la concentración de Fe extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Difusión Intraparticular (línea).

En la simulación con el modelo de Elovich se determinaron las constantes cinéticas a y b . Los datos para las determinaciones del modelo de Elovich se presentan en la Tabla E5 del Anejo E. Los valores de las constantes cinéticas obtenidos son $a=258877,7$ y $b=0,00097$. Con estos valores se ha deducido el modelo siguiente:

$$Q = 1031,9 * \ln(t) + 5701,2 \quad (\text{ec. 4.17})$$

que se presenta graficado en la Figura 4.112. Se ha determinado un coeficiente $R^2=0,611$ y un error relativo $ARE=0,406$.

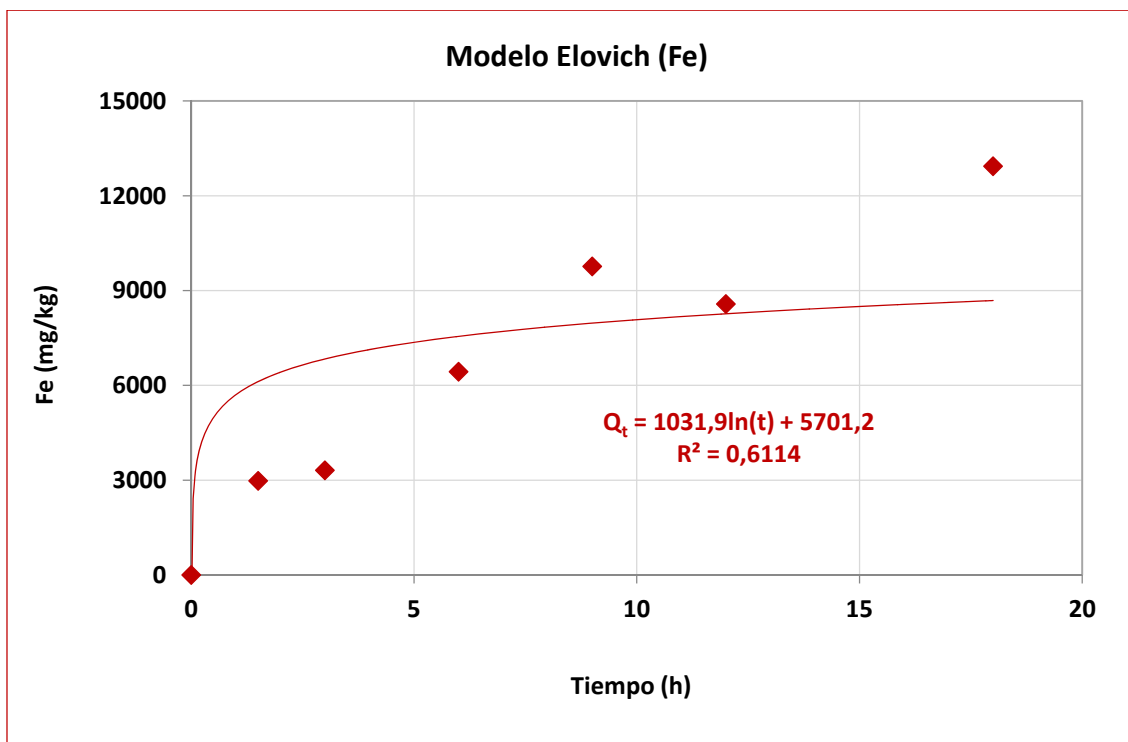


Figura 4.112 – Ajuste de la concentración de Fe extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Elovich (línea).

La modelación de los datos experimentales con el modelo *two first-order reactions* determina las constantes cinéticas de las dos reacciones (Q_1 , k_1 , Q_2 y k_2). En la Figura 4.113 se presenta en la forma gráfica el modelo y la distribución de los valores experimentales y en las Tablas E11-E14 del Anejo E se presentan los valores usados y los resultados obtenidos.

El ajuste a una cinética de primer orden a partir de los valores de $Q_1=2979,0$ mg/kg y $k_1=5,31$ h⁻¹ no dio buenos resultados (Tabla E12 del Anejo E).

Los valores obtenidos de las constantes cinéticas son $Q_1=2979,0$ mg/kg, $k_1=5,31$ h⁻¹, $Q_2=5227,96$ mg/kg, y $k_2=1,14$ h⁻¹ con los cuales se ha deducido el modelo:

$$Q = 2979,0 * (1 - e^{(-5,31*t)}) + 5227,9 * (1 - e^{(-1,14*t)}) \quad (\text{ec. 4.18})$$

resultando un coeficiente $R^2=0,452$ y un error relativo de $ARE=0,530$.

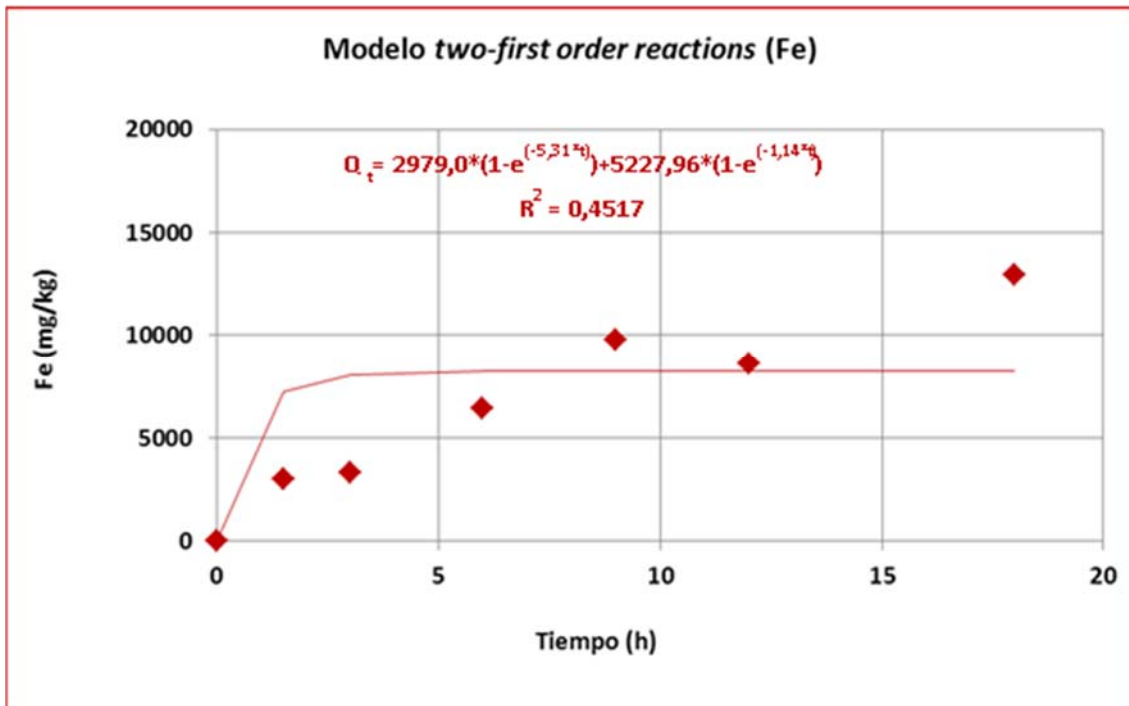


Figura 4.113 – Ajuste de la concentración de Fe extraída experimentalmente (puntos) al modelo de *two first-order reactions* (línea).

4.6.2.3 – Aplicación de los modelos a la extracción de Mn

La concentración de Mn extraído simulada con el modelo de difusión intraparticular se presenta graficada en la Figura 4.114. Las constantes cinéticas determinadas utilizadas para definir el modelo y los valores obtenidos se presentan en la Tabla E3 del Anejo E.

Se han obtenido los siguientes valores para la constante de difusión $K_d=0,2481 \text{ h}^{-1/2}$ y para el coeficiente de difusión $D=3,46*10^{-10} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ de lo que resulta el modelo de difusión intraparticular de extracción de Mn:

$$Q_t = 31,86\sqrt{t} \quad (\text{ec. 4.19})$$

Con este modelo se obtiene el coeficiente $R^2=0,926$ y el error relativo $ARE=0,112$.

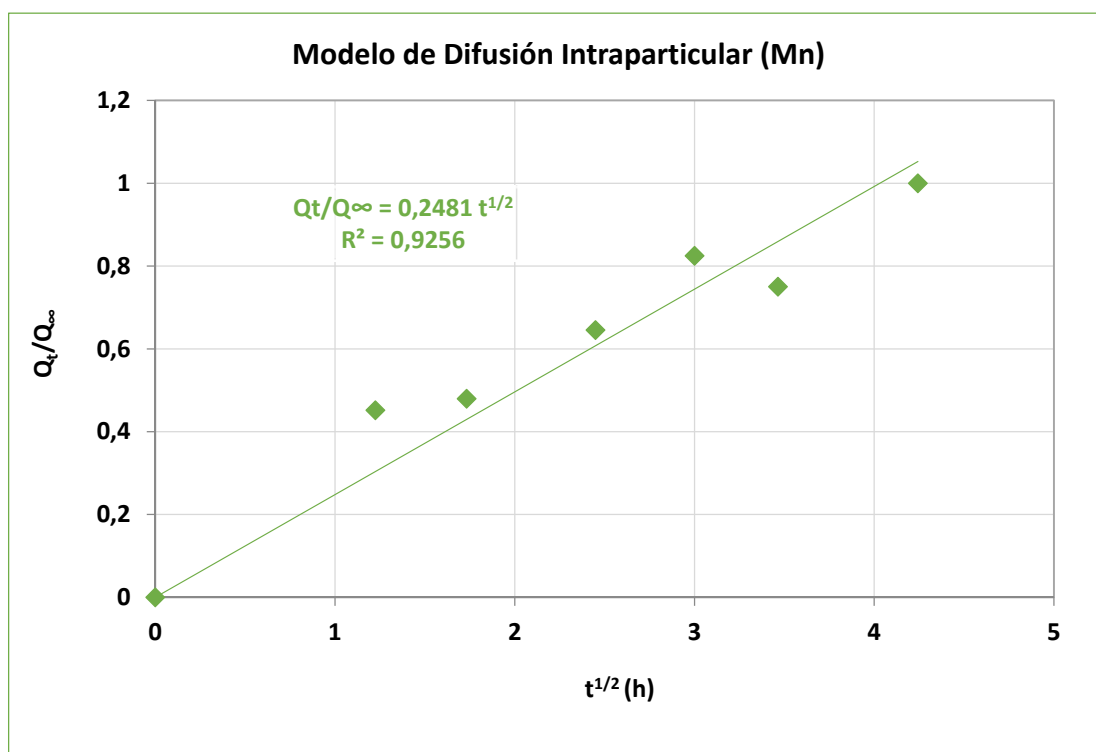


Figura 4.114 – Ajuste de la concentración de Mn extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Difusión Intraparticular (línea).

La extracción del Mn simulada por el modelo de Elovich permitió la determinación de las constantes cinéticas a y b cuyos valores son $a=5553.97$ mg/kg·h y $b=0,0888$ kg/kg. Los cálculos para las determinaciones de las constantes y del modelo de Elovich se presentan en el Anejo E y en la Tabla E6. El modelo deducido es el siguiente:

$$Q = 11,26 * \ln(t) + 69,81 \quad (\text{ec. 4.20})$$

que se presenta graficado con los valores experimentales en la Figura 4.115. A este modelo se asocian el coeficiente $R^2=0,845$ y el error relativo $ARE=0,147$.

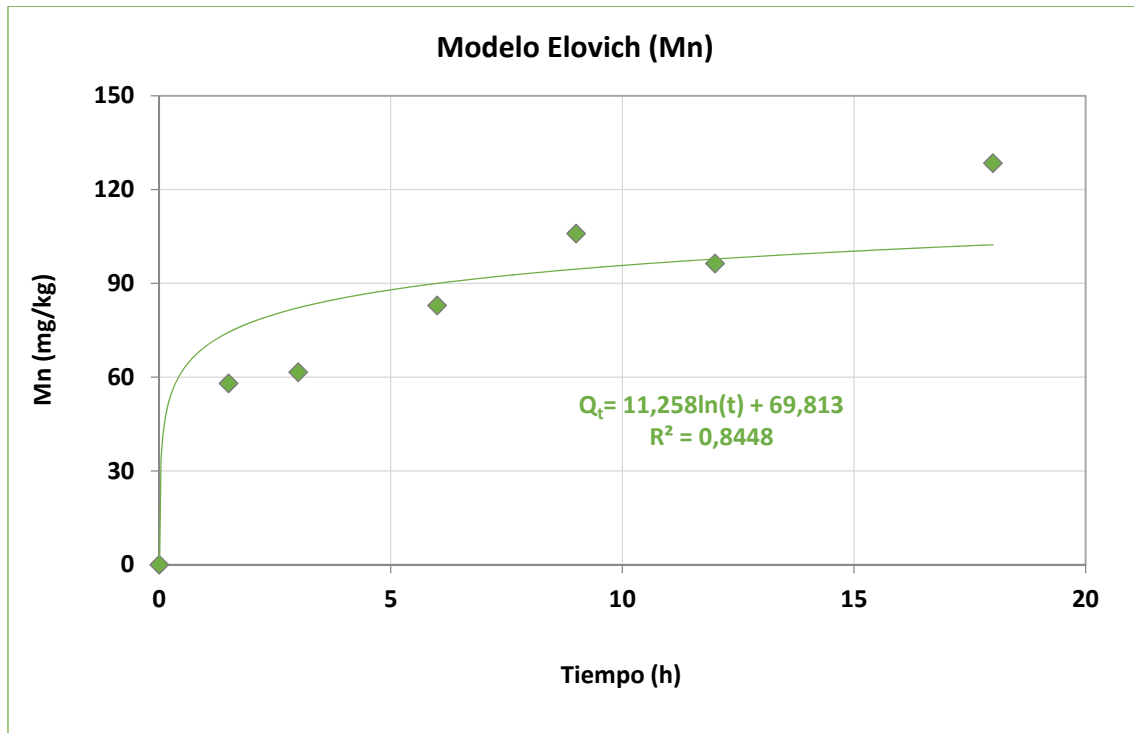


Figura 4.115 – Ajuste de la concentración de Mn extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Elovich (línea).

La modelación de los datos experimentales con el modelo *two first-order reactions* se presenta en la Figura 4.116 después de determinadas las constantes cinéticas de las dos reacciones (Q_1 , k_1 , Q_2 y k_2). En el Anejo E se presentan los resultados obtenidos y los valores usados en las Tablas E15-E18.

El ajuste a una cinética de primer orden a partir de los valores de $Q_1=58,0$ mg/kg y $k_1=6,0$ h⁻¹ no dio buenos resultados (Tabla E16 del Anejo E).

Los valores obtenidos de las constantes son $Q_1=58,0$ mg/kg, $k_1=6,0$ h⁻¹, $Q_2=37,34$ mg/kg y $k_2=1,15$ h⁻¹ con los cuales se ha deducido el modelo:

$$Q = 58,0 * (1 - e^{(-6,0*t)}) + 37,34 * (1 - e^{(-1,15*t)}) \quad (\text{ec. 4.21})$$

A este modelo se asocia el coeficiente $R^2=0,691$ y el error relativo de $ARE=0,738$.

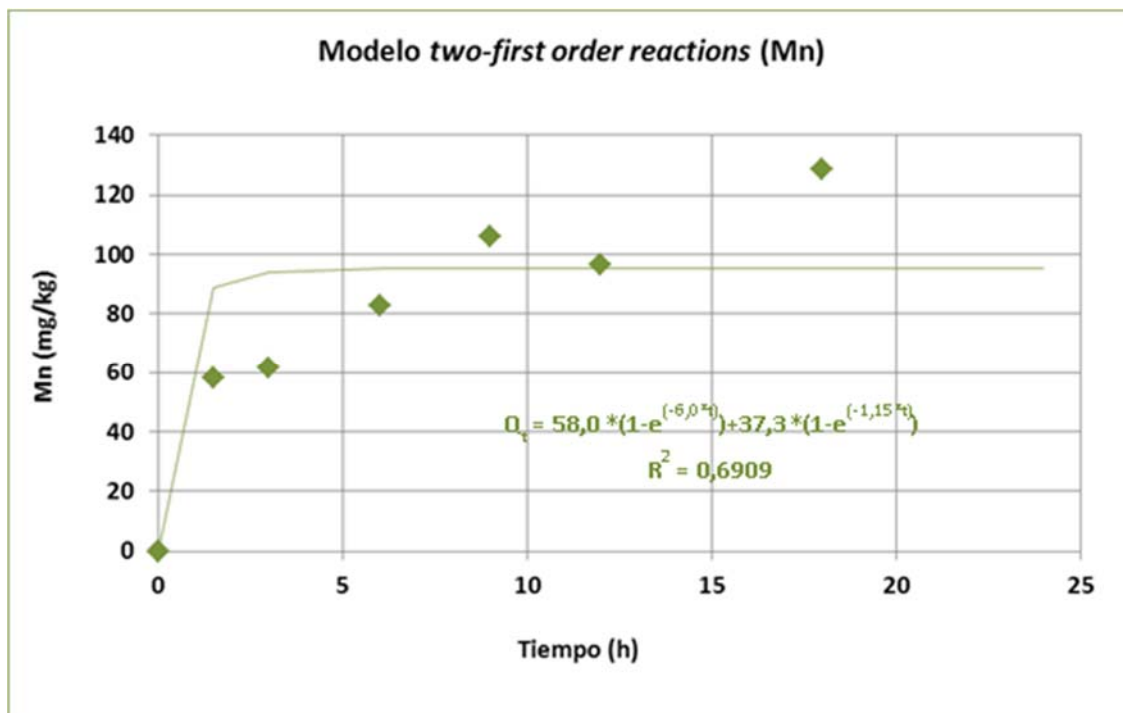


Figura 4.116 – Ajuste de la concentración de Mn extraída experimentalmente (puntos) al modelo de *two first-order reactions* (línea).

4.6.2.4 –Evaluación de los modelos aplicados

La evaluación del modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales se hará analizando la Tabla 4.26 en la que se resumen los valores calculados para el coeficiente de determinación R^2 y para el error relativo medio (ARE) para los tres elementos y los tres modelos estudiados. Se buscará siempre el ajuste en el que el coeficiente de determinación R^2 sea lo más alto posible y el error relativo medio ARE, por el contrario, sea lo más bajo posible.

Tabla 4.26 – Resumen de los valores del coeficiente de determinación (R^2) y del error relativo medio (ARE) para los tres modelos estudiados y para los tres contaminantes estudiados.

		As	Fe	Mn
Modelo de difusión intraparticulador	R^2	0,412	0,942	0,926
	ARE	0,233	0,142	0,112
Modelo de Elovich	R^2	0,986	0,611	0,845
	ARE	0,032	0,406	0,147
Modelo de <i>two first-order reactions</i>	R^2	0,973	0,452	0,691
	ARE	0,049	0,530	0,738

De acuerdo con estos resultados, el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales de concentración extraída de As es el modelo de Elovich que es el que tiene el mayor valor de R^2 (0,986) y el menor valor de ARE (0,032). Los datos de la tabla 4.26 indican que el modelo de *two first-order reactions* también presenta un buen ajuste para el As ($R^2 = 0,973$, ARE = 0,049) pero que el ajuste del modelo de Elovich es aún mejor.

Los resultados obtenidos están de acuerdo con los hallados en la bibliografía donde otros autores han encontrado también que el modelo de Elovich es el que mejor ajusta los resultados de la extracción de arsénico presente en suelos.

Así Tokunaga y Hakuta (2002) en su estudio sobre la extracción tanto con ácido fosfórico al 9,4 % como con ácido sulfúrico al 11 % del arsénico presente en un suelo contaminado artificialmente con 2830 mg/kg de este elemento comprobaron que el modelo cinético que mejor ajustaba la desorción de ese contaminante era el modelo de Elovich.

Por su parte, Min *et al.* (2008) estudiaron la remediación de un suelo contaminado con 79,68 mg/kg de As mediante la utilización de ácido fosfórico de concentración 100 mmol/l y aplicaron distintos modelos cinéticos al proceso de desorción de As (de primer orden, de difusión intraparticulador, de las *two-first order reactions* y de Elovich) comprobando que el que mejor ajustaba era el de Elovich.

También Mukhopadhyay y Hashim (2015) comprobaron, entre los modelos envasados (de primer orden, de difusión intraparticular, de las *two-first order reactions* y de Elovich), que el modelo de Elovich era el que mejor ajustaba la desorción de As de un suelo contaminado con 88,2 mg/kg utilizando para ello surfactantes (1,5 %) o ácido fosfórico (100 mmol/l).

Asimismo, Jang *et al.* (2005) obtuvieron el mejor ajuste cinético de los modelos utilizados (de primer orden, de difusión intraparticular, de las *two-first order reactions* y de Elovich) empleando el modelo de Elovich en la extracción con alícuotas de ácido clorhídrico 50 mmol/l y ácido cítrico 100 mmol/l de un suelo contaminado con 15 mg/kg de As.

Todos los autores utilizaron el coeficiente de determinación o regresión y los errores estándar para seleccionar el mejor modelo cinético al igual que se ha hecho en este trabajo. El buen ajuste del modelo de Elovich para la desorción de As presente en suelos es indicativo de la heterogeneidad del proceso de difusión en la extracción de arsénico (Li *et al.*, 2001).

En cuanto a la extracción de Fe y Mn, el modelo que mejor ajusta es el de difusión intraparticular (FE => $R^2 = 0,942$, ARE = 0,142; Mn => $R^2 = 0,926$, ARE = 0,112). Sobre la cinética de desorción de Fe y Mn de suelo hay pocos trabajos pero, no obstante, se han encontrado dos que concuerdan con el resultado de nuestros estudios.

Yu y Klarup (1994) estudiaron la extracción de Fe en tres tipos de suelo contaminados con $2,4 \cdot 10^4$, $2,3 \cdot 10^4$ y $3,2 \cdot 10^4$ mg/kg con EDTA 0,1 mol/l, encontrando que, de los modelos estudiados (de primer orden, de difusión intraparticular, de las *two-first order reactions* y de Elovich), el de difusión intraparticular era el que mejor ajustaba a la desorción de Fe.

Y Richard en su tesis doctoral (2011) comprobó también que la desorción de Mn se ajustaba a un modelo de difusión intraparticular cuando estudió la extracción en suelos con 275-12362 mg/kg de Mn utilizando agua de mar.

4.6.3 – Influencia de las variables de proceso en los modelos cinéticos

Desde punto de vista práctico es interesante saber cómo las variables manipuladas durante el proceso pueden influir en la extracción sin necesidad de llevar a cabo comprobaciones empíricas. Por ello se va a analizar la relación existente entre esas variables y el modelo cinético de extracción óptimo de los contaminantes estudiados (As, Fe y Mn) con la finalidad de poder determinar en cualquier circunstancia el comportamiento del sistema.

Para este estudio se ha utilizado una nueva muestra y, por eso, los valores de extracción son ligeramente diferentes de los de la muestra usada hasta este punto del trabajo. La primera muestra (Compuesta I) tenía un contenido de $1020,51 \pm 88,84$ mg/kg de As, de $26474,80 \pm 1860,23$ mg/kg de Fe y $126,64 \pm 11,98$ mg/kg de Mn, y esta segunda muestra (Compuesta II) tiene un contenido de $1191,44 \pm 17,43$ mg/kg de As, $26975,21 \pm 609,91$ mg/kg de Fe y $120,58 \pm 13,33$ mg/kg de Mn.

El estudio se ha hecho con las variables de proceso utilizadas en la optimización de la extracción electroquímica con ácido cítrico: intensidad de corriente eléctrica, razón líquido/sólido y concentración de ácido. Para diferentes valores de esas variables, se han llevado a cabo experiencias a distintos tiempos con el fin de obtener las cinéticas correspondientes. Los tiempos utilizados han sido: 0, 3, 9 y 12 horas dado que, en el estudio del modelo cinético, se vio que esos tiempos conformaban la forma de la curva cinética. En los estudios individuales de cada variable, se fijaron las demás en los valores óptimos obtenidos en los estudios de optimización de las variables de extracción (apartado 4.5).

Al igual que en el estudio del modelo cinético, en todos los casos se ha incluido el punto (0,0) como dato aunque, en el caso del modelo de Elovich, este punto ha sido sustituido por un punto muy próximo (0,001, 0,001) ya que la resolución logarítmica no permitía incluir el origen de coordenadas (0,0).

La garantía de calidad de los modelos se hace, al igual que en el apartado anterior, con el coeficiente de determinación (R^2) y con el error relativo medio (ARE).

4.6.3.1 – Influencia de las variables de proceso en el modelo de extracción de As

Para el estudio parcial de la influencia de la corriente eléctrica se utilizaron tres valores de intensidad de corriente eléctrica (200, 600 y 1000 mA) fijando los valores de la concentración del ácido cítrico en 0,8 mol/l y de la razón líquido-sólido en 10. En la Tabla 4.27 se presentan los valores obtenidos; en el ajuste cinético se ha excluido el valor de la extracción de As con 1000 mA y 12 horas de extracción porque es visiblemente un valor fuera de tendencia que perjudica mucho el coeficiente de determinación.

Tabla 4.27 – Resultados de la extracción de As en el estudio de la corriente eléctrica.

Tiempo (h)	As extraído (mg/kg)		
	Corriente eléctrica		
	200 mA	600 mA	1000 mA
0,001	0,001	0,001	0,001
3	522,69	635,78	732,24
9	623,17	740,05	826,28
12	672,4	758,48	719,18

En la Figura 4.117 se presentan las regresiones logarítmicas asociadas a las extracciones con los diferentes valores de corriente eléctrica.

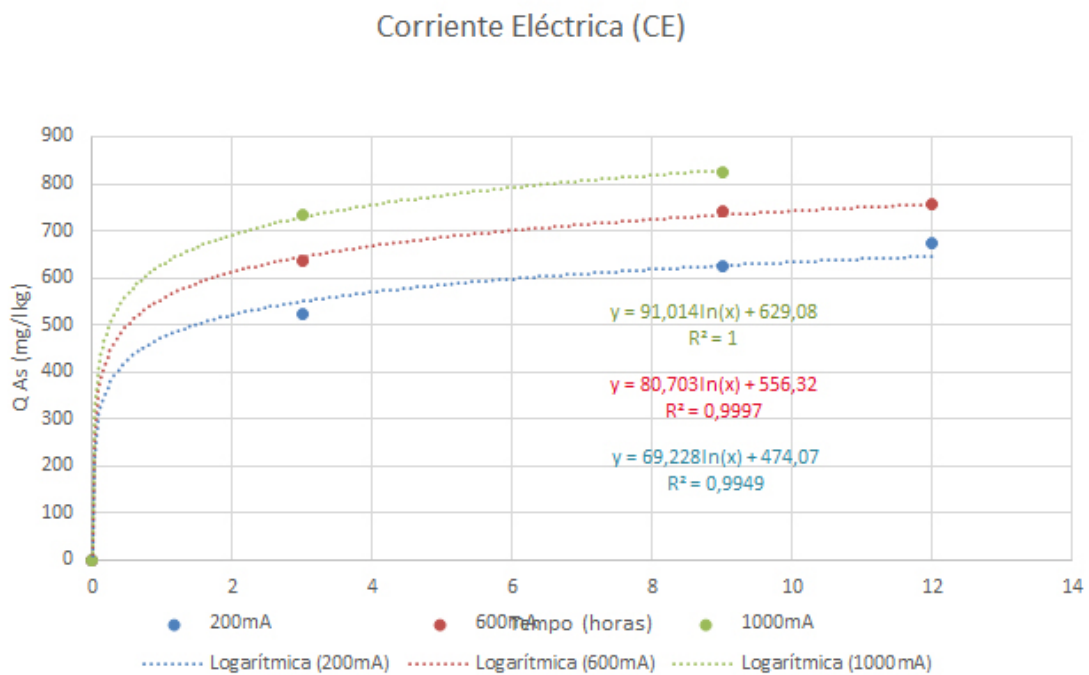


Figura 4.117 – Ajuste de la concentración de As extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Elovich (línea) para distintas intensidades de corriente eléctrica.

De acuerdo con los valores calculados para el coeficiente de determinación (R^2) y el error relativo medio (ARE), la calidad de los modelos es alta como se puede comprobar en la Tabla F.1 del Anejo F.

Se hizo un segundo grupo de extracciones fijando los valores de la intensidad de la corriente eléctrica (600 mA) y la concentración de ácido cítrico (0,8 mol/l), y con valores de la razón líquido-sólido de 5, 10 y 20. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.28.

Tabla 4.28 – Resultados de la extracción de As en el estudio de la razón líquido-sólido.

Tiempo (h)	As extraído (mg/kg)		
	Razón Líquido/Sólido		
	5	10	20
0,001	0,001	0,001	0,001
3	647,75	635,78	631,13
9	735,16	740,05	731,96
12	698,42	758,48	777,21

La regresión logarítmica de los valores obtenidos da la ecuación para cada valor de razón líquido-sólido y el respectivo coeficiente de determinación como se presenta en la Figura 4.118. Se presentan en la Tabla F2 del anejo F los valores obtenidos en la garantía de calidad. Son valores bajos de ARE y altos de R^2 lo que significa que los modelos representados por las ecuaciones de regresión, simulan bien la extracción del As.

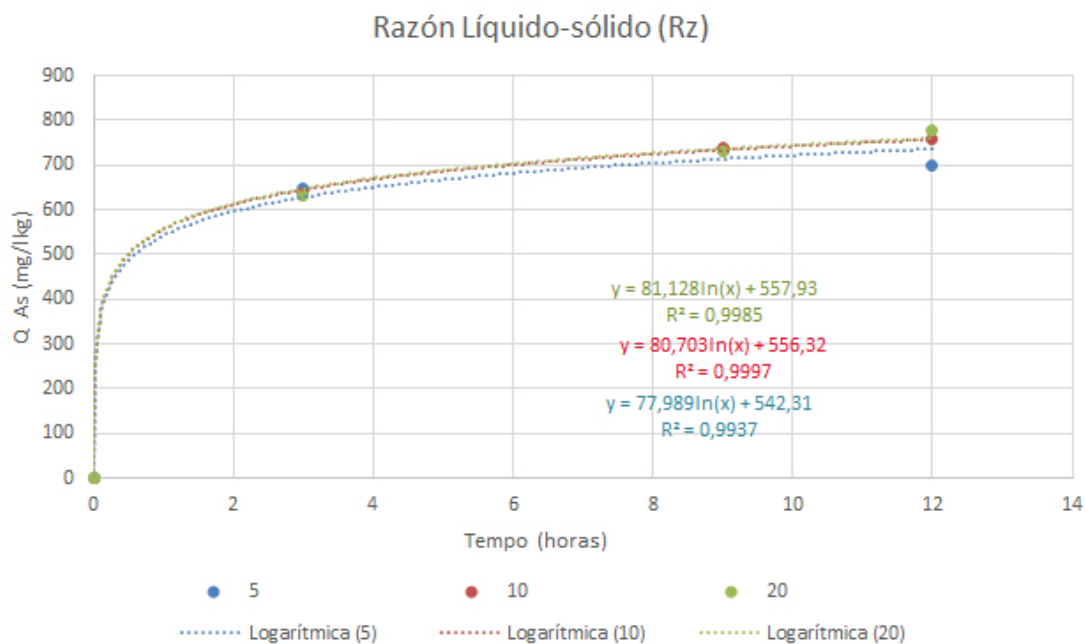


Figura 4.118 – Ajuste de la concentración de As extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Elovich (línea) para distintas razones líquido/sólido.

En el tercer grupo de extracciones se fijan la corriente eléctrica (600 mA) y la razón líquido-sólido (10) y se estudia la concentración del ácido cítrico con valores de 0,4 mol/l, 0,8 mol/l y 1,0 mol/l. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.29 y las regresiones logarítmicas obtenidas asociadas a cada valor de concentración estudiado en el tiempo se presentan en la Figura 4.119.

Tabla 4.29 – Resultados de la extracción de As en el estudio de la concentración de ácido cítrico.

	As extraído (mg/kg)		
	Concentración ácido cítrico (mol/l)		
Tiempo (h)	0,4	0,8	1,0
0,001	0,001	0,001	0,001
3	613,67	635,78	642,84
9	714,05	740,05	734,42
12	690,24	758,48	803,99

También en este caso, el valor del coeficiente de determinación (R^2) es alto y el error relativo medio (ARE) es bajo, lo que acredita la calidad del modelo como se puede comprobar en la Tabla F.3 del Anejo F.

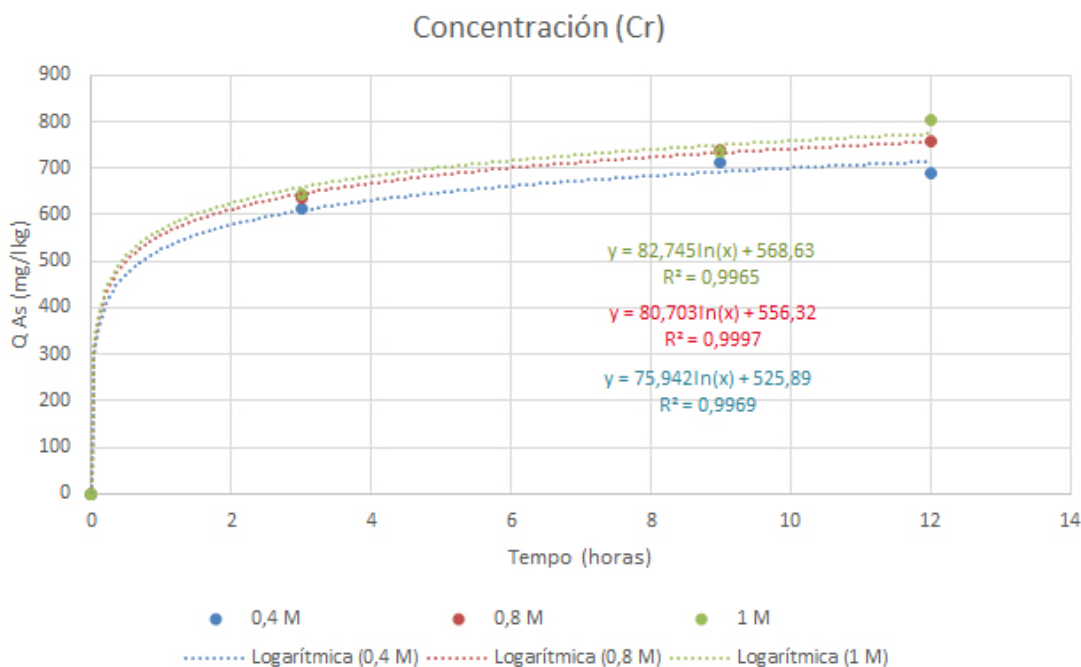


Figura 4.119 – Ajuste de la concentración de As extraída experimentalmente (puntos) al modelo de Elovich (línea) para distintas concentraciones de ácido cítrico.

Una vez obtenidos los ajustes a las ecuaciones cinéticas para distintos valores de las variables de proceso, se pueden determinar los valores de los parámetros cinéticos A y B de la ecuación de Elovich (ec. 4.10) y establecer una relación entre los mismos y las variables de proceso.

Los datos presentan una relación directa y lineal entre el valor del parámetro cinético A y el producto de los valores de las variables estudiadas (Figura F4 del Anejo F). El coeficiente de regresión relativamente bajo obtenido en el ajuste podría llevar a pensar que esta relación no es válida; sin embargo, los elevados coeficientes de regresión obtenidos al ajustar el parámetro cinético A con las variables de manera individual (Figuras F1-F3 del Anejo F) confirman la validez de la relación propuesta.

En las figuras F5-F7 del Anejo F también se puede apreciar la relación lineal directa existente entre el parámetro B y cada una de las variables individuales estudiadas lo que nuevamente ha llevado a considerar la posibilidad

de establecer una relación directa entre ese parámetro y las tres variables simultáneamente que resulta ser también lineal (Figura F8 del Anejo F).

A partir de las correlaciones obtenidas para A y B en función de las variables de diseño se puede obtener una ecuación cinética dependiente de las mismas:

$$Q = (0,0017 * (CE * Rz * Cr) + 71,84) * \ln t + (0,0112 * (CE * Rz * Cr) + 496,64) \quad (\text{ec. 4.22})$$

donde CE representa la intensidad de corriente eléctrica, Rz la razón líquido/sólido, y Cr la concentración de ácido cítrico.

Se puede comprobar la calidad de la ecuación del modelo para CE=600 mA, Rz=10 y Cr=0,8 mol/l, comparando los valores obtenidos experimentalmente y por cálculo con el modelo para los tiempos de 3, 9 y 12 horas. Aplicando a ambos conjuntos de valores la misma regresión logarítmica del modelo se obtienen las curvas de la Figura 4.120 con un error relativo medio entre los dos de ARE=0,0073.

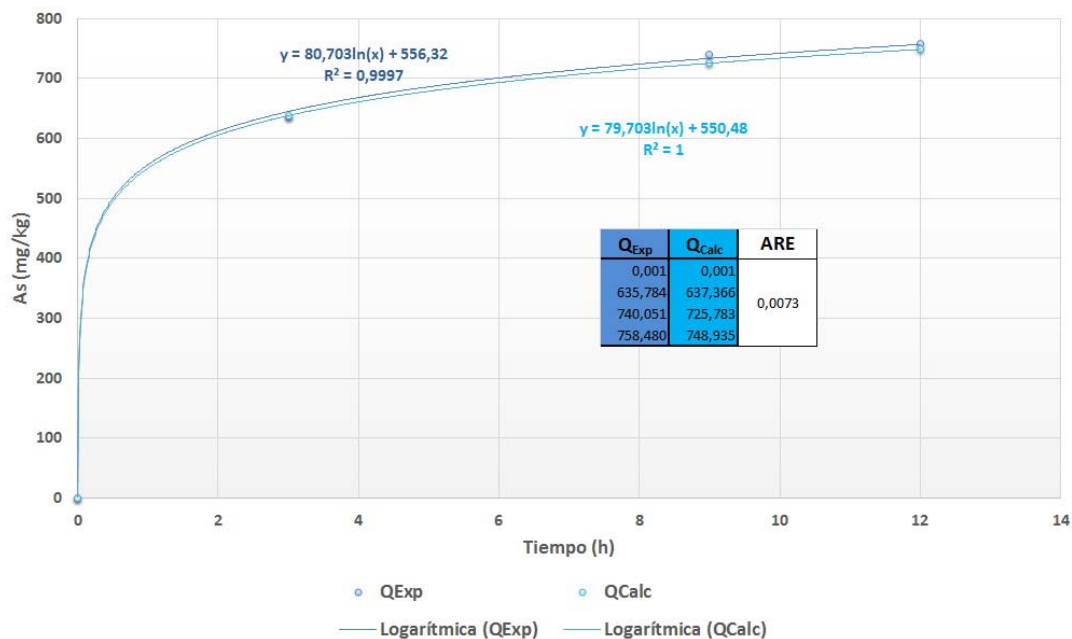


Figura 4.120 – Comparación de las curvas de extracción de As experimental (Q_{Exp}) y calculada (Q_{Calc}) para valores medios de variables estudiadas en el rango analizado: CE=600 mA, Rz=10 y Cr=0,8.

Se pueden comparar también valores obtenidos por sustitución en las variables estudiadas por valores máximos y mínimos dentro de los rangos

analizados. Así, en la figura 4.121, se comparan valores mínimos ($CE=200$ mA, $Rz=5$ ml/g y $Cr=0,2$ mol/l), valores máximos ($CE=1000$ mA, $Rz=20$ ml/g y $Cr=1,0$ mol/l) y valores experimentales ($CE=600$ mA, $Rz=10$ ml/g y $Cr=0,8$) de las variables estudiadas. La evaluación de las curvas de correlación obtenidas muestra que, para los valores máximos, aunque los valores de las variables sean superiores, la extracción no es superior cuando se compara con la extracción obtenida experimentalmente en las condiciones de extracción optimizadas experimentalmente en la fase anterior del trabajo (apartado 4.5). Esto indica que el modelo responde bien. Por otro lado cuando se compara con los valores mínimos, la extracción es menor, tal y como era de esperar.

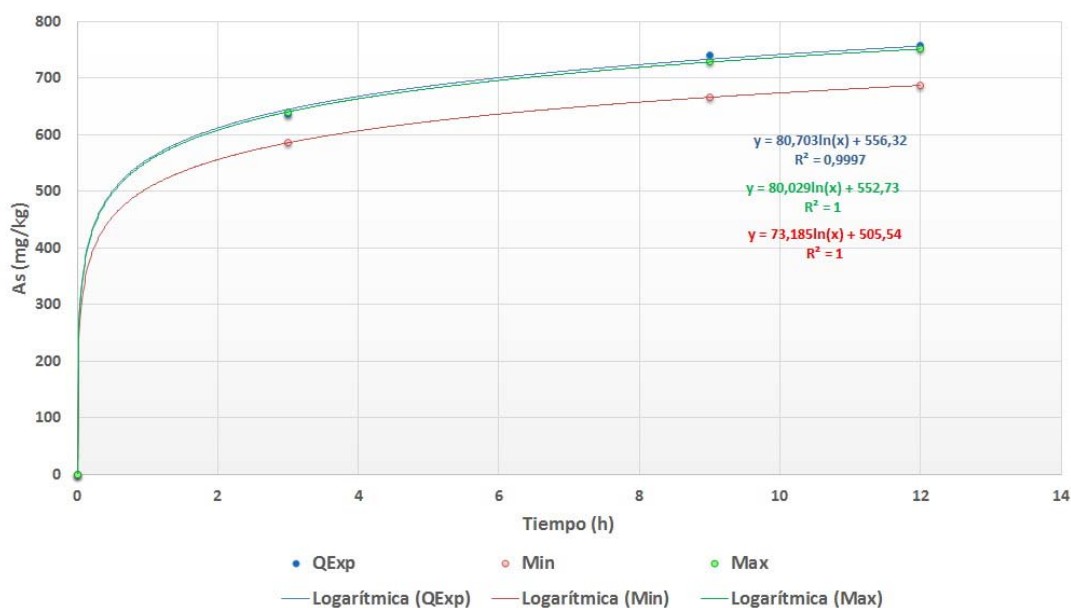


Figura 4.121 – Comparación de las curvas de extracción experimental y calculada de As con valores máximos y mínimos.

Por último, se ha hecho otra comprobación para garantizar la calidad de este modelo. Ha sido comparar todos los valores obtenidos experimentalmente con los valores obtenidos por cálculo con el modelo sustituyendo en éste las correspondientes variables de proceso utilizadas en cada caso. El gráfico de la Figura 4.122 muestra que la correlación entre todos los valores experimentales y los calculados tiene un coeficiente de determinación de $R^2=0,9822$ y una pendiente de 1,0077 que son dos indicadores de la buena calidad del modelo, por lo que se puede concluir que dicho modelo permite predecir el comportamiento de la extracción electroquímica de arsénico sin necesidad de llevar a cabo el proceso experimentalmente.

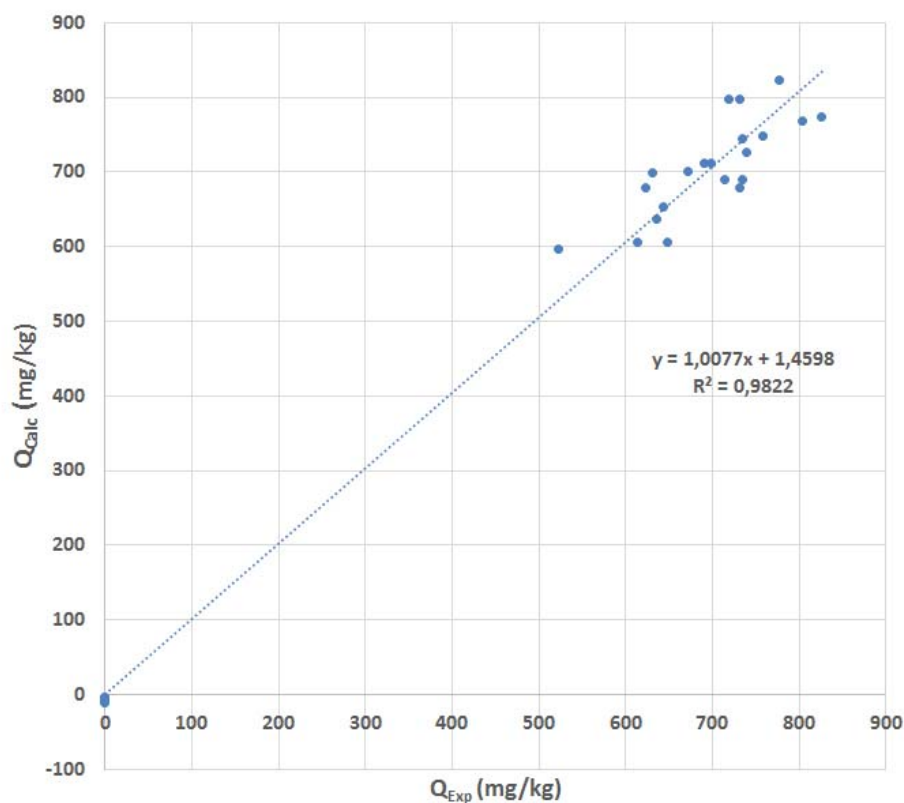


Figura 4.122 – Comparación de todos los valores experimentales y los valores obtenidos por el modelo para el As en distintas condiciones de operación.

Con el fin de tener una visión más clara de la interrelación de las variables del proceso, se ha determinado el comportamiento del sistema en función de dichas variables mediante la utilización de superficies de respuesta aplicadas al modelo (Figuras 4.123-4.125). En ellas se puede observar cómo la influencia del tiempo en la extracción del As es parabólica tanto si se relaciona con la intensidad de corriente eléctrica (Figura 4.123), como si se relaciona con la concentración de ácido cítrico (Figura 4.124), de modo que la velocidad extracción es más rápida en el intervalo de tiempo de 0-6 horas disminuyendo después, aunque en ambos casos, la cantidad de As extraído aumenta con el tiempo y la intensidad de corriente eléctrica o la concentración de ácido cítrico.

En el caso de la interrelación de la intensidad de corriente eléctrica y la concentración de ácido cítrico (Figura 4.125) se puede apreciar que la relación es lineal, aumentando la extracción de As con el aumento de los valores de estas variables.

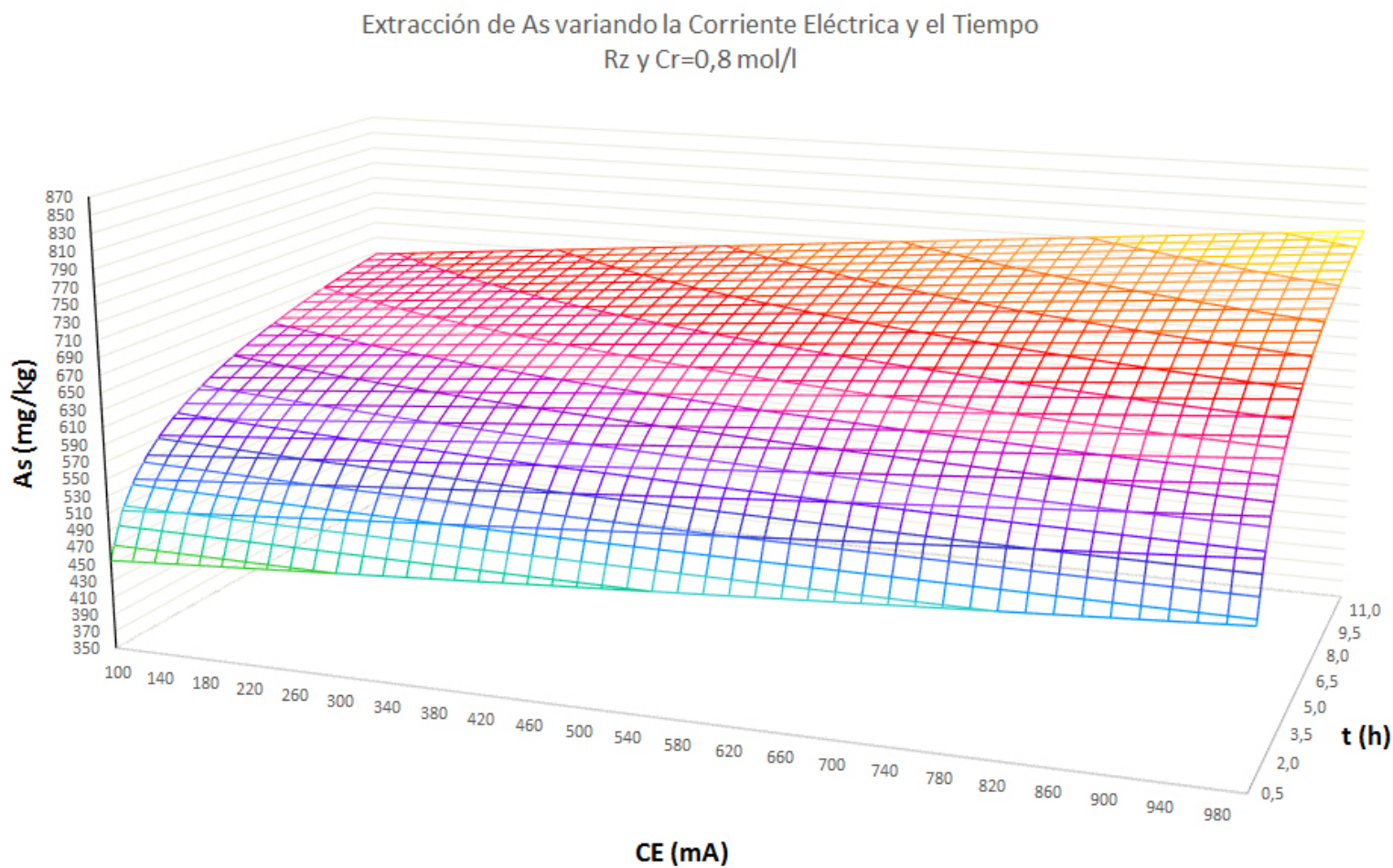


Figura 4.123 – Superficie de respuesta para la extracción de As con variación de la corriente eléctrica y del tiempo.

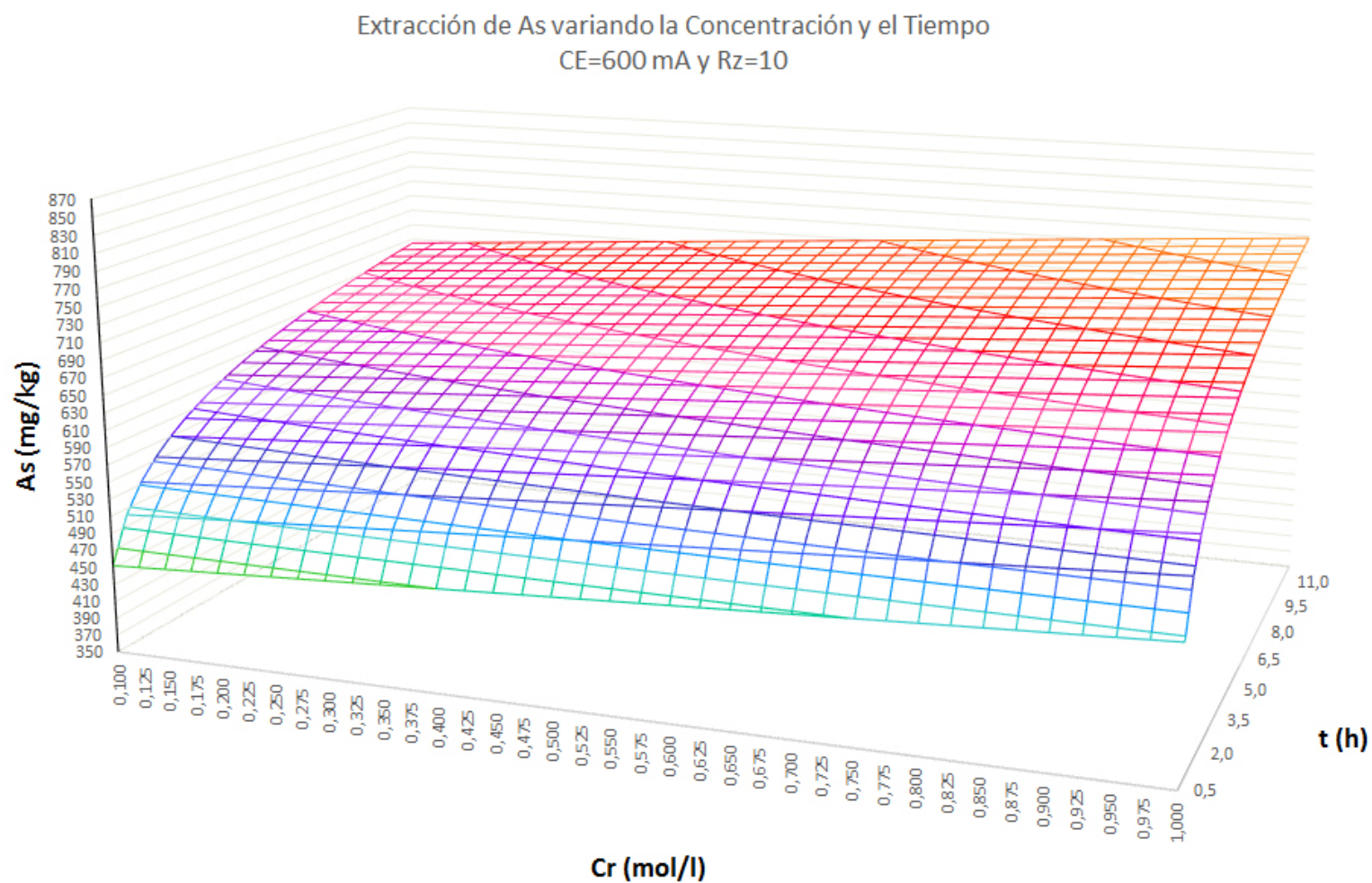


Figura 4.124 – Superficie de respuesta para la extracción de As con variación de la concentración y del tiempo.

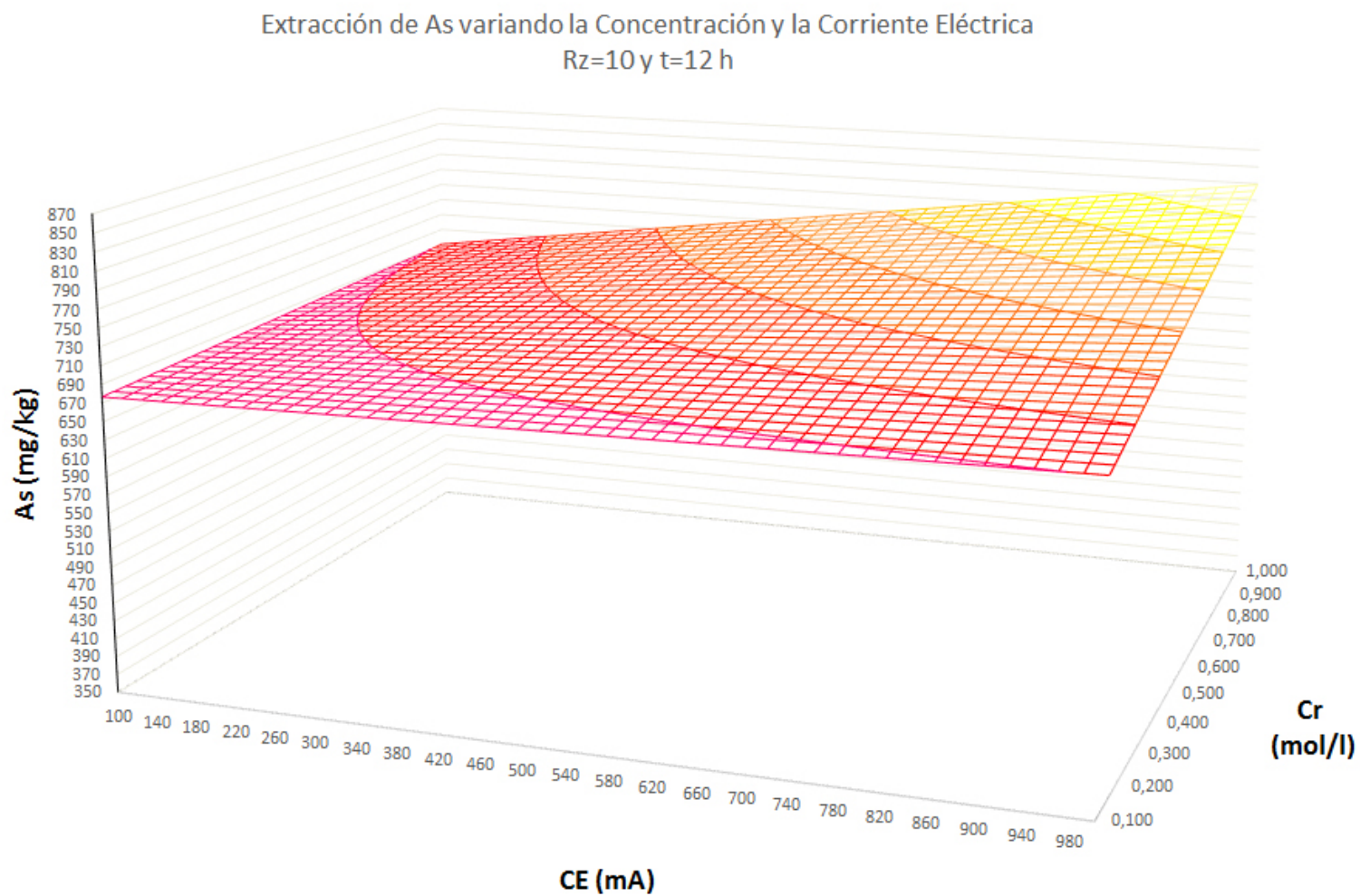


Figura 4.125 – Superficie de respuesta para la extracción de As con variación de la corriente eléctrica y de la concentración.

4.6.3.2 – Influencia de las variables de proceso en el modelo de extracción de Fe

El estudio de la influencia de las variables de proceso en el modelo de extracción del Fe se hizo en las mismas condiciones que para el As.

En las extracciones para el estudio de la corriente eléctrica se han fijado los valores de la concentración del ácido cítrico en 0,8 mol/l y los de la razón líquido-sólido en 10. En la Tabla 4.30 se presentan los valores obtenidos.

Tabla 4.30 – Resultados de la extracción de Fe en el estudio de la corriente eléctrica.

Tiempo (h)	Fe extraído (mg/kg)		
	Corriente eléctrica		
	200 mA	600 mA	1000 mA
0	0,00	0,00	0,00
3	1592,53	2473,05	6490,54
9	2468,18	5805,15	14669,75
12	2690,41	7138,69	16808,99

En la Figura 4.126 se presentan las regresiones asociadas a las extracciones con los diferentes valores de intensidad de corriente eléctrica.

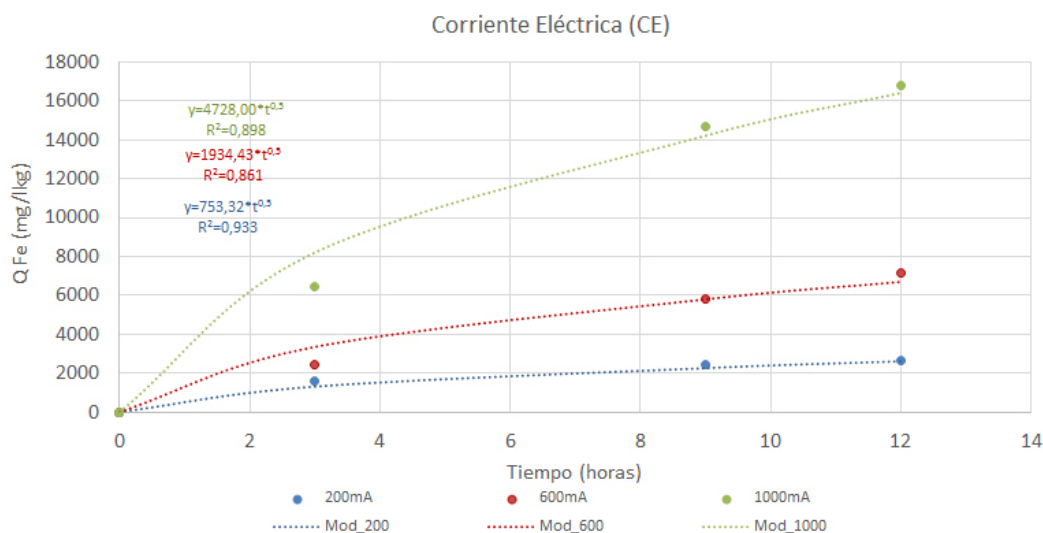


Figura 4.126 – Ajuste de la concentración de Fe extraída experimentalmente (puntos) al modelo de difusión (línea) para distintas intensidades de corriente eléctrica.

La garantía de calidad de los modelos se hizo con el coeficiente de determinación (R^2) y con el error relativo medio (ARE). De acuerdo con los valores calculados la calidad de los modelos es alta como se presenta en la Tabla F4 del Anejo F.

Se hizo un segundo grupo de extracciones fijando los valores de la intensidad de la corriente eléctrica (600 mA) y los de la concentración de ácido cítrico (0,8 mol/l) y variando la razón líquido-sólido en valores de 5, 10 y 20. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.31.

Tabla 4.31 – Resultados de la extracción de Fe en el estudio de la razón líquido-sólido.

Tiempo (h)	Fe extraído (mg/kg)		
	Razón Líquido/Sólido		
	5	10	20
0	0,00	0,00	0,00
3	5140,03	2473,05	2208,43
9	11855,76	5805,15	3626,18
12	13551,43	7138,69	4270,78

La regresión potencial da las ecuaciones presentadas en la Figura 4.127 para cada valor de razón líquido-sólido y el respectivo coeficiente de determinación. En la Tabla F5 del Anejo F están incluidos los valores obtenidos para la garantía de calidad. Los valores de ARE no son particularmente bajos ni los valores de R^2 demasiado altos pero garantizan la calidad del modelo suficientemente.

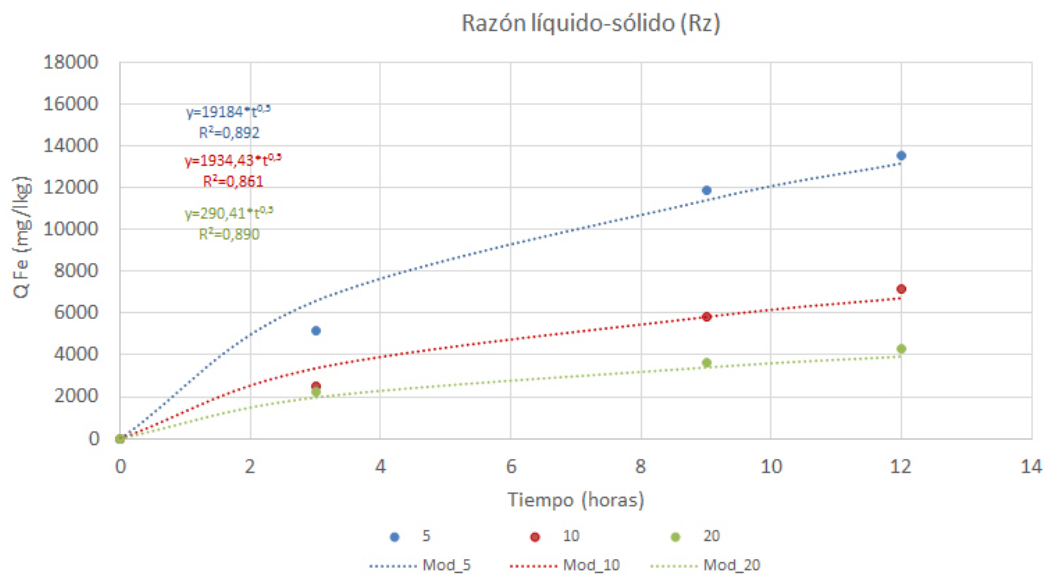


Figura 4.127 – Ajuste de la concentración de Fe extraída experimentalmente (puntos) al modelo de difusión (línea) para distintas razones líquido/sólido.

En el tercer grupo de extracciones se fijó la corriente eléctrica (600 mA) y la razón líquido-sólido (10) y se estudió la variación de la concentración del ácido cítrico en valores de 0,4 mol/l, 0,8 mol/l y 1,0 mol/l. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.32 y las regresiones de potencia obtenidas asociadas a cada valor de concentración estudiado en el tiempo se presentan en la Figura 4.128. Los valores de ARE y de R^2 se presentan en la Tabla F6 del Anejo F.

Tabla 4.32 – Resultados de la extracción de Fe en el estudio de la concentración de ácido cítrico.

Tiempo (h)	Fe extraído (mg/kg)		
	Concentración ácido cítrico (mol/l)		
	0,4	0,8	1,0
0	0,00	0,00	0,00
3	2557,48	2473,05	3123,53
9	5663,61	5805,15	6237,03
12	6592,43	7138,69	7232,40

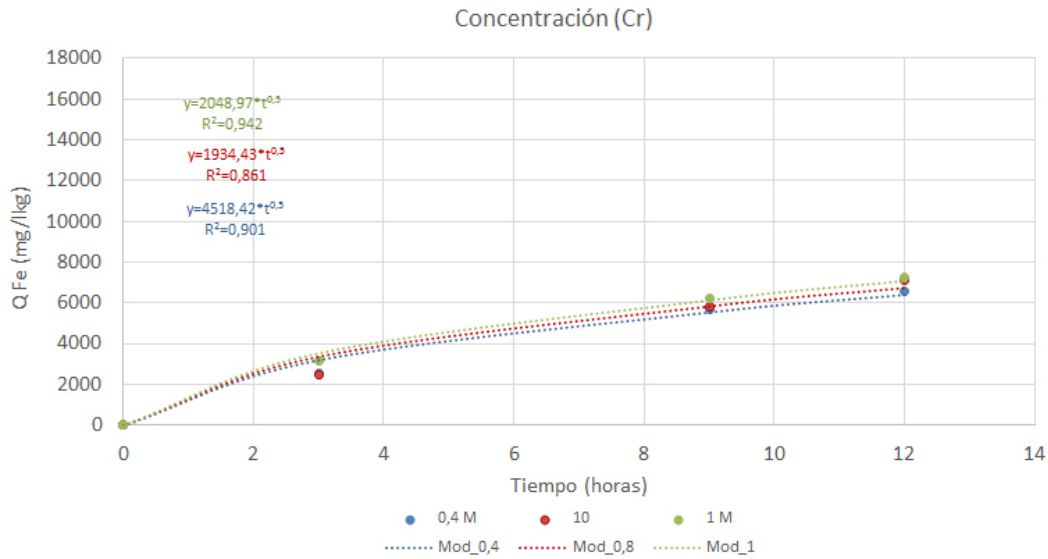


Figura 4.128 – Ajuste de la concentración de Fe extraída experimentalmente (puntos) al modelo de difusión (línea) para distintas concentraciones de ácido cítrico.

Los valores del parámetro cinético del modelo se pueden determinar a partir de los ajustes a las ecuaciones cinéticas al modelo de difusión intraparticular para distintos valores de las variables de proceso (Figuras 4.126-4.128). De acuerdo con la ecuación 4.1 la relación entre la cantidad de Fe extraído para un tiempo t y para un tiempo infinito (en este estudio considerado como 12 horas) es proporcional a \sqrt{t} a través de la constante cinética K_d , lo que permite determinar la concentración de Fe extraído a partir de la ecuación:

$$Q_t = A_i * \sqrt{t} \quad (\text{ec. 4.23})$$

donde $A_i = K_d * Q_\infty$.

Una vez obtenidos los ajustes a las ecuaciones cinéticas para distintos valores de las variables de proceso, se pueden determinar los valores del parámetro cinético A_i y establecer una relación entre el mismo y las variables de proceso. En este caso, la relación óptima se ha conseguido cuando el parámetro A_i depende directamente de la intensidad de la corriente eléctrica y de la concentración de ácido cítrico pero inversamente de la razón líquido/sólido obteniéndose un elevado coeficiente de regresión en el ajuste (Figura F9 del Anejo F). Este resultado es coherente con lo indicado en la bibliografía según la cual,

para ciertas relaciones molares ligando/metal, los metales pesados complejados con ácidos orgánicos tienen mayor afinidad por las superficies de un adsorbente como el suelo que por pasar a disolución (Violante *et al.*, 2010) lo que implica una relación inversa entre la cantidad de Fe extraído y la razón líquido/sólido.

La ecuación cinética obtenida para la extracción electroquímica del Fe tendrá, por tanto, la siguiente forma:

$$Q_t = (79,67 * ((CE * Cr)/Hz) - 1782,9) * t^{0,5} \quad (\text{ec. 4.24})$$

Se puede comprobar la calidad de la ecuación del modelo para CE=600 mA, Rz=10 y Cr=0,8 mol/l, comparando los valores obtenidos experimentalmente y por cálculo con el modelo para los tiempos de 3, 9 y 12 horas. Aplicando a ambos conjuntos de valores la misma regresión del modelo de difusión se obtienen las curvas de la Figura 4.129 con un error relativo medio entre los dos de ARE=0,0552.

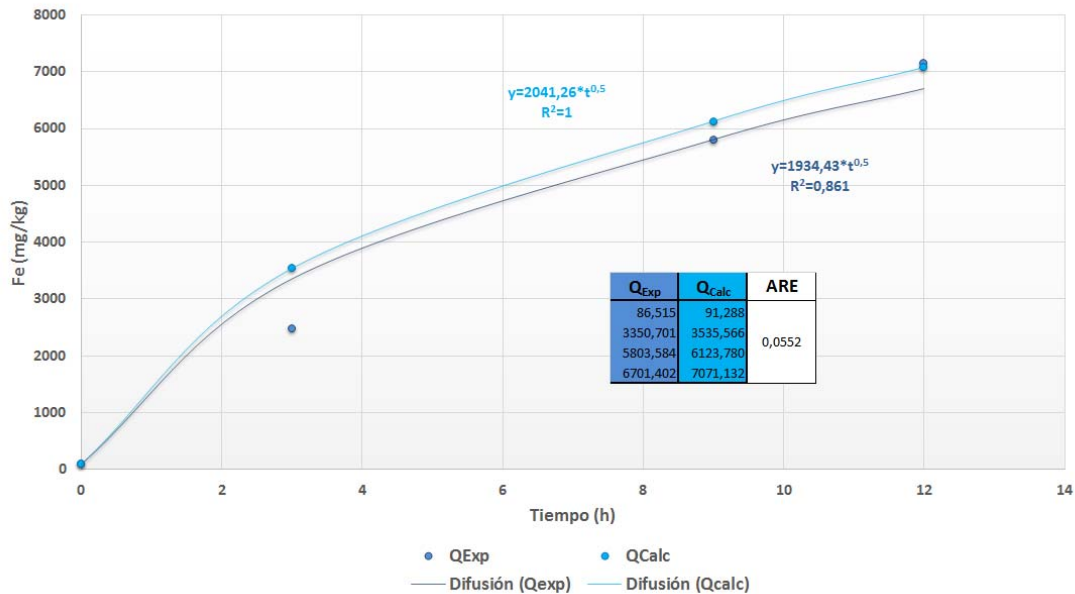


Figura 4.129 – Comparación de las curvas de extracción de Fe experimental (Q_{Exp}) y calculada (Q_{Calc}) para valores medios de variables estudiadas en el rango analizado: CE=600 mA, Rz=10 y Cr=0,8.

Para garantizar completamente la calidad del modelo se han comparado todos los valores obtenidos experimentalmente con los valores obtenidos por cálculo del modelo. La Figura 4.130 muestra que la correlación entre todos los valores experimentales y los calculados tiene un coeficiente de determinación de

$R^2=0,773$ y una pendiente de 1,1997. La calidad no es tan buena como para el caso del modelo de Elovich obtenido para la extracción del As pero es aceptable teniendo en cuenta la complejidad de una extracción electroquímica.

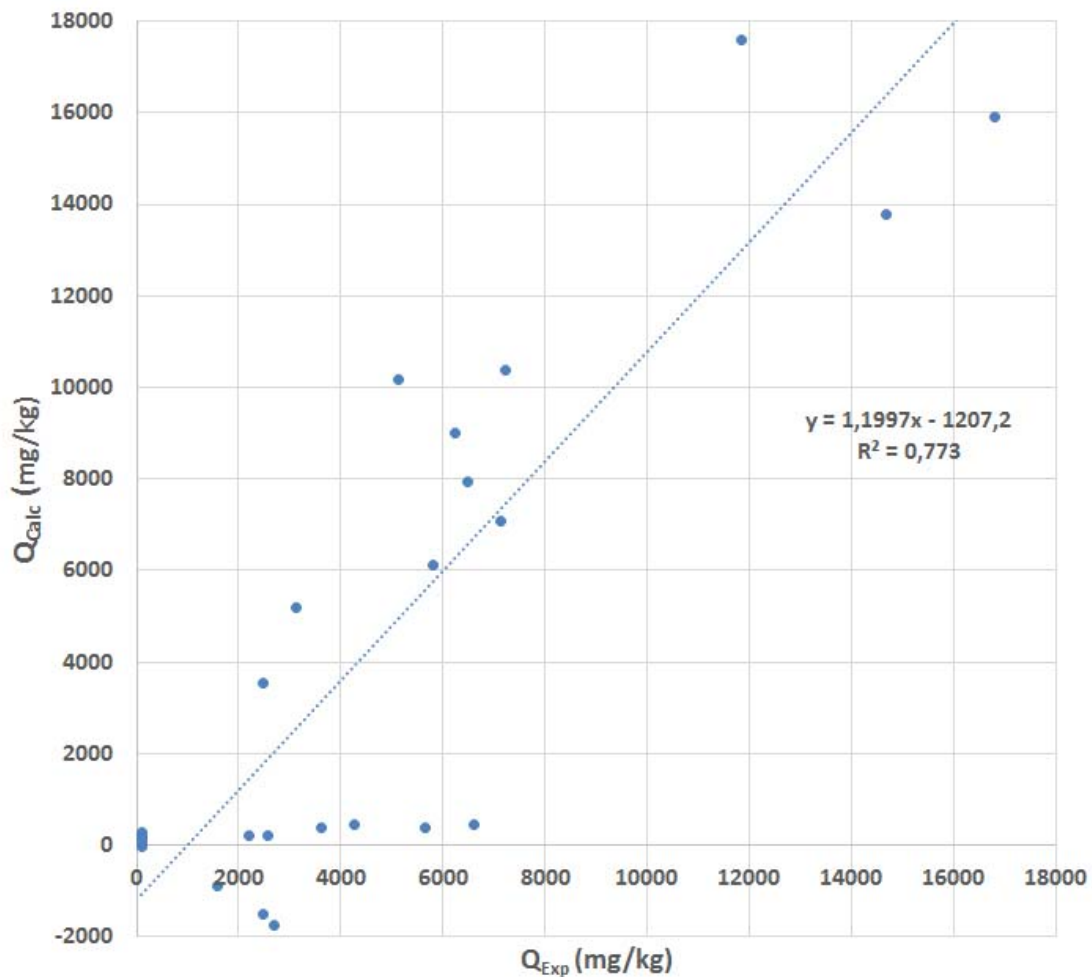


Figura 4.130 – Comparación de todos los valores experimentales y los valores obtenidos por el modelo para el Fe en distintas condiciones de operación.

El modelo de la ecuación 4.24 permite obtener, mediante la utilización de superficies de respuesta, la interrelación existente entre las variables estudiadas. En la Figura 4.131 se puede apreciar cómo intensidades de corriente bajas no producen extracción aunque ésta dure muchas horas y que es a partir de 260 mA cuando el proceso comienza a ser eficaz, intensidad a partir de la cual un aumento del tiempo incrementa notablemente la eliminación de Fe del suelo. Un fenómeno análogo ocurre con la concentración de ácido cítrico (Figura 4.133) que indica que concentraciones inferiores a 0,35 mol/l no son eficaces independientemente del tiempo que dure la extracción; para valores superiores de concentración, incrementos en el tiempo de extracción favorecen la eliminación de Fe del suelo.

Con la razón líquido/sólido, como era previsible, ocurre el fenómeno contrario (Figura 4.132): razones superiores a 16, no favorecen la extracción de Fe; cuanto menor sea la razón líquido/sólido mejor será la eliminación de Fe, especialmente, para tiempos de extracción largos.

Respecto a la interrelación entre intensidad de corriente eléctrica y concentración de ácido cítrico (Figura 4.134), para un tiempo de 12 horas, se puede observar que la extracción de Fe empieza a ser efectiva para tratamientos con intensidades por encima de 200 mA y concentraciones superiores a 0,25 mol/l de ácido cítrico. Y respecto a la interrelación entre razón líquido/sólido y concentración de ácido cítrico (Figura 4.135), la remediación del suelo sólo es eficaz trabajando con razones inferiores a 16 independientemente de la concentración de ácido utilizada.

Extracción de Fe variando la Corriente Eléctrica y el Tiempo
 $R_z=10$ y $Cr=0,8$ mol/l

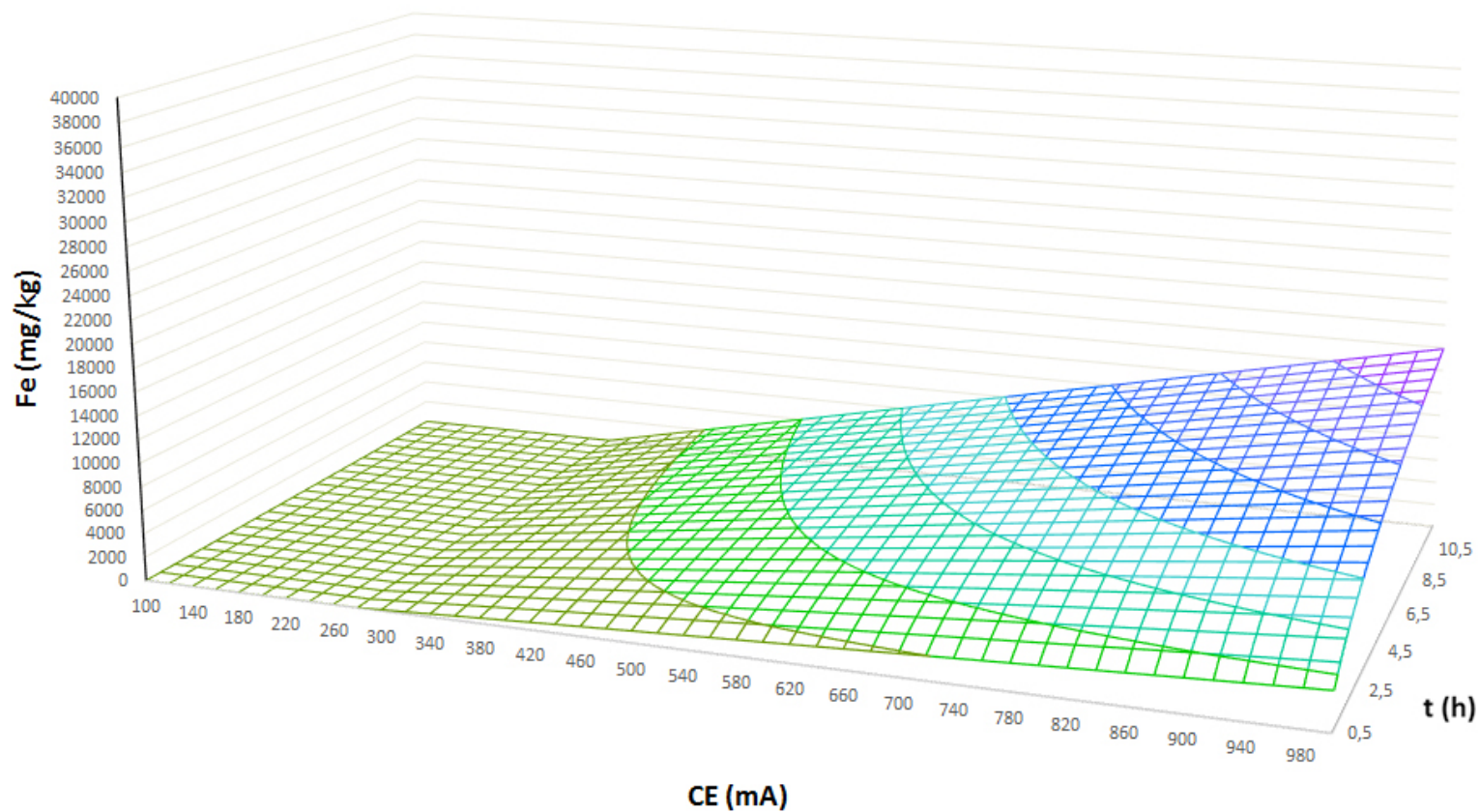


Figura 4.131 – Superficie de respuesta para la extracción de Fe con variación de la corriente eléctrica y del tiempo.

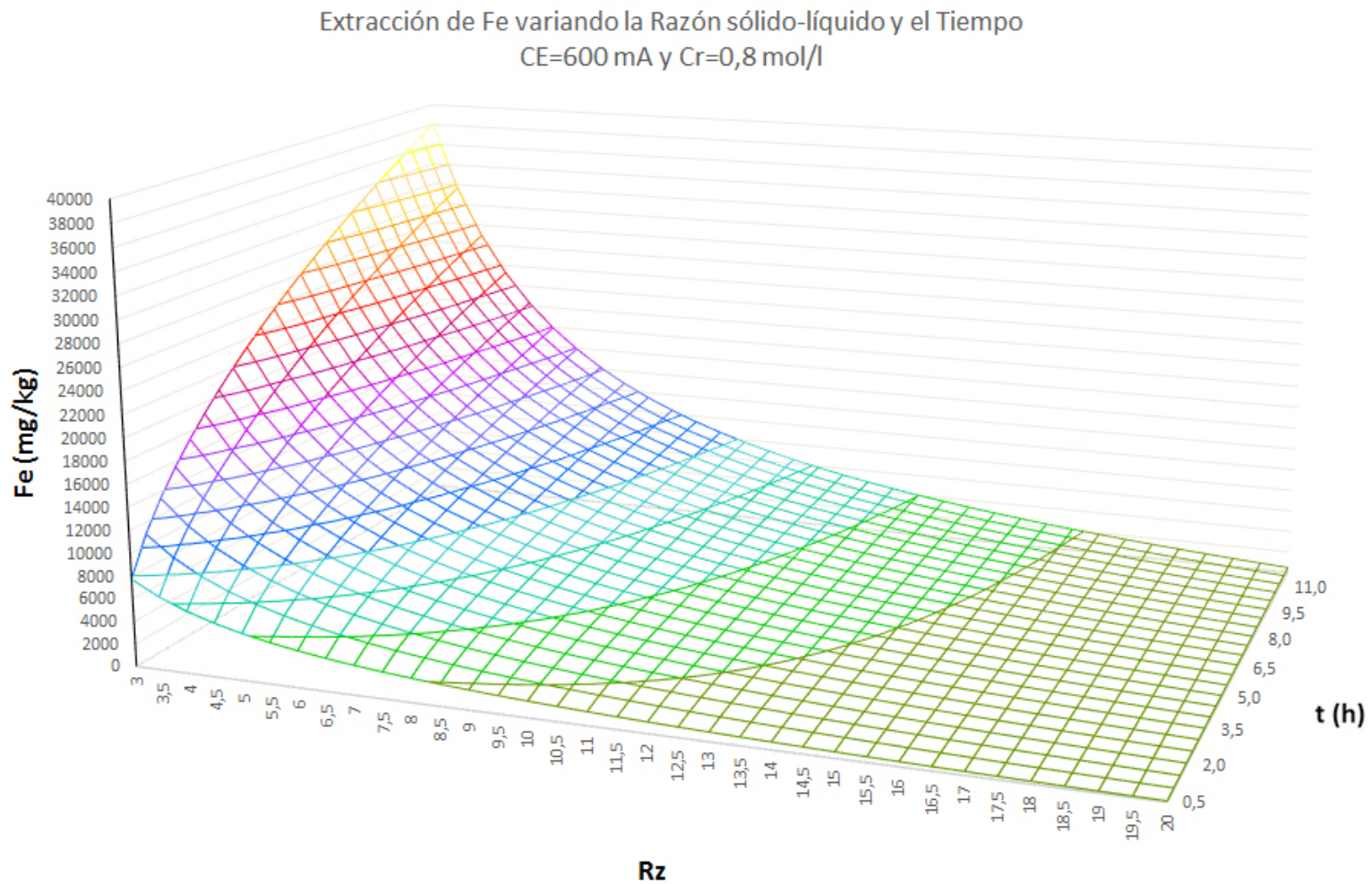


Figura 4.132 – Superficie de respuesta para la extracción de Fe con variación de la razón líquido-sólido y del tiempo.

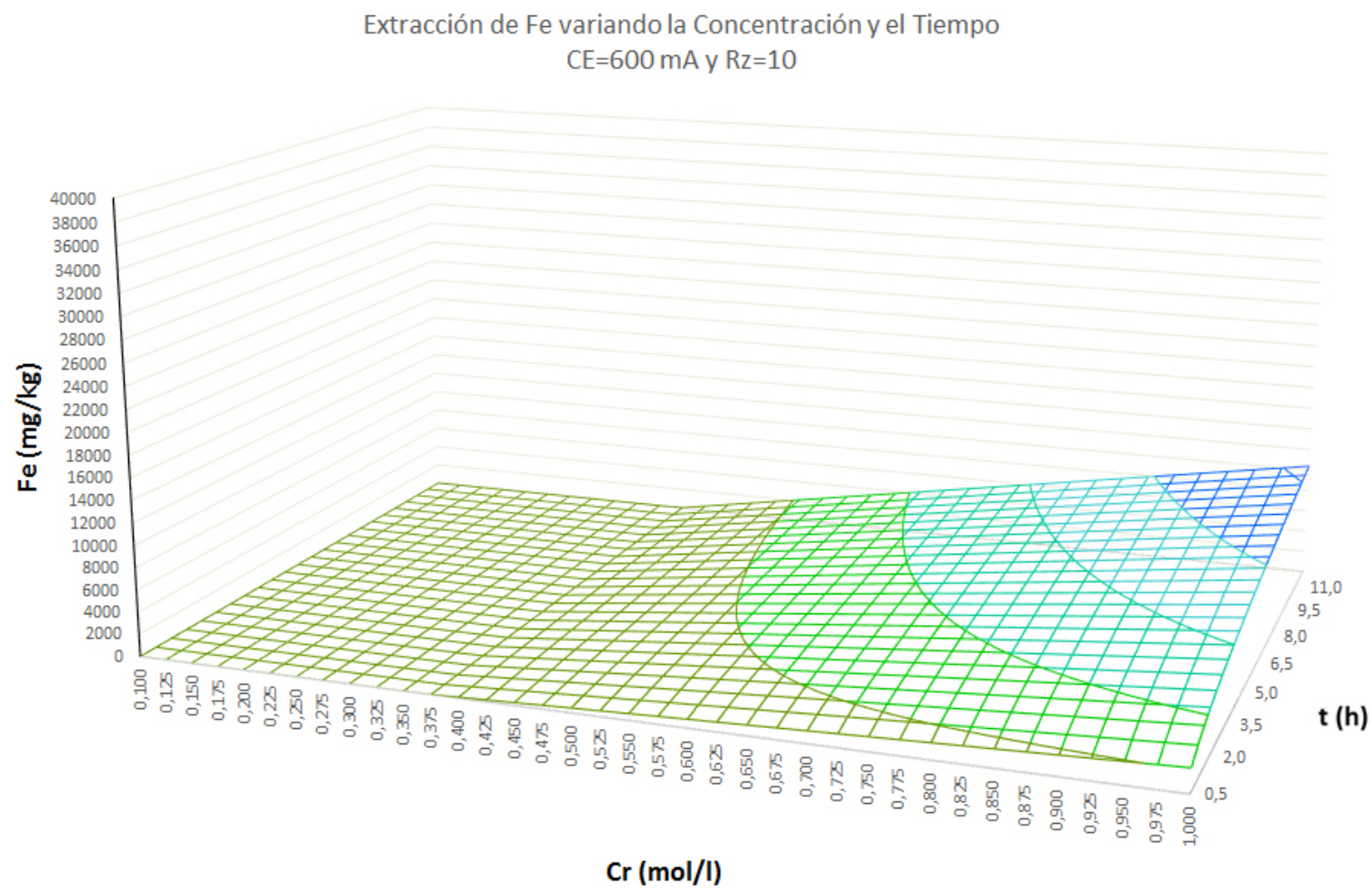


Figura 4.133 – Superficie de respuesta para la extracción de Fe con variación de la concentración y del tiempo.

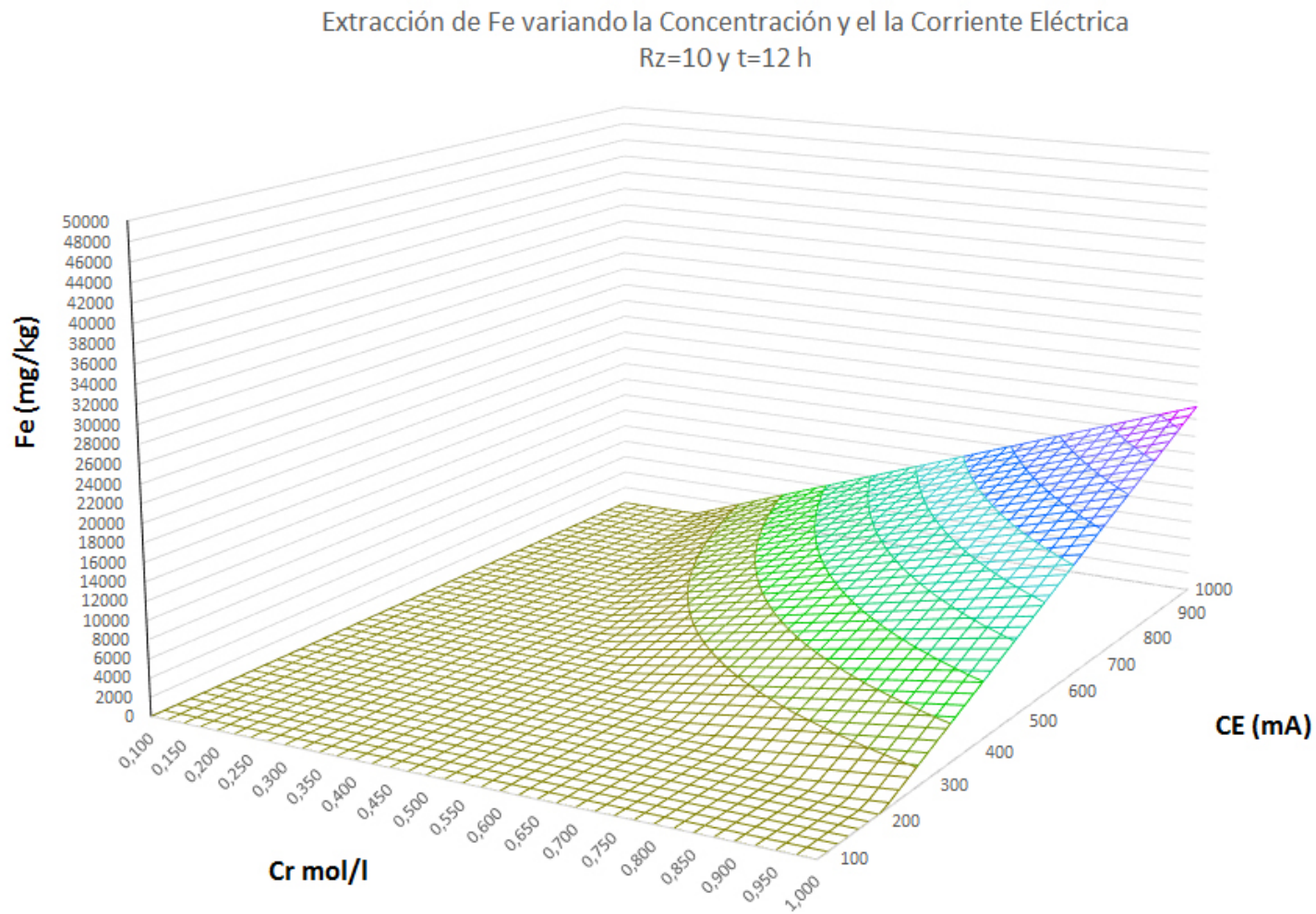


Figura 4.134 – Superficie de respuesta para la extracción de Fe con variación de la corriente eléctrica y de la concentración.

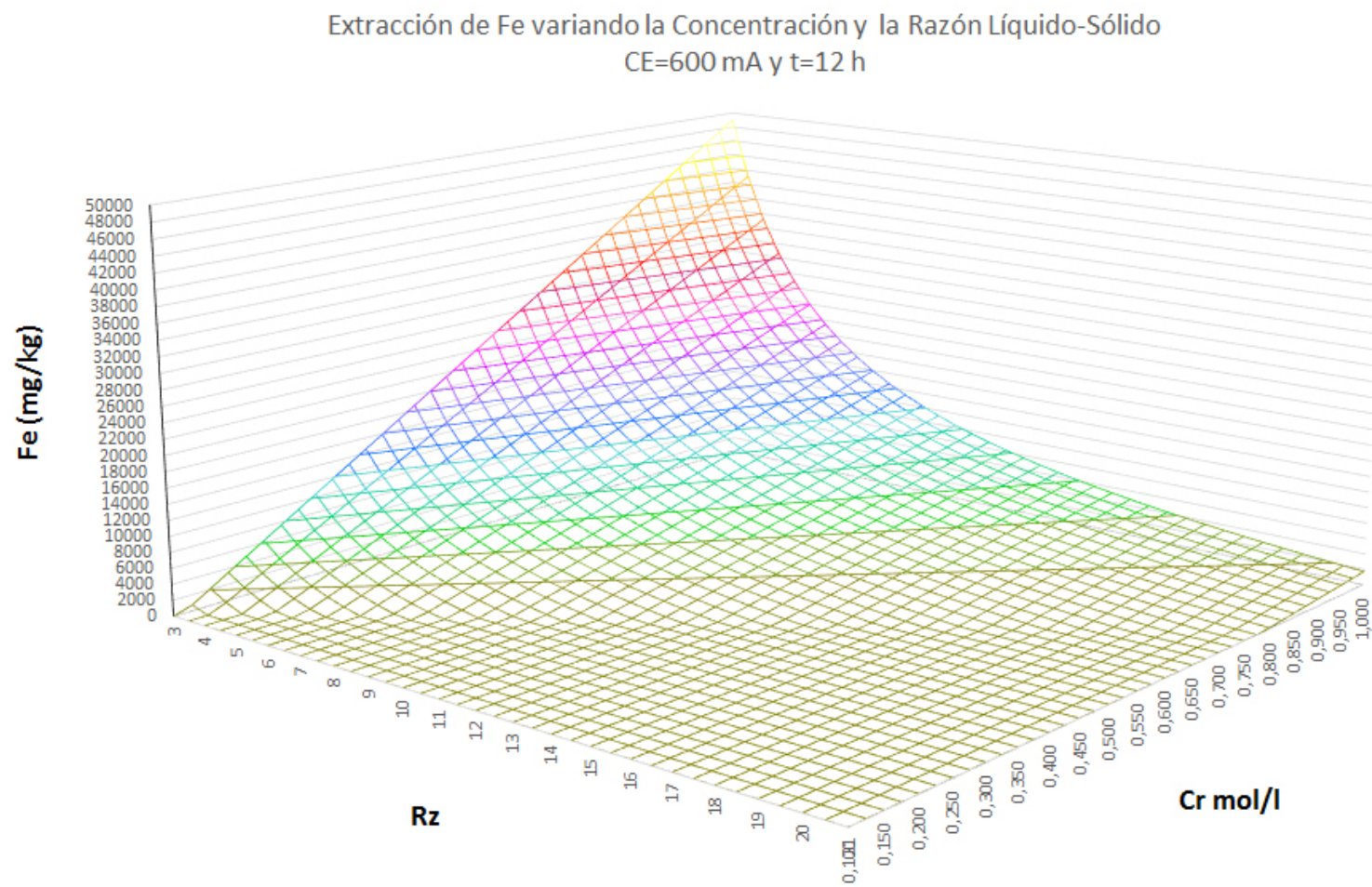


Figura 4.135 – Superficie de respuesta para la extracción de Fe con variación de la corriente eléctrica y de la concentración.

4.6.3.3 – Influencia de las variables de proceso en el modelo de extracción de Mn

El estudio se hizo con los resultados obtenidos para las mismas condiciones de trabajo que en los casos anteriores del As y del Fe.

En las extracciones de estudio de la intensidad de corriente eléctrica se han fijados los valores de la concentración del ácido cítrico en 0,8 mol/l y de la razón líquido-sólido en 10. En la Tabla 4.33 se presentan los valores obtenidos.

Tabla 4.33 – Resultados de la extracción de Mn en el estudio de la corriente eléctrica.

Tiempo (h)	Mn extraído (mg/kg)		
	Corriente eléctrica		
	200 mA	600 mA	1000 mA
0	0,00	0,00	0,00
3	39,20	50,18	94,48
9	51,32	68,61	135,15
12	53,33	85,76	176,21

Las expresiones de regresión de los modelos y respectivos valores de error relativo (ARE) y coeficientes de determinación (R^2) están resumidas en la tabla F7 del Anejo F. En la Figura 4.136 se presentan las regresiones logarítmicas asociadas a las extracciones con los diferentes valores de intensidad de corriente eléctrica.

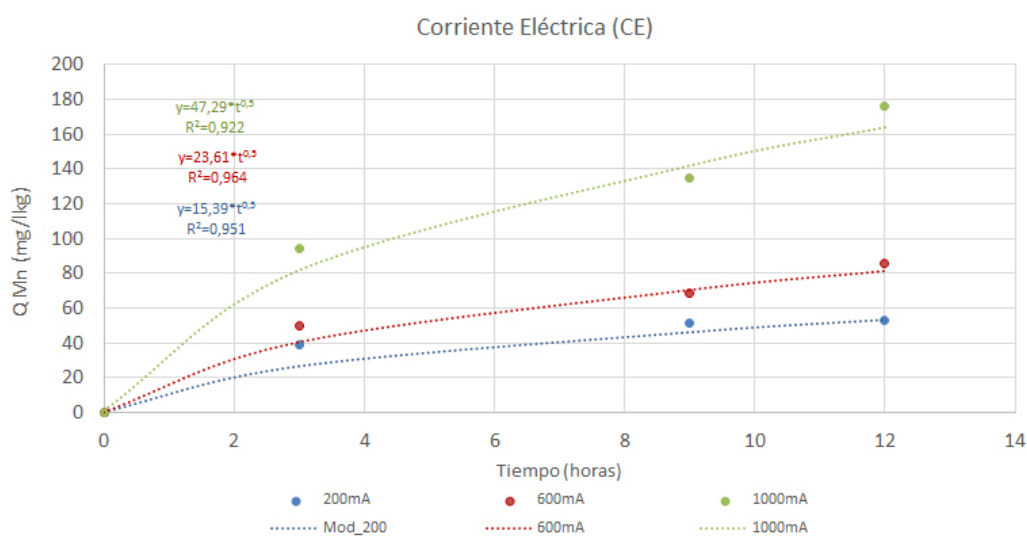


Figura 4.136 – Ajuste de la concentración de Mn extraída experimentalmente (puntos) al modelo de difusión (línea) para distintas intensidades de corriente eléctrica.

Se hizo un segundo grupo de extracciones fijando los valores de Corriente Eléctrica (600 mA) y de concentración de ácido cítrico (0,8 mol/l) para valores de razón líquido-sólido de 5, 10 y 20. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.34.

Tabla 4.34 – Resultados de la extracción de Mn en el estudio de la razón líquido-sólido.

Tiempo (h)	Mn extraído (mg/kg)		
	Razón Líquido/Sólido		
	5	10	20
0	0,00	0,00	0,00
3	68,14	50,18	50,65
9	141,77	68,61	62,85
12	162,68	85,76	65,80

Los ajustes al modelo de difusión intraparticular aparecen representados en la Figura 4.137 junto con los respectivos coeficientes de determinación para cada razón líquido/sólido. En la tabla F8 del Anejo F se presentan los valores obtenidos en la garantía de calidad.

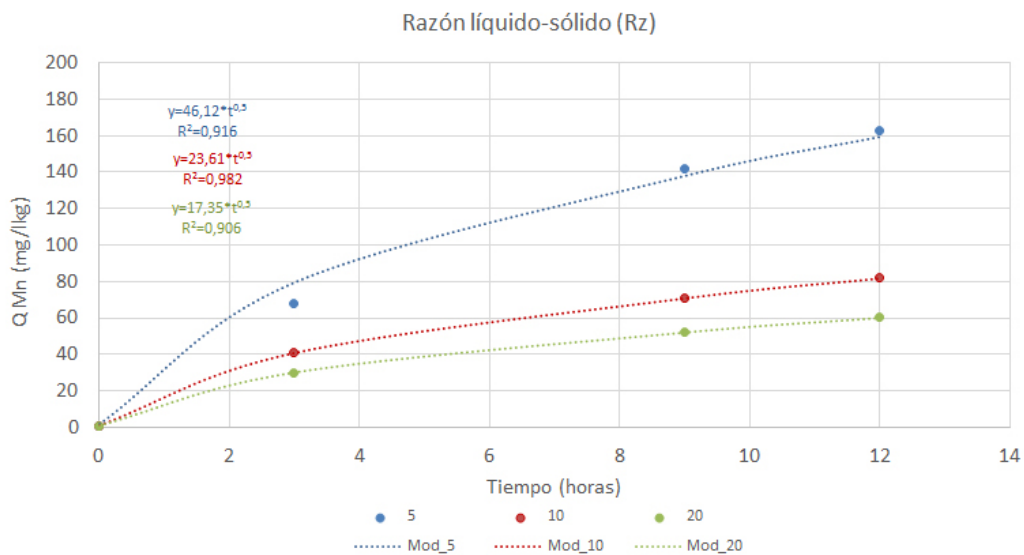


Figura 4.137 – Ajuste de la concentración de Mn extraída experimentalmente (puntos) al modelo de difusión (línea) para distintas razones líquido/sólido.

En el tercer grupo de extracciones se fijó la intensidad de la corriente eléctrica (600 mA) y la razón líquido-sólido (10) y se estudió la concentración del ácido cítrico con valores de 0,4 mol/l, 0,8 mol/l y 1,0 mol/l. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.35 y las regresiones del modelo de la difusión obtenidas y asociadas a cada valor de concentración estudiado en el tiempo se presentan en la Figura 4.138. En la tabla F9 del Anejo F están incluidos los valores ARE y de R².

Tabla 4.35 – Resultados de la extracción de Mn en el estudio de la concentración de ácido cítrico.

Tiempo (h)	Mn extraído (mg/kg)		
	Concentración ácido cítrico (mol/l)		
	0,4	0,8	1,0
0	0,00	0,00	0,00
3	45,49	50,18	56,42
9	67,87	68,61	83,75
12	73,97	85,76	75,51

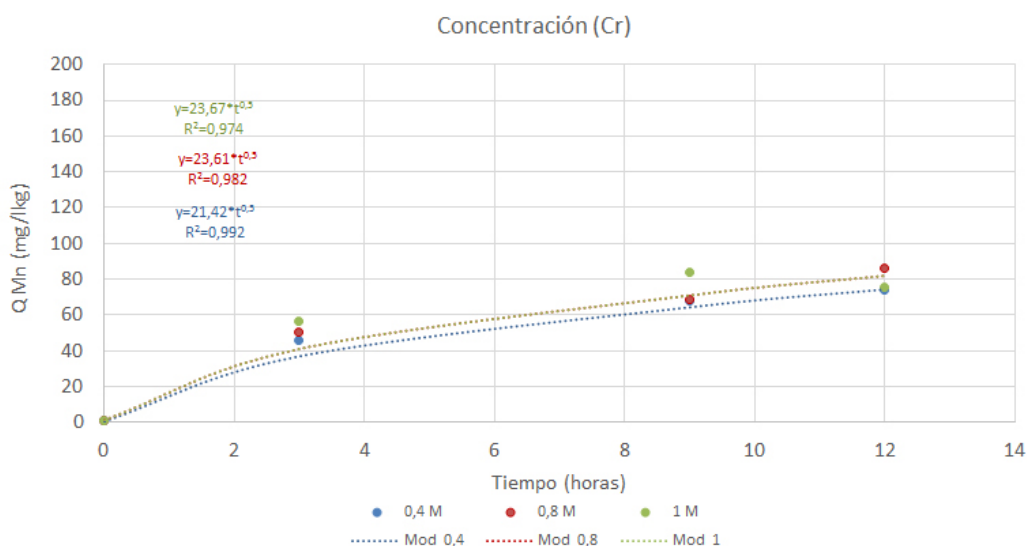


Figura 4.138 – Ajuste de la concentración de Mn extraída experimentalmente (puntos) al modelo de difusión (línea) para distintas concentraciones de ácido cítrico.

Si bien en los ajustes los coeficientes de determinación R² han sido muy altos, los valores de ARE han sido un poco más altos que en los ajustes anteriores. Sin embargo,

los modelos representados por las ecuaciones de regresión simulan bien la extracción del Mn.

Al igual que en el caso del Fe, y dado que se ha utilizado también el modelo de difusión intraparticular para el ajuste cinético de los datos (ec. 4.23), se pueden determinar los valores del parámetro cinético A_i y establecer una relación entre el mismo y las variables de proceso. También en este caso, la relación óptima se ha conseguido cuando el parámetro A_i depende directamente de la intensidad de la corriente eléctrica y de la concentración de ácido cítrico pero inversamente de la razón líquido/sólido (Figura F10 del Anejo F) lo que parece indicar que la relación molar ligando/metal, también afecta al Mn complejado con ácidos orgánicos haciendo que tenga mayor afinidad por las superficies de un adsorbente como el suelo que por pasar a disolución (Violante *et al.*, 2010) lo que implica una relación inversa entre la cantidad de Mn extraído y la razón líquido/sólido.

La ecuación cinética obtenida para la extracción electroquímica del Mn tendrá, por tanto, la siguiente forma:

$$Q = (0,4023 * ((CE * Cr)/Rz) + 7,05) * t^{0,5} \quad (\text{ec. 4.25})$$

Se puede comprobar la calidad de la ecuación del modelo para CE=600 mA, Rz=10 y Cr=0,8 mol/l, comparando los valores obtenidos experimentalmente y por cálculo con el modelo para los tiempos de 3, 9 y 12 horas. Aplicando a ambos conjuntos de valores la misma regresión de potencia del modelo de difusión, se obtienen las curvas de la Figura 4.139 con un error relativo medio entre los dos de ARE=0,1569.

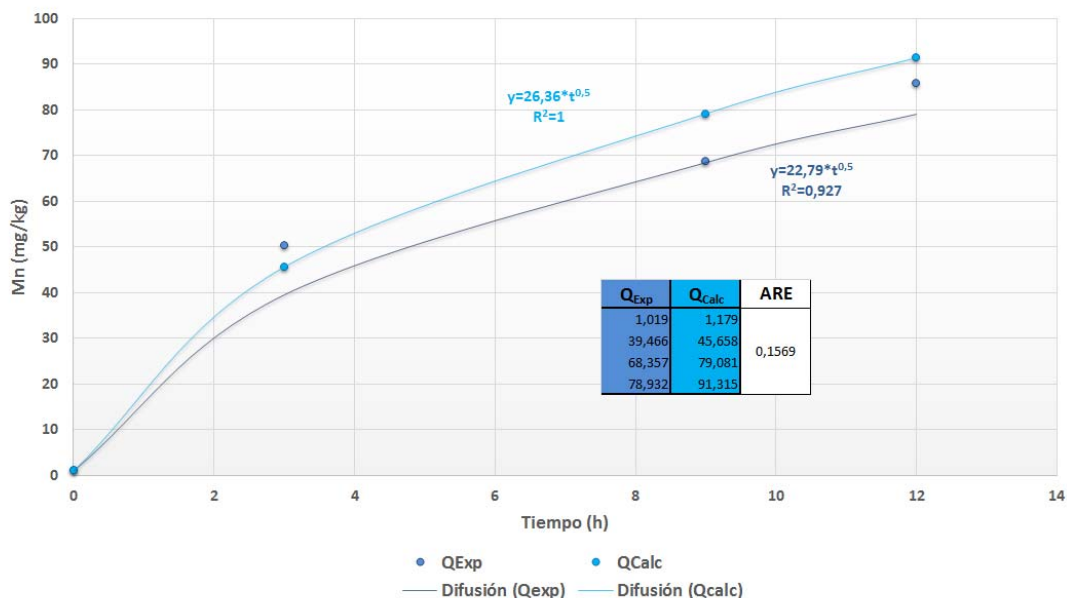


Figura 4.139 – Comparación de las curvas de extracción de Mn experimental (Q_{Exp}) y calculada (Q_{Calc}) para valores medios de variables estudiadas en el rango analizado: CE=600 mA, Rz=10 y Cr=0,8.

La comparación de todos los valores obtenidos experimentalmente con los valores calculados a partir del modelo permite garantizar totalmente la calidad del modelo. En la Figura 4.140 se aprecia que en el ajuste se obtiene un coeficiente de determinación de $R^2=0,9151$ y una pendiente de 0,9059. La calidad no es tan buena como para el caso del modelo de Elovich obtenido para la extracción del As pero mejor que la obtenida para el modelo de la difusión intraparticular del Fe y hace que el modelo sea adecuado para representar la compleja extracción electroquímica de Mn de un suelo.

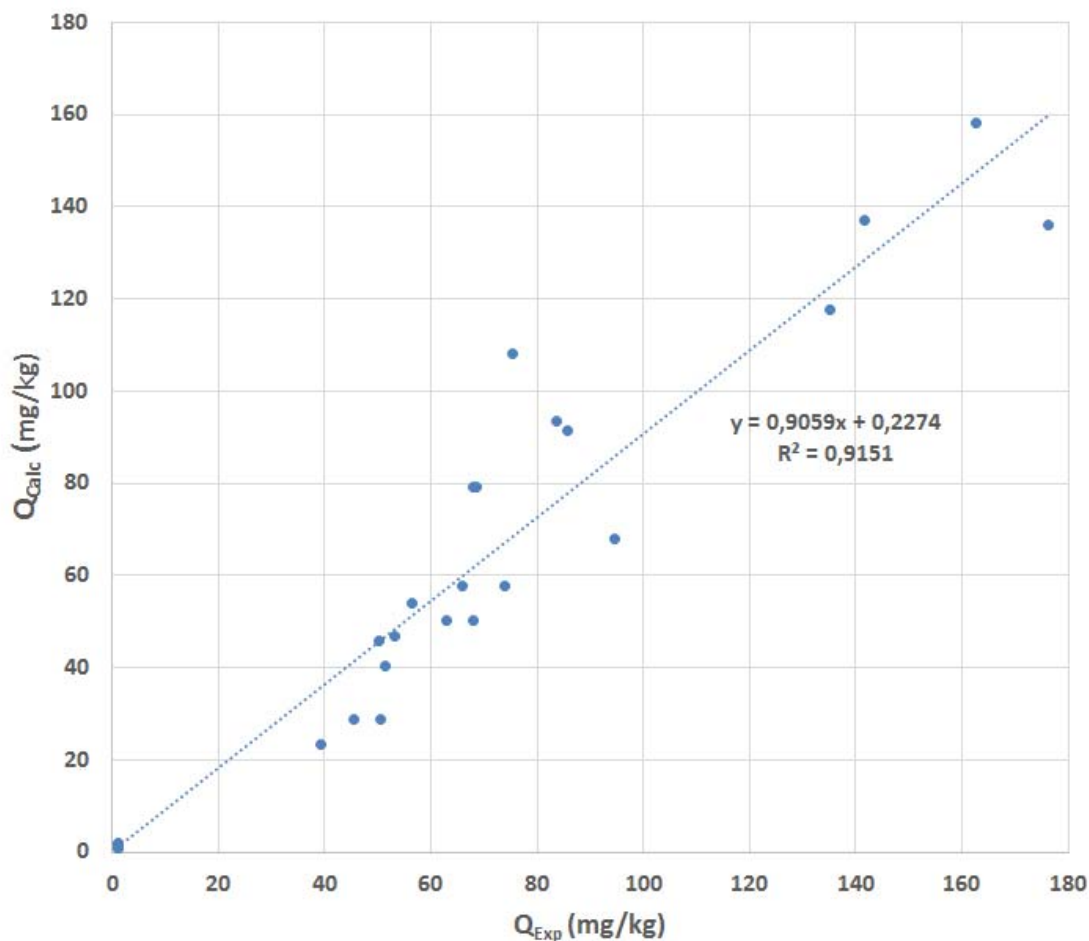


Figura 4.140 – Comparación de todos los valores experimentales y los valores obtenidos por el modelo para el Mn en distintas condiciones de operación.

A partir del modelo obtenido (ecuación 4.25) se ha determinado, mediante superficies de respuesta, la interrelación entre las variables estudiadas.

En la Figura 4.141 se puede apreciar que tanto las intensidades de corriente eléctrica como el tiempo influyen favorablemente la extracción de Mn potenciándose la misma por el efecto combinando de intensidades y tiempos de extracción altos. El mismo efecto aparece al combinar la concentración de ácido cítrico y el tiempo (Figura 4.143).

Sin embargo, con la razón líquido/sólido, como era previsible, ocurre el fenómeno contrario (Figura 4.142): razones inferiores a 10, favorecen la extracción de Mn; cuanto menor sea la razón líquido/sólido mejor será la eliminación de Mn, especialmente, para tiempos de extracción largos.

En cuanto a la interrelación entre intensidad de corriente eléctrica y concentración de ácido cítrico (Figura 4.144), para un tiempo de 12 horas, la extracción de Mn es más eficaz cuando se combinan intensidades de corriente y

concentraciones de ácido cítrico altas. Y, por último, la interrelación entre la razón líquido/sólido y la concentración de ácido cítrico (Figura 4.145) indica que la eliminación de Mn más eficaz se obtiene cuando se trabaja con razones inferiores a 10 y al aumentar la concentración de ácido utilizada.

Extracción de Mn variando la Corriente Eléctrica y el Tiempo
 $R_z=10$ y $Cr=0,8$ mol/l

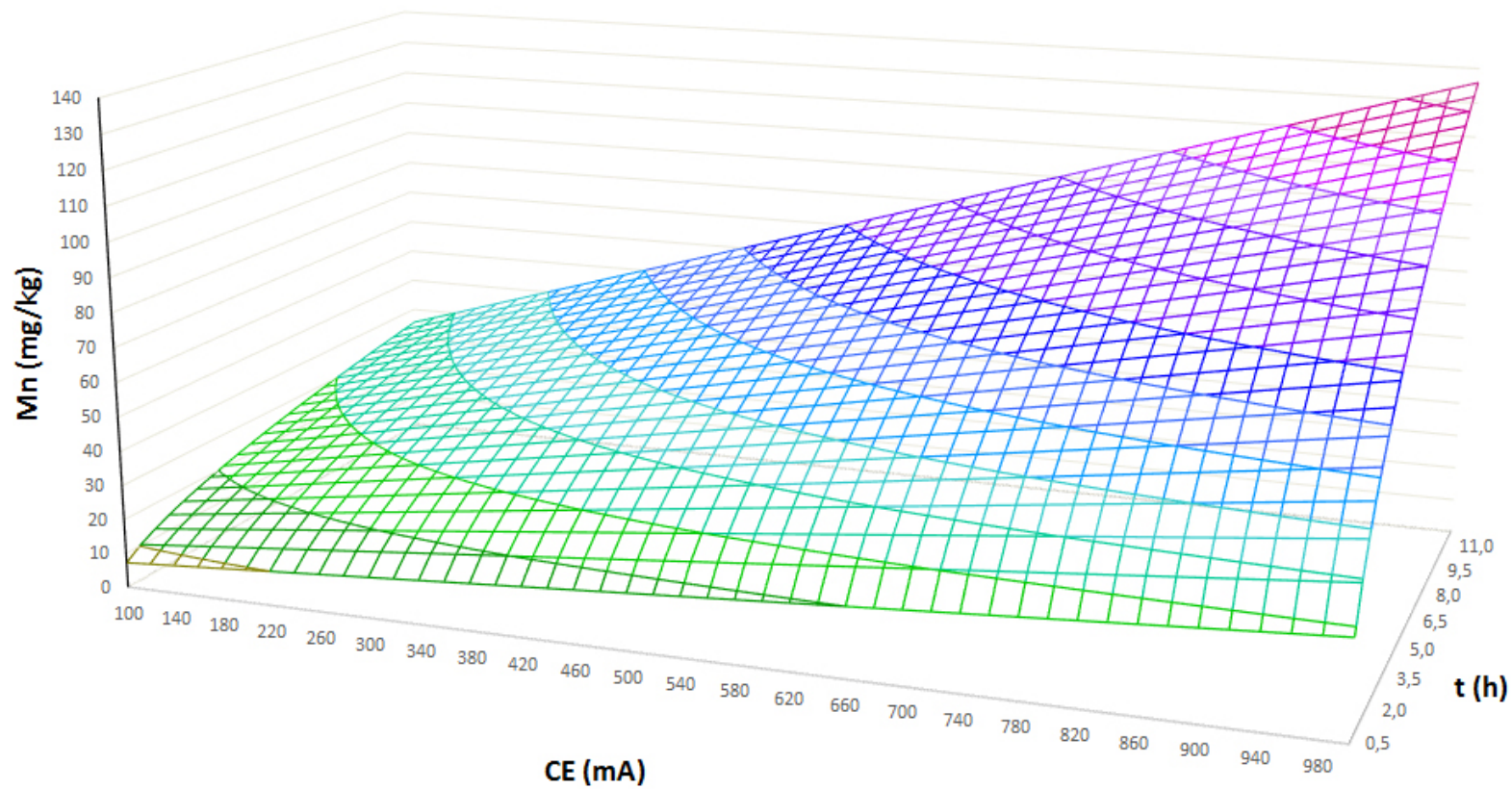


Figura 4.141 – Superficie de respuesta para la extracción de Mn con variación de la corriente eléctrica y del tiempo.

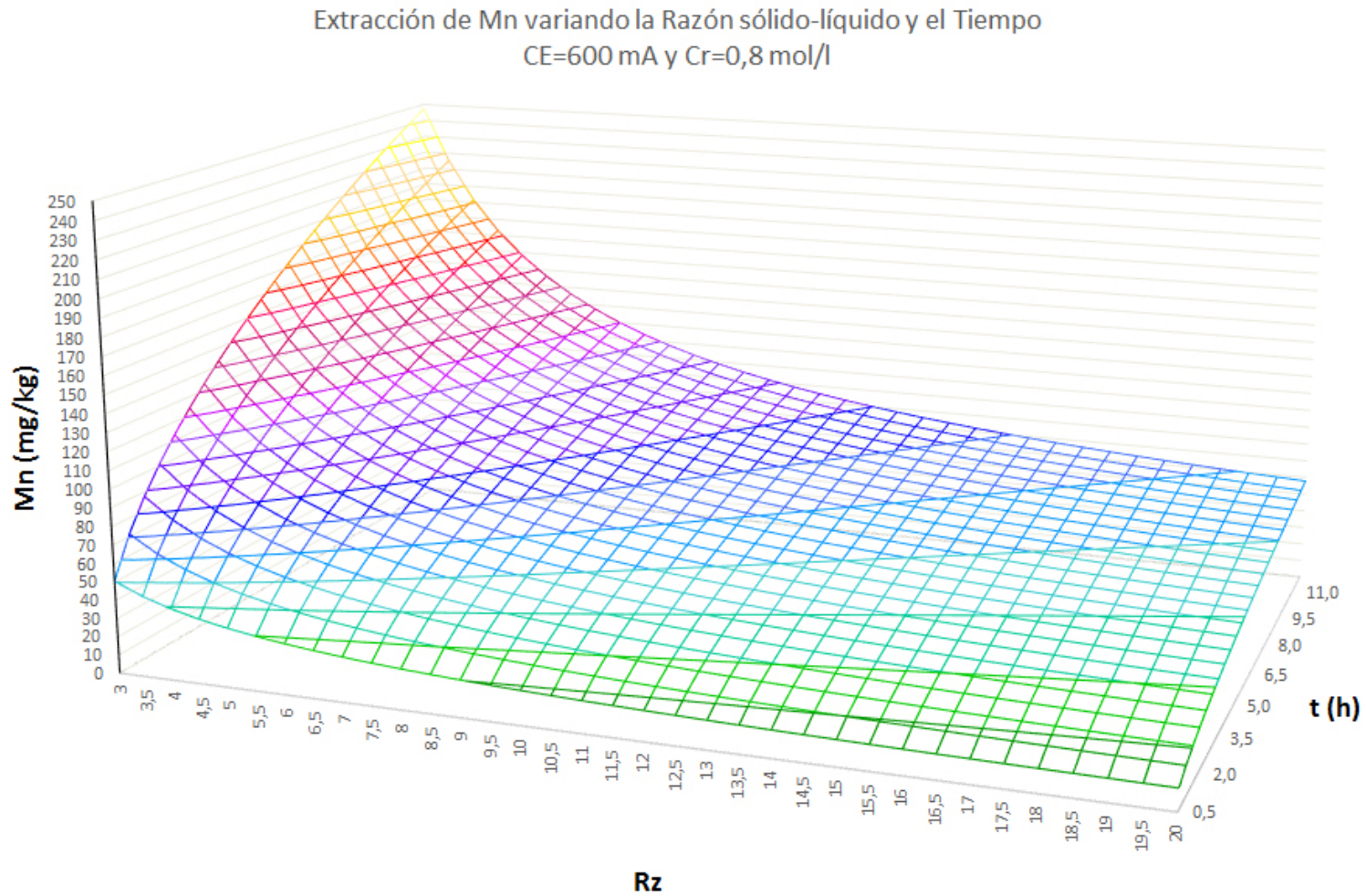


Figura 4.142 – Superficie de respuesta para la extracción de Mn con variación de la razón líquido-sólido y del tiempo.

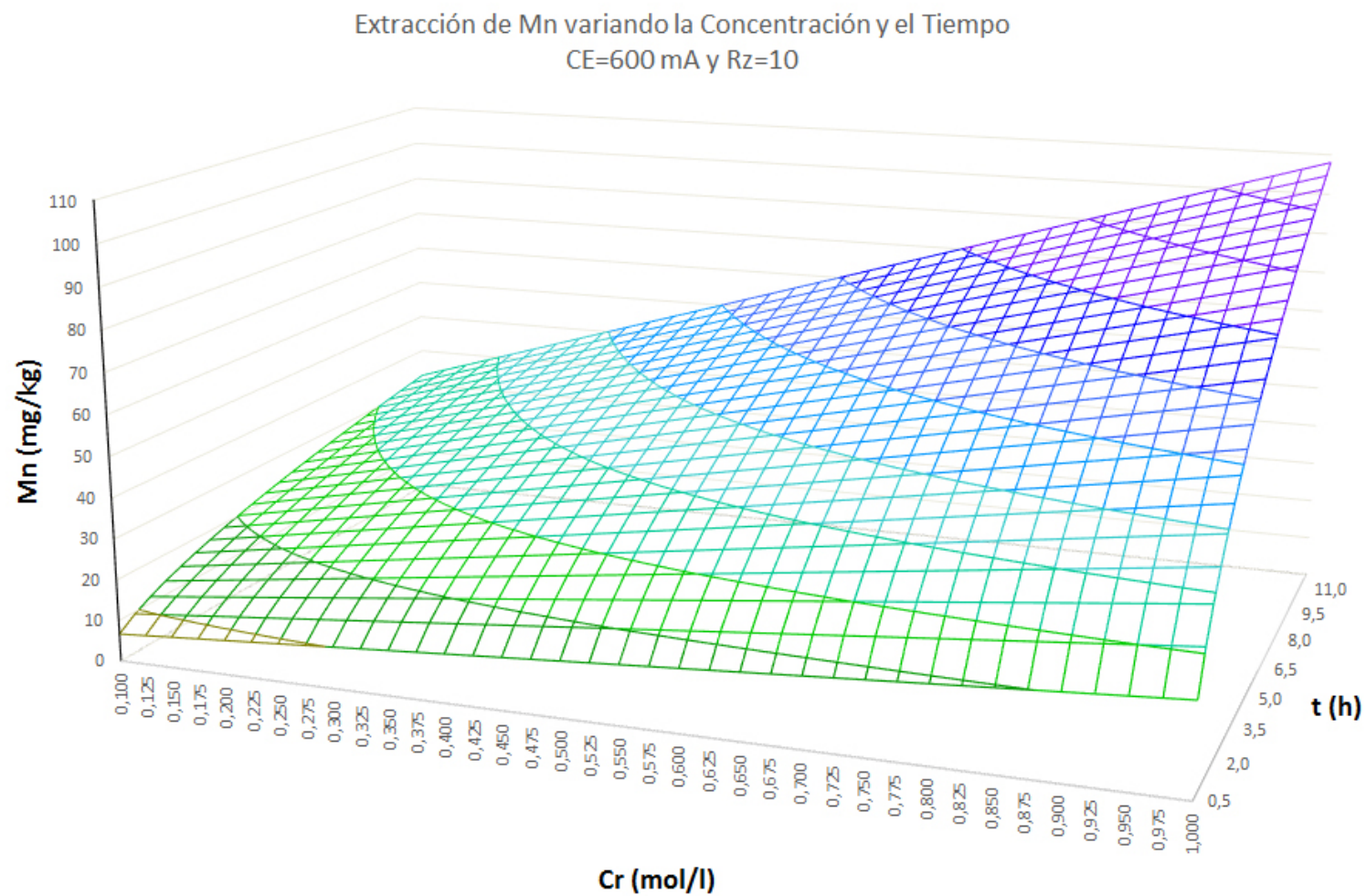


Figura 4.143 – Superficie de respuesta para la extracción de Mn con variación de la concentración y del tiempo.

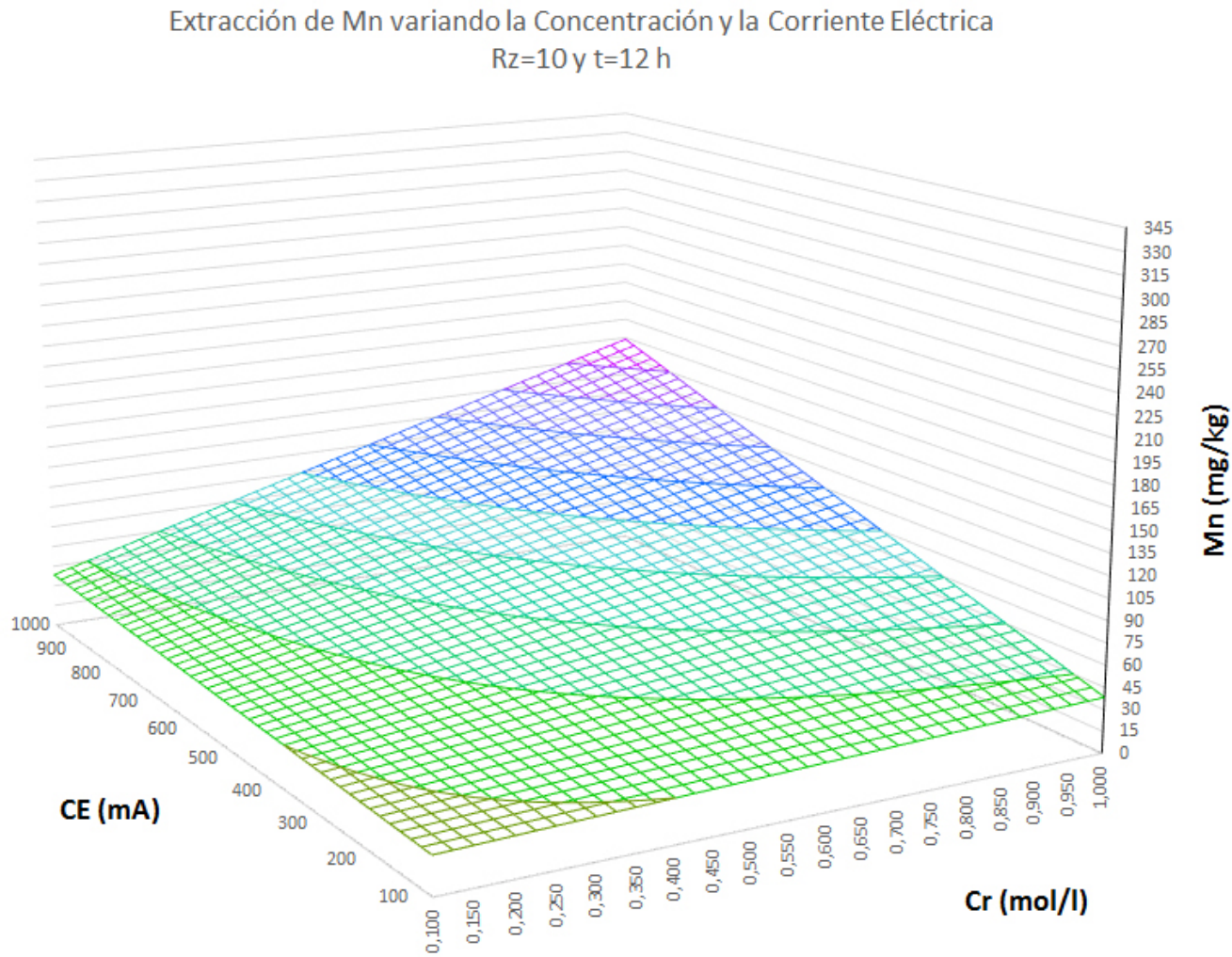


Figura 4.144 – Superficie de respuesta para la extracción de Mn con variación de la corriente eléctrica y de la concentración.

Extracción de Mn variando la Concentración y la Razón Líquido-Sólido
CE=600 mA y t=12 h

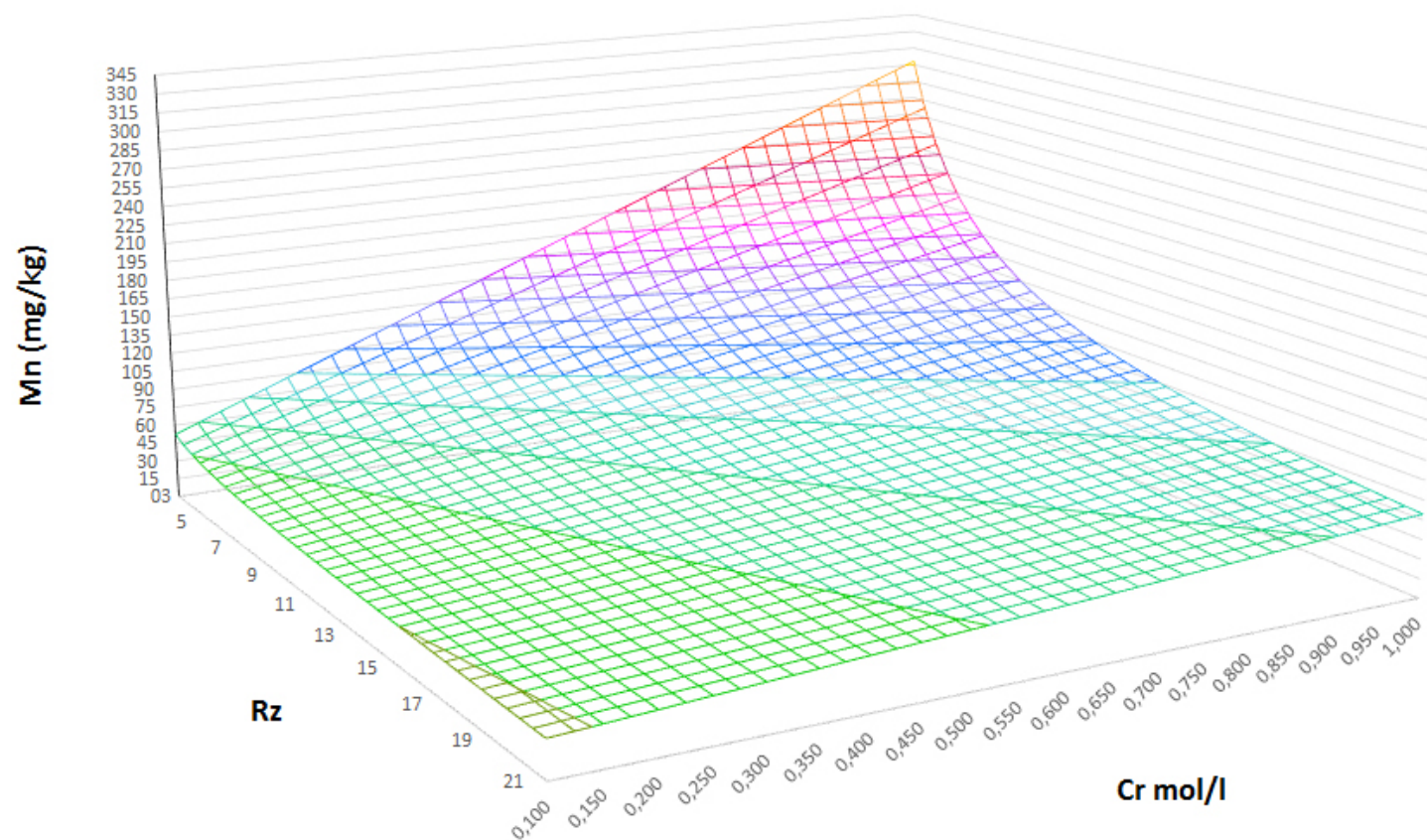


Figura 4.145 – Superficie de respuesta para la extracción de Mn con variación de la corriente eléctrica y de la concentración.

5. Conclusiones

5 – CONCLUSIONES

- ✓ Respecto a la caracterización de las muestras de la balsa de finos, hay que indicar que son típicamente ácidas y que características, como la capacidad de cambio catiónico, los cationes de cambio y los metales pesados como el Fe, el Zn, el Mn, el Cu y el metaloide As, están más concentradas en las muestras en las que el porcentaje de limo y arcilla es mayor. Lo mismo ocurre con el C, S y N. Es importante también referir que, en todas las muestras, el As se correlaciona más con el Fe y con el Mn que con los demás metales pesados.
- ✓ Los porcentajes de metales asimilables, en general, son más altos en las muestras de granulometría más gruesa y las concentraciones de As asimilable aumentan con la concentración inicial de As en la muestra. Cuando las concentraciones son del mismo orden, hay menos As asimilable cuando aumenta el tamaño de grano menor.
- ✓ En los estudios de extracción química de As con una secuencia de soluciones ácidas (HCl) y básicas (NaOH), se ha comprobado que las muestras de más difícil extracción son aquellas en las que el porcentaje de limo y arcilla son mayores. En relación al As asimilable, su concentración es menor en las muestras en las que el porcentaje de arcilla y limo es mayor y la dificultad de extracción con la secuencia de HCl y NaOH también es mayor para las mismas muestras.
- ✓ En los estudios de extracción secuencial química (con ácido fosfórico) y electrocinética (con corriente eléctrica y agitación) se ha verificado que, en la extracción de una de las muestras, no se nota mucha diferencia entre usar extracción solo química o química y eléctrica y, en las otras dos muestras, hay un gran incremento de extracción cuando se usa electricidad. Para el As asimilable, en dos de las tres extracciones, cuando se ha usado corriente eléctrica, la concentración del As asimilable después del tratamiento es menor. Estos resultados demuestran que el uso de la corriente eléctrica puede allanar el camino para una nueva fuerza de extracción en conjunto con la fuerza química extractiva tradicional, facilitando resultados sinérgicos para la extracción de As y la obtención de un residuo con una menor cantidad de As asimilable.

- ✓ La eficacia de extracción de distintos reactivos utilizados en la extracción electroquímica ha resultado ser diferente para los tres contaminantes estudiados:

As: $C_6H_8O_7 > EDTA > NaOH > HCl > H_2O$

Fe: $HCl > C_6H_8O_7 > EDTA > NaOH > H_2O$

Mn: $HCl > C_6H_8O_7 > EDTA > NaOH > H_2O$

Apreciándose que el comportamiento del Fe y el Mn frente a la extracción con los distintos reactivos es similar entre sí pero difiere del comportamiento del As.

- ✓ El análisis de dichos reactivos, llevado a cabo en función de una máxima extracción de As y metales pesados, una mínima concentración de As y metales pesados asimilables tras la extracción, la biodegradabilidad del reactivo y su precio, ha permitido seleccionar el ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) como mejor reactivo de extracción para conseguir los objetivos de este trabajo.
- ✓ Para garantizar la estabilidad del proceso de extracción electroquímica, es preciso controlar el mismo cada 15 minutos manipulando el potencial aplicado de manera que se mantenga constante el flujo de corriente eléctrica en el reactor en las cuatro repeticiones.
- ✓ Después de evaluar todas las contingencias y dificultades operacionales y de probar varias opciones, el mejor procedimiento post-extracción para la separación de la fase líquida con el As, el Fe y el Mn extraídos y la fase sólida con el As, el Fe y el Mn asimilables, ha consistido en una filtración directa de la suspensión después de la extracción y una serie de tres lavados con agua de la fase sólida.
- ✓ La concentración de reactivo de extracción (ácido cítrico) más adecuada para la extracción electroquímica de las muestras compuestas estudiadas es de 0,8 mol/l ya que, si bien para la extracción de As se obtienen valores similares para concentraciones de ácido cítrico de 0,6 mol/l, para el Fe y el Mn se consigue un máximo de extracción para aquella concentración. Por otra parte, con esa concentración se obtienen también los mínimos valores de asimilables en los residuos del tratamiento a excepción del Fe que tiene un comportamiento diferente. Aunque mayores concentraciones de ácido cítrico podrían favorecer la disminución de Fe asimilable en el producto final, no serían económicamente rentables y no favorecerían significativamente la disminución de los otros dos elementos (As y Mn) asimilables por lo que no son recomendables.
- ✓ La razón líquido/sólido más adecuada para las extracciones electroquímicas llevadas a cabo es de 10 (v/w) ya que es para la que se obtienen las

concentraciones más bajas de asimilables en el residuo final y el valor más alto de As extraído. Si bien relaciones más bajas favorecen la extracción de Fe y Mn no ocurre lo mismo con el As que es el objetivo principal de eliminación en nuestros estudios. Además, las relaciones más bajas originan modificaciones en el proceso de extracción que se traducen en resultados de extracción no deseados.

- ✓ La mejor opción de intensidad de corriente eléctrica a aplicar en las extracciones es la de 800 mA porque es la que maximiza la extracción de As, permite un valor de As asimilable cercano a los mínimos determinados y evita un deterioro significativo del acero en caso de ser utilizado este material en el equipo de extracción.
- ✓ El tiempo óptimo de extracción es de 6 horas ya que permite extraer un porcentaje muy elevado de As de la muestra compuesta y da el valor mínimo de As asimilable en la muestra una vez tratada. Si bien para tiempos superiores las cantidades de Fe y Mn extraídos parecen ser superiores, los resultados obtenidos para Fe y Mn asimilables en la muestra tratada indican que, a partir de 6 horas, los procesos de adsorción de estos contaminantes en el sólido y de deterioro de los elementos de acero del equipo se intensifican empeorando el proceso de extracción del As que es el objetivo primordial de este trabajo.
- ✓ El estudio bibliográfico realizado sobre los resultados de los tratamientos de extracción tanto química como electroquímica llevados a cabo hasta ahora para la eliminación de As, Fe y Mn ha indicado que son función de la composición del suelo y altamente dependientes de las concentraciones de contaminantes en él, observándose que, para suelos con contaminaciones semejantes a las de la muestra compuesta utilizada en nuestro estudio, no se han alcanzado en ningún caso rendimientos tan elevados como los aquí obtenidos (68,28 % para el As, 24,30 % para el Fe y 65,46 % para el Mn) por lo que se puede decir que el proceso de extracción electroquímica utilizando ácido cítrico como reactivo de extracción resulta altamente eficaz para residuos con las características del aquí tratado.
- ✓ Desde el punto de vista de la normativa vigente, no hay consenso en cuanto al valor permitido de As en suelos, dependiendo los límites legales del país e incluso de la región dentro de un país. En cualquier caso se puede decir que los residuos estudiados una vez tratados encajan en lo que el mundo anglosajón llama “suelos de uso comercial”, o sea, estos residuos se podrían usar como suelos donde se pueden construir edificios de oficinas, tiendas, centros turísticos y restaurantes impermeabilizándolos.
- ✓ Respecto al Fe y al Mn no es normal el establecimiento de niveles genéricos de referencia porque son dos metales de transición muy abundantes en la corteza terrestre pero, en cualquier caso, el contenido en Mn de la muestra tratada ($43,74 \pm 0,14$ mg/kg) está muy por debajo del límite establecido en la

propuesta para Galicia, en relación a la protección de la salud humana (1500 mg/kg para suelos urbanos y 2000 mg/kg para suelos industriales).

- ✓ En los estudios cinéticos llevados a cabo para la extracción electroquímica de las muestras empleadas se ha podido determinar que el modelo de Elovich es el que mejor simula la extracción del As, mientras que el modelo de difusión intraparticular es el que mejor simula la extracción de Fe y Mn. El modelo de *two first-order reactions* podría ser aplicable para la extracción de As pero no para la de Fe o Mn.
- ✓ Se ha comprobado que los parámetros cinéticos de los modelos que mejor simulan la extracción de As (modelo de Elovich), la extracción de Fe (modelo de difusión intraparticular) y la extracción de Mn (modelo de difusión intraparticular) dependen de las variables de proceso. En el caso del modelo de Elovich para el As, el parámetro cinético es proporcional al producto de las tres variables estudiadas (intensidad de corriente eléctrica*razón líquido/sólido*concentración de ácido cítrico); mientras que, en el caso del modelo de difusión para el Fe y el Mn, el correspondiente parámetro cinético es proporcional al cociente entre el producto de dos de las variables y la tercera (intensidad de corriente eléctrica*concentración de ácido cítrico /razón líquido-sólido) debido al efecto negativo que ejercen determinadas razones líquido/sólido sobre los metales, que favorecen la afinidad de éstos por las superficies de un adsorbente como el suelo en lugar de favorecer su paso a disolución.
- ✓ A partir de las ecuaciones cinéticas obtenidas es posible prever el comportamiento del proceso para la eliminación de As, Fe y Mn para distintas condiciones de operación sin necesidad de hacer estudios empíricos.

El enfoque del problema de eliminación de As y metales pesados de suelos contaminados, por medio de la utilización de corriente eléctrica, es nuevo en la descontaminación de residuos pero es una opción habitual en otros procesos como la desalinización de obras de arte pétreas expuestas al ambiente.

Este trabajo se puede entender también como un primer abordaje a este problema y, por eso, es un tema con potencial de evolución, sobre todo en la comprensión de los procesos físicos y químicos que hay detrás del incremento de extracción proporcionado por la corriente eléctrica y en el desarrollo de un modelo mecanístico de simulación de la extracción del As y de metales pesados con interés desde el punto de vista de la descontaminación de suelos, y en concreto, de residuos de mina.

Para futuros estudios hay algunas cuestiones, que se conocen después de este trabajo, que pueden ser mejorados con evidentes ventajas del punto de vista de la reproducibilidad y control del proceso. Por ejemplo, se necesita un nuevo diseño del reactor en relación con el material de la varilla de agitación para evitar la liberación de Fe y Mn en la solución, lo que puede influir negativamente en los resultados para determinadas condiciones de operación. También se deben introducir mejoras en la capacidad de adquisición y registro de datos y de control del proceso: el control del flujo de corriente debe ser automático, o sea, la lectura del flujo de corriente eléctrica y su control con la potencia aplicada debe ser automático así como el registro en tiempo real de los valores de temperatura, corriente eléctrica y potencial. Por último, respecto a la determinación de los metales asimilables, la técnica usada ha sido la norma francesa NF X 31-120 AFNOR (1994) pero hay otras normas y es posible que alguna de ellas facilite que los resultados sean más reproducibles. Todo ello puede contribuir en gran manera a mejorar la eficacia y la reproducibilidad del proceso.

6. Nomenclatura

6 - NOMENCLATURA

A = constante de la ecuación de regresión logarítmica (ec. 4.10)

a = velocidad inicial de desorción de la ecuación del modelo de Elovich (ec. 4.7)
(mg/kg · h)

A_t = peso de arena (g)

B = constante de la ecuación de regresión logarítmica (ec. 4.10)

b = coeficiente cinético relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación de desorción de la ecuación del modelo de Elovich (ec. 4.7) (kg/mg).

CE = corriente eléctrica aplicada (mA)

CEC = capacidad de intercambio catiónico (meq/100g)

Cr = concentración del ácido cítrico (mol/l)

CV = coeficiente de variación (%)

D = residuo obtenido en la prueba en blanco.

D = coeficiente de difusión (m²/h)

k₁⁰ = constante estimada de la reacción más rápida del modelo de first two order reacciones (h⁻¹)

k₁ = constante calculada de la reacción más rápida del modelo de first two order reacciones (h⁻¹)

K₂⁰ = constante estimada de la reacción más lenta del modelo de first two order reacciones (h⁻¹)

K₂ = constante calculada de la reacción más lenta del modelo de first two order reacciones (h⁻¹)

K_d = constante de velocidad de difusión intraparticular (h^{-1/2})

M = masa inicial de la muestra (g)

m = masa de la muestra seca (g)

n = n° de observaciones

$N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = normalidad del H_2SO_4 utilizado en la valoración (meq/ml)

p = probabilidad estadística

PE = peso equivalente del catión

Q = alícuota de extracto tomada para la valoración (ml)

Q = concentración de metal extraído (mg/kg)

Q_1^0 = constante estimada de la reacción más rápida del modelo de first two order reacciones (mg/kg)

Q_1 = constante calculada de la reacción más rápida del modelo de first two order reacciones (mg/kg)

Q_2^0 = constante estimada de la reacción más lenta del modelo de first two order reacciones (mg/kg)

Q_2 = constante calculada de la reacción más lenta del modelo de first Q_∞ = concentración de metal extraído en el equilibrio (mg/kg)

Q_t = concentración de metal extraído (mg/kg)

Q_{t_calc} = concentración de metal extraído determinada por el modelo (mg/kg)

Q_{t_exp} = concentración de metal extraído experimentalmente (mg/kg)

R_2 = peso de residuo seco $< 0,002$ mm

R^2 = coeficiente de determinación

R_z = razón líquido-sólido

s = desviación estándar de la serie de medidas

SS_{res} = suma residual de los cuadrados

SS_{tot} = suma total de los cuadrados

t = tiempo (horas)

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = volumen de H_2SO_4 gastado en la valoración (ml)

V_{muestra} = volumen de muestra usado en análisis (ml), en este caso 100 ml

x = valores obtenidos

\bar{x} = valor medio de la serie de medidas

x_i = valor inferior de la serie de medidas

x_s = valor superior de la serie de medidas

y_i = valor experimental

\bar{y} = valor experimental medio

μ = media

σ = desviación estándar

7. Bibliografía

7 – BIBLIOGRAFÍA

Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M., Mentasti, E., 2008. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science*; 38: 227–236.

Adriano, D., Chlopecka, A., Kaplan, D., Vlijters, H., Vangronsveld, J., 1997. *Soil contamination and Remediation: Philosophy, Science and Technology. Contaminated Soils*. INRA, Paris.

AFNOR. 1994. *Qualité des sols. Méthodes d'analyses-recueil de normes françaises*. AFNOR, Paris. 250 pp.

Agència de Residus de Catalunya (ARC), 2009. *Nivells Genèrics de Referència (NGR)* [consulta: 28 de Novembre de 2015]. Disponible en:

http://residus.gencat.cat/ca/ambits_dactuacio/sols_contaminats/nivells_generics_de_referencia_ngr/

Aharoni, C., Sparks, D., Levinson, S, Ravina, I., 1991. Kinetics of Soil Chemical Reactions: Relationships between Empirical Equations and Diffusion Models. *Soil Science Society American Journal*, 55, pp. 1307-1312.

Alam MG, Tokunaga S, Maekawa T, 2001. Extraction of arsenic in a synthetic-contaminated soil using phosphate. *Chemosphere*; 43: 1035-1041.

Alam MG, Tokunaga S, Maekawa T, 2006. Chemical extraction of arsenic from contaminated soil. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*; 41(4):631-43.

Alam MG, Tokunaga S, Maekawa T, 2007. Removal of arsenic from contaminated soils using different salt extractants. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.*; 42(4):447-51.

Alibaba, 2015a. Global Trade, Chemicals. Precio del ácido cítrico [consulta: 10 de Agosto de 2015]. Disponible en:

http://www.alibaba.com/trade/search?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=citric+acid&isPremium=y

Alibaba, 2015b. Global Trade, Chemicals. Precio del EDTA [consulta: 10 de Agosto de 2015]. Disponible en:

http://www.alibaba.com/trade/search?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=EDTA&isPremium=y

Alibaba, 2015c. Global Trade, Chemicals. Precio del dihidrogeno fosfato de potasio [consulta: 10 de Agosto de 2015]. Disponible en:

http://www.alibaba.com/trade/search?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=potassium+phosphate&isPremium=y

Alibaba, 2015d. Global Trade, Chemicals. Precio del ácido clorhídrico [consulta: 10 de Agosto de 2015]. Disponible en:

http://www.alibaba.com/trade/search?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=hydrochloric+acid&isPremium=y

Alibaba, 2015e. Global Trade, Chemicals. Precio del hidróxido sódico [consulta: 10 de Agosto de 2015]. Disponible en:

http://www.alibaba.com/trade/search?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=sodium+hidroxide+NaOH&isPremium=y

Anawar HM, Akai J, Komaki K, Terao H, Yoshioka T, Ishizuka T, 2003. Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: source and mobilization processes. *J Geochem Explor*; 77:109–31.

Ande, S., Bernadier, B., Ramakrishnan, V., 2011. Performance of reactive power concrete containing arsenic. *Journal of Water Resource and Protection*; 3:335/340.

Andra, S., Makris, K., Botsaris, G., Charisiadis, P., Kalyvas, H., Costa, C., 2014. Evidence of arsenic release promoted by disinfection by-products within drinking-water distribution systems. *Science of the Total Environment*; 472: 1145–1151.

Aneja, V., Isherwood, A., Morgan, P., 2012. Characterization of particulate matter (PM₁₀) related to surface coal mining operations in Appalachia. *Atmospheric Environment*; 54: 496-501.

Anjos, V., Rohwedder, J., Cadore, S., Abate, G., Grassi, M., 2014. Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn. *Applied Clay Science*; 99: 289–296.

APHA, AWWA, WEF, 1992. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales, 17^a edición, Madrid. Díaz de Santos.

Apelblat, A. 2014. Citric Acid. Londres. Springer. pp. 33.

Appleton, J., Cave, M., Wragg, J., 2012. Anthropogenic and geogenic impacts on arsenic bioaccessibility in UK topsoils. *Science of the Total Environment*. *Science of the Total Environment*; 435-436: 21-29.

ASSDA Technical Bulletin, 2006. 200 Series Stainless Steel Cr-Mn Grades. Australian Stainless Steel Development Association, Edition 1, pp: 1-3

Atalar, M., Kucuksezgin, F., Duman, M., Gonul, L., 2013. Heavy metal concentrations in surficial and core sediments from Izmir Bay: an assessment of contamination and comparison against sediment quality benchmarks. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*; 91: 69–75.

Backer, D.E., Chesnin, L., 1975. Chemical monitoring of soils for environment quality and animal and human health. *Adv. Agron.* 27: 305–374.

Baek K, Kim D-H, Park S-W, Ryu B-G, Bajargal T, Yang J-S, 2008. Electrolyte conditioning-enhanced electrokinetic remediation of arsenic-contaminated mine tailing. *Journal of Hazardous Materials*; 161: 457-462.

Bagherifam, S., Lakzian, A., Fotovat, A., Khorasani, R., Komarneni, S., 2014. In situ stabilization of As and Sb with naturally occurring Mn, Al and Fe oxides in a calcareous soil: Bioaccessibility, bioavailability and speciation studies. *Journal of Hazardous Materials*; 273: 247–252.

Balmforth, M.C. y Lippold, L. C., 2000. A New Ferritic-Martensitic Stainless Steel Constitution Diagram. *Welding Journal*; 79(12): 339-345.

Barbieri, E., Fontúrbel, F., Herbas, C., Barbieri, F., Gardon, J., 2014. Indoor metallic pollution and children exposure in a mining city. *Science of Total Environment*; 487: 13–19.

Bates R. G. 1983. Determination of pH, Wiley, New York.

Beesley, L., Inneh, O., Norton, G., Moreno-Jimenez, E., Pardo, T., Clemente, R., Dawson, J., 2014. Assessing the influence of compost and biochar amendments

on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil. *Environmental Pollution*; 186: 195-202.

Begum, Z., Rahman, I., Tate, Y., Sawai, H., Maki, T., Hasegawa, H., 2012. Remediation of toxic metal contaminated soil by washing with biodegradable aminopolycarboxylate chelants. *Chemosphere*; 87; pp: 1161-1170

Bennett B, Dudas MJ, 2003. Release of arsenic and molybdenum by reductive dissolution of iron oxides in a soil with enriched levels of native arsenic. *J Environ Eng Sci*; 2: 265- 72.

Bermond, A., Yousfi, I., and Ghestem, J. P., 1998. Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils. *Analyst*; 123, 785-789.

Bhandari A, Surampalli R, Champagne P, Ong S, Tyagi R, Lo I, 2007. *Remediation Technologies for Soil and Groundwater*, ASCE-American Society of Civil Engineering, Reston, Virginia

Birkle, P., Bundschuh, J., 2007. Hydrogeochemical and isotope composition of geothermal fluids. In: Bundschuh, J., Alvarado, G., editors. *Central America — Geology, Resources and Hazards*. The Netherlands: Taylor & Francis/Balkema; 777-838.

Birkle, P., Bundschuh, J., Sracek, O., 2010. Mechanisms of arsenic enrichment in geothermal and petroleum reservoirs fluids in Mexico. *Water Res* 2010; 44(19): 5605-17.

Blitz-Raith, A.H. 2012. *The selective separation and extraction of metals using membrane technology*. Tesis doctoral. Victoria University Melbourne Australia. pp. 61.

Bolan, N., Mahimairaja, S., Kunhikrishnan, A., Choppala, G., 2013. Phosphorus–arsenic interactions in variable-charge soils in relation to arsenic mobility and bioavailability. *Science of the Total Environment*; 463-464: 1154-1162.

Boletín Oficial del Estado (BOE), 2015. Comunidad Autónoma del país Vasco, Ley 4/2015 de 25 de junio, para la prevención y corrección de la contaminación del suelo, pp 62306 [consulta: 28 de Noviembre de 2015]. Disponible en:

<https://www.boe.es/boe/dias/2015/07/24/pdfs/BOE-A-2015-8272.pdf>

Bouchard, M.F., Sauve, S., Barbeau, B., Legrand, M., Brodeur, M.E., Bouffard, T., Limo-ges, E., Bellinger, D.C., Mergler, D., 2011. Intellectual impairment in school-age children exposed to manganese from drinking water. *Environmental Health Perspectives*;119: 138–143.

Braida W, Christodoulatos C, Ogundipe A, Dermatas, D, O’Conner G, 2007. Electrokinetic treatment of firing ranges containing tungsten-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 149: 562.

Bruell C, Segall B, Walsh H, 1992. Electroosmotic removal of gasoline hydrocarbons and TCE from clay. *Journal of Environmental Engineering*, 118: 84-100.

Brunsting, J., McBean, E., 2014. In situ treatment of arsenic-contaminated groundwater by air sparging. *Journal of Contaminant Hydrology*; 159: 20-35.

Burgstaller W, Schinner FJ, 1993. Mini review: leaching of metals with fungi, *J. Biotechnol.* 27: 91–116.

Burton, E., Johnston, S., Planer-Friedrich, B., 2013. Coupling of arsenic mobility to sulphur transformations during microbial sulfate reduction in the presence and absence of humic acid. *Chemical Geology*; 343: 12–24.

Buscarons Ubeda F, Capitan Garcia L, Capitan Vallvey L.F, (1986). Análisis Inorgánico Cualitativo Sistemático. 1ª Edn. Ed. Reverté. S.A. Barcelona. 400 pp.

Canadian Environmental Quality Guidelines (CEQG), 2007. Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health, summary tables, Update 7.0, September 2007. [consulta: 28 de Noviembre de 2015]. Disponible en: http://www.esdat.net/Environmental%20Standards/Canada/SOIL/rev_soil_summary_tbl_7.0_e.pdf

Candeias, C., Melo, R., Ávila, P., da Silva, E., Salgueiro, A., Teixeira, J., 2014. Heavy metal pollution in mine–soil–plant system in S. Francisco de Assis – Panasqueira mine (Portugal). *Applied Geochemistry*; 44: 12-26.

Cánovas, C., Peiffer, S., Macías, F., Olías, M., Nieto, J., 2015. Geochemical processes in a highly acidic pit lake of the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Chemical Geology*; 395: 144-153.

Cappai, G., De Gioannis, G., Muntoni, A., Spiga, D., Zijlstra, J., 2012. Combined use of a transformed red mud reactive barrier and electrokinetics for remediation of Cr/As contaminated soil. *Chemosphere*; 86; pp: 400–408.

Cappuyns, V. 2012. A Critical Evaluation of Single Extractions from the SMT Program to Determine Trace Element Mobility in Sediments. *Applied and Environmental Soil Science*: 1-15.

Castillo, S., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., González-Castanedo, Y., Fernández-Caliani, J., González, I., Romero, A., 2013. Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (Rio Tinto mines, Spain), *Science of Total Environment*; 449: 363-372.

Celik, K., Meral, C., Gursel, A., Mehta, P., Horvath, A., Monteiro, P., 2015. Mechanical properties, durability, and life-cycle assessment of self-consolidating concrete mixtures made with blended portland cements containing fly ash and limestone powder. *Cement & Concrete Composites*; 56: 59–72.

Chen, S.-Y., Liou, C.-N., Lin, J.-G., 1998. The influence of nitrilotriacetic acid (nta) on metal mobilization from a contaminated river sediment. *Water science and technology*, 37(6-7): 47-54.

Chen, P.-C., Su, H.-J., Ma, H.-W., 2013. Trace anthropogenic arsenic in Taiwansubstance flow analysis as a tool for environmental risk management. *Journal of Cleaner Production*. 53: 13-21.

Ching Y., Tzu-Shing C., 2008. Enhancement of electrokinetic remediation of arsenic spiked soil by chemical reagents. *Journal of Hazardous Materials*. 152: 309–315.

Chiu VQ, Hering JG, 2000. Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species, *Environ. Sci. Technol.* 34: 2029–2034.

Chrusciel, J., y Lesniak, E., 2015. Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates. *Progress in Polymer Science*; 41: 67–121.

Ciarrocca, M., Tomei, G., Palermo, P., Caciari, T., Cetica, C., Fiaschetti, M., Gioffrè, P., Tasciotti, Z., Tomei, F., Sancinia, A., 2012. Environmental and biological monitoring of arsenic in outdoor workers exposed to urban air pollutants. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*; 215: 555-561.

Clarke, L., Jenerette, G., Bain, D., 2015. Urban legacies and soil management affect the concentration and speciation of trace metals in Los Angeles community garden soils. *Environmental Pollution*. 197: 1-12.

CMAJA, 1999. Criterios y Estandares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía.

Codex Alimentarius Commission, 2014. Proposed draft maximum levels for arsenic in rice (polished and husked), in: Reports of the 37th Session on Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Geneva, Switzerland, p. 4.

Colorado, H., Hiel, C., Hahn, H., 2011. Chemically bonded phosphate ceramics composites reinforced with graphite nanoplatelets. *Composites: Part A* 42: 376–384

Cook SJ, Levson VM, Giles TR, Jackaman W, 1995. A comparison of regional lake sediment and till geochemistry surveys, a casestudy from the Fawnie Creek area, central British Columbia. *Explor Min Geol*; 4: 93– 110.

Csavina, J., Field, J., Taylor, M., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E., Sáez, A., 2012. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations, *Science of Total Environment*; 433: 58–73

Csavina, J., Taylor, M., Félix, O., Rine, K., Sáez, A., Betterton, E., 2014. Size resolved dust and aerosol contaminants associated with copper and lead smelting emissions: Implications for emission management and human health, *Science of Total Environment*; 493: 750-756.

Cumbal, L., Bundschuh, J., Aguirre, V., Murgueitio, E., Tipán, I., Chavez, C., 2009. The origin of arsenic in waters and sediments from Papallacta Lake in Ecuador. In: Bundschuh, J., Armienta, M.A., Birkle, P., Bhattacharya, P., Matschullat, J., Mukherjee, A.B., editors. *Natural arsenic in groundwaters of*

Latin America — Occurrence, health impact and remediation. Taylor & Francis Group; 81-90.

Czurda K, Haus R, 2002. Reactive barriers with fly ash zeolites for in situ groundwater remediation. *Applied Clay Science*, 21: 13.

de la Campa, A., de la Rosa, J., Fernández-Caliani, J., Gonzalez- Castanedo, Y., 2013. Impact of abandoned mine wastes on atmospheric respirable particulate matter in the historic mining district of Rio Tinto (Iberian Pyrite Belt), *Environmental Research*; 111: 1018-1023.

de la Campa, A., Sánchez-Rodas, D., Gonzalez-Castanedo, Y., de la Rosa, J., 2015. Geochemical anomalies of toxic elements and arsenic speciation in airborne particles from Cu mining and smelting activities: influence on air quality. *Journal of Hazardous Materials*; 291: 18-27.

Dermont, G., 2008. Metal-contaminated soils: remediation practices and treatment technologies. *Pract Period Hazard Toxic Radioact Waste Manag*; 12: 188–209.

Díez, M., Simón, M., Martín, F., Dorronsoro, C., García, I., Van Gestel, C., 2009. Ambient trace element background concentrations in soils and their use in risk assessment. *Science of the Total Environment*; 407: 4622–4632.

Di Palma L, Ferrantelli P, 2005. Copper leaching from a sandy soil: mechanism and parameters affecting EDTA extraction. *Journal of Hazardous Materials* , 122, 85–90.

Dobran S, Zagury GJ, 2006. Arsenic speciation and mobilization in CCA contamination soils: influence of organic matter content, *Sci. Total. Environ.* 364: 239–250.

Dorronsoro C, 2004. Introducción a la Edafología. Universidad de Granada [consulta: 26 de Octubre de 2015]. Disponible en:

<http://www.miliarium.com/Proyectos/SuelosContaminados/Manuales/Caracteristicassuelos.asp>

Duarte, G., Ciminelli, V., Dantas, M., Duarte, H., Vasconcelos, I., Oliveira, A., Osseo-Asare, K., 2012. As(III) immobilization on gibbsite: Investigation of the complexation mechanism by combining EXAFS analyses and DFT calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 83: 205–216.

Elkhatib, E. A., Mahdy, A. M., Saleh, M. E.; Barakat, N. H., 2007. Kinetics of copper desorption from soils as affected by different organic ligands. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*; 4 (3): 331–338.

Environment Agency, 2009. Soil Guideline Values for arsenic in soil: SGV technical note, LIT 4000, SC050021/ arsenic SGV, GOV.UK [consulta: 28 de Noviembre de 2015]. Disponible en:

<https://www.gov.uk/government/publications/land-contamination-soil-guideline-values-sgvs>

Environmental Protection Agency, 1994. Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Revisión 4.4, EMMC Version. Methods for the determination of metals in environmental samples-supplement I EPA/600/R-94-111.

Environmental Protection Agency, 2012. Title 40 - Protection of Environment, Chapter I – Environmental Protection Agency, Subchapter I - Solid Wastes, Part 268 - Land Disposal Restrictions, Subpart D - Treatment Standards. Universal Treatment Standards (UTS), Volume 28.

ERCO, 2012. Material Safety data Sheet on Sodium Hydroxide solution, Revision 4.

Erraguntla, N., Sielken Jr., R., Valdez-Flores, C., Grant, R., 2012. An updated inhalation unit risk factor for arsenic and inorganic arsenic compounds based on a combined analysis of epidemiology studies. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*; 64: 329–341.

Fangueiro, D., Bermond, A., Santos, E., Carapuça, H., Duarte, A., 2005. Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta*; 66: 844–857.

Fei, Q., Hongbing, J., Qian, L., Xinyue, G., Lei, T., Jinguo, F., 2014. Evaluation of trace elements and identification of pollution sources in particle size fractions of soil from iron ore areas along the Chao River. *Journal of Geochemical Exploration*; 138: 33–49.

Fernández C, Descontaminación de suelos [consulta: 26 de Octubre de 2015]. Disponible en:

<http://www.edafologia.net/desconta/index.htm>

Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Alastuey, A., Querol, X., González-Castanedo, Y., García-Orellana, I., Nava, S., 2012. Source apportionment of ultrafine particles in Huelva industrial city, *Atmospheric Environment*; 61: 507–517.

Forino, L., Castiglione, M., Bartoli, G., Balestri, M., Andreucci, A., Tagliasacchi, A., 2012. Arsenic-induced morphogenic response in roots of arsenic hyperaccumulator fern *Pteris vittata*. *Journal of Hazardous Materials*; 235– 236: 271– 278.

Förstner, U., Salomons W., 1980. Trace metal analysis on polluted sediments Part I: Assessment of sources and intensities. *Environmental Technology Letters*; 1(11): 494-505.

Förstner, U., Wittmann, G. T. W., (1981). Heavy metal pollution in the aquatic environment. Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 486p.

Foster AL, 2003. Spectroscopic investigation of arsenic species in solid phases. In: Welch AH, Stollenwerk KG, editors. Arsenic in ground water: geochemistry and occurrence. Boston7 Kluwer Academic Publishers; pp. 27– 65.

Fransisca, Y., Small, D., Morrison, Spencer, M., Ball, A., Jones, O., 2015. Assessment of arsenic in Australian grown and imported rice varieties on sale in Australia and potential links with irrigation practises and soil geochemistry. Chemosphere; 138: 1008-1013.

Fukuda, N., Takaoka, M., Oshita, K., Mizuno, T., 2014. Stabilizing conditions of metal mercury in mercury sulfurization using a planetary ball mill. Journal of Hazardous Materials; 276: 433–441.

García Hernández, L., Vargas Ramírez, M., Reyes Cruz V., 2011. Electrorremediación de suelos arenosos contaminados por Pb, Cd y As provenientes de residuos mineros, utilizando agua y ácido acético como electrolitos. Superficies y Vacío; 24(1): 24-29.

García Sánchez A, Alonso Rojo P, Santos Francés F., 2010. Distribution and mobility of arsenic in soils of a mining area (Western Spain). Sci Total Environ; 408: 4194-4201.

García Sánchez A., Alvarez-Ayuso E. (2003). Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain). Journal of Geochemical Exploration; 80: 69-79.

Genc, A., Chase, G., 2009. Electrokinetic Removal of Manganese from River Sediment. Water, Air & Soil Pollution; 197:131–141.

Gersztyn, L., Karczewska, A., Galka, B., 2013. Influence of pH on the solubility of arsenic in heavily contaminated soils. *Environmental Protection and Natural Resources*; 24(3): 7-11.

Giacomino, A., Malandrino, M., Abollino, O., Velayutham, M., Chinnathangavel, T., Mentasti, E., 2010. An approach for arsenic in a contaminated soil: speciation, fractionation, extraction and effluent decontamination. *Environmental Pollution*; 158: 416-423.

Girouard, E., Zagury, G. J., 2009. Arsenic bioaccessibility in CCA-contaminated soils: Influence of soil properties, arsenic fractionation, and particle-size fraction. *Science of the Total Environment*; 407: 2576 - 2585.

González, J.A., 1989. Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Gonzalez-Castanedo, Y., Moreno, T., Fernandez-Camacho, R., de la Campa, A., Alastuey, A., Querol, X., de la Rosa, J., 2014. Size distribution and chemical composition of particulate matter stack emissions in and around a copper smelter. *Atmospheric Environment*; 98: 271-282.

Gorur, F., Keser, R., Akcay, N., Dizman, S., 2012. Radioactivity and heavy metal concentrations of some commercial fish species consumed in the Black Sea Region of Turkey. *Chemosphere*; 87: 356-361.

Greičiūtė, K., Vasarevičius, S., 2007. Decontamination of heavy-metal polluted soil by electrokinetic remediation. *Geologija*; 57: 55-62

Grinham, A., Kvennefors, C., Fisher, P., Gibbes, B., Albert, S., 2014. Baseline arsenic levels in marine and terrestrial resources from a pristine environment: Isabel Island, Solomon Islands. *Marine Pollution Bulletin* ; 88: 354-360.

Guan, X., Du, J., Meng, X., Sun, Y., Sun, B., Hu, Q., 2012. Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review. *Journal of Hazardous Materials*; 215-216: 1-6.

Gusiatin, Z., 2014. Tannic acid and saponin for removing arsenic from brownfield soils: Mobilization, distribution and speciation. *Journal of Environmental Sciences*; 26: 855-864.

Guo, L., y Cutright, T., 2015. Effect of citric acid and bacteria on metal uptake in reeds grown in a synthetic acid mine drainage solution. *Journal of Environmental Management*; 150: 235-242.

Haifa Chemicals Ltd., 2009. Material Safety Data Sheet on Monopotassium Phosphate.

Hall, A., 2002. Chronic arsenic poisoning. *Toxicology Letters*; 128: 69-72.

Hamed J, Acar Y, Gale J, 1991. Pb(II) removal from kaolinite by electro-kinetics. *Journal of Geotechnical Engineering* 117: 241.

Han, D., Song, J., Batchelor, B., Abdel-Wahab, A., 2013. Removal of arsenite (As(III)) and arsenate (As(V)) by synthetic pyrite (FeS₂): Synthesis, effect of contact time, and sorption/desorption envelopes. *Journal of Colloid and Interface Science*; 392: 311-318.

Harter D, 1983. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. *Soil Science Soc. Am. Journal*, 47: 47-51.

Hartstein A.M, Freedmon, R.W, y Yplatter, D.W. (1973). Novel wet-digestion procedure for trace-metal analysis of coal by atomic absorption. *Anal. Chem.*; 45: 611-614.

Harvey CF, Swartz CH, Badruzzaman ABM, Keon-Blute N, Yu W, Ali MA, 2002. Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh. *Science*;298: 1602–6.

Hassan, I., Mohamedelhassan, E., Yanful, E., 2015. Solar powered electrokinetic remediation of Cu polluted soil using a novel anode configuration. *Electrochimica Acta*; in press.

He, Z., Yian, S. Ning, P., 2012. Adsorption of arsenate and arsenite from aqueous solutions by cerium-loaded cation exchange resin. *Journal of Rare Earths*; 30: pp: 563.

Health Canada. It's your health: arsenic in drinking water. Ottawa, Canada7 Health Canada.

HERA - Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of Household Cleaning Products, 2005. Cover note on Citric Acid.

Hu, Q., Sun, G., Gao, X., Zhu, Y., 2012. Conversion, sorption, and transport of arsenic species in geological media. *Applied Geochemistry*; 27: 2197–2203.

ICEQC, 1991. Interim Canadian Environmental Quality Criteria. Canadian Council of Ministers of the Environment.

Isosaari, P., Sillanpää, M., 2012. Effects of oxalate and phosphate on electrokinetic removal of arsenic from mine tailings. *Separation and Purification Technology*; 86: 26–34

Jackson, B.P., Miller, W.P., 2000. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides. *Soil Science Society of America Journal*; 64(5): 1616-1622.

Jang M, Hwang J, Choi S, Park J, 2005. Remediation of arsenic-contaminated soils and washing effluents. *Chemosphere*; 60: 344-354.

Jang M, Hwang J, Choi S, 2007. Remediation Sequential soil washing techniques using hydrochloric acid and sodium hydroxide for remediating arsenic-contaminated soils in abandoned iron-ore mines. *Chemosphere*; 66: 8-17

Jean L, Bordas F, Bollinger J-C, 2007. Chromium and nickel mobilization from a contaminated soil using chelants. *Environmental Pollution* 147: 729-736.

Jelusic, M., Lestan, D., 2014. Effect of EDTA washing of metal polluted garden soils. Part I: Toxicity hazards and impact on soil properties. *Science of the Total Environment*; 475: 132-141.

Jho, E., Im, J., Yang, K., Kim, Y.-J., Nama, K., 2015. Changes in soil toxicity by phosphate-aided soil washing: Effect of soil characteristics, chemical forms of arsenic, and cations in washing solutions. *Chemosphere*; 119: 1399-1405.

Jiang, Y., Mo, X.A., Du, F.Q., Fu, X., Zhu, X.Y., Gao, H.Y., et al. 2006. Effective treatment of manganese-induced occupational Parkinsonism with p-aminosalicylic acid: a case of 17-year follow-up study. *Journal of Occupational & Environmental Medicine*; 48: 644-649.

Jovanovic, D., Paunovic, K., Manojlovic, D., Jakovljevic, B., Rasic-Milutinovic, Z., Dojcinovic, B., 2012. Arsenic in drinking water and acute coronary syndrome in Zrenjanin municipality, Serbia. *Environmental Research*; 117: 75-82.

Jureša, D., Blanuša, M., 2003. Mercury, arsenic, lead and cadmium in fish and shellfish from the Adriatic Sea. *Food Additives & Contaminants*; 20: 241-246.

Kim C, Lee Y, Ong SK, 2003. Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere*; 51: 845-853.

Kim, E.-J., Lee, J.C., Baek, K., 2015. Abiotic reductive extraction of arsenic from contaminated soils enhanced by complexation: Arsenic extraction by reducing agents and combination of reducing and chelating agents. *Journal of Hazardous Materials*; 283; 454–461.

Kim, M.J., Nriagu, J., Haack, S., 2000. Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater, *Environ. Sci. Technol.*; 34: 3094–3100.

Koch I, Feldmann J, Wang L, Andrewes P, Reimer KJ, Cullen WR, 1999. Arsenic in the Meager Creek hot springs environment, British Columbia, Canada. *Sci Total Environ*; 236: 101– 17.

Koch I, Wang L, Ollson CA, Cullen WR, Reimer KJ, 2000. The predominant of inorganic arsenic species in plants from Yellowknife, Northwest Territories, Canada. *Environ Sci Technol*; 34: 22– 6.

Koljonen T, 1992. *Geochemical atlas of Finland, Part 2: Till*. Espoo, Finland: Geological Survey of Finland, pp. 218.

Komárek, M., Vanek, A., Ettler, V., 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides e - A review. *Environmental Pollution*; 172: 9-22.

Krizek R, Gularte F, Hummel P, 1976. Stabilization of polluted dredgings by electro-osmosis. *Proceedings, ASCE National Water Resources and Ocean Engeneering Convention, San Diego, CA, April 5-8, Preprint 2641*.

Kucuksezgin, F., Tolga Gonul, L., Tasel, D., 2014. Total and inorganic arsenic levels in some marine organisms from Izmir Bay (Eastern Aegean Sea): A risk assessment. *Chemosphere*; 112: 311-316.

Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008. Stabilisation of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—a review. *Waste Management*; 28: 215–25.

Lafferty, B., Ginder-Vogel, M., Zhu, Livi, K., Sparks, D., 2010. *Environmental Science and Technology*; 44: 8467–8472.

Lageman R, Pool W, Seffinga G, 1989. Electro-reclamation: theory and practice. *Chem. Ind.* 18:585-590.

Larios R., Fernández-Martínez R., LeHecho I., Rucandio, I., 2012. A methodological approach to evaluate arsenic speciation and bioaccumulation in different plant species from two highly polluted mining areas. *Science of the Total Environment*; 414: 600-607.

Lee, M., Paik, I., Do, W., Kim, I., Lee, Y., Lee, S., 2007. Soil washing of Ascontaminated stream sediments in the vicinity of an abandoned mine in Korea. *Environmental Geochemistry and Health*; 29: 319–329.

Lee, J.-C, Kimb, E., Kima, H.-W., Baek, K., 2015. Oxalate-based remediation of arsenic bound to amorphous Fe and Al hydrous oxides in soil. *Geoderma*: en prensa.

Lei, M., Wan, X.-M., Huang, Z.-C., Chen, T.-B., Li, X.-W., Liu, Y.-R., 2012. First evidence on different transportation modes of arsenic and phosphorus in arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata*. *Environmental Pollution*; 161: 1-7.

Lenoble, V., Dang, D., Cazalet, M., Mounier, S., Pfeifer, H.-R., Garnier, C., 2015. Evaluation and modelling of dissolved organic matter reactivity toward As(III) and As(V) – Implication in environmental arsenic speciation. *Talanta*; 134: 530-537.

Li, D., Huang, S., Wang, W., Peng, A., 2001. Study on the kinetics of cerium (III) adsorption–desorption on different soils of china. *Chemosphere*; 44: 663–669.

Lin Z, Puls RW, 2003. Potential indicators for the assessment of arsenic attenuation in the subsurface, *Adv. Environ. Res.*; 7: 825–834.

Lin, Y., Chien, Y., Liang, C., 2012. A laboratory treatability study for pilot-scale soil washing of Cr, Cu, Ni, and Zn contaminated soils. *Environmental Progress & Sustainable Energy*; 31: 351–360.

López, D.L., Ransom, L., Monterrosa, J., Soriano, T., Barahona, F., Olmos, R., 2009. Volcanic arsenic and boron pollution of Ilopango Lake, El Salvador. In: Bundschuh, J., Armienta, M.A., Birkle, P., Bhattacharya, P., Matschullat, J., Mukherjee, A.B., editors. *Natural arsenic in groundwaters of Latin America — Occurrence, health impact and remediation*. Taylor & Francis Group; 129–43.

López, D., Bundschuh, J., Birkle, P., Armienta, M.A., Cumbal, L., Sracek, O., Cornejo, L., Ormachea, M., 2012. Arsenic in volcanic geothermal fluids of Latin America. *Science of the Total Environment*; 429: 57-75.

Lu, P., Feng, Q., Meng, Q., Yuan, T., 2012. Electrokinetic remediation of chromium- and cadmium-contaminated soil from abandoned industrial site. *Separation and Purification Technology*; 98: 216–220.

Ma LQ, Komar KM, Tu C, Zhang W, Cai Y, Kennelley ED, 2001. A fern that hyperaccumulates arsenic, *Nature* 409: 579.

Mahimairaja S, Bolan NS, Adriano DC, Robinson B, 2005. Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings. *Adv Agron*; 86: 1–82.

Mahmood, T., Din, S., Naeem, A., Tasleem, S., Alum, A., Mustafa, S., 2014. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of arsenate adsorption from aqueous solutions onto iron hydroxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*; 20: 3234-3242.

Manning BA, Fendorf SE, Bostick B, Suarez DL, 2002. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite, *Environ. Sci. Technol*; 36: 976-981.

Manning BA, Goldberg S, 1996. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci Soc Am J*; 60: 121- 31.

Martin, M., Bonifacio, E., Jakeer Hossaina, K., Huqc, S., Barberis, E., 2014. Arsenic fixation and mobilization in the soils of the Ganges and Meghna floodplains. Impact of pedoenvironmental properties. *Geoderma*; 228-229: 132-141.

Matsumura, M., 2012. Erosion-corrosion: An introduction to flow induced macro-cell corrosion. Bentham Science Publishers. Version kindle.

McArthur JM, Banerjee DM, Hudson-Edwards KA, Mishra R, Purohit R, Ravenscroft P, 2004. Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications. *Appl Geochem*; 19: 1255- 93.

McBride, MB, 1995. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective?; *J Environ Qual*. 24: 5-18.

McKean, S. J., 1993. Manual de análisis de suelos y tejido vegetal. Centro Internacional de Agricultura Tropical.

McKencie, RM, 1981. The Surface Charge on Manganese Dioxids. *Aust. J. Soil Res.*, 19: 41-50.

Mench, M., Bert, V., Schwitzguébel, J., Lepp, N., Schröder, P., Gawronski, S., Vangronsveld, J., 2010. Successes and limitations of phytotechnologies at field scale: outcomes, assessment and outlook from COST Action 859. *Journal of Soils and Sediments*; 10: 1039-1070.

Meng X, Bang S, Korfiatis GP, 2000. Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chlorite, *Water Researc*; 34:1255–1261.

Miko S., Mesic S., Prohic E., Peh Z., 2003. Trace element distribution in surface sediments of lake Vrana and topsoil of cres island, Croatia. *Natura Croatica*; 12(2): 93-111.

Min, Z, Bohan, L, Ming, L., Yong, Z., Qingru, Z., Bin, O., 2008. Arsenic removal from contaminated soil using phosphoric acid and phosphate. *Journal of Environmental Sciences*; 20: 75–79.

Min, T., Huanzhen, Z., Liang, L., 2011. Extraction remediation technologies of arsenic contaminated soils using citric acid. *International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring*; 1519-1526.

Ministry of the Environment of Japan (MoE), 2003. Soil Contamination Countermeasures. Soil Environment Management Division, Environmental Management Bureau, Government of Japan, pp 7 [consulta : 28 de Noviembre de 2015]. Disponible en: https://www.env.go.jp/en/water/soil/contami_cm.pdf

Ministry of Water, Land, and Air Protection, Province of British Columbia (BCMWLAP) 2002. Arsenic in groundwater Well stewardship information series, BC.

Mitchell J, Yeung T, 1990. Electro-kinetic flow barriers in Compacted Clay. Bulletin of Transportation Research, Record N° 1288, Soils Geology and Foundations, Geotechnical Engineering: 1

Mkandawire M, Dudel EG, 2005. Accumulation of arsenic in *Lemna gibba* L.m (duckweed) in tailing waters of two abandoned uranium mining sites in Saxony, Germany, *Sci. Total Environ.* 336: 81–89.

Molin, M., Ulvena, S., Meltzerb, H., Alexander, J., 2015. Arsenic in the human food chain, biotransformation and toxicology – Review focusing on seafood arsenic. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. In Press.

Morin, A., Dominique, J., 2000. Aspects réglementaires sur l'arsenic. Séminaire "Société des industries minérales", Sep. 2000, Salsigne, France. [consulta : 28 de Noviembre de 2015]. Disponible en: <http://hal-ineris.ccsd.cnrs.fr/ineris-00972209/document>

Moutsatsou, A., Gregou, M., Matsas, D., Protonotarios, V. 2006. Washing as a remediation technology Washing as a remediation technology. *Chemosphere*; 63:1632-1640.

Mukherjee, A., Brömssen, M., Scanlon, B., Bhattacharya, P., Fryar, A., Hasan M., Ahmed, K., Chatterjee, D., Jacks, G., Sracek, O., 2008. Hydrogeochemical comparison and effects of overlapping redox zones on groundwater arsenic near the Western (Bhagirathi sub-basin, India) and Eastern (Meghna sub-basin, Bangladesh) margins of the Bengal Basin. *Journal of Contaminant Hydrology*; 99: 31-48.

Mukherjee, A., Das, D., Mondal, S., Biswas, R., Das, T., Boujedaini, N., Khuda-Bukhsh, A., 2010. Tolerance of arsenate-induced stress in *Aspergillus niger*, a possible candidate for bioremediation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 73: 172–182.

Mukhopadhyay, S., Hashim, M. A., 2015. Arsenic removal from soil with high iron content using a natural surfactant and phosphate. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*; 12: 617–632.

Mumford, A., Barringer, J., Reilly, P., Eberl, D., Blum, A., Young, L., 2014. Biogeochemical environments of streambed-sediment pore waters with and without arsenic enrichment in a sedimentary rock terrain, New Jersey Piedmont, USA. *Science of the Total Environment*; 505: 1350-1360.

Nan Z., Chaoyang W., Linsheng Y., 2013. Occurrence of arsenic in two large shallow freshwater lakes in China and a comparison to other lakes around the world. *Microchemical Journal*; 110: 169-177.

National Environment Protection Measures (NEPM), 2010. Assessment of Site Contamination (ASC NEPM) Variation 2010, Schedule B7 Appendix A1, Metals and inorganics, pp 12 [consulta: 28 de Noviembre de 2015]. Disponible en:

<http://www.scew.gov.au/resource/ephc-archive-assessment-site-contamination-nepm>

Nelson, G., Criswell, S.R., Zhang, J., Murray, J., Racette, B.A., 2012. Research capacity development in South African manganese mines to bridge exposure and neuropathologic outcomes. *Neurotoxicology*; 33: 683–686.

Nörtmann, B., 1999. Biodegradation of EDTA. *Applied Microbiology and Biotechnology*; 51 (6): 751-759.

OECD SIDS, 2002. SIDS Initial Assessment Report on Sodium Hydroxide solution for SIAM 14. UNEP Publications.

Ollson CC, 1999. Arsenic contamination of the terrestrial and freshwater environment impacted by gold mining operations Yellowknife, NWT. MEng. Thesis, Royal Military College of Canada, Kingston, Canada.

Oltchim – Safety data sheet, 2010. Hydrochloric acid solution. Prepared in accordance with Annex II of the REACH regulation EC 1907/2006, Regulation (EC) 1272/2010 and Regulation 453/2010.

O'Shea, B., Stransky, M., Leitheiser, S., Brock, P., Marvinney, R., Zheng, Y., 2015. Heterogeneous arsenic enrichment in meta-sedimentary rocks in central Maine, United States. *Science of the Total Environment*; 505: 1308-1319.

OSMONICS, 2002. Virden, Manitoba, Canada case study: arsenic. OSMONICS profiles of winning solutions, Minnetonka, MN, Canada.

Pamukcu, S., Khan, L. y Fang, H., 1990. Zinc detoxification of soils by electroosmosis; electro-kinetic phenomena in soils. *Bulletin of Transportation Research, Record No 1288, Soils Geology and Foundations, Geotechnical Engineering*: 41.

Paolone, M., Nucci, C. A., Camera G., Rossi, P.L., Bruzzi, L., Bazzi, A. 2003. A research on plants for in-situ vitrification of contaminated soils. *Power Tech Conference Proceedings, June 23-26 2003 IEEE Bologna*

Pardo, A. y San Martín, R. 1998. *Análisis de datos en psicología II (2ª ed.)*. Madrid: Pirámide. pp. 248-250.

Pavel, L.V., Gavrilesco, M. 2008. Overview of *ex situ* decontamination techniques for soil cleanup. *Environmental Engineering and Management Journal*; 7(6): 815-834.

Pell, A., Márquez, A., López-Sánchez, J., Rubio, R., Barbero, M., Stegen, S., Queirolo, F., Díaz-Palma, P., 2013. Occurrence of arsenic species in algae and freshwater plants of an extreme arid region in northern Chile, the Loa River Basin. *Chemosphere*; 90: 556–564.

Pérez-Esteban, J., Escolástico, C., Moliner, A., Masaguer, A., 2013. Chemical speciation and mobilization of copper and zinc in naturally contaminated mine soils with citric and tartaric acids. *Chemosphere*; 90: 276–283.

Peterson PJ, Benson LM, Zieve R, 1981. Metalloids, sec 3 — arsenic. En: Lepp NW, editor. *Effect of heavy metal pollution on plants*. London Applied Science Publishers; pp. 299–322.

Pétursdóttir, A. H. E. 2010. Determination of toxic and non-toxic arsenic species in Icelandic fish meal. Tesis de la Facultad de Ciencias Físicas de la Escuela de Ciencias Naturales e Ingeniería de la Universidad de Islandia. pp. 29.

Pinzón-Bedoya, M., Vera, L., 2009. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Redalyc*; 160: 95 – 106.

Pous, N., Casentini, B., Rossetti, S., Fazi, S., Puig, S., Aulenta, F., 2015. Anaerobic arsenite oxidation with an electrode serving as the sole electron acceptor: A novel approach to the bioremediation of arsenic-polluted groundwater. *Journal of Hazardous Materials* ; 283: 617–622.

Quenea, K., Lamy, I., Winterton, P., Bermond, A., Dumat, C., 2009. Interactions between metals and soil organic matter in various particle size fractions of soil contaminated with waste water. *Geoderma*; 149: 217–223.

Rahman, M., Hassler, C., 2014. Is arsenic biotransformation a detoxification mechanism for microorganisms? *Aquatic Toxicology*; 146: 212– 219.

Randalla, P., Chattopadhyay, S., 2004. Advances in encapsulation technologies for the management of mercury-contaminated hazardous wastes. *Journal of Hazardous Materials*; B114: 211–223.

Redman AD, Macalady D, Ahmann D, 2002. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite, *Environ. Sci. Technol.*; 36: 2889–2896.

Reimann, C., Matschullat, J., Birke, M., Salminen, R., 2009. Arsenic distribution in the environment: The effects of scale. *Applied Geochemistry*; 24: 1147–1167.

Ren W-X, Li P-J, Geng Y, Li X-J, 2009. Biological leaching of heavy metals from a contaminated soil by *Aspergillus niger*. *Journal Haz. Mat.*; 167: 164–169.

Reyhanitabar, A., Karimian, N., 2008. Kinetics of Copper Desorption of Selected Calcareous Soils from Iran. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.*; 4 (3): 287–293.

Reynolds JG, Naylor DV, Fendorf SE, 1999. Arsenic sorption in phosphateamended soils during flooding and subsequent aeration. *Soil Sci Soc Am J*; 63: 1149– 56.

Richard, D., 2011. Kinetics of Manganese Adsorption, Desorption and Oxidation in Coastal Marine Sediments. Tesis doctoral. Universidad de McGill, Montreal, Canada.

Rhoades, J.D., 1982. Cation exchange capacity. En: *Methods of soil analysis. Part 2*, AL Page *et al.* (eds), American Society of Agronomy: Madison. pp. 149-57.

Rijkswaterstaat - Ministry of Infrastructure and Environment, 2013. Soil Remediation Circular 2013, Groundwater Target Values and soil and groundwater Intervention Values, pp 22 [consulta: 28 de Noviembre de 2015]. Disponible en:

<http://rwsenvironment.eu/subjects/soil/legislation-and/soil-remediation/>

Rochette EA, Li GC, Fendorf SE, (2000). Stability of arsenate minerals in soil under biotically generated reducing conditions, *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 62: 1530–1537.

Rohwerder T, Gehrke T, Kinzler K, Sand W, 2003. Bioleaching review part A: progress in bioleaching: fundamental and mechanisms of bacterial metal sulphide oxidation. *Appl Microbiol Biotechnology*; 63: 148– 239.

Romero, F., Canet, C., Alfonso, P., Zambrana, R., Sotob, N., 2014. The role of cassiterite controlling arsenic mobility in an abandoned stanniferous tailings impoundment at Llallagua, Bolivia. *Science of the Total Environment*; 481: 100-105.

Römken P, Bouwman L, Japenga J, Draaisma C, 2002. Potentials and drawbacks of chelate-enhanced phytoremediation of soils. *Environmental Pollution*; 116: 109 -121.

Rosas-Castor, J., Guzmán-Mar, J., Alfaro-Barbosa, J., Hernández-Ramírez, A., Pérez-Maldonado, I., Caballero-Quintero, A., Hinojosa-Reyes, L., 2014. Evaluation of the transfer of soil arsenic to maize crops in suburban areas of San Luis Potosi, Mexico. *Science of the Total Environment*; 497-498: 153-162.

Rüdel, H., Kösters, J., Schörmann, J. 2011. Determination of Arsenic and Selenium in Environmental Samples by ICP-MS after Hydride Formation. *Guidelines for Chemical Analysis. V 2.1.1.* pp. 6.

Runnels D, Larson J, 1986. A laboratory study of electromigration as a possible field technique for the removal of contaminants from ground water. *Ground Water Monitoring Review*, Summer: 81.

Saei-Dehkordi, S., Fallah, A., Nematollahi, A., 2010. Arsenic and mercury in commercially valuable fish species from the Persian Gulf: influence of season and habitat. *Food and Chemical Toxicology*; 48: 2945–2950.

Sakai, H., Kojima, Y. and Saito, K., 1986. Distribution of heavy metal in water and sieved sediments in the Toyohira river. *Water Research*; 20: 559–567.

Santos, O., Carvalho, C., da Silva, G., dos Santos, C., 2015. Manganese ore tailing: Optimization of acid leaching conditions and recovery of soluble manganese. *Journal of Environmental Management*; 147: 314–320.

Seagall B, O'Bannon C, Matthias J, 1980. Electro-osmosis chemistry and water quality. *Journal of the Geotechnical Engineering Division*, 106: 1143.

Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Porkodi, K., Varadarajan, P., Subburaam, C., 2006. Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresource Technology*; 97: 1618 – 1625.

Seok-Young, O., Myong-Keun, Y., Ick-Hyun K., Ju Yup K., Wookeun, B., 2011. Chemical extraction of arsenic from contaminated soil under subcritical conditions. *Science of the Total Environment*; 409: 3066–3072.

Shaofeng W., Liying X., Zhixi Z., Shuying W., Yongfeng J., He W., Xin W., 2012. Arsenic retention and remobilization in muddy sediments with high iron and sulfur contents from a heavily contaminated estuary in China. *Chemical Geology*; 314–317;pp: 57–65.

Shapiro A, Renauld P, Probst R, 1989. Preliminary Studies on the removal of chemical species from saturated porous media by electro-osmosis. *Physicochemical Hydrodynamics*; 11: 785–802.

Shaw D, 2004. Mobility of arsenic in saturated, laboratory test sediments under varying pH conditions. En: Yong YN, Thomas HR, editors. *Geoenvironmental engineering: integrated management of groundwater and contaminated land*

Proceedings of the 4th BGA geoenvironmental engineering conference, Stratford-on-Avon, UK June 2004. London: Thomas Telford; pp. 142–50.

Shirvani, M., Shariatmadari, H., Kalbasi, M., 2007. Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: Influence of organic ligands and aging. *Applied Clay Science*; 37: 175–184.

Silva J., Mello J., Gasparon M., Abrahão W., Ciminelli V., Jong T., 2010. The role of Al-Goethites on arsenate mobility. *Water Research*; 44: 5684–5692.

Silva, G., Almeida, F., Dantas, M., Ferreira, A., Ciminelli, V., 2013. Raman and IR spectroscopic investigation of As adsorbed on Mn₃O₄ magnetic composites.

Sivapullaiah, P.V., Prakash, B.S.N., Suma, S. 2015. Electrokinetic removal of heavy metals from soil. *J. Electrochem. Sci. Eng.*; 5: 47–65.

Smedley PL, 2002, Kinniburgh DG. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochem*; 17: 517–68.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy; 100: 161–165.

Staley, L.J., 1995. Vitrification technologies for the treatment of contaminated soil. En D.W. Tedder y F.G. Pohland (eds.) *Emerging technologies in hazardous waste management V*. ACS Books, pp. 102–120.

Syu, C.-H., Huang, C.-C., Jiang, P.-Y., Lee, C.-H., Lee, D.-Y., 2015. Arsenic accumulation and speciation in rice grains influenced by arsenic phytotoxicity and rice genotypes grown in arsenic-elevated paddy soils. *Journal of Hazardous Materials*; 286: 179–186.

Szakovaa, J., Tlustořs, P., Goesslerb, W., Frkovaa, Z., Najmanovaa J., 2009. Mobility of arsenic and its compounds in soil and soil solution: The effect of soil pretreatment and extraction methods. *Journal of Hazardous Materials*; 172: 1244–1251

Tabelin, C. B., Igarashi, T., Tamoto, S., Takahashi, R., 2012. The roles of pyrite and calcite in the mobilization of arsenic and lead from hydrothermally altered rocks excavated in Hokkaido, Japan. *Journal of Geochemical Exploration*; 119: 17–31.

Tabelin, C., Igarashi, T., Arima, T., Sato, D., Tatsuhara, T., Tamoto, S., 2014. Characterization and evaluation of arsenic and boron adsorption onto natural geologic materials, and their application in the disposal of excavated altered rock. *Geoderma*; 213: 163-172.

Teng, Y., Wu, J., Lu, S., Wang, Y., Jiao, X., Song, L., 2014. Soil and soil environmental quality monitoring in China: A review. *Environment International*; 69: 177–199.

Tisserand, D., Pili, E., Hellmann, R., Boullier, A.-M., Charlet, L., 2014. Geogenic arsenic in groundwaters in the western Alps. *Journal of Hydrology*; 5180: 317-325.

Tokunaga S, Hakuta T, 2002. Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil. *Chemosphere*; 46: 31-38.

Trois C, Marcello A, Pretti S, Trois P, Rossi G, 2007. The environmental risk posed by small dumps of complex arsenic, antimony, nickel and cobalt sulphides. *Journal of Geochemical Exploration*; 92: 83-95.

Tuzen, M., 2009. Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the Black Sea. Turkey. *Food and Chemical Toxicology*; 47: 1785–1790.

Ungaro, F., Ragazzi, F., Cappellin, R., Giandon, P., 2008. Arsenic concentration in the soils of the Brenta Plain (Northern Italy): Mapping the probability of exceeding contamination thresholds. *Journal of Geochemical Exploration*; 96: 117–131.

United Nations Environmental Programme Publications (UNEP), 2000. Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape, Citric Acid CAS n° 77-92-9, SIDS Initial Assessment Report, 11th SIAM Orlando, Florida.

United States Department of Agriculture (USDA.) 2004. Soil Survey Laboratory Methods Manual. Burt, E. (ed). Soil Survey Investigations Report, n°42, version 4.0. 700 p.

USEPA, 1992. Feasibility of removing uranium, thorium and radium from kaolinite by application of electrical current. USEPA Office of Research and Development, Baton Rouge, LA.

USEPA, 1997. Technology Alternatives for the remediation of Soils Contaminated with As, Cd, Cr, Hg and Pb. Office of research and development Engineering Bulletin, Cincinnati.

US Department of Health and Human Services (USDHHS), 2000. Toxicological profile for arsenic. Atlanta Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Uwumarongie-Ilori E. G., Okieimen, F. E. 2010. Extractive decontamination of heavy metals from CCA contaminated soil using organic acids. *African Journal of Environmental Science and Technology*; 4(9): 567-576,

Vázquez, F. y Anta, R., 2009. Niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos de traza en suelos de Galicia. Xunta de Galicia, Consellería de Medio Ambiente e Desenvolvemento Sostible [consulta: 28 de Noviembre de 2015]. Disponible en:

<http://solos.medioambiente.xunta.es/solos/documents/librongr.pdf>

Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A.G., Pigna, M. 2010. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *J. Soil. Sci. Plant Nutr.*; 10 (3): 268 – 292.

Violante, A., Krishnamurti, G.S.R., Pigna, M. 2008. Mobility of Trace Elements in Soil Environments. En: A. Violante, P.M. Huang, G.M. Gadd (eds). *Biophysico-Chemical Processes of Metals and Metalloids in Soil Environments*. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, pp: 169-213.

Visoottiviseth P, Francesconi K, Sridokchan W, 2002. The potential of Thai indigenous plant species for the phytoremediation of arsenic contaminated land, *Environ. Pollut.*; 118: 453–461.

Voegelin A, Hug S, 2003. Catalyzed oxidation of arsenic(III) by hydrogen peroxide on the surface of ferrihydrite: An in situ ATR-FITR study, *Environ. Sci. Technol.*; 37: 972–978.

Volke H. V., A. Turrent F., A. Castillo M., 2005. Diseños de tratamientos y estimación de funciones de respuesta en la investigación agrícola. Colegio de Postgraduados, Montecillo, Estado de México. México.

Wainipee, W., Cuadros, J., Sephton, M., Unsworth, C., Gill, M., Strekopytov, S., Weiss, D., 2013. The effects of oil on As(V) adsorption on illite, kaolinite, montmorillonite and chlorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 121: 487–502.

Wang S, Mulligan CN., 2004 Arsenic in Canada. Proceedings of the 57th Canadian geotechnical conference and 5th joint-IAH-CNS/CGS conference, Quebec City, Canada Session 1D, environmental geotechnology I; p. 1 – 8 October.

Wang S, Mulligan CN, 2006. Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. *Environ Geochem Health*; 28: 197-214.

Wang S., Mulligan CN, 2006a. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behaviour and distribution. *Sci Total Environ*; 366: 701-721.

Wang, S., Mulligan, C. 2009. Enhanced mobilization of arsenic and heavy metals from mine tailings by humic acid. *Chemosphere*; 74: 274–279.

Wang, S., Mulligan, C. 2009a. Effect of natural organic matter on arsenic mobilization from mine tailing. *Journal of Hazardous Material*; 168(2-3): 721-726

Wang, J., Feng, X., Anderson, C., Wang, H., Zheng, L., Hu, T. 2012. Implications of mercury speciation in thiosulfate treated plants. *Environmental Science and Technology*; 46: 5361–5368.

Wang, Y., Jiao, J., 2014. Multivariate statistical analyses on the enrichment of arsenic with different oxidation states in the Quaternary sediments of the Pearl River Delta, China. *Journal of Geochemical Exploration*; 138, pp. 72-80.

Willard H. H., Merrit L. L., Dean J. A. 1974. *Instrumental methods of analysis*. 5th edition Van Nostrand.

Warren GP, Alloway BJ, 2003. Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous applied to contaminated soil, *J. Environ. Qual.*; 32: 767–772.

Webster JG, Nordstrom DK, 2003. Geothermal arsenic: the sources, transport and fate of arsenic in geothermal systems. En: Welch AH, Stollenwerk KG, editors. Arsenic in ground water: geochemistry and occurrence. Boston Kluwer Academic Publishers; pp. 101–25.

World Health Organization, 2011. Guidelines values for drinking water quality, 4th ed. Recommendations.

Wu, F.-C., Tseng, R.-L., Juang, R.-S., 2009. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150, pp. 366–373.

Xu, T., Cai, Y., O'Shea, K., 2007. Adsorption and photocatalyzed oxidation of methylated arsenic species in TiO₂ suspensions, *Environmental Science and Technology*; 41: 5471–5477.

Xu, J., Bravo, A., Lagerkvist, A., Bertilsson, S., Sjöblom, R., Kumpiene, J., 2015. Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil. *Environment International*; 74: 42–53.

Yazoghli-Marzouk, O., Vulcano-greullet, N., Cantegrit, L., Friteyre, L., Jullien, A., 2014. Recycling foundry sand in road construction—field assessment. *Construction and Building Materials*; 61: 69–78.

Yilmaz, A.B., Sangun, M.K., Yag˘lıog˘lu, D., Turan, C., 2010. Metals (major, essential to non-essential) composition of the different tissues of three demersal fish species from _ Iskenderun Bay. Turkey. *Food Chemistry*; 123: 410–415.

Yip, T., Yan, D., Yui, M., Tsang, C., Lo, I., 2010. Heavy metal extraction from an artificially contaminated sandy soil under EDDS deficiency: Significance of humic acid and chelant mixture. *Chemosphere*; 80: 416–421.

Young R, Warkentin P, Phadungchewit Y, Galvez R, 1990. Buffer capacity and lead retention in some clay materials. *Water, Air and Soil Pollution*; 53: 53-67.

Yong RN, Mulligan CN, 2004. Natural attenuation of contaminants in soils. Boca Raton CRC Press.

Yu, J., Klarup, D., 1994. Extraction kinetics of copper, zinc, iron, and manganese from contaminated sediment using Disodium Ethylenediaminetetraacetate. *Water Air Soil Pollut.*; 75: 205-225

Yu-Ming, Z., Ling, Y., Chen, J., 2012. Removal of methylated arsenic using a nanostructured zirconia-based sorbent: Process performance and adsorption chemistry. *Journal of Colloid and Interface Science*; 367:362-369.

Yuan C, Chiang T-S, 2008. Enhancement of electrokinetic remediation of arsenic spiked soil by chemical reagents. *Journal of Hazardous Materials*; 152: 309-315.

Zhang, L., Yang, H., Tang, J., Qin, X., Yik Yu, A., 2014. Attenuation of arsenic in a karst subterranean stream and correlation with geochemical factors: A case study at Lihu, South China. *Journal of Environmental Sciences*; 26: 2222-2230.

Zhang, A., Gao, C., Hana, X., Wang, L., Yua, C., Zeng, X., Chen, L., Li, D., Chen, W., 2014a. Inactivation of p15INK4b in chronic arsenic poisoning cases. *Toxicology Reports*; 1: 692-698.

Zhang, W., Guo, Z., Zhou, Y., Liu, H., Li Zhang, L., 2015. Biotransformation and detoxification of inorganic arsenic in Bombay oyster *Saccostrea cucullata*. *Aquatic Toxicology*; 158: 33-40.

Zhao, K., Guo, H., Zhou, X., 2014. Adsorption and heterogeneous oxidation of arsenite on modified granular natural siderite: Characterization and behaviors. *Applied Geochemistry*; 48: 184-192.

Zobrist Z, Dowdle PR, Davis JA, Oremland RS, 2000. Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of arsenate, Environ. Sci. Technol. ; 34: 4747-4753.

Zou, Z., Qiu, R., Zhang, W., Dong, H., Zhao, Z., Zhang, T, Wei, X., Cai, X., 2009. The study of operating variables in soil washing with EDTA. Environmental Pollution; 157: 229-236.

**Anejo A. Caracterización de las
muestras**

ANEJO A – CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Tabla A1 – Humedad en las muestras simples.

Ref. Amuestra	Humedad (%)
1	2,47
2	3,48
3	4,05
4A	4,20
4B	1,83
5A	0,57
5B	1,20
6	1,15
7	1,05
8	0,76
9A	0,64
9B	0,45

Tabla A2 –pH de muestras simples en agua y en solución de KCl 1 mol/L.

Ref. Muestra	pH en 25 mL de agua	pH en 25mL de KCl 1mol/L
1	4,27	3,53
2	4,07	3,42
3	4,13	3,47
4A	4,70	3,43
4B	4,37	3,49
5A	4,43	3,61
5B	4,35	3,63
6	1,65	1,41
7	3,05	2,73
8	2,77	2,73
9A	4,96	3,95
9B	5,25	3,99

Tabla A3 – Porcentajes de arena gruesa, arena fina, limo y arcilla en las muestras simples.

Ref. Muestra	Arena Gruesa (%)	Arena Fina (%)	Limo (%)	Arcilla (%)
1	1,54	22,58	67,39	8,49
2	2,42	34,89	57,95	4,74
3	0,46	8,22	68,05	23,27
4A	0,26	3,47	70,65	25,62
4B	2,13	39,17	53,76	4,94
5A	2,82	45,53	47,72	3,93
5B	0,66	9,56	75,89	13,88
6	21,43	6,63	21,43	50,51
7	45,34	13,59	21,92	19,15
8	51,06	13,68	11,62	23,64
9A	50,28	18,96	25,39	5,37
9B	49,87	20,26	24,40	5,48

Tabla A4 – Capacidad de cambio catiónico (CEC) de las muestras simples.

Muestras	Ensayo 1			Ensayo 2			Ensayo 3			CEC medio (meq/100g)	s	CV (%)
	Q (mL)	V (mL)	CEC (meq/100g)	Q (mL)	V (mL)	CEC (meq/100g)	Q (mL)	V (mL)	CEC (meq/100g)			
Blanco	50,0	0,25	0,050	50,0	0,25	0,050				0,050	0,000	0,00
1	3,0	2,70	9,000	5,0	4,65	9,300				9,150	0,212	2,32
2	10,0	5,65	5,650	10,0	5,75	5,750				5,700	0,071	1,24
3	5,0	8,00	16,000	5,0	8,50	17,000				16,500	0,707	4,29
4A	2,0	7,15	35,750	2,0	7,05	35,250				35,500	0,354	1,00
4B	3,0	1,90	6,333	3,0	1,80	6,000				6,167	0,236	3,82
5A	10,0	3,70	3,700	10,0	3,55	3,550				3,625	0,106	2,93
5B	5,0	9,20	18,400	5,0	8,75	17,500				17,950	0,636	3,55
6	5,0	3,25	6,500	5,0	3,25	6,500				6,500	0,000	0,00
7	5,0	5,30	10,600	5,0	5,35	10,700	5,0	5,30	10,600	10,633	0,058	0,54
8	5,0	2,70	5,400	5,0	2,55	5,100				5,250	0,212	4,04
9A	10,0	4,75	4,750	10,0	4,65	4,650	10,0	4,70	4,700	4,700	0,050	1,06
9B	10,0	5,50	5,500	10,0	5,80	5,800	10,0	5,75	5,750	5,683	0,161	2,83

Q - volumen de alícuota
V - volumen de H₂SO₄ consumido en la titulación
s - desviación estándar
CV - Coeficiente de variación

Tabla A5 – Concentraciones de los cationes de cambio en las muestras simples.

		Muestras											
		1	2	3	4A	4B	5A	5B	6	7	8	9A	9B
Ca	Concentración (meq/100 g)	0,68	0,40	2,70	2,20	0,56	0,20	0,18	0,03	0,07	3,60	0,13	0,08
	Concentración (mg/kg)	136,0	80,0	540,0	440,0	112,0	40,0	36,0	6,0	14,0	720,0	26,0	16,0
		Muestras											
		1	2	3	4A	4B	5A	5B	6	7	8	9A	9B
Mg	Concentración (meq/100 g)	1,33	0,71	2,21	0,63	0,43	0,08	0,09	0,02	0,01	0,00	0,07	0,04
	Concentración (mg/kg)	160,0	85,0	265,0	75,0	52,0	9,6	10,4	2,2	0,6	0,4	8,0	4,4
		Muestras											
		1	2	3	4A	4B	5A	5B	6	7	8	9A	9B
K	Concentración (meq/100 g)	0,28	0,16	0,82	0,41	0,14	0,10	0,19	0,06	0,02	0,02	0,10	0,04
	Concentración (mg/kg)	110,0	64,0	320,0	160,0	56,0	40,0	76,0	22,0	8,0	6,0	38,0	16,0

Tabla A6 – Concentración del carbono, azufre y nitrógeno en las muestras simples.

Ref. Muestra	C (%)	S (%)	N (%)
1	0,2257	0,1387	0,06806
2	0,2371	0,3620	0,12960
3	0,3945	1,0300	0,26670
4A	0,2789	0,1004	0,04207
4B	0,1974	0,1402	0,05308
5A	0,1901	0,1256	0,03782
5B	0,3100	0,1576	0,05388
6	0,1018	2,2380	0,00501
7	0,1399	0,2954	0,01098
8	0,1076	0,4994	0,00481
9A	1,2390	0,1333	0,11570
9B	0,5050	0,2903	0,14700

Tabla A7 –Concentración de los metales pesados en muestras simples.

Muestra	Masa Seca (g)	As			Cu			Fe		
		En Solución (ppm)	En residuo		En Solución (ppm)	En residuo		En Solución (ppm)	En residuo	
			(mg/kg)	(%)		(mg/kg)	(%)		(mg/kg)	(%)
1	0,2925	5,79	989,82	0,10	0,22	37,61	0,00	145,91	24943,75	2,49
2	0,2940	3,88	659,90	0,07	0,19	32,31	0,00	122,21	20785,09	2,08
3	0,2968	6,98	1176,00	0,12	1,28	215,66	0,02	217,30	36610,96	3,66
4A	0,2884	7,83	1357,63	0,14	0,67	116,17	0,01	220,46	38225,11	3,82
4B	0,3009	6,63	1101,74	0,11	0,14	23,26	0,00	115,51	19194,82	1,92
5A	0,3049	4,30	705,05	0,07	0,13	21,32	0,00	97,27	15948,91	1,59
5B	0,3039	7,65	1258,58	0,13	0,33	54,29	0,01	153,79	25301,53	2,53
6	0,3023	1397,92	231235,80	23,12	0,90	148,87	0,01	1056,24	174717,08	17,47
7	0,3016	592,80	98274,62	9,83	0,99	164,12	0,02	502,25	83263,20	8,33
8	0,3052	445,16	72938,94	7,29	0,42	68,82	0,01	368,50	60378,29	6,04
9A	0,3010	0,99	164,48	0,02	0,06	9,97	0,00	33,38	5545,72	0,55
9B	0,3024	1,16	191,77	0,02	0,09	14,88	0,00	41,09	6793,11	0,68

Muestra	Masa Seca (g)	Mn			Pb			Zn		
		En Solución (ppm)	En residuo		En Solución (ppm)	En residuo		En Solución (ppm)	En residuo	
			(mg/kg)	(%)		(mg/kg)	(%)		(mg/kg)	(%)
1	0,2925	1,13	193,18	0,02	0,34	58,12	0,01	0,97	165,82	0,02
2	0,2940	1,07	181,98	0,02	0,41	69,73	0,01	0,66	112,25	0,01
3	0,2968	1,35	227,45	0,02	0,50	84,24	0,01	1,74	293,16	0,03
4A	0,2884	1,18	204,60	0,02	0,40	69,36	0,01	1,19	206,33	0,02
4B	0,3009	0,99	164,51	0,02	0,73	121,31	0,01	0,52	86,41	0,01
5A	0,3049	0,88	144,29	0,01	0,35	57,39	0,01	0,41	67,23	0,01
5B	0,3039	0,96	157,94	0,02	0,48	78,97	0,01	0,62	102,00	0,01
6	0,3023	0,10	16,54	0,00	0,86	142,26	0,01	0,12	19,85	0,00
7	0,3016	0,16	26,52	0,00	1,75	290,12	0,03	0,18	29,84	0,00
8	0,3052	0,12	19,66	0,00	0,85	139,27	0,01	0,12	19,66	0,00
9A	0,3010	0,36	59,81	0,01	0,33	54,83	0,01	0,17	28,24	0,00
9B	0,3024	0,40	66,13	0,01	0,30	49,60	0,00	0,21	34,72	0,00

Muestra	Masa Seca (g)	W		
		En Solución (ppm)	En residuo	
			(mg/kg)	(%)
1	0,2950	2,07	701,66	0,07
2	0,2932	3,46	1180,03	0,12
3	0,2897	1,88	649,02	0,06
4A	0,2925	1,46	499,16	0,05
4B	0,2969	3,14	1057,73	0,11
5A	0,3049	1,45	475,50	0,05
5B	0,3013	3,08	1022,08	0,10
6	0,3041	0,33	108,53	0,01
7	0,3007	3,37	1120,67	0,11
8	0,3049	0,06	19,68	0,00
9A	0,3033	0,10	32,97	0,00
9B	0,3050	1,22	399,96	0,04

Tabla A8 – Concentraciones relativas y absolutas de los metales pesados asimilables para las muestras simples.

	As Asimilable (mg/kg)	s	CV (%)	As Asimilable (%)
1	26,15	0,15	0,55	2,64
2	28,94	0,98	3,38	4,39
3	17,75	6,44	36,25	1,51
4A	13,60	7,43	54,62	1,00
4B	34,97	14,41	41,19	3,17
5A	34,18	7,18	21,01	4,85
5B	29,99	4,15	13,84	0,33
6	1289,63	356,52	27,65	0,56
7	241,15	138,18	57,30	0,25
8	213,99	124,88	58,36	0,29
9A	5,37	0,00	0,00	3,26
9B	0,00	0,00	0,00	0,00

	Cu Asimilable (mg/kg)	s	CV (%)	Cu Asimilable (%)
1	5,33	0,29	5,44	14,18
2	4,39	0,15	3,34	0,66
3	48,50	29,77	61,39	22,49
4A	46,80	26,42	56,46	40,28
4B	0,00	0,00	0,00	0,00
5A	0,00	0,00	0,00	0,00
5B	6,95	0,29	4,12	12,80
6	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,00	0,00	0,00	0,00
8	0,00	0,00	0,00	0,00
9A	0,00	0,00	0,00	0,00
9B	0,00	0,00	0,00	0,00

	Mn Asimilable (mg/kg)	s	CV (%)	Mn Asimilable (%)
1	24,85	0,82	3,31	12,86
2	15,58	0,15	0,94	8,56
3	21,40	14,54	67,96	9,41
4A	18,02	12,79	70,98	8,81
4B	6,21	3,22	51,78	3,78
5A	6,19	2,97	47,99	4,29
5B	3,58	0,10	2,67	0,06
6	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,00	0,00	0,00	0,00
8	0,00	0,00	0,00	0,00
9A	8,55	0,62	7,21	14,30
9B	4,65	0,05	1,02	7,04

	Pb Asimilable (mg/kg)	s	CV (%)	Pb Asimilable (%)
1	4,44	0,58	13,05	7,64
2	3,90	0,15	3,75	5,60
3	5,94	1,62	27,29	7,05
4A	4,77	1,13	23,74	6,87
4B	4,35	0,00	0,00	3,58
5A	3,49	0,00	0,00	6,08
5B	5,23	0,43	8,21	0,54
6	15,14	1,76	11,65	10,64
7	25,83	9,97	38,60	8,90
8	24,02	10,21	42,53	17,24
9A	3,72	0,05	1,27	6,79
9B	3,75	0,28	7,58	7,56

	Fe Asimilable (mg/kg)	s	CV (%)	Fe Asimilable (%)
1	206,71	12,47	6,03	0,83
2	4,39	4,59	104,67	0,02
3	183,64	41,07	22,37	0,50
4A	187,30	62,25	33,23	0,49
4B	149,57	49,12	32,84	0,78
5A	148,86	26,28	17,66	0,93
5B	215,92	20,71	9,59	0,85
6	1264,07	312,27	24,70	0,72
7	512,07	237,77	46,43	0,62
8	468,83	233,33	49,77	0,78
9A	168,85	12,48	7,39	3,04
9B	61,44	0,33	0,54	0,90

	Zn Asimilable (mg/kg)	s	CV (%)	Zn Asimilable (%)
1	14,05	1,02	7,23	8,47
2	7,60	0,29	3,86	6,77
3	35,37	27,22	76,96	12,06
4A	32,71	24,51	74,92	15,85
4B	4,96	0,00	0,00	5,74
5A	5,15	0,00	0,00	7,66
5B	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,00	0,00	0,00	0,00
8	0,00	0,00	0,00	0,00
9A	0,00	0,00	0,00	0,00
9B	0,00	0,00	0,00	0,00

s - desviación estándar
CV - Coeficiente de variación

Tabla A9 – Humedad media en muestras simples de la balsa de finos y en las muestras compuestas I y II.

Muestra	Humedad (%)	s	CV (%)
Balsa de finos	2,54	1,42	55,81
Muestra I	1,37	0,06	4,60
Muestra II	1,60	0,02	1,18

Tabla A10 – pH medio en muestras simples de la balsa de finos y en las muestras compuestas I y II.

Muestra	pH en 25 ml de H ₂ O	s	CV (%)	pH en 25 ml de KCl 1 M	s	CV (%)
Balsa de finos	4,33	0,02	0,48	3,51	0,08	2,28
Muestra I	4,32	0,02	0,58	3,66	0,01	0,14
Muestra II	4,16	0,04	1,11	3,59	0,04	1,16

Tabla A11 – Porcentajes de arena gruesa, arena fina, limo y arcilla. Valor medio en muestras simples de la balsa de finos y en las muestras compuestas I y II.

Muestra	Arena Gruesa	s	CV (%)	Arena Fina	s	CV (%)	Limo	s	CV (%)	Arcilla	s	CV (%)
Balsa de finos	1,47	1,03	0,89	3,35	16,78	0,88	63,06	10,11	1,01	12,12	9,09	1,20
Muestra I	1,31	0,08	6,16	20,62	0,48	2,34	63,53	0,39	0,61	14,53	0,30	2,12
Muestra II	1,96	0,15	7,81	23,75	0,37	1,56	59,62	0,65	1,09	14,67	0,23	1,56

Tabla A12 – Concentración media de As y metales pesados totales en muestras simples de la balsa de finos y en las muestras compuestas I y II.

Muestra	As	s	CV (%)	Fe	s	CV (%)	Mn	s	CV (%)
Balsa de finos	1035,53	267,71	0,25	25858,60	8544,39	0,33	181,99	28,89	0,16
Muestra I	1020,51	88,84	0,09	26474,80	1860,23	0,07	126,64	11,98	0,09
Muestra II	1091,44	17,43	0,02	26975,21	609,91	0,02	120,58	13,33	0,11

Tabla A13 – Concentración media de As y metales pesados asimilables en muestras simples de la balsa de finos y en las muestras compuestas I y II.

Muestra	As	s	CV (%)	Fe	s	CV (%)	Mn	s	CV (%)
Balsa de finos	26,51	8,08	0,30	182,78	25,65	0,14	13,69	8,37	0,61
Muestra I	33,34	0,75	0,02	304,26	16,55	0,05	24,85	1,12	0,05
Muestra II	36,04	4,65	0,13	355,23	6,03	0,02	27,78	1,08	0,04

Tabla A14 – Concentraciones absolutas y relativas de As obtenidas por ICP-OES para cada una de las 3 extracciones químicas y concentración relativa total resultante del cálculo de la suma de las tres etapas de extracción.

1ª Extracción HCl 0,2 mol/L

Muestra	Concentr. Extraída	s	CV (%)	Extracción (%)
1	537,20	4,23	0,79	54,25
2	339,92	13,27	3,90	51,47
3	323,77	1,74	0,54	27,52
4A	521,16	82,93	15,91	38,39
4B	812,88	32,89	4,05	73,75
5A	466,96	34,92	7,48	66,18
5B	551,38	103,23	18,72	43,79
6	980,15	31,15	3,18	0,42
7	130,83	2,21	1,69	0,13
8	176,44	10,55	5,98	0,24
9A	30,68	0,34	1,12	18,60
9B	5,65	0,74	13,18	2,94

n=2

2ª Extracción HCl 1,0 mol/L

Muestra	Concentr. Extraída	s	CV (%)	Extracción (%)
1	260,93	8,57	3,29	57,59
2	131,03	3,80	2,90	40,89
3	204,01	3,40	1,67	23,92
4A	311,51	11,85	3,80	37,22
4B	282,23	50,92	18,04	97,54
5A	154,61	2,95	1,91	64,80
5B	386,34	15,64	4,05	54,59
6	3416,72	761,29	22,28	1,48
7	5661,11	1736,31	30,67	5,77
8	4265,80	1306,94	30,64	5,86
9A	44,94	3,66	8,14	33,46
9B	9,67	1,03	10,68	5,18

n=2

Muestra	Concentr. Extraída	s	CV (%)	Extracción (%)
1	156,76	8,87	5,66	81,57
2	74,90	2,00	2,66	39,53
3	225,60	21,40	9,48	34,78
4A	163,67	3,17	1,94	31,15
4B	128,98	10,92	8,46	8,46
5A	76,75	2,33	3,03	91,39
5B	234,93	5,08	2,16	73,11
6	145207,38	6706,25	4,62	64,01
7	96487,28	3044,64	3,16	104,33
8	77282,94	1775,02	2,30	112,83
9A	113,55	17,98	15,83	127,08
9B	45,45	5,53	12,17	25,68

n=2

Muestra	Extracción Total (%)	s
1	96,42	2,27
2	82,65	1,37
3	64,04	2,16
4A	73,36	9,83
4B	111,06	7,74
5A	98,97	5,76
5B	93,14	22,94
6	64,70	5,01
7	104,07	1,28
8	112,05	0,56
9A	114,67	7,39
9B	31,60	8,63

**Anejo B. Correlaciones
estadísticas**

ANEJO B - CORRELACIONES ESTADÍSTICAS

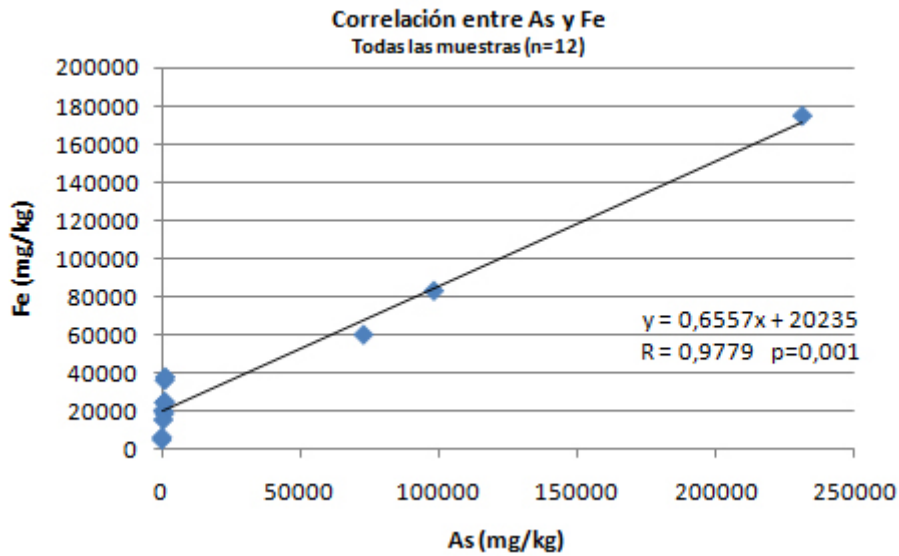


Figura B1 – Correlación entre el As y el Fe para todas las muestras (correspondiente a datos de la tabla A7).

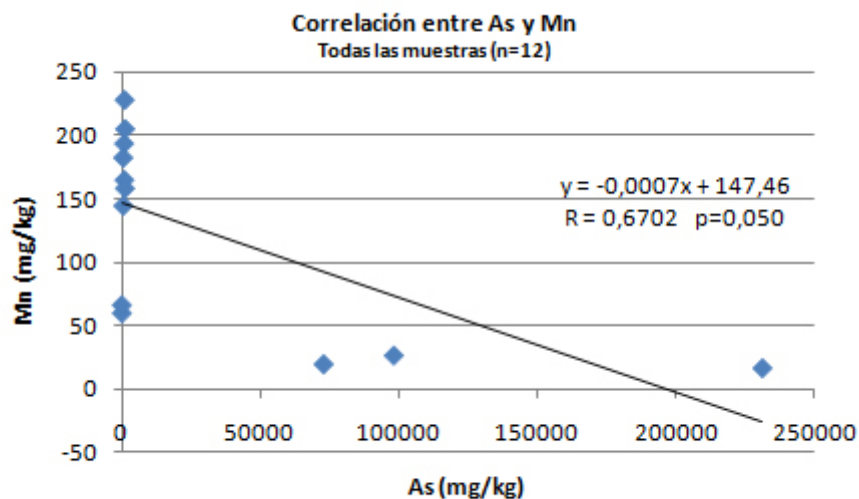


Figura B2 – Correlación entre el As y el Mn para todas las muestras (correspondiente a datos de la tabla A7).

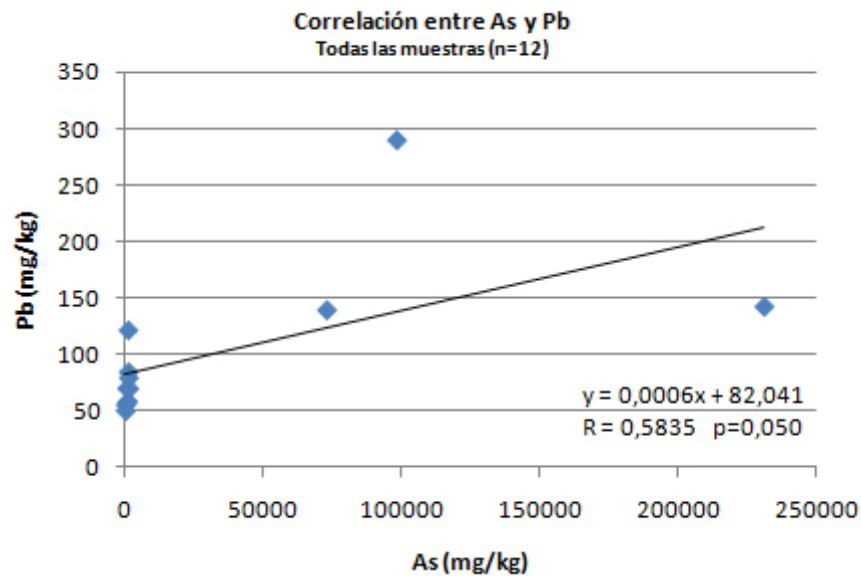


Figura B3 – Correlación entre el As y el Pb para todas las muestras (correspondiente a datos de la tabla A7).

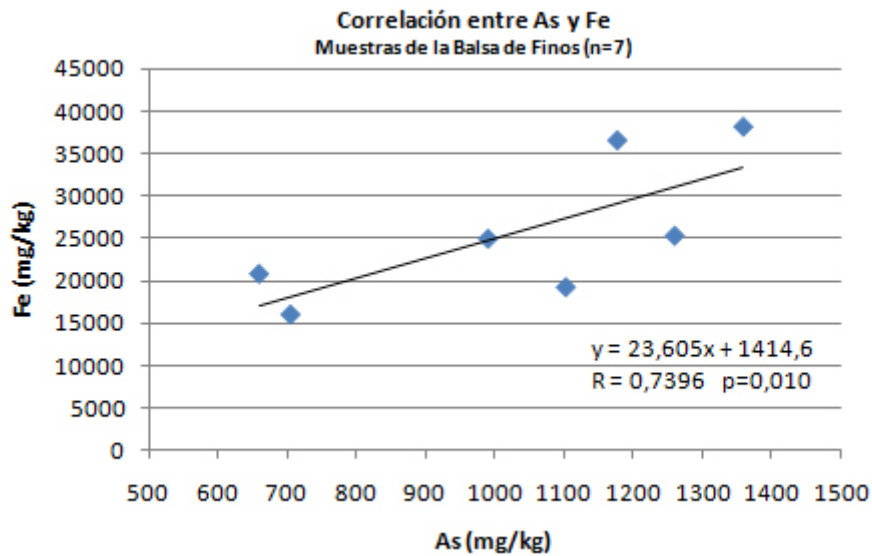


Figura B4 – Correlación entre el As y el Fe para las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de la tabla A7).

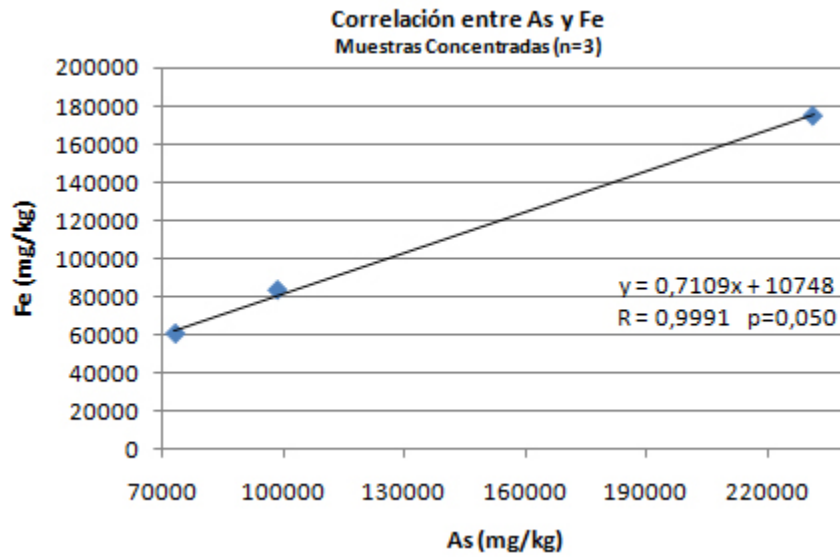


Figura B5 – Correlación entre el As y el Fe para las muestras concentradas (correspondiente a datos de la tabla A7).

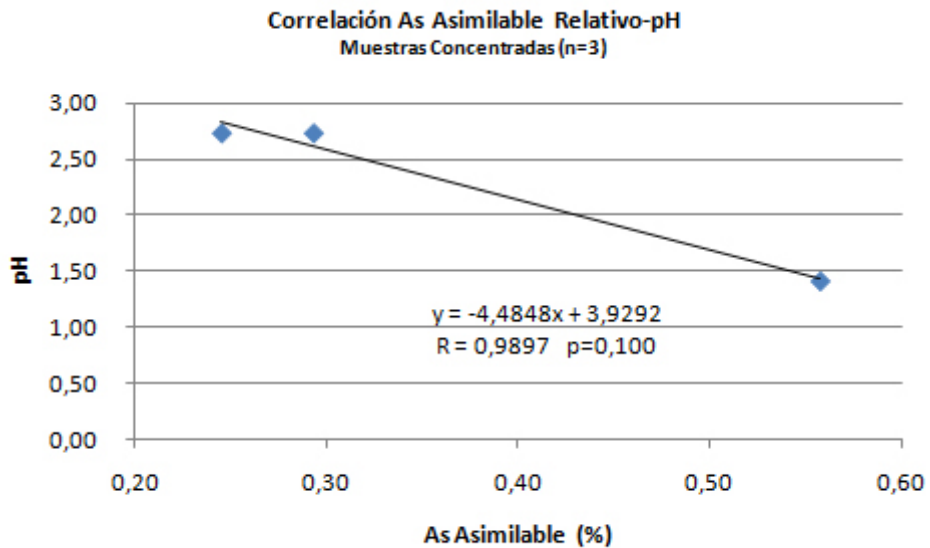


Figura B6 – Correlación entre el As asimilable relativo y el pH para las muestras concentradas (correspondiente a datos de las tablas A2 y A8).

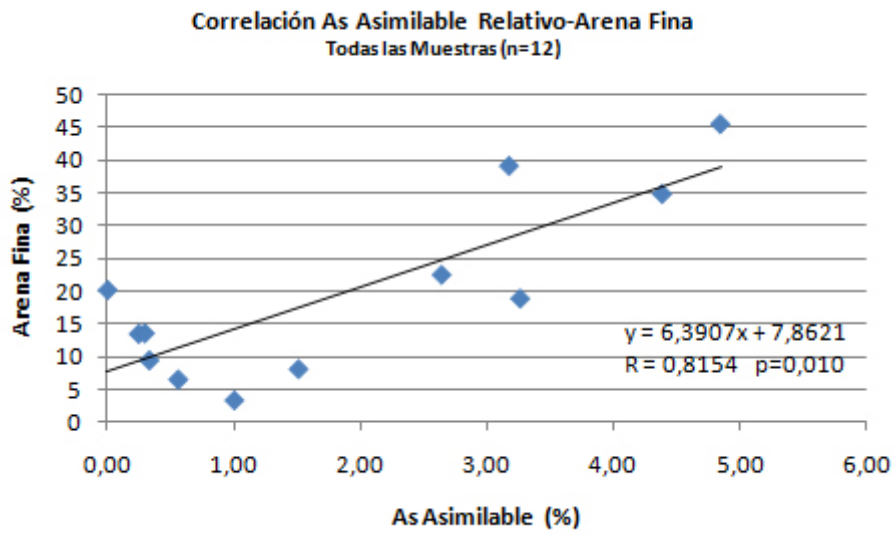


Figura B7 – Correlación entre el As asimilable relativo y la arena fina para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

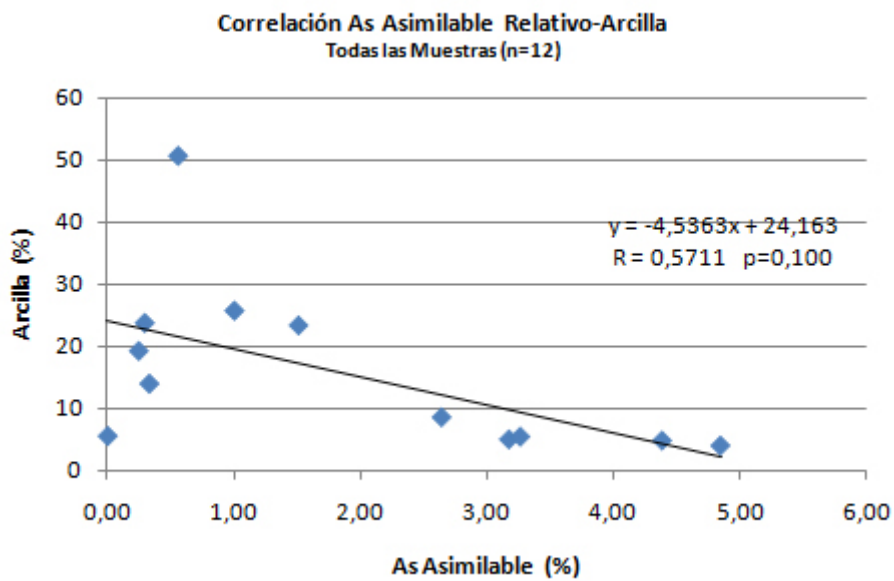


Figura B8 – Correlación entre el As asimilable relativo y la arcilla para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

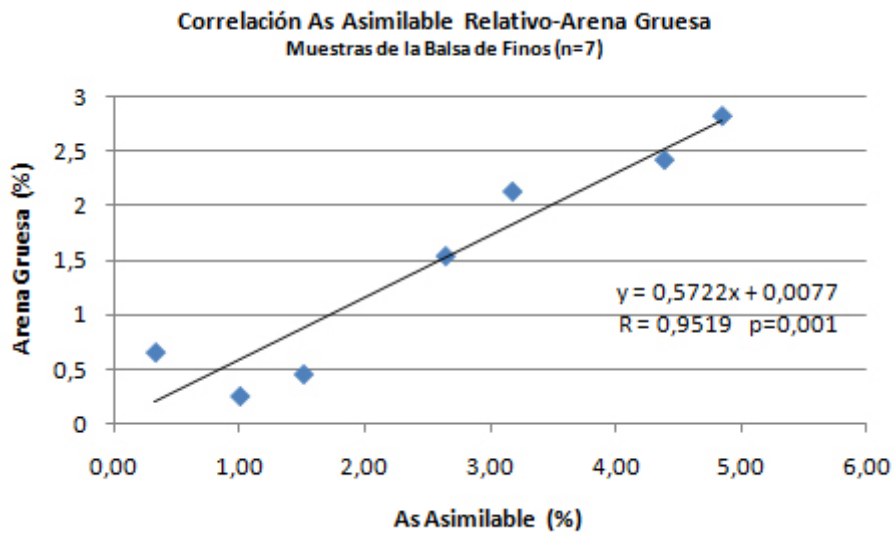


Figura B9 – Correlación entre el As asimilable relativo y la arena gruesa para las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

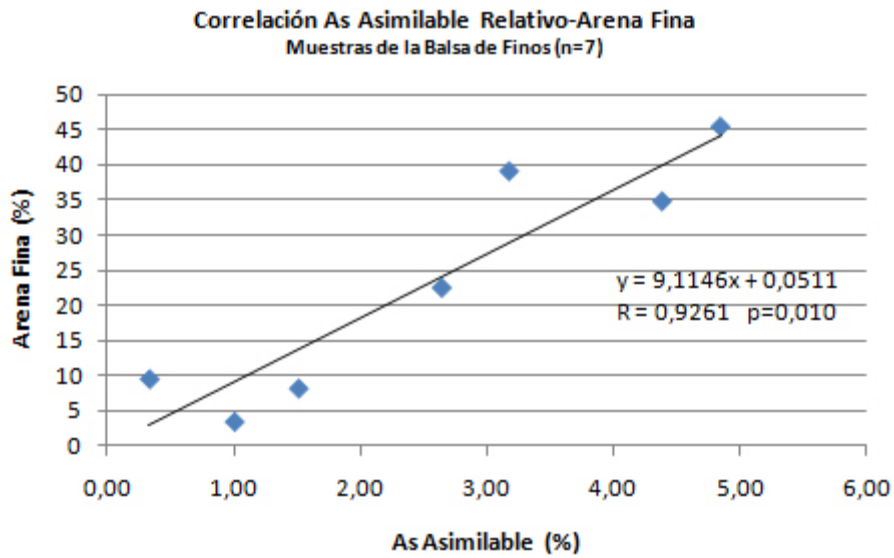


Figura B10 – Correlación entre el As asimilable relativo y la arena fina para las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

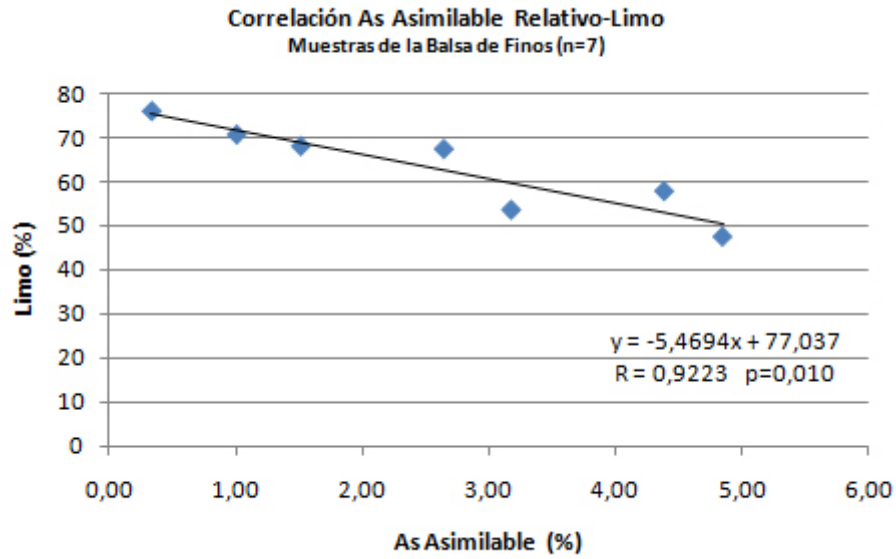


Figura B11 – Correlación entre el As asimilable relativo y el limo para las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

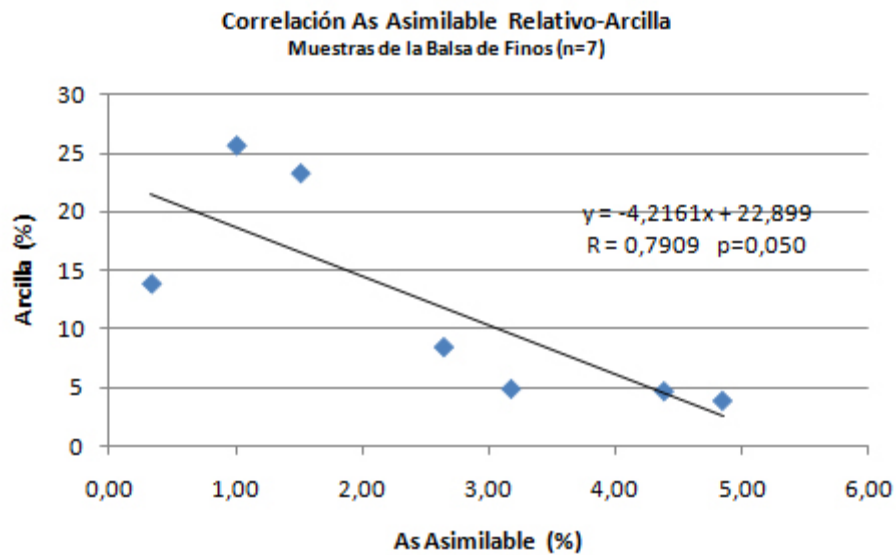


Figura B12 – Correlación entre el As asimilable relativo y la arcilla para las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

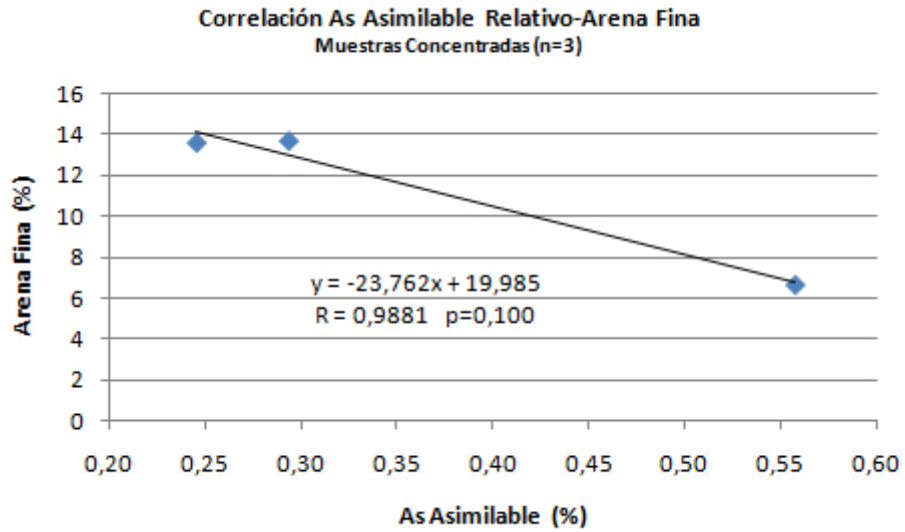


Figura B13 – Correlación entre el As asimilable relativo y la arena fina para las muestras concentradas (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

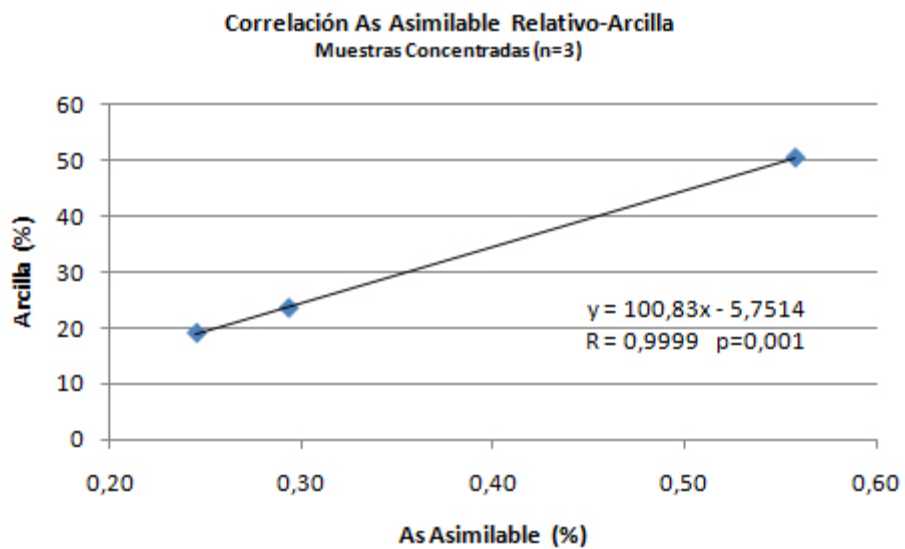


Figura B14 – Correlación entre el As asimilable relativo y la arcilla para las muestras concentradas (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

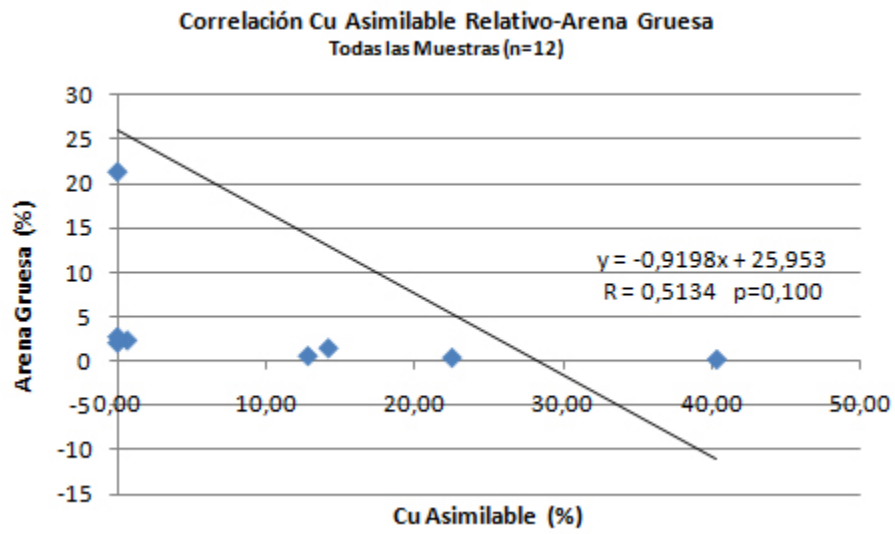


Figura B15 – Correlación entre el Cu asimilable relativo y la arena gruesa para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

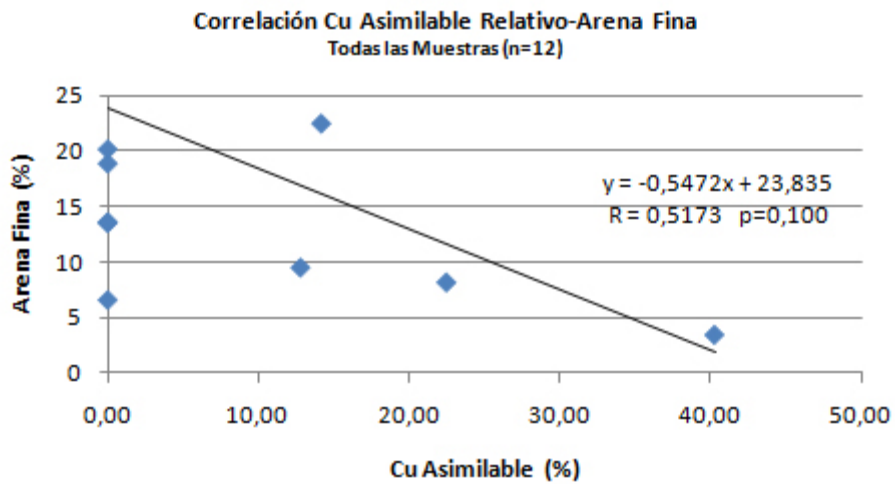


Figura B16 – Correlación entre el Cu asimilable relativo y la arena fina para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

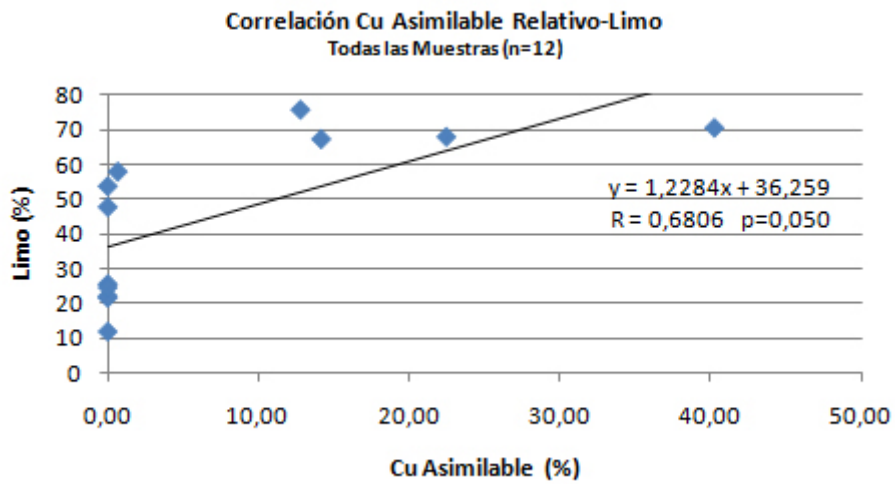


Figura B17 – Correlación entre el Cu asimilable relativo y el limo para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

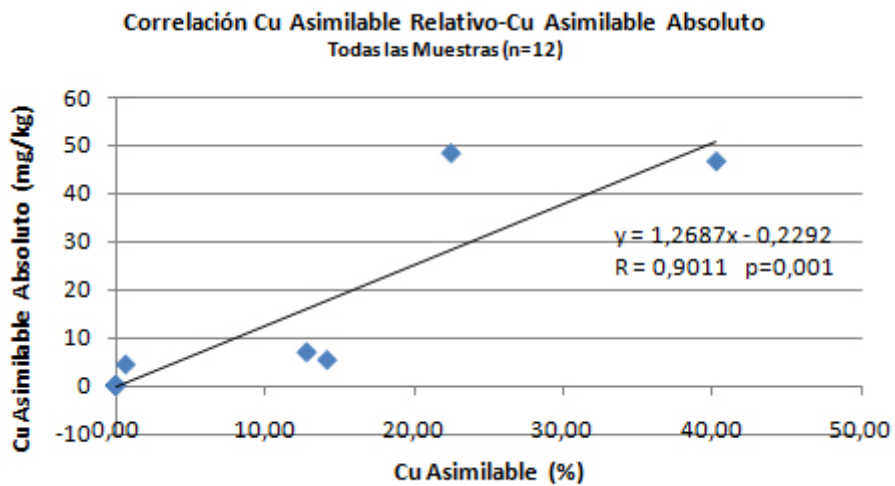


Figura B18 – Correlación entre el Cu asimilable relativo y Cu asimilable absoluto para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

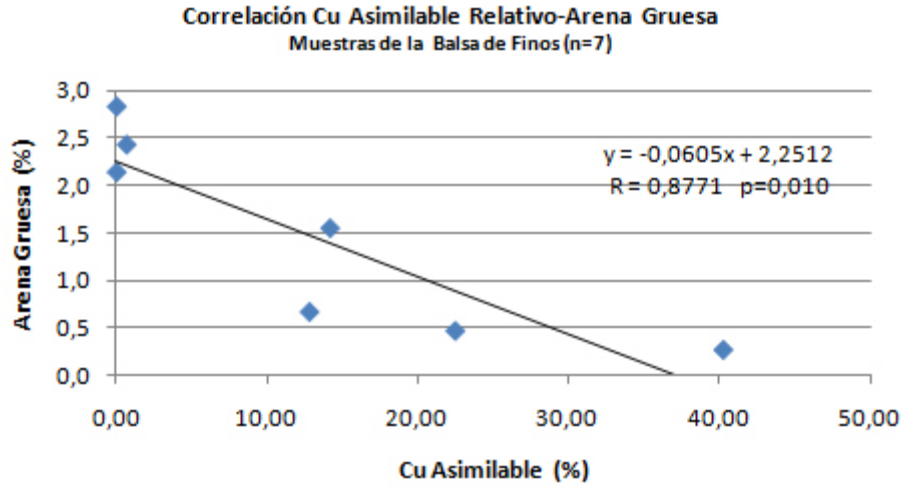


Figura B19 – Correlación entre el Cu asimilable relativo y la arena gruesa para las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

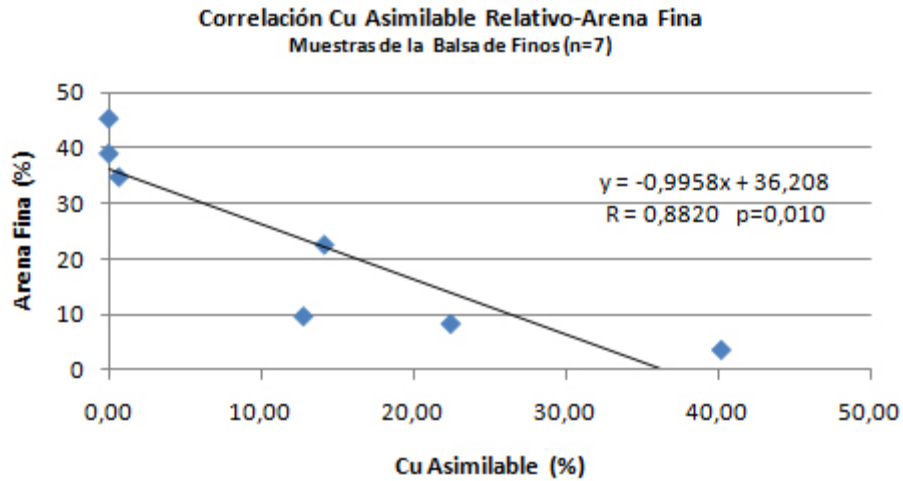


Figura B20 – Correlación entre el Cu asimilable relativo y la arena fina para las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

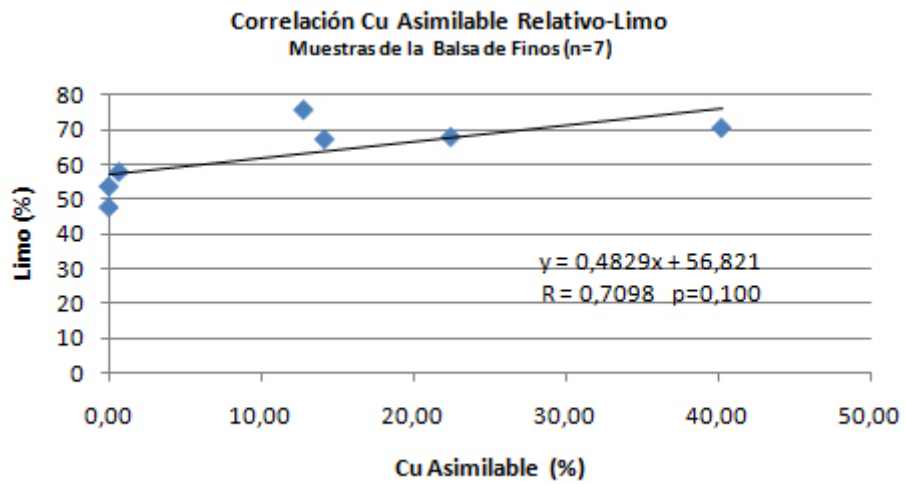


Figura B21 – Correlación entre el Cu asimilable relativo y el limo para las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

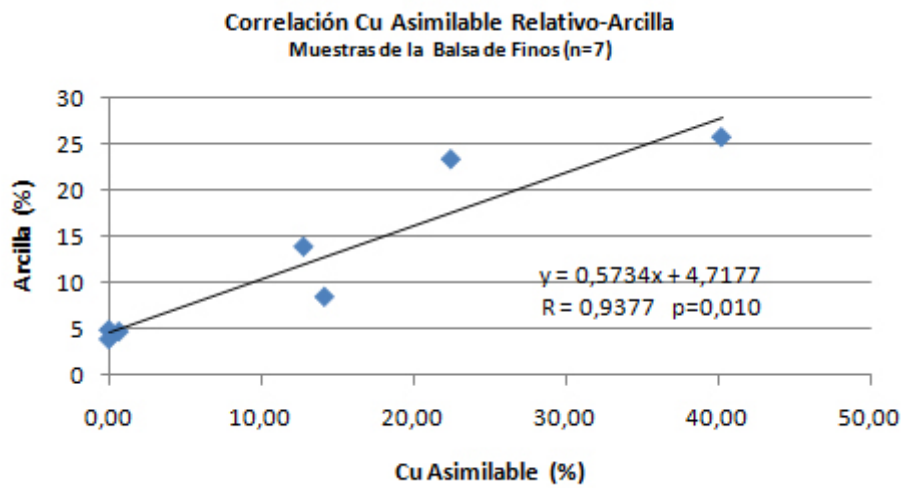


Figura B22 – Correlación entre el Cu asimilable relativo y la arcilla para las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

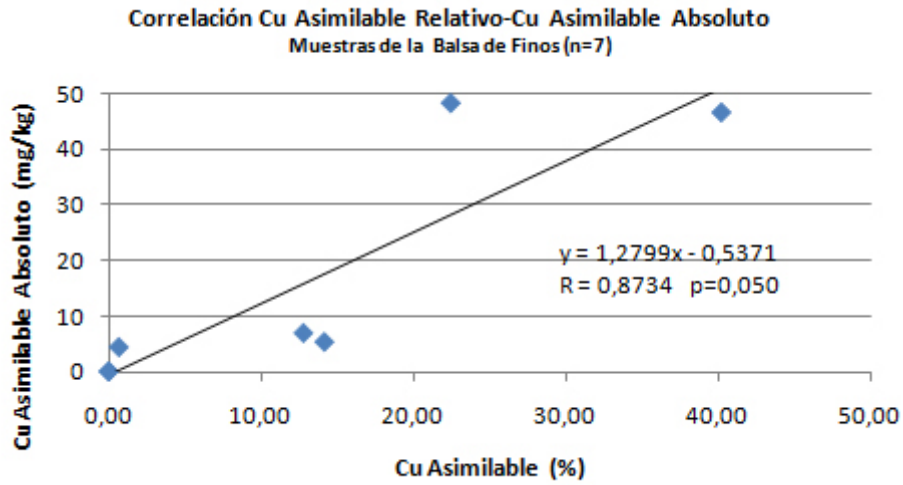


Figura B23 – Correlación entre el Cu asimilable relativo y el Cu asimilable absoluto para las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de la tabla A8).

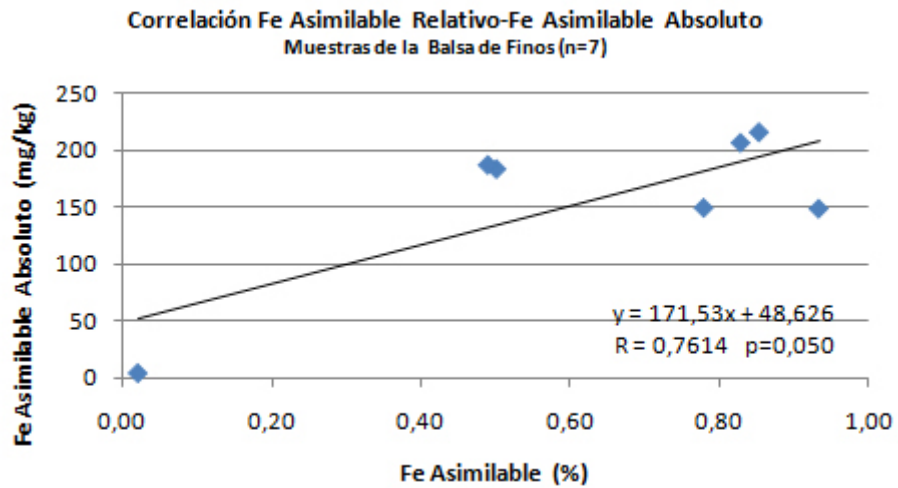


Figura B24 – Correlación entre el Fe asimilable relativo y Fe asimilable absoluto de las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de la tabla A8).

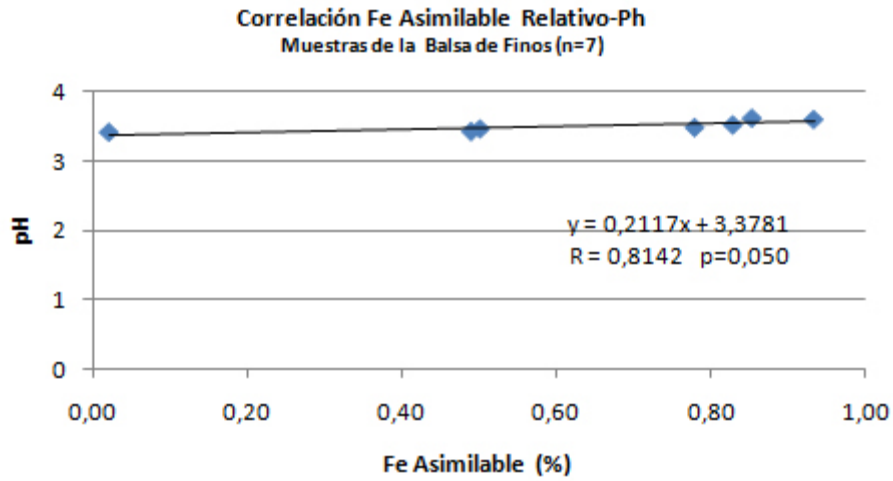


Figura B25 – Correlación entre el Fe asimilable relativo y el pH de las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de las tablas A2 y A8).

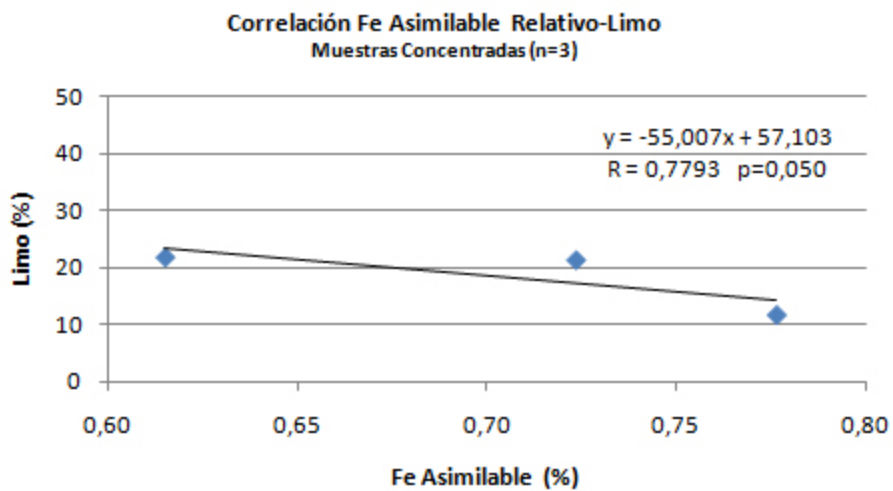


Figura B26 – Correlación entre el Fe asimilable relativo y el limo de las muestras concentradas (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

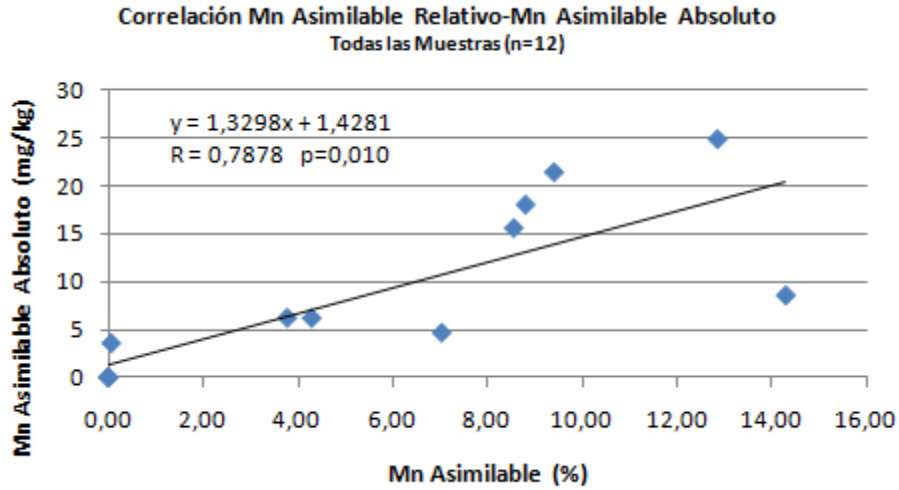


Figura B27 – Correlación entre el Mn asimilable relativo y el Mn asimilable absoluto para todas las muestras (correspondiente a datos de la tabla A8).

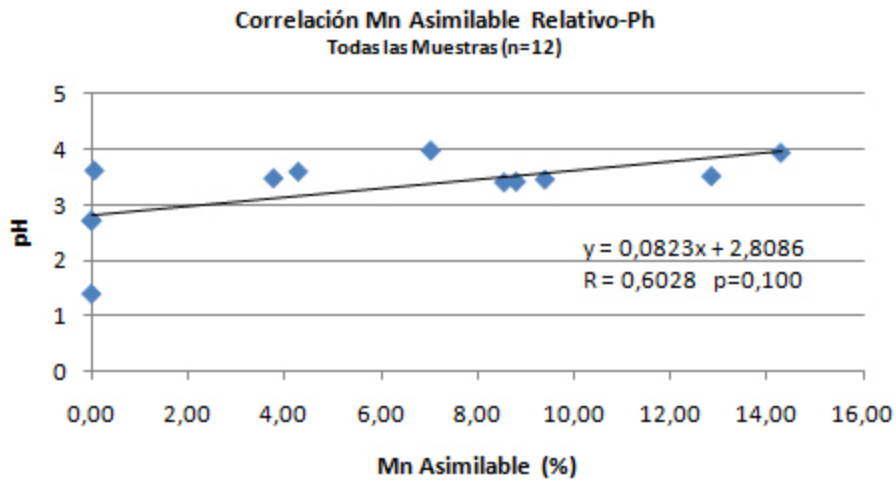


Figura B28 – Correlación entre el Mn asimilable relativo y el pH para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A2 y A8).

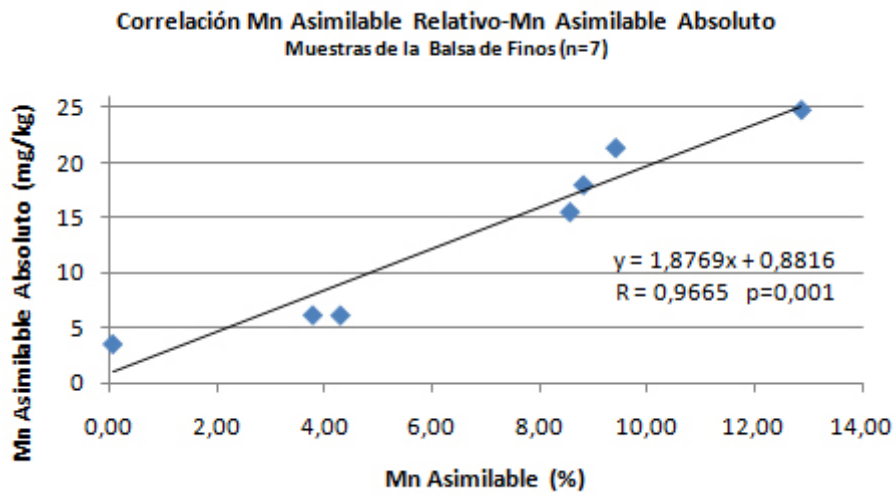


Figura B29 – Correlación entre el Mn asimilable relativo y el Mn asimilable absoluto para las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de la tabla A8).

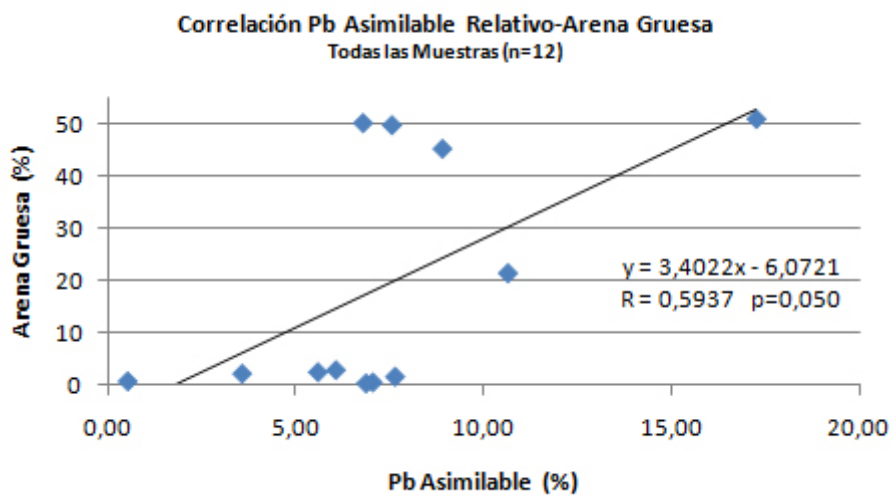


Figura B30 – Correlación entre el Pb asimilable relativo y la arena gruesa para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

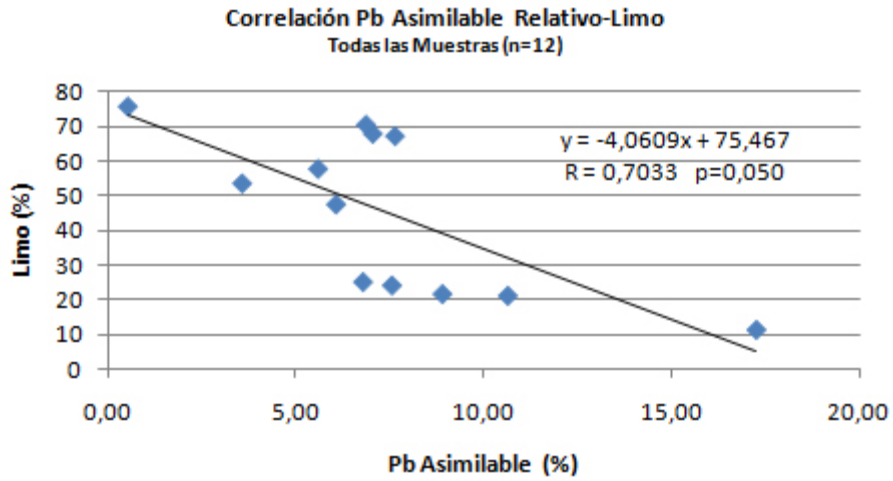


Figura B31 – Correlación entre el Pb asimilable relativo y el limo para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

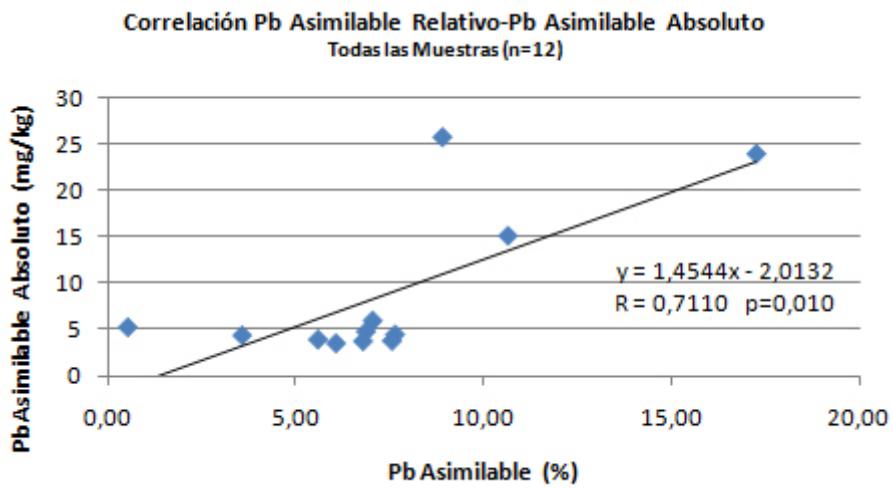


Figura B32 – Correlación entre el Pb asimilable relativo y el Pb asimilable absoluto para todas las muestras (correspondiente a datos de la tabla A8).

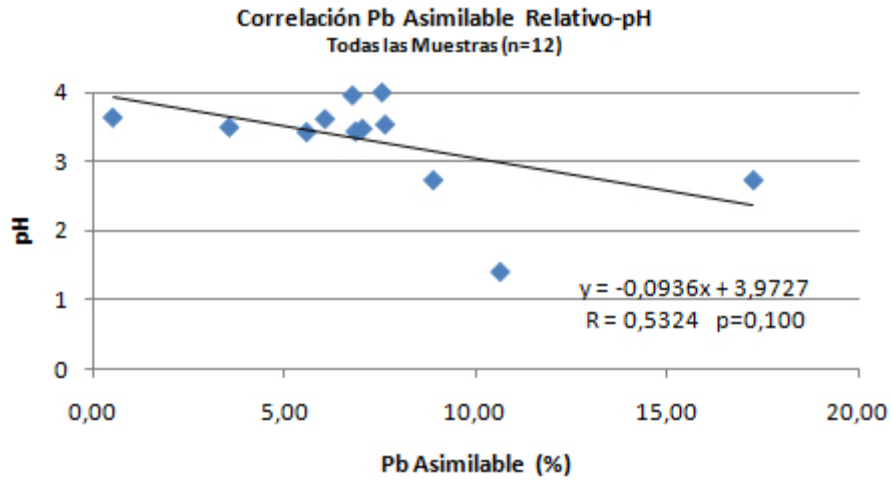


Figura B33 – Correlación entre el Pb asimilable relativo y el pH para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A2 y A8).

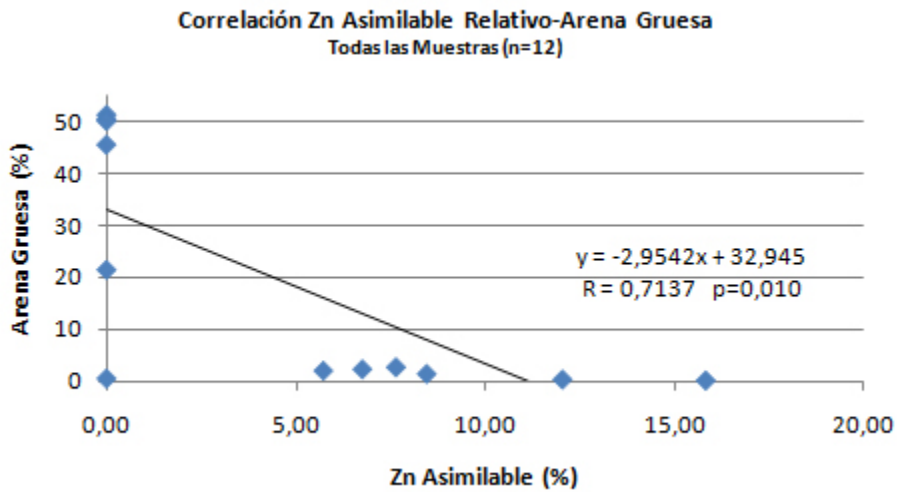


Figura B34 – Correlación entre el Zn asimilable relativo y la arena gruesa para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

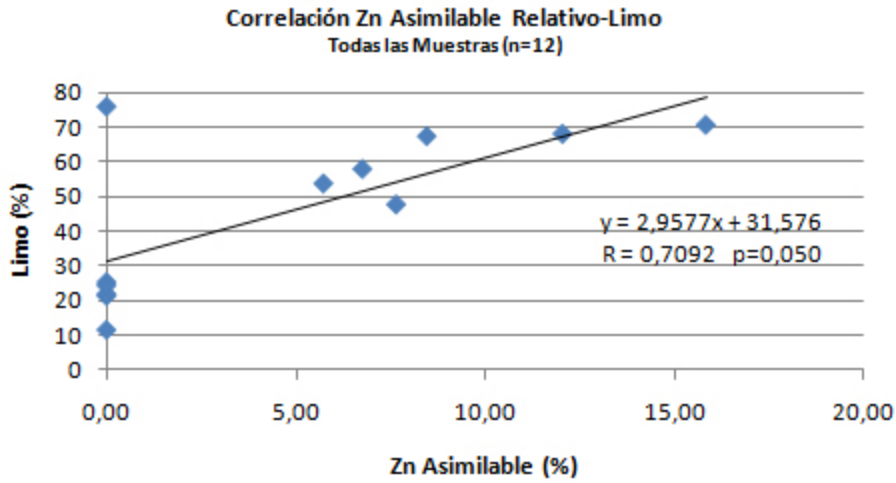


Figura B35 – Correlación entre el Zn asimilable relativo y el limo para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A8).

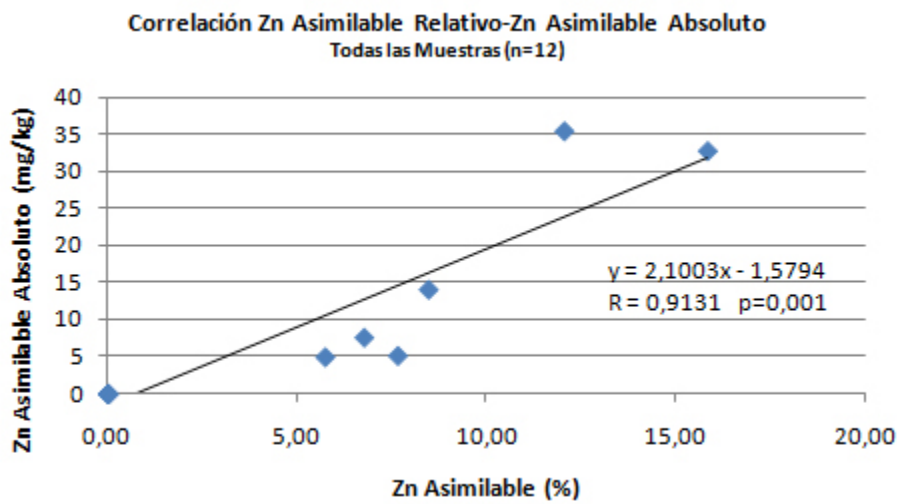


Figura B36 – Correlación entre el Zn asimilable relativo y el Zn asimilable absoluto para todas las muestras (correspondiente a datos de la tabla A8).

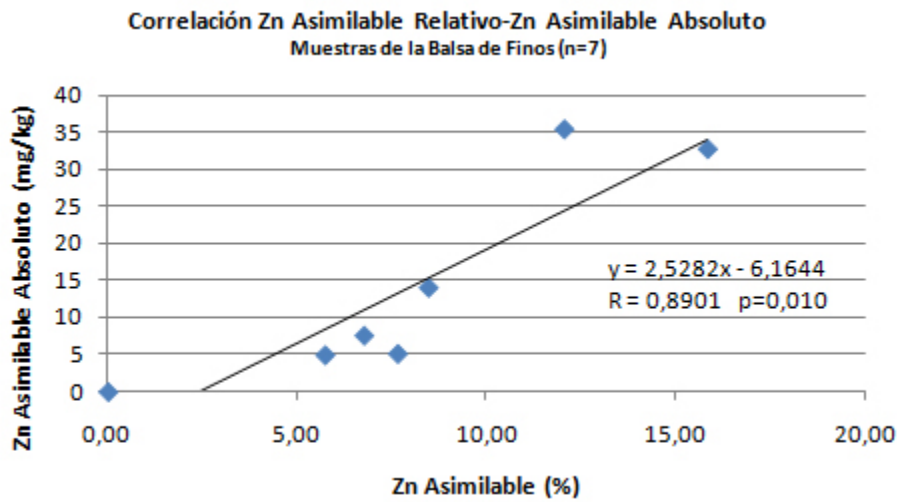


Figura B37 – Correlación entre el Zn asimilable relativo y el Zn asimilable absoluto para las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de la tabla A8).

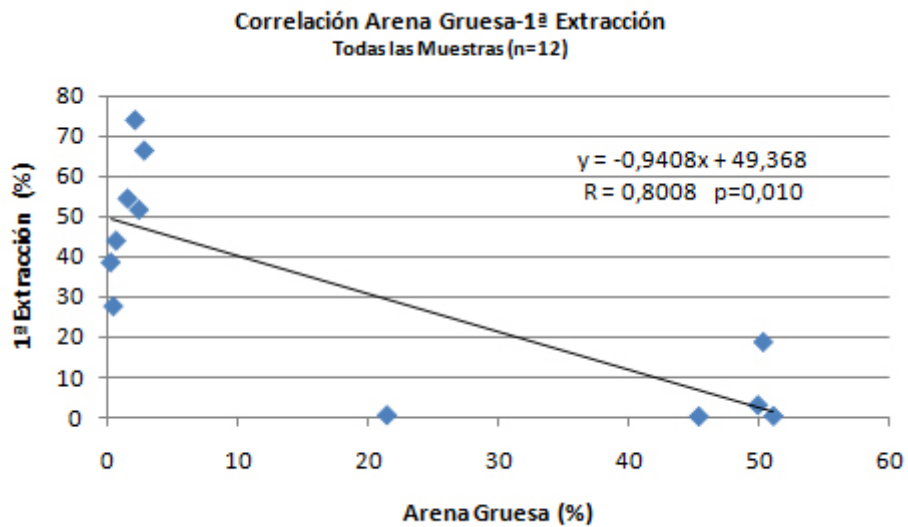


Figura B38 – Correlación entre la arena gruesa y la primera extracción para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

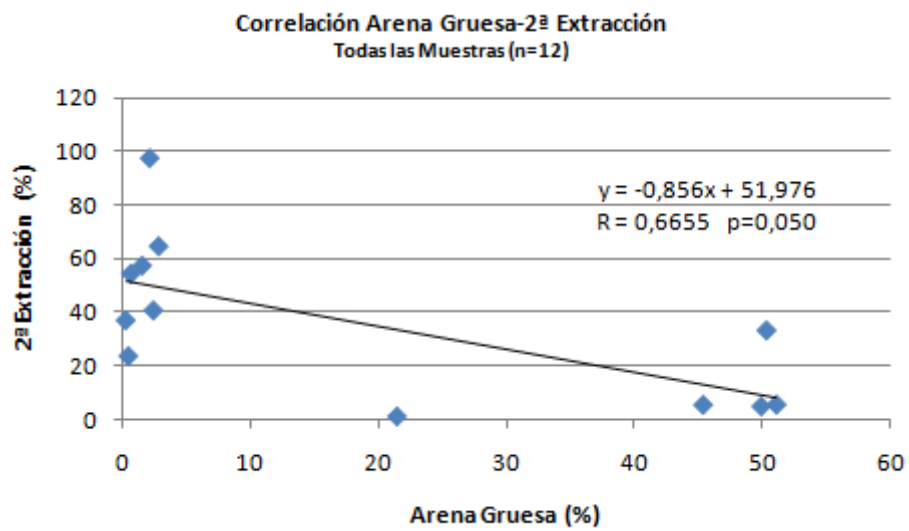


Figura B39 – Correlación entre la arena gruesa y la segunda extracción para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

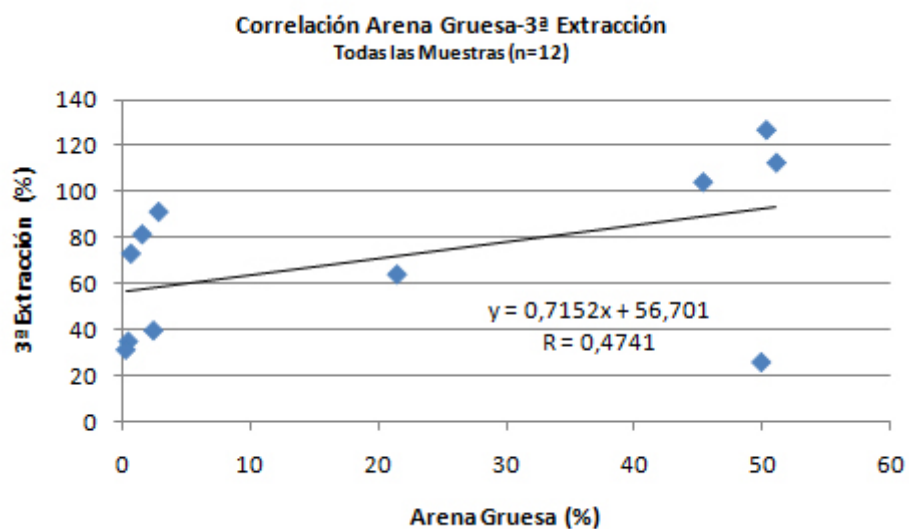


Figura B40 – Correlación entre la arena gruesa y la tercera extracción para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

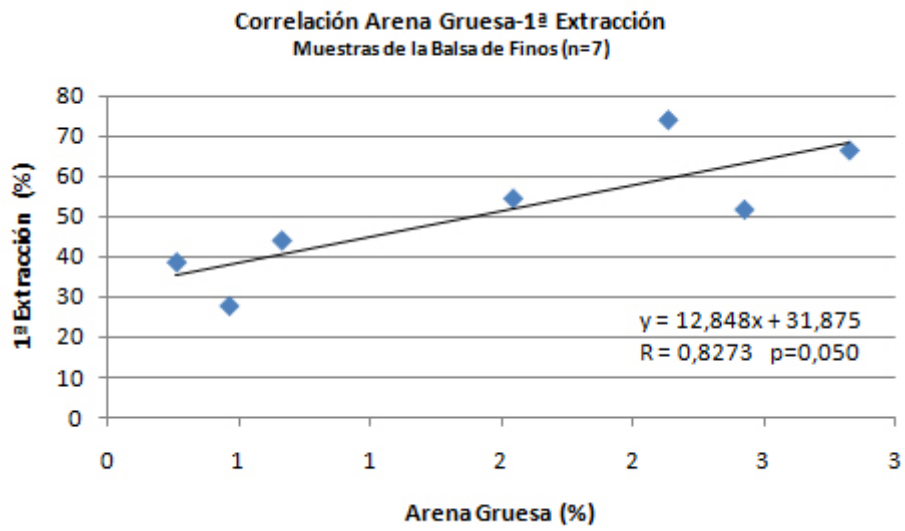


Figura B41 – Correlación entre la arena gruesa y la primera extracción para las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

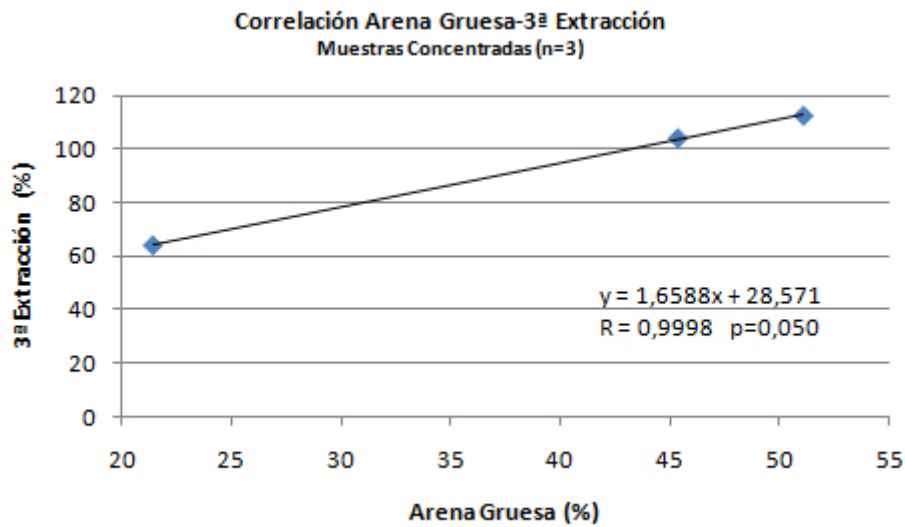


Figura B42 – Correlación entre la arena gruesa y la tercera extracción para las muestras concentradas (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

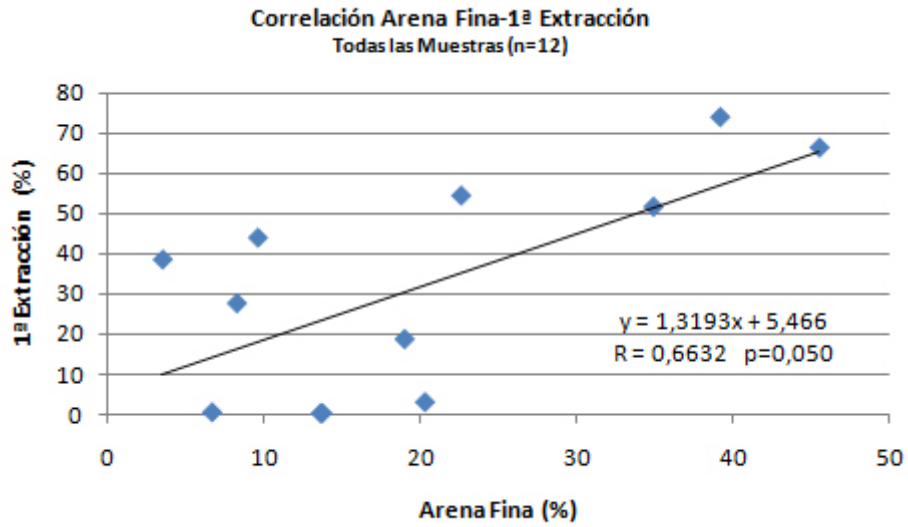


Figura B43 – Correlación entre la arena fina y la primera extracción para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

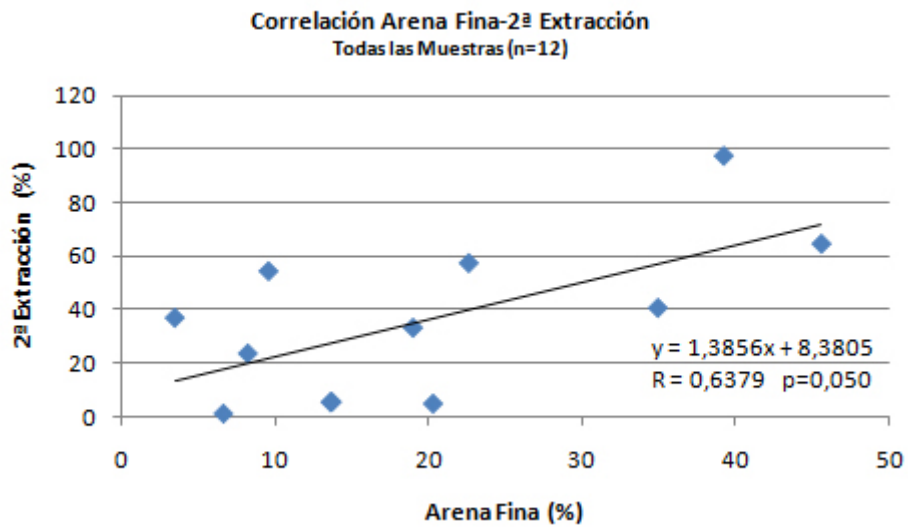


Figura B44 – Correlación entre la arena fina y la segunda extracción para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

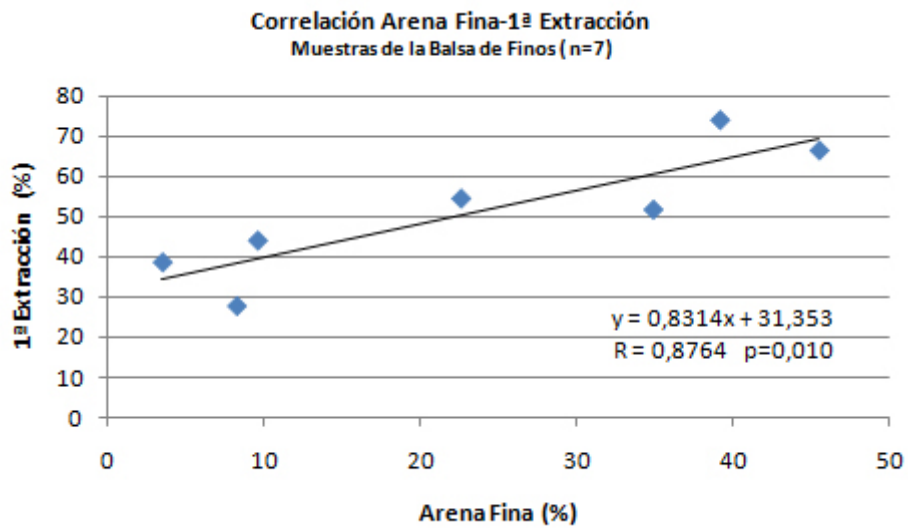


Figura B45 – Correlación entre la arena fina y la primera extracción para las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

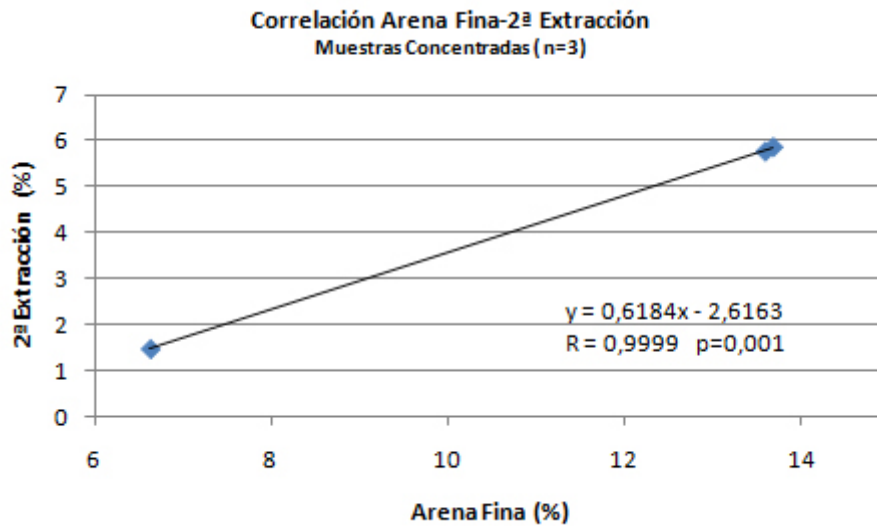


Figura B46 – Correlación entre la arena fina y la segunda extracción para las muestras concentradas (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

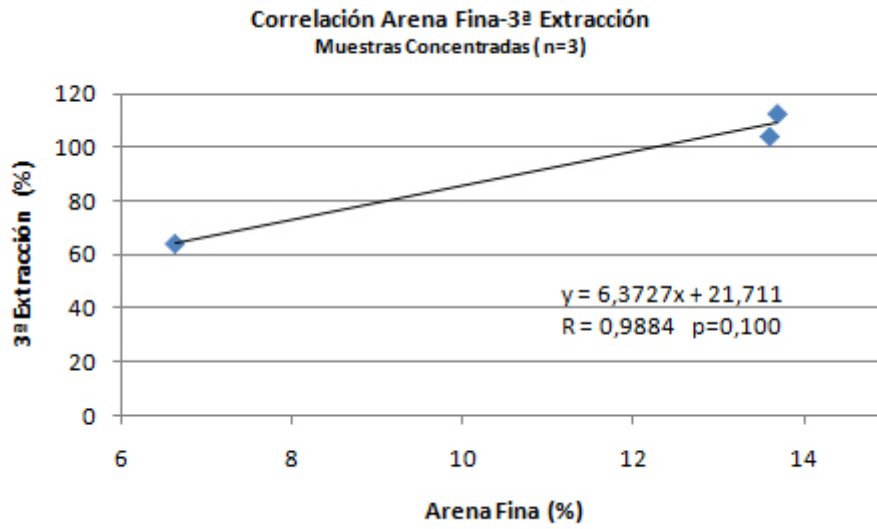


Figura B47 – Correlación entre la arena fina y la tercera extracción para las muestras concentradas (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

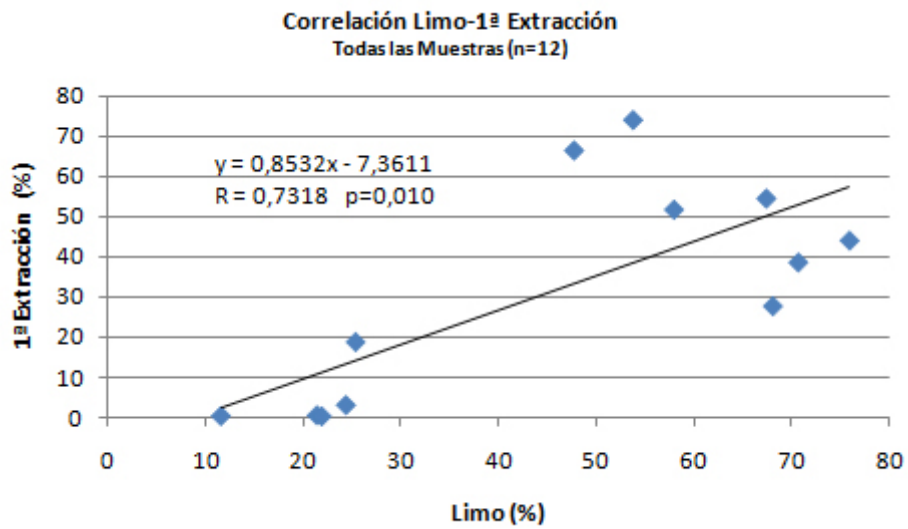


Figura B48 – Correlación entre el limo y la primera extracción para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

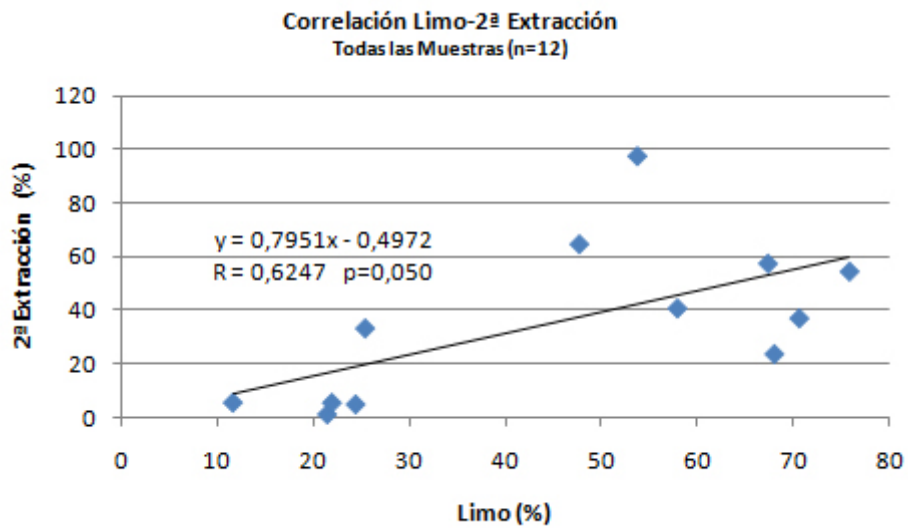


Figura B49 – Correlación entre el limo y la segunda extracción para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

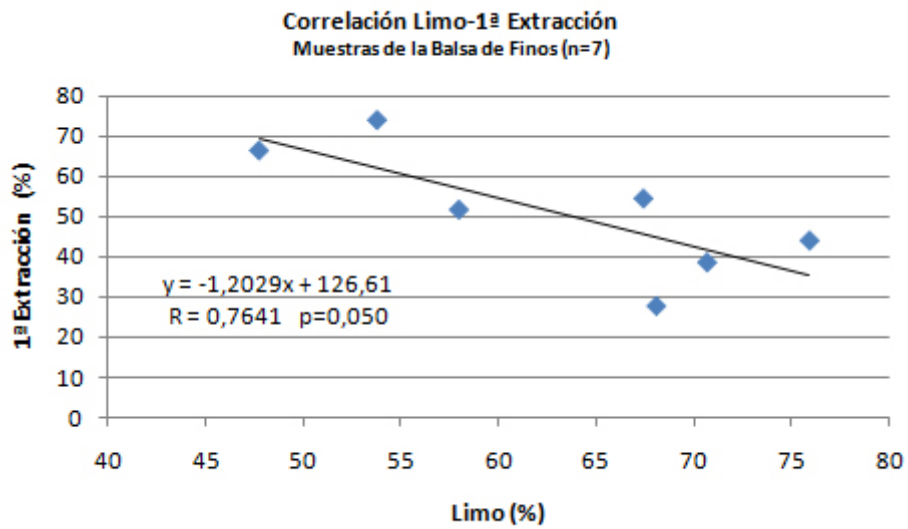


Figura B50 – Correlación entre el limo y la primera extracción para las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

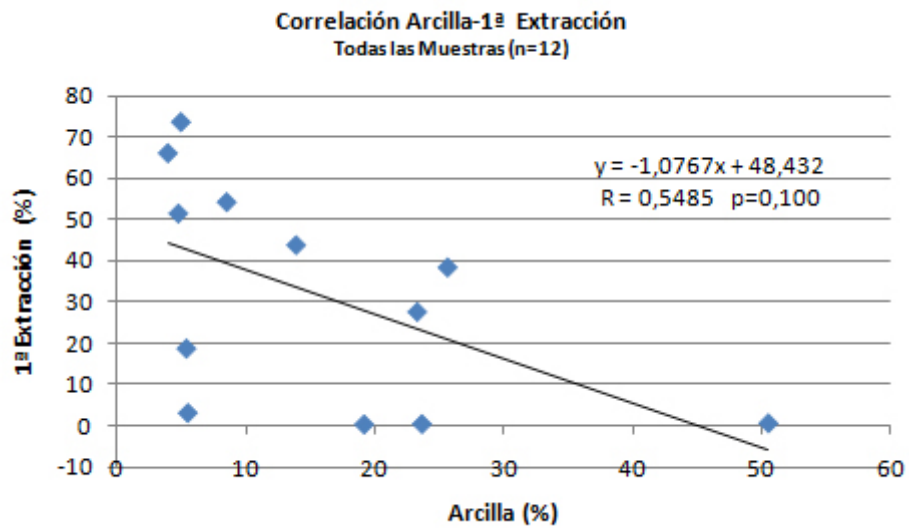


Figura B51 – Correlación entre la arcilla y la primera extracción para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

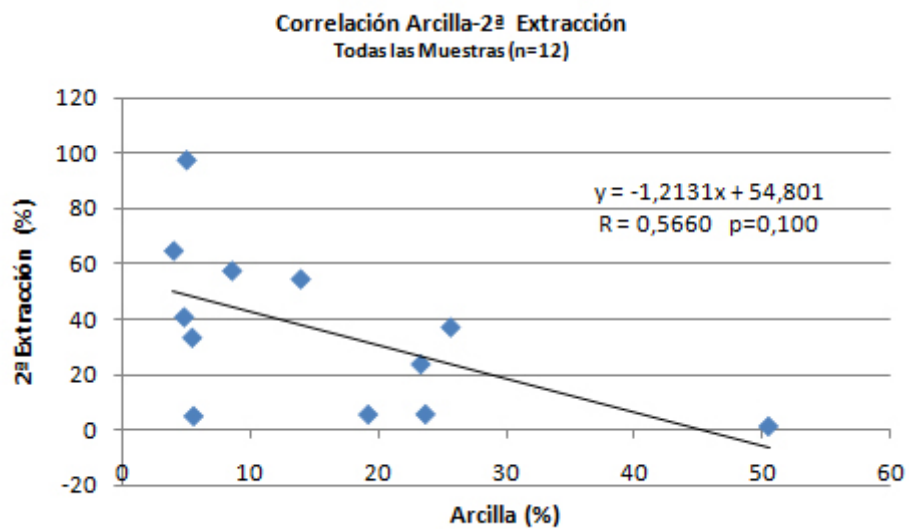


Figura B52 – Correlación entre la arcilla y la segunda extracción para todas las muestras (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

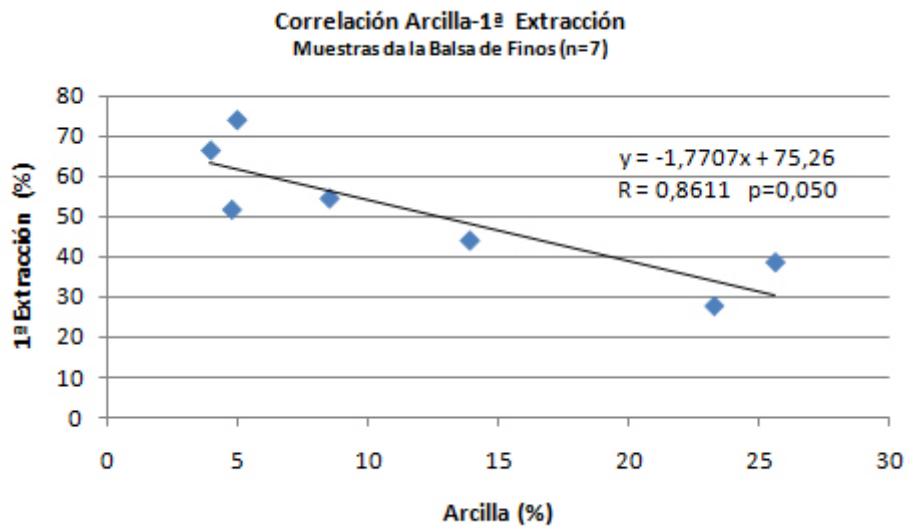


Figura B53 – Correlación entre la arcilla y la primera extracción para las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

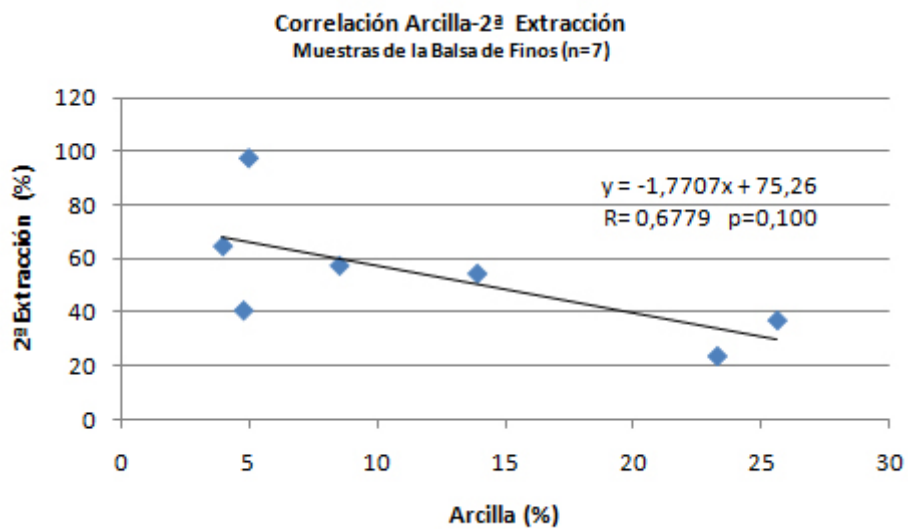


Figura B54 – Correlación entre la arcilla y la segunda extracción para las muestras de la balsa de finos (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

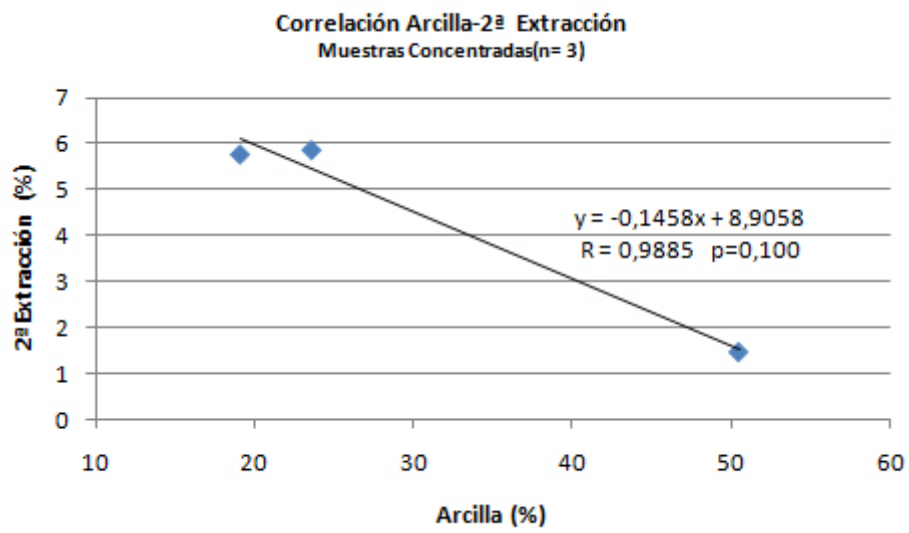


Figura B55 – Correlación entre la arcilla y la primera extracción para las muestras concentradas (correspondiente a datos de las tablas A3 y A9).

Anejo C. Optimización del proceso

ANEJO C - OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO

Tabla C1 – Concentraciones de As, Fe y Mn extraídos con los diferentes procedimientos de separación de fases.

	Extraídos (mg/kg)		
	As	Fe	Mn
A - 50/500 FilDirecta	544,97	3992,44	47,91
B - 50/500 Dec/Fil	581,86	4017,24	55,79
C - 50/500 Centrif	577,52	4026,57	56,15
D - 50/500 Lav/Centrif	664,03	4968,21	80,00

Tabla C2 – Concentraciones de As, Fe y Mn asimilables en el residuo de la muestra después de los diferentes procedimientos de separación de fases.

	Asimilables (mg/kg)		
	As	Fe	Mn
A - 50/500 FilDirecta	5,34	324,14	6,67
B - 50/500 Dec/Fil	16,03	1094,34	9,35
C - 50/500 Centrif	132,47	6364,02	35,77
D - 50/500 Lav/Centrif	3,97	201,24	6,62

Tabla C3 – Valores de la Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de verificación de la reproducibilidad de las extracciones, sus medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación.

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)							Tiempo (minutos)	Potencial (V)							Tiempo (minutos)	Corriente (mA)						
	W	X	Y	Z	Media	de	CV (%)		W	X	Y	Z	Media	de	CV (%)		W	X	Y	Z	Méda	de	CV (%)
0	23,0	23,0	23,0	23,5	23,1	0,25	1,08	0	17,1	17,8	18,0	18,0	17,7	0,43	2,41	0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
15	27,0	26,0	26,5	27,5	26,8	0,65	2,41	15	17,1	17,8	18,0	18,0	17,7	0,43	2,41	15	630,0	620,0	620,0	630,0	625,0	5,77	0,92
30	29,5	29,0	29,5	30,0	29,5	0,41	1,38	30	16,3	17,2	17,4	17,3	17,1	0,51	2,97	30	610,0	620,0	620,0	620,0	617,5	5,00	0,81
45	32,0	31,5	32,0	31,5	31,8	0,29	0,91	45	16,1	16,8	17,0	16,8	16,7	0,39	2,37	45	620,0	610,0	610,0	610,0	612,5	5,00	0,82
60	33,5	34,0	34,0	34,0	33,9	0,25	0,74	60	15,7	16,6	16,8	16,6	16,4	0,49	3,00	60	600,0	610,0	610,0	610,0	607,5	5,00	0,82
75	35,0	35,0	36,0	35,0	35,3	0,50	1,42	75	15,7	16,3	16,6	16,1	16,2	0,38	2,33	75	610,0	610,0	610,0	600,0	607,5	5,00	0,82
90	36,0	36,0	37,0	36,0	36,3	0,50	1,38	90	15,4	16,2	16,5	16,2	16,1	0,47	2,93	90	600,0	610,0	610,0	610,0	607,5	5,00	0,82
105	37,0	37,0	38,0	37,0	37,3	0,50	1,34	105	15,4	16,0	16,3	16,0	15,9	0,38	2,37	105	600,0	600,0	600,0	610,0	602,5	5,00	0,83
120	37,5	38,0	39,0	38,0	38,1	0,63	1,65	120	15,4	16,0	16,3	15,9	15,9	0,37	2,35	120	600,0	600,0	610,0	600,0	602,5	5,00	0,83
135	38,0	38,5	39,5	39,0	38,8	0,65	1,67	135	15,4	16,0	16,0	15,9	15,8	0,29	1,82	135	600,0	610,0	600,0	610,0	605,0	5,77	0,95
150	38,5	39,0	40,0	39,5	39,3	0,65	1,64	150	15,4	15,8	16,0	15,7	15,7	0,25	1,59	150	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
165	39,0	39,0	40,5	40,0	39,6	0,75	1,89	165	15,4	15,8	16,0	15,7	15,7	0,25	1,59	165	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
180	39,0	40,0	41,0	40,0	40,0	0,82	2,04	180	15,4	15,8	16,0	15,7	15,7	0,25	1,59	180	600,0	590,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
195	39,0	40,0	41,0	40,5	40,1	0,85	2,13	195	15,4	16,1	16,0	15,7	15,8	0,32	2,00	195	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
210	39,5	40,5	41,5	40,5	40,5	0,82	2,02	210	15,4	16,1	16,0	15,7	15,8	0,32	2,00	210	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
225	39,5	41,0	41,5	41,0	40,8	0,87	2,13	225	15,4	16,1	16,1	15,7	15,8	0,34	2,15	225	600,0	600,0	610,0	600,0	602,5	5,00	0,83
240	40,0	41,0	42,0	41,0	41,0	0,82	1,99	240	15,4	16,1	15,9	15,7	15,8	0,30	1,89	240	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
255	40,0	41,0	42,0	41,0	41,0	0,82	1,99	255	15,4	16,1	15,9	15,7	15,8	0,30	1,89	255	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
270	40,0	41,5	42,0	41,5	41,3	0,87	2,10	270	15,4	16,1	15,9	15,7	15,8	0,30	1,89	270	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
285	40,5	41,5	42,0	41,5	41,4	0,63	1,52	285	15,4	16,1	15,9	15,7	15,8	0,30	1,89	285	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
300	40,5	41,5	42,0	41,5	41,4	0,63	1,52	300	15,4	16,1	15,9	15,7	15,8	0,30	1,89	300	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
315	41,0	41,5	42,5	41,5	41,6	0,63	1,51	315	15,4	16,1	15,9	15,7	15,8	0,30	1,89	315	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
330	41,0	42,0	42,5	41,5	41,8	0,65	1,55	330	15,4	16,1	15,9	15,7	15,8	0,30	1,89	330	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
345	41,0	42,0	42,5	41,5	41,8	0,65	1,55	345	15,6	16,1	15,9	15,7	15,8	0,22	1,40	345	600,0	600,0	600,0	590,0	597,5	5,00	0,84
360	41,0	42,0	43,0	42,0	42,0	0,82	1,94	360	15,6	16,1	15,9	15,9	15,9	0,21	1,30	360	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00

Tabla C4 – Concentraciones de As, Fe y Mn extraídos en la fase de verificación de la reproducibilidad de las extracciones, sus medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación.

	Extraídos (mg/kg)		
	As	Fe	Mn
W - 50/500 FilDirecta	667,87	4199,47	64,76
X - 50/500 FilDirecta	657,57	4198,31	60,70
Y - 50/500 FilDirecta	667,90	4675,28	66,79
Z - 50/500 FilDirecta	677,95	4553,38	66,78

Media	667,82	4406,61	64,76
de	8,32	244,96	2,87
CV(%)	1,25	5,56	4,43

Tabla C5 – Concentraciones de As, Fe y Mn asimilables en el residuo de la muestra correspondiente a la fase de verificación de la reproducibilidad de las extracciones, sus medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación.

	Asimilables (mg/kg)		
	As	Fe	Mn
W - 50/500 FilDirecta	8,60	391,95	10,28
X - 50/500 FilDirecta	10,73	628,91	12,12
Y - 50/500 FilDirecta	7,65	511,20	11,19
Z - 50/500 FilDirecta	8,75	496,91	10,65

Media	8,93	507,24	11,06
de	1,29	96,99	0,80
CV(%)	14,48	19,12	7,20

Tabla C6 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la concentración de 0,2 mol/l del reactivo de extracción (ácido cítrico).

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)							Tiempo (minutos)	Potencial (V)							Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)						
	C1.02	C2.02	C3.02	C4.02	Media	de	CV (%)		C1.02	C2.02	C3.02	C4.02	Media	de	CV (%)		C1.02	C2.02	C3.02	C4.02	Media	de	CV (%)
0	23,0	24,0	24,0	23,0	23,5	0,58	2,46	0	26,7	24,3	26,1	24,2	25,3	1,27	5,00	0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
15	28,0	27,5	27,8	28,0	27,8	0,24	0,85	15	26,7	24,3	26,1	24,7	25,5	1,14	4,46	15	640,0	640,0	650,0	640,0	642,5	5,00	0,78
30	32,5	31,0	32,0	32,0	31,9	0,63	1,97	30	24,9	22,4	24,2	22,9	23,6	1,15	4,88	30	630,0	610,0	620,0	620,0	620,0	8,16	1,32
45	35,5	34,8	35,0	35,2	35,1	0,30	0,85	45	23,5	22,0	23,1	22,3	22,7	0,69	3,06	45	610,0	620,0	620,0	630,0	620,0	8,16	1,32
60	37,3	37,0	37,2	37,8	37,3	0,34	0,91	60	23,1	21,3	22,3	21,5	22,1	0,82	3,73	60	610,0	610,0	610,0	610,0	610,0	0,00	0,00
75	40,0	39,0	39,5	39,0	39,4	0,48	1,22	75	22,6	20,8	22,2	20,8	21,6	0,94	4,34	75	610,0	610,0	610,0	600,0	607,5	5,00	0,82
90	41,1	40,0	41,0	40,7	40,7	0,50	1,22	90	22,2	20,5	21,9	20,8	21,4	0,83	3,87	90	600,0	600,0	610,0	600,0	602,5	5,00	0,83
105	42,0	41,1	41,9	41,8	41,7	0,41	0,98	105	22,2	20,5	21,7	20,8	21,3	0,79	3,70	105	600,0	610,0	610,0	610,0	607,5	5,00	0,82
120	43,0	42,1	42,1	42,7	42,5	0,45	1,06	120	22,2	20,3	21,6	20,7	21,2	0,86	4,06	120	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
135	44,2	42,9	43,0	43,0	43,3	0,62	1,43	135	22,2	20,3	21,6	20,7	21,2	0,86	4,06	135	600,0	600,0	610,0	600,0	602,5	5,00	0,83
150	44,6	43,0	43,2	43,1	43,5	0,75	1,74	150	22,2	20,3	21,5	20,7	21,2	0,85	4,00	150	610,0	600,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
165	45,0	43,0	44,0	43,7	43,9	0,83	1,89	165	22,1	20,3	21,5	20,7	21,2	0,81	3,81	165	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
180	45,0	43,5	44,0	44,0	44,1	0,63	1,43	180	22,1	20,3	21,5	20,7	21,2	0,81	3,81	180	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
195	45,7	44,0	44,1	44,0	44,5	0,83	1,88	195	22,1	20,3	21,5	20,7	21,2	0,81	3,81	195	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
210	46,0	44,5	44,5	44,3	44,8	0,79	1,76	210	22,1	20,3	21,5	20,7	21,2	0,81	3,81	210	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
225	46,0	44,5	45,0	44,5	45,0	0,71	1,57	225	22,1	20,3	21,5	20,7	21,2	0,81	3,81	225	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
240	46,1	44,5	45,0	45,0	45,2	0,68	1,50	240	22,1	20,3	21,5	20,7	21,2	0,81	3,81	240	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
255	46,3	44,9	45,0	45,0	45,3	0,67	1,48	255	22,1	20,3	21,5	20,7	21,2	0,81	3,81	255	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
270	46,5	45,1	45,0	45,1	45,4	0,72	1,58	270	22,1	20,3	21,5	20,7	21,2	0,81	3,81	270	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
285	46,9	45,1	45,2	45,1	45,6	0,88	1,94	285	22,1	20,3	21,5	20,7	21,2	0,81	3,81	285	600,0	590,0	590,0	600,0	595,0	5,77	0,97
300	47,0	45,3	45,2	45,1	45,7	0,90	1,98	300	22,1	20,6	21,8	20,7	21,3	0,76	3,58	300	600,0	600,0	600,0	590,0	597,5	5,00	0,84
315	47,0	45,3	45,2	45,1	45,7	0,90	1,98	315	22,1	20,6	21,8	20,9	21,4	0,71	3,34	315	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
330	47,0	45,8	45,2	45,1	45,8	0,87	1,91	330	22,1	20,6	21,8	20,9	21,4	0,71	3,34	330	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
345	47,0	45,8	45,5	45,1	45,9	0,82	1,79	345	22,1	20,6	21,8	20,9	21,4	0,71	3,34	345	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
360	47,0	45,9	45,8	45,1	46,0	0,79	1,71	360	22,1	20,6	21,8	20,9	21,4	0,71	3,34	360	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00

Tabla C7 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la concentración de 0,4 mol/l del reactivo de extracción (ácido cítrico).

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)							Tiempo (minutos)	Potencial (V)							Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)						
	C1.04	C2.04	C3.04	C4.04	Media	de	CV (%)		C1.04	C2.04	C3.04	C4.04	Media	de	CV (%)		C1.04	C2.04	C3.04	C4.04	Media	de	CV (%)
0	23,0	24,0	24,0	23,0	23,5	0,58	2,46	0	21,4	21,6	17,5	21,4	20,5	1,99	9,70	0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
15	27,5	27,5	26,0	27,0	27,0	0,71	2,62	15	21,4	21,6	17,5	21,4	20,5	1,99	9,70	15	630,0	630,0	630,0	630,0	630,0	0,00	0,00
30	31,0	30,7	29,1	31,0	30,5	0,91	2,99	30	20,3	20,1	16,8	20,2	19,4	1,70	8,80	30	620,0	600,0	620,0	620,0	615,0	10,00	1,63
45	33,5	33,2	31,1	33,3	32,8	1,12	3,43	45	19,7	19,9	16,3	19,8	18,9	1,75	9,26	45	610,0	610,0	610,0	620,0	612,5	5,00	0,82
60	35,0	35,8	33,0	35,5	34,8	1,26	3,62	60	19,3	19,5	16,1	19,3	18,6	1,64	8,82	60	610,0	610,0	610,0	610,0	610,0	0,00	0,00
75	37,0	37,0	34,5	37,2	36,4	1,29	3,53	75	18,9	19,2	16,0	18,7	18,2	1,48	8,14	75	600,0	610,0	610,0	600,0	605,0	5,77	0,95
90	38,0	38,4	35,0	38,0	37,4	1,58	4,22	90	18,7	19,1	15,6	18,7	18,0	1,63	9,03	90	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
105	39,0	39,0	36,0	39,0	38,3	1,50	3,92	105	18,7	19,1	15,6	18,7	18,0	1,63	9,03	105	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
120	39,5	39,9	36,5	39,1	38,8	1,54	3,96	120	18,7	19,1	15,6	18,7	18,0	1,63	9,03	120	600,0	600,0	590,0	600,0	597,5	5,00	0,84
135	40,2	40,5	37,1	39,8	39,4	1,56	3,96	135	18,7	19,1	15,7	18,7	18,1	1,58	8,74	135	610,0	600,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
150	40,6	41,0	37,1	40,1	39,7	1,77	4,46	150	18,6	19,1	15,7	18,7	18,0	1,56	8,68	150	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
165	41,0	41,0	37,5	40,3	40,0	1,67	4,17	165	18,6	19,1	15,7	18,7	18,0	1,56	8,68	165	600,0	600,0	590,0	600,0	597,5	5,00	0,84
180	41,0	41,1	37,6	40,5	40,1	1,65	4,13	180	18,6	19,1	15,9	18,7	18,1	1,47	8,11	180	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
195	41,1	41,6	38,0	40,9	40,4	1,63	4,03	195	18,9	19,1	15,9	18,7	18,2	1,51	8,31	195	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
210	41,3	41,6	38,1	41,1	40,5	1,63	4,02	210	18,9	19,1	15,9	18,7	18,2	1,51	8,31	210	600,0	590,0	590,0	600,0	595,0	5,77	0,97
225	41,3	42,0	38,5	41,1	40,7	1,53	3,76	225	18,9	19,3	16,1	18,7	18,3	1,45	7,97	225	600,0	600,0	600,0	590,0	597,5	5,00	0,84
240	41,5	42,0	38,5	41,2	40,8	1,57	3,84	240	18,9	19,3	16,1	18,9	18,3	1,48	8,08	240	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
255	42,0	42,3	38,5	41,2	41,0	1,73	4,22	255	18,9	19,3	16,1	18,9	18,3	1,48	8,08	255	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
270	42,0	42,3	38,5	41,5	41,1	1,75	4,26	270	18,9	19,3	16,1	18,9	18,3	1,48	8,08	270	600,0	600,0	590,0	590,0	595,0	5,77	0,97
285	42,1	42,3	39,0	41,5	41,2	1,52	3,69	285	18,9	19,3	16,3	19,3	18,5	1,45	7,84	285	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
300	42,1	42,8	39,1	41,9	41,5	1,63	3,93	300	18,9	19,3	16,3	19,3	18,5	1,45	7,84	300	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
315	42,1	42,8	39,1	41,9	41,5	1,63	3,93	315	18,9	19,3	16,3	19,3	18,5	1,45	7,84	315	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
330	42,1	42,8	39,1	42,0	41,5	1,64	3,95	330	19,0	19,3	16,3	19,3	18,5	1,46	7,89	330	600,0	590,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
345	42,3	42,8	39,1	42,0	41,6	1,67	4,01	345	19,0	19,6	16,3	19,3	18,6	1,52	8,19	345	600,0	600,0	590,0	600,0	597,5	5,00	0,84
360	42,5	43,0	39,1	42,0	41,7	1,75	4,20	360	19,0	19,6	16,6	19,3	18,6	1,37	7,37	360	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00

Tabla C8 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la concentración de 0,6 mol/l del reactivo de extracción (ácido cítrico).

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)							Tiempo (minutos)	Potencial (V)							Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)						
	C1.06	C2.06	C3.06	C4.06	Media	de	CV (%)		C1.06	C2.06	C3.06	C4.06	Media	de	CV (%)		C1.06	C2.06	C3.06	C4.06	Media	de	CV (%)
0	23,0	24,0	24,0	23,0	23,5	0,58	2,46	0	18,4	17,7	17,8	18,1	18,0	0,32	1,76	0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
15	27,0	27,0	26,8	26,5	26,8	0,24	0,88	15	18,4	17,7	17,8	18,1	18,0	0,32	1,76	15	630,0	630,0	630,0	630,0	630,0	0,00	0,00
30	30,8	30,0	29,8	30,0	30,2	0,44	1,47	30	17,5	16,7	17,1	17,2	17,1	0,33	1,93	30	620,0	600,0	620,0	620,0	615,0	10,00	1,63
45	32,3	32,0	32,0	32,3	32,2	0,17	0,54	45	16,8	16,6	16,7	16,7	16,7	0,08	0,49	45	610,0	610,0	610,0	610,0	610,0	0,00	0,00
60	34,0	34,5	33,9	34,5	34,2	0,32	0,94	60	16,6	16,3	16,0	16,4	16,3	0,25	1,53	60	610,0	610,0	590,0	610,0	605,0	10,00	1,65
75	35,9	35,9	35,0	36,1	35,7	0,49	1,38	75	16,4	16,1	16,2	15,9	16,2	0,21	1,29	75	610,0	610,0	600,0	600,0	605,0	5,77	0,95
90	37,0	36,9	36,0	37,0	36,7	0,49	1,32	90	16,2	16,0	16,2	15,9	16,1	0,15	0,93	90	600,0	610,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
105	38,0	37,9	37,2	38,0	37,8	0,39	1,02	105	16,0	15,8	16,2	15,9	16,0	0,17	1,07	105	600,0	600,0	610,0	600,0	602,5	5,00	0,83
120	38,9	38,8	38,0	38,2	38,5	0,44	1,15	120	16,0	15,8	15,9	15,9	15,9	0,08	0,51	120	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
135	39,5	39,5	38,8	39,2	39,3	0,33	0,84	135	16,0	15,8	15,9	15,9	15,9	0,08	0,51	135	600,0	610,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
150	40,0	40,0	39,2	39,8	39,8	0,38	0,95	150	16,0	15,6	15,9	15,9	15,9	0,17	1,09	150	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
165	40,1	40,0	40,0	40,1	40,1	0,06	0,14	165	16,0	15,6	15,9	15,9	15,9	0,17	1,09	165	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
180	40,7	40,1	40,0	40,5	40,3	0,33	0,82	180	16,0	15,6	15,9	15,9	15,9	0,17	1,09	180	600,0	590,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
195	41,0	40,8	40,1	40,8	40,7	0,39	0,97	195	16,0	15,7	15,9	15,9	15,9	0,13	0,79	195	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
210	41,2	41,0	40,5	41,0	40,9	0,30	0,73	210	16,0	15,7	15,9	15,9	15,9	0,13	0,79	210	600,0	600,0	590,0	600,0	597,5	5,00	0,84
225	41,3	41,0	40,8	41,0	41,0	0,21	0,50	225	16,0	15,7	16,1	15,9	15,9	0,17	1,07	225	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
240	41,5	41,1	41,0	41,2	41,2	0,22	0,52	240	16,0	15,7	16,1	15,9	15,9	0,17	1,07	240	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
255	41,9	41,8	41,0	41,2	41,5	0,44	1,07	255	16,0	15,7	16,1	15,9	15,9	0,17	1,07	255	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
270	42,0	42,0	41,0	41,3	41,6	0,51	1,22	270	16,0	15,7	16,1	15,9	15,9	0,17	1,07	270	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
285	42,0	42,0	41,1	41,8	41,7	0,43	1,02	285	16,0	15,7	16,1	15,9	15,9	0,17	1,07	285	600,0	590,0	590,0	600,0	592,5	5,00	0,84
300	42,0	42,0	41,5	42,0	41,9	0,25	0,60	300	16,0	16,0	16,2	16,2	16,1	0,12	0,72	300	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
315	42,0	42,1	41,7	42,0	42,0	0,17	0,41	315	16,0	16,0	16,2	16,2	16,1	0,12	0,72	315	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
330	42,0	42,1	41,9	42,0	42,0	0,08	0,19	330	16,2	16,0	16,2	16,2	16,2	0,10	0,62	330	600,0	600,0	590,0	600,0	597,5	5,00	0,84
345	42,2	42,1	41,9	42,0	42,1	0,13	0,31	345	16,2	16,0	16,3	16,2	16,2	0,13	0,78	345	600,0	600,0	590,0	600,0	597,5	5,00	0,84
360	42,5	42,2	41,9	42,0	42,2	0,26	0,63	360	16,2	16,0	16,5	16,2	16,2	0,21	1,27	360	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00

Tabla C9 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la concentración de 0,8 mol/l del reactivo de extracción (ácido cítrico).

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)							Tiempo (minutos)	Potencial (V)							Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)						
	C1.08	C2.08	C3.08	C4.08	Media	de	CV (%)		C1.08	C2.08	C3.08	C4.08	Media	de	CV (%)		C1.08	C2.08	C3.08	C4.08	Media	de	CV (%)
0	23,0	24,0	24,0	23,0	23,5	0,58	2,46	0	17,4	17,2	19,6	16,4	17,7	1,37	7,76	0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
15	27,0	27,0	27,0	26,5	26,9	0,25	0,93	15	17,4	17,2	19,6	16,4	17,7	1,37	7,76	15	620,0	620,0	630,0	620,0	622,5	5,00	0,80
30	30,0	30,0	30,0	29,5	29,9	0,25	0,84	30	16,7	16,4	18,7	16,1	17,0	1,18	6,93	30	620,0	610,0	620,0	620,0	617,5	5,00	0,81
45	32,3	32,0	33,0	31,5	32,2	0,63	1,95	45	16,1	16,0	18,2	15,6	16,5	1,17	7,10	45	610,0	610,0	610,0	610,0	610,0	0,00	0,00
60	34,0	34,0	35,0	34,0	34,3	0,50	1,46	60	15,7	15,7	17,9	15,7	16,3	1,10	6,77	60	610,0	610,0	610,0	610,0	610,0	0,00	0,00
75	35,9	36,0	37,0	36,0	36,2	0,52	1,43	75	15,5	15,5	17,6	15,7	16,1	1,02	6,35	75	610,0	610,0	600,0	640,0	615,0	17,32	2,82
90	37,0	37,0	38,1	37,0	37,3	0,55	1,48	90	15,3	15,3	17,6	14,9	15,8	1,23	7,80	90	610,0	610,0	600,0	610,0	607,5	5,00	0,82
105	38,0	38,0	39,1	38,0	38,3	0,55	1,44	105	15,0	15,1	17,6	14,9	15,7	1,30	8,32	105	600,0	600,0	610,0	610,0	605,0	5,77	0,95
120	39,0	39,0	40,0	38,6	39,2	0,60	1,53	120	15,0	15,1	17,3	14,8	15,6	1,17	7,55	120	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
135	40,0	39,6	41,0	39,0	39,9	0,84	2,11	135	15,0	15,1	17,3	14,8	15,6	1,17	7,55	135	610,0	610,0	610,0	600,0	607,5	5,00	0,82
150	40,2	40,0	41,5	39,8	40,4	0,77	1,90	150	14,9	14,9	17,1	14,8	15,4	1,12	7,25	150	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
165	40,5	40,0	42,0	40,1	40,7	0,93	2,28	165	14,9	14,9	17,1	14,8	15,4	1,12	7,25	165	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
180	41,0	40,3	42,0	40,5	41,0	0,76	1,85	180	14,9	14,9	17,1	14,8	15,4	1,12	7,25	180	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
195	41,0	41,2	42,8	40,8	41,5	0,91	2,21	195	14,9	14,9	17,1	14,8	15,4	1,12	7,25	195	600,0	600,0	600,0	590,0	597,5	5,00	0,84
210	41,4	41,2	43,0	41,0	41,7	0,91	2,20	210	14,9	14,9	17,1	14,9	15,5	1,10	7,12	210	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
225	41,7	41,3	43,0	41,0	41,8	0,88	2,11	225	14,9	14,9	17,1	14,9	15,5	1,10	7,12	225	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
240	41,9	41,3	43,0	41,5	41,9	0,76	1,81	240	14,9	14,9	17,1	14,9	15,5	1,10	7,12	240	600,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
255	42,0	42,0	43,0	41,5	42,1	0,63	1,49	255	14,9	14,9	17,1	15,0	15,5	1,08	7,01	255	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
270	42,0	42,0	43,0	41,5	42,1	0,63	1,49	270	14,9	14,9	17,1	15,0	15,5	1,08	7,01	270	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
285	42,0	42,0	43,3	41,9	42,3	0,67	1,58	285	15,1	14,9	17,1	15,0	15,5	1,05	6,78	285	600,0	600,0	600,0	590,0	597,5	5,00	0,84
300	42,0	42,1	43,5	42,0	42,4	0,73	1,73	300	15,1	14,9	17,1	15,1	15,6	1,04	6,67	300	600,0	590,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
315	42,1	42,1	43,8	42,1	42,5	0,85	2,00	315	15,1	15,0	17,1	15,1	15,6	1,02	6,53	315	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
330	42,2	42,5	43,8	42,1	42,7	0,79	1,84	330	15,1	15,0	17,1	15,1	15,6	1,02	6,53	330	600,0	600,0	590,0	600,0	597,5	5,00	0,84
345	42,5	42,8	43,8	42,1	42,8	0,73	1,70	345	15,1	15,0	17,3	15,1	15,6	1,12	7,15	345	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
360	42,8	42,9	43,8	42,1	42,9	0,70	1,63	360	15,1	15,0	17,3	15,2	15,7	1,10	7,05	360	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00

Tabla C10 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la concentración de 1,0 mol/l del reactivo de extracción (ácido cítrico).

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)							Tiempo (minutos)	Potencial (V)							Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)						
	C1.1	C2.1	C3.1	C4.1	Media	de	CV (%)		C1.1	C2.1	C3.1	C4.1	Media	de	CV (%)		C1.1	C2.1	C3.1	C4.1	Media	de	CV (%)
0	23,0	23,0	23,0	23,5	23,1	0,25	1,08	0	17,1	17,8	18,0	18,0	17,7	0,43	2,41	0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
15	27,0	26,0	26,5	27,5	26,8	0,65	2,41	15	17,1	17,8	18,0	18,0	17,7	0,43	2,41	15	630,0	620,0	620,0	630,0	625,0	5,77	0,92
30	29,5	29,0	29,5	30,0	29,5	0,41	1,38	30	16,3	17,2	17,4	17,3	17,1	0,51	2,97	30	610,0	620,0	620,0	620,0	617,5	5,00	0,81
45	32,0	31,5	32,0	31,5	31,8	0,29	0,91	45	16,1	16,8	17,0	16,8	16,7	0,39	2,37	45	620,0	610,0	610,0	610,0	612,5	5,00	0,82
60	33,5	34,0	34,0	34,0	33,9	0,25	0,74	60	15,7	16,6	16,8	16,6	16,4	0,49	3,00	60	600,0	610,0	610,0	610,0	607,5	5,00	0,82
75	35,0	35,0	36,0	35,0	35,3	0,50	1,42	75	15,7	16,3	16,6	16,1	16,2	0,38	2,33	75	610,0	610,0	610,0	600,0	607,5	5,00	0,82
90	36,0	36,0	37,0	36,0	36,3	0,50	1,38	90	15,4	16,2	16,5	16,2	16,1	0,47	2,93	90	600,0	610,0	610,0	610,0	607,5	5,00	0,82
105	37,0	37,0	38,0	37,0	37,3	0,50	1,34	105	15,4	16,0	16,3	16,0	15,9	0,38	2,37	105	600,0	600,0	600,0	610,0	602,5	5,00	0,83
120	37,5	38,0	39,0	38,0	38,1	0,63	1,65	120	15,4	16,0	16,3	15,9	15,9	0,37	2,35	120	600,0	600,0	610,0	600,0	602,5	5,00	0,83
135	38,0	38,5	39,5	39,0	38,8	0,65	1,67	135	15,4	16,0	16,0	15,9	15,8	0,29	1,82	135	600,0	610,0	600,0	610,0	605,0	5,77	0,95
150	38,5	39,0	40,0	39,5	39,3	0,65	1,64	150	15,4	15,8	16,0	15,7	15,7	0,25	1,59	150	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
165	39,0	39,0	40,5	40,0	39,6	0,75	1,89	165	15,4	15,8	16,0	15,7	15,7	0,25	1,59	165	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
180	39,0	40,0	41,0	40,0	40,0	0,82	2,04	180	15,4	15,8	16,0	15,7	15,7	0,25	1,59	180	600,0	590,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
195	39,0	40,0	41,0	40,5	40,1	0,85	2,13	195	15,4	16,1	16,0	15,7	15,8	0,32	2,00	195	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
210	39,5	40,5	41,5	40,5	40,5	0,82	2,02	210	15,4	16,1	16,0	15,7	15,8	0,32	2,00	210	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
225	39,5	41,0	41,5	41,0	40,8	0,87	2,13	225	15,4	16,1	16,1	15,7	15,8	0,34	2,15	225	600,0	600,0	610,0	600,0	602,5	5,00	0,83
240	40,0	41,0	42,0	41,0	41,0	0,82	1,99	240	15,4	16,1	15,9	15,7	15,8	0,30	1,89	240	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
255	40,0	41,0	42,0	41,0	41,0	0,82	1,99	255	15,4	16,1	15,9	15,7	15,8	0,30	1,89	255	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
270	40,0	41,5	42,0	41,5	41,3	0,87	2,10	270	15,4	16,1	15,9	15,7	15,8	0,30	1,89	270	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
285	40,5	41,5	42,0	41,5	41,4	0,63	1,52	285	15,4	16,1	15,9	15,7	15,8	0,30	1,89	285	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
300	40,5	41,5	42,0	41,5	41,4	0,63	1,52	300	15,4	16,1	15,9	15,7	15,8	0,30	1,89	300	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
315	41,0	41,5	42,5	41,5	41,6	0,63	1,51	315	15,4	16,1	15,9	15,7	15,8	0,30	1,89	315	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
330	41,0	42,0	42,5	41,5	41,8	0,65	1,55	330	15,4	16,1	15,9	15,7	15,8	0,30	1,89	330	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
345	41,0	42,0	42,5	41,5	41,8	0,65	1,55	345	15,6	16,1	15,9	15,7	15,8	0,22	1,40	345	600,0	600,0	600,0	590,0	597,5	5,00	0,84
360	41,0	42,0	43,0	42,0	42,0	0,82	1,94	360	15,6	16,1	15,9	15,9	15,9	0,21	1,30	360	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00

Tabla C11 – Concentraciones de As, Fe y Mn extraídas en la fase de optimización de la concentración de ácido cítrico, sus medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación.

		Concentración Extraída		
		mg/kg		
		As	Fe	Mn
Ácido Cítrico 0,2 mol/l	C1.02	619,25	3879,76	55,43
	C2.02	598,65	3810,60	54,62
	C3.02	598,89	3669,28	53,23
	C4.02	602,65	3804,71	54,62
	Média	604,86	3791,09	54,48
	dp	9,76	88,06	0,91
	CV(%)	1,61	2,32	1,67
Ácido Cítrico 0,4 mol/l	C1.04	650,10	4018,21	63,20
	C2.04	627,80	3888,43	60,41
	C3.04	604,25	3652,81	58,81
	C4.04	655,48	3732,15	61,20
	Média	634,41	3822,90	60,90
	dp	23,41	162,90	1,82
	CV(%)	3,69	4,26	2,99
Ácido Cítrico 0,6 mol/l	C1.06	692,95	4364,42	64,99
	C2.06	656,10	4404,12	64,99
	C3.06	671,21	4096,04	62,40
	C4.06	694,96	4217,81	65,59
	Média	678,81	4270,60	64,49
	dp	18,57	141,29	1,42
	CV(%)	2,74	3,31	2,21
Ácido Cítrico 0,8 mol/l	C1.08	671,22	4784,68	68,38
	C2.08	685,20	4679,17	67,78
	C3.08	657,48	4299,34	66,78
	C4.08	699,36	4621,82	67,98
	Média	678,32	4596,25	67,73
	dp	18,03	209,12	0,68
	CV(%)	2,66	4,55	1,00
Ácido Cítrico 1,0 mol/l	C1.1	619,25	3879,76	55,43
	C2.1	598,65	3810,60	54,62
	C3.1	598,89	3669,28	53,23
	C4.1	602,65	3804,71	54,62
	Média	671,04	4399,14	66,64
	dp	7,26	223,54	3,16
	CV(%)	1,08	5,08	4,74

Tabla C12 – Concentraciones de As, Fe y Mn asimilables en el residuo de la muestra después la fase de optimización de la concentración de ácido cítrico, sus medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación.

		Concentración Asimilable		
		mg/kg		
		As	Fe	Mn
Ácido Cítrico 0,2 mol/l	C1.02	15,91	482,82	11,93
	C2.02	15,11	474,19	11,93
	C3.02	13,78	459,67	11,13
	C4.02	12,97	483,24	11,65
	Média	604,86	3791,09	54,48
	dp	9,76	88,06	0,91
	CV(%)	1,61	2,32	1,67
Ácido Cítrico 0,4 mol/l	C1.04	14,29	514,54	12,18
	C2.04	14,57	449,43	10,86
	C3.04	13,48	592,91	11,63
	C4.04	12,98	455,73	11,39
	Média	13,83	503,15	11,51
	dp	0,73	66,63	0,54
	CV(%)	5,30	13,24	4,72
Ácido Cítrico 0,6 mol/l	C1.06	12,72	487,10	10,87
	C2.06	13,24	504,24	10,33
	C3.06	12,43	557,43	11,64
	C4.06	13,25	539,06	11,13
	Média	12,91	521,96	10,99
	dp	0,41	32,04	0,54
	CV(%)	3,14	6,14	4,95
Ácido Cítrico 0,8 mol/l	C1.08	13,26	553,39	11,14
	C2.08	14,55	523,72	10,05
	C3.08	12,98	484,67	11,39
	C4.08	14,80	612,74	11,63
	Média	13,90	543,63	11,05
	dp	0,91	53,99	0,70
	CV(%)	6,55	9,93	6,29
Ácido Cítrico 1,0 mol/l	C1.1	11,02	596,98	12,63
	C2.1	12,64	656,90	11,29
	C3.1	12,10	620,70	11,03
	C4.1	10,49	558,22	11,57
	Média	11,56	608,20	11,63
	dp	0,98	41,44	0,70
	CV(%)	8,49	6,81	6,06

Tabla C13 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización para la razón líquido-sólido de 1 (Sólido constante=50 g).

Temperatura (°C)								Potencial (V)								Corriente Eléctrica (mA)							
Tiempo (minutos)	Rz10.1	Rz10.2	Rz10.3	Rz10.4	Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Rz10.1	Rz10.2	Rz10.3	Rz10.4	Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Rz10.1	Rz10.2	Rz10.3	Rz10.4	Media	de	CV (%)
0	15,0	15,0	14,3	15,0	14,8	0,35	2,36	0	31,8	31,5	31,8	31,5	31,7	0,17	0,55	0	370,0	310,0	340,0	380,0	350,0	31,62	9,04
15	42,5	38,0	39,5	45,0	41,3	3,12	7,57	15	31,8	31,5	31,8	31,5	31,7	0,17	0,55	15	460,0	390,0	460,0	550,0	465,0	65,57	14,10
30	65,0	57,0	51,5	67,4	60,2	7,32	12,16	30	31,8	31,5	31,8	31,5	31,7	0,17	0,55	30	610,0	560,0	570,0	800,0	635,0	112,10	17,65
45	76,1	69,0	78,0	67,5	72,7	5,18	7,12	45	30,7	31,5	31,8	24,0	29,5	3,70	12,53	45	670,0	680,0	700,0	640,0	672,5	25,00	3,72
60	76,1	69,0	73,0	66,0	71,0	4,43	6,24	60	27,4	27,7	26,9	22,4	26,1	2,49	9,54	60	610,0	620,0	620,0	590,0	610,0	14,14	2,32
75	75,5	66,7	72,0	66,0	70,1	4,51	6,44	75	27,4	26,1	26,1	22,4	25,5	2,16	8,45	75	580,0	610,0	650,0	630,0	617,5	29,86	4,84
90	75,6	66,1	68,0	63,0	68,2	5,36	7,86	90	28,0	25,8	23,9	21,0	24,7	2,97	12,03	90	580,0	600,0	580,0	590,0	587,5	9,57	1,63
105	65,5	67,0	69,0	61,0	65,6	3,40	5,18	105	21,8	25,8	25,1	21,3	23,5	2,28	9,70	105	610,0	640,0	590,0	590,0	607,5	23,63	3,89
120	64,6	65,1	65,0	59,4	63,5	2,76	4,34	120	21,2	24,1	25,1	21,3	22,9	1,98	8,62	120	600,0	600,0	620,0	570,0	597,5	20,62	3,45
135	63,5	64,0	68,0	60,5	64,0	3,08	4,82	135	21,2	24,1	24,4	21,3	22,8	1,74	7,63	135	600,0	600,0	590,0	590,0	595,0	5,77	0,97
150	62,7	64,2	60,0	60,0	61,7	2,08	3,38	150	21,2	24,1	24,3	21,4	22,8	1,68	7,38	150	600,0	590,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
165	62,5	65,6	62,0	61,0	62,8	1,98	3,16	165	21,2	24,4	24,3	21,4	22,8	1,76	7,73	165	600,0	590,0	590,0	640,0	605,0	23,80	3,93
180	62,5	66,6	60,1	60,2	62,4	3,04	4,88	180	21,2	24,4	24,6	20,9	22,8	2,00	8,77	180	600,0	590,0	570,0	590,0	587,5	12,58	2,14
195	62,3	68,1	61,5	60,4	63,1	3,44	5,45	195	21,2	24,7	25,4	21,3	23,2	2,21	9,56	195	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
210	62,2	69,0	62,0	60,5	63,4	3,79	5,98	210	21,2	24,7	25,4	21,3	23,2	2,21	9,56	210	590,0	560,0	590,0	580,0	580,0	14,14	2,44
225	62,6	62,6	64,0	59,0	62,1	2,14	3,45	225	21,4	22,4	25,4	21,3	22,6	1,92	8,47	225	600,0	620,0	620,0	590,0	597,5	33,04	5,53
240	62,7	59,3	67,5	62,0	62,9	3,41	5,43	240	21,4	21,7	24,7	23,0	22,7	1,50	6,62	240	610,0	580,0	550,0	600,0	585,0	26,46	4,52
255	62,5	59,6	66,5	62,9	62,9	2,83	4,50	255	21,1	22,6	25,6	23,0	23,1	1,87	8,11	255	590,0	620,0	540,0	600,0	597,5	40,31	6,75
270	61,5	58,0	69,5	64,3	63,3	4,86	7,67	270	20,3	21,3	27,4	23,0	23,0	3,14	13,64	270	590,0	600,0	580,0	600,0	592,5	9,57	1,62
285	61,0	57,0	70,0	63,5	62,9	5,45	8,67	285	20,5	21,3	27,4	23,0	23,1	3,08	13,37	285	590,0	590,0	560,0	580,0	580,0	14,14	2,44
300	62,5	57,4	62,0	64,9	61,7	3,13	5,08	300	20,9	21,6	28,7	23,0	23,6	3,54	15,04	300	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
315	63,0	57,7	63,5	67,0	62,8	3,84	6,11	315	20,9	21,6	31,5	25,0	24,8	4,84	19,57	315	600,0	600,0	510,0	560,0	567,5	42,72	7,53
330	63,2	57,7	60,0	70,1	62,8	5,39	8,60	330	20,9	21,6	31,8	26,0	25,1	5,02	20,02	330	580,0	580,0	410,0	560,0	532,5	82,21	15,44
345	64,5	58,4	64,0	67,0	63,5	3,63	5,72	345	21,2	22,1	31,8	25,6	25,2	4,81	19,10	345	600,0	600,0	570,0	560,0	582,5	20,62	3,54
360	64,9	58,7	66,0	67,0	64,2	3,73	5,82	360	21,2	22,1	31,8	25,6	25,2	4,81	19,10	360	590,0	590,0	570,0	560,0	577,5	15,00	2,60

Tabla C14 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 2,5 (Sólido constante=50 g).

Temperatura (°C)								Potencial (V)								Corriente Eléctrica (mA)							
Tiempo (minutos)	Rz25.1	Rz25.2	Rz25.3	Rz25.4	Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Rz25.1	Rz25.2	Rz25.3	Rz25.4	Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Rz25.1	Rz25.2	Rz25.3	Rz25.4	Media	de	CV (%)
0	12,0	14,0	14,0	13,0	13,3	0,96	7,23	0	26,4	26,4	26,7	26,9	26,6	0,24	0,92	0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
15	34,0	37,5	36,5	37,9	36,5	1,75	4,80	15	26,4	26,4	26,7	26,9	26,6	0,24	0,92	15	830,0	850,0	870,0	870,0	855,0	19,15	2,24
30	40,8	41,7	41,8	43,0	41,8	0,90	2,16	30	19,2	19,1	19,3	19,5	19,3	0,17	0,89	30	620,0	600,0	610,0	620,0	612,5	9,57	1,56
45	44,2	44,0	44,5	45,2	44,5	0,53	1,18	45	18,7	18,9	19,0	19,0	18,9	0,14	0,75	45	610,0	610,0	610,0	610,0	610,0	0,00	0,00
60	45,1	45,3	46,0	47,2	45,9	0,95	2,07	60	18,3	18,5	18,5	19,0	18,6	0,30	1,61	60	600,0	600,0	610,0	620,0	607,5	9,57	1,58
75	46,1	46,0	47,0	47,5	46,7	0,72	1,55	75	18,3	18,5	18,5	18,5	18,5	0,10	0,54	75	590,0	600,0	610,0	600,0	600,0	8,16	1,36
90	47,0	46,5	47,2	48,0	47,2	0,62	1,32	90	18,4	18,5	18,5	18,5	18,5	0,05	0,27	90	600,0	610,0	620,0	610,0	610,0	8,16	1,34
105	47,5	47,0	47,2	48,2	47,5	0,53	1,11	105	18,4	18,3	18,0	18,2	18,2	0,17	0,94	105	610,0	600,0	590,0	600,0	600,0	8,16	1,36
120	47,5	47,3	47,9	48,2	47,7	0,40	0,84	120	18,2	18,3	18,3	18,2	18,3	0,06	0,32	120	610,0	610,0	610,0	600,0	607,5	5,00	0,82
135	47,5	47,5	48,0	48,2	47,8	0,36	0,74	135	17,9	18,1	18,2	18,2	18,1	0,14	0,78	135	600,0	610,0	600,0	610,0	605,0	5,77	0,95
150	47,5	47,5	48,0	48,2	47,8	0,36	0,74	150	17,9	18,0	18,2	18,0	18,0	0,13	0,70	150	600,0	610,0	600,0	610,0	605,0	5,77	0,95
165	47,5	47,5	48,1	48,3	47,9	0,41	0,86	165	17,9	17,9	18,2	18,1	18,0	0,15	0,83	165	600,0	600,0	610,0	610,0	605,0	5,77	0,95
180	47,5	47,5	48,1	48,3	47,9	0,41	0,86	180	17,9	17,9	18,1	17,9	18,0	0,10	0,56	180	610,0	610,0	600,0	600,0	605,0	5,77	0,95
195	47,5	47,2	48,1	48,5	47,8	0,59	1,22	195	17,7	17,6	18,1	17,9	17,8	0,22	1,24	195	600,0	600,0	600,0	610,0	602,5	5,00	0,83
210	47,5	47,0	48,1	48,5	47,8	0,66	1,38	210	17,7	17,6	18,1	17,7	17,8	0,22	1,25	210	610,0	600,0	600,0	610,0	605,0	5,77	0,95
225	47,5	46,9	48,3	48,5	47,8	0,74	1,55	225	17,5	17,6	18,1	17,5	17,7	0,29	1,63	225	600,0	600,0	610,0	600,0	602,5	5,00	0,83
240	47,5	46,9	48,1	48,5	47,8	0,70	1,47	240	17,5	17,6	17,8	17,5	17,6	0,14	0,80	240	590,0	600,0	600,0	610,0	600,0	8,16	1,36
255	47,5	46,9	48,1	48,5	47,8	0,70	1,47	255	17,8	17,6	17,8	17,4	17,7	0,19	1,08	255	610,0	600,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
270	47,5	46,9	48,1	48,2	47,7	0,60	1,26	270	17,5	17,6	17,8	17,4	17,6	0,17	0,97	270	600,0	600,0	610,0	610,0	605,0	5,77	0,95
285	47,5	47,0	48,1	48,1	47,7	0,53	1,11	285	17,5	17,6	17,5	17,2	17,5	0,17	0,99	285	600,0	610,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
300	47,5	47,1	48,1	48,1	47,7	0,49	1,03	300	17,5	17,5	17,5	17,2	17,4	0,15	0,86	300	600,0	610,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
315	47,5	47,1	48,1	48,0	47,7	0,46	0,97	315	17,5	17,3	17,5	17,2	17,4	0,15	0,86	315	610,0	600,0	610,0	600,0	605,0	5,77	0,95
330	47,5	47,1	48,1	48,0	47,7	0,46	0,97	330	17,4	17,3	17,5	17,2	17,4	0,13	0,74	330	610,0	600,0	610,0	600,0	605,0	5,77	0,95
345	47,5	47,0	48,1	48,0	47,7	0,51	1,06	345	17,2	17,3	17,1	17,2	17,2	0,08	0,47	345	600,0	600,0	600,0	610,0	602,5	5,00	0,83
360	47,5	47,0	48,1	48,0	47,7	0,51	1,06	360	17,2	17,3	17,2	17,0	17,2	0,13	0,73	360	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00

Tabla C15 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 5 (Sólido constante = 50 g).

Temperatura (°C)								Potencial (V)								Corriente Eléctrica (mA)							
Tiempo (minutos)	Rz50.1	Rz50.2	RZ50.3	Rz50.4	Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Rz50.1	Rz50.2	RZ50.3	Rz50.4	Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Rz50.1	Rz50.2	RZ50.3	Rz50.4	Media	de	CV (%)
0	12,0	13,0	14,0	13,0	13,0	0,82	6,28	0	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5	0,00	0,00	0	550,0	550,0	600,0	520,0	555,0	33,17	5,98
15	25,2	27,0	26,5	26,0	26,2	0,77	2,93	15	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5	0,00	0,00	15	760,0	700,0	650,0	640,0	687,5	55,00	8,00
30	32,7	33,6	33,4	33,0	33,2	0,40	1,22	30	25,1	27,2	29,1	28,2	27,4	1,72	6,27	30	640,0	640,0	660,0	610,0	637,5	20,62	3,23
45	37,0	38,1	38,2	38,0	37,8	0,56	1,47	45	23,6	25,6	26,6	27,4	25,8	1,64	6,36	45	620,0	620,0	620,0	630,0	622,5	5,00	0,80
60	39,1	41,2	40,6	43,2	41,0	1,70	4,14	60	23,0	24,9	25,7	27,4	25,3	1,83	7,23	60	610,0	610,0	610,0	660,0	622,5	25,00	4,02
75	41,1	43,9	43,5	44,7	43,3	1,55	3,58	75	22,9	24,9	25,0	25,4	24,6	1,12	4,57	75	610,0	620,0	610,0	600,0	610,0	8,16	1,34
90	42,2	45,0	45,4	45,5	44,5	1,56	3,51	90	22,8	24,5	25,0	25,4	24,4	1,14	4,68	90	600,0	600,0	610,0	610,0	605,0	5,77	0,95
105	43,0	46,1	46,0	46,8	45,5	1,69	3,71	105	22,8	24,5	24,4	25,1	24,2	0,98	4,06	105	600,0	600,0	590,0	600,0	597,5	5,00	0,84
120	43,8	46,7	46,1	47,0	45,9	1,45	3,16	120	22,8	24,5	24,8	25,1	24,3	1,03	4,24	120	600,0	600,0	590,0	600,0	597,5	5,00	0,84
135	44,0	47,1	46,3	47,3	46,2	1,51	3,28	135	22,8	24,5	25,0	25,1	24,4	1,07	4,38	135	590,0	590,0	590,0	600,0	592,5	5,00	0,84
150	44,3	47,4	46,8	47,9	46,6	1,60	3,43	150	22,9	24,7	25,2	25,1	24,5	1,07	4,38	150	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
165	44,8	47,8	47,0	48,0	46,9	1,47	3,12	165	23,3	24,7	25,2	25,1	24,6	0,88	3,57	165	590,0	600,0	600,0	610,0	600,0	8,16	1,36
180	45,1	48,1	47,2	48,0	47,1	1,39	2,96	180	23,4	24,7	25,2	25,0	24,6	0,81	3,30	180	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
195	45,3	48,3	47,5	48,1	47,3	1,38	2,91	195	23,7	24,7	25,2	25,0	24,7	0,67	2,70	195	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
210	45,8	48,5	47,7	48,3	47,6	1,23	2,59	210	23,7	24,7	25,2	25,0	24,7	0,67	2,70	210	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
225	46,0	48,8	47,9	48,5	47,8	1,26	2,63	225	23,9	24,7	25,2	25,0	24,7	0,57	2,31	225	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
240	46,2	48,9	47,9	48,5	47,9	1,19	2,49	240	23,9	24,7	25,2	25,0	24,7	0,57	2,31	240	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
255	46,4	48,9	48,0	48,5	48,0	1,10	2,29	255	23,9	24,7	25,2	25,0	24,7	0,57	2,31	255	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
270	46,7	48,9	48,0	48,8	48,1	1,02	2,11	270	24,1	24,7	25,2	25,0	24,8	0,48	1,94	270	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
285	46,9	48,9	48,1	48,9	48,2	0,95	1,96	285	24,1	24,7	25,2	25,0	24,8	0,48	1,94	285	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
300	46,9	48,9	48,1	48,9	48,2	0,95	1,96	300	24,3	24,7	25,2	25,0	24,8	0,39	1,58	300	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
315	47,0	49,0	48,2	48,9	48,3	0,92	1,91	315	24,3	24,7	25,2	25,0	24,8	0,39	1,58	315	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
330	47,0	49,1	48,3	49,0	48,4	0,97	2,00	330	24,5	24,7	25,2	25,0	24,9	0,31	1,25	330	600,0	610,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
345	47,1	49,1	48,3	49,0	48,4	0,92	1,90	345	24,5	24,5	25,2	25,0	24,8	0,36	1,44	345	600,0	600,0	600,0	610,0	602,5	5,00	0,83
360	47,3	49,1	48,3	49,0	48,4	0,83	1,71	360	24,5	24,5	25,2	24,7	24,7	0,33	1,34	360	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00

Tabla C16 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 10 (Sólido constante = 50 g).

Temperatura (°C)								Potencial (V)								Corriente Eléctrica (mA)							
Tiempo (minutos)	Rz100.1	Rz100.2	RZ100.3	Rz100.4	Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Rz100.1	Rz100.2	RZ100.3	Rz100.4	Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Rz100.1	Rz100.2	RZ100.3	Rz100.4	Media	de	CV (%)
0	12,0	13,0	13,1	13,0	12,8	0,52	4,06	0	23,9	23,3	22,7	22,7	23,2	0,57	2,48	0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
15	16,9	18,0	18,4	18,1	17,9	0,66	3,67	15	23,9	23,3	22,7	22,7	23,2	0,57	2,48	15	670,0	670,0	680,0	650,0	667,5	12,58	1,89
30	20,4	21,0	21,4	21,3	21,0	0,45	2,14	30	21,8	21,2	20,8	21,1	21,2	0,42	1,98	30	630,0	620,0	630,0	630,0	627,5	5,00	0,80
45	23,3	23,5	24,0	24,0	23,7	0,36	1,50	45	20,9	20,7	20,2	20,3	20,5	0,33	1,61	45	610,0	620,0	620,0	620,0	617,5	5,00	0,81
60	25,2	25,7	26,1	26,9	26,0	0,72	2,77	60	20,5	20,3	19,7	20,3	20,2	0,35	1,71	60	610,0	620,0	620,0	620,0	617,5	5,00	0,81
75	27,3	27,9	27,9	28,2	27,8	0,38	1,36	75	20,4	20,3	19,1	19,4	19,8	0,65	3,27	75	610,0	630,0	600,0	600,0	610,0	14,14	2,32
90	28,8	29,0	29,4	28,5	28,9	0,38	1,31	90	20,1	19,8	19,1	19,4	19,6	0,44	2,24	90	610,0	610,0	610,0	610,0	610,0	0,00	0,00
105	29,9	30,1	30,1	30,7	30,2	0,35	1,15	105	19,9	19,5	18,9	19,2	19,4	0,43	2,20	105	610,0	610,0	590,0	600,0	602,5	9,57	1,59
120	31,1	31,0	31,3	31,3	31,2	0,15	0,48	120	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	120	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
135	31,8	31,8	32,0	32,2	32,0	0,19	0,60	135	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	135	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
150	32,1	32,4	32,3	32,9	32,4	0,34	1,05	150	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	150	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
165	32,8	32,9	33,0	33,2	33,0	0,17	0,52	165	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	165	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
180	33,2	33,1	33,3	33,9	33,4	0,36	1,08	180	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	180	610,0	600,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
195	33,4	33,6	33,8	34,2	33,8	0,34	1,01	195	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	195	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
210	33,9	33,9	34,1	34,4	34,1	0,24	0,69	210	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	210	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
225	34,0	34,1	34,2	34,9	34,3	0,41	1,19	225	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	225	610,0	600,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
240	34,3	34,3	34,4	35,0	34,5	0,34	0,98	240	19,6	19,3	19,1	19,2	19,3	0,22	1,12	240	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
255	34,4	34,4	34,8	35,1	34,7	0,34	0,98	255	19,6	19,3	19,1	19,2	19,3	0,22	1,12	255	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
270	34,6	34,6	35,0	35,3	34,9	0,34	0,98	270	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	270	610,0	600,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
285	34,8	34,8	35,0	35,4	35,0	0,28	0,81	285	19,6	19,3	19,1	19,2	19,3	0,22	1,12	285	600,0	590,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
300	34,9	34,9	35,1	35,7	35,2	0,38	1,08	300	19,6	19,4	19,3	19,2	19,4	0,17	0,88	300	600,0	600,0	590,0	600,0	597,5	5,00	0,84
315	34,9	35,0	35,4	35,9	35,3	0,45	1,29	315	19,6	19,4	19,3	19,2	19,4	0,17	0,88	315	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
330	35,0	35,1	35,6	36,0	35,4	0,46	1,31	330	19,8	19,4	19,3	19,2	19,4	0,26	1,35	330	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
345	35,0	35,2	35,8	36,1	35,5	0,51	1,44	345	19,8	19,4	19,3	19,2	19,4	0,26	1,35	345	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
360	35,0	35,3	35,9	36,1	35,6	0,51	1,44	360	19,8	19,4	19,3	19,2	19,4	0,26	1,35	360	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00

Tabla C17 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 20 (Sólido constante = 50 g).

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)							Tiempo (minutos)	Potencial (V)							Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)						
	Rz200.1	Rz200.2	Rz200.3	Rz200.4	Media	de	CV (%)		Rz200.1	Rz200.2	Rz200.3	Rz200.4	Media	de	CV (%)		Rz200.1	Rz200.2	Rz200.3	Rz200.4	Media	de	CV (%)
0	12,0	12,0	12,9	13,0	12,5	0,55	4,41	0	13,2	12,8	12,5	12,6	12,8	0,31	2,42	0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
15	13,0	14,0	14,4	14,5	14,0	0,68	4,90	15	13,2	12,8	12,5	12,6	12,8	0,31	2,42	15	620,0	630,0	610,0	620,0	620,0	8,16	1,32
30	14,3	15,0	15,5	15,7	15,1	0,62	4,12	30	12,8	12,2	12,3	12,2	12,4	0,29	2,32	30	610,0	610,0	610,0	610,0	610,0	0,00	0,00
45	15,7	16,1	16,7	16,8	16,3	0,52	3,18	45	12,6	12,0	12,1	12,1	12,2	0,27	2,22	45	610,0	610,0	610,0	610,0	610,0	0,00	0,00
60	16,7	17,1	17,7	18,1	17,4	0,62	3,57	60	12,4	11,9	11,9	12,1	12,1	0,24	1,96	60	610,0	600,0	600,0	620,0	607,5	9,57	1,58
75	17,8	18,2	18,7	19,0	18,4	0,53	2,88	75	12,4	11,9	11,9	11,9	12,0	0,25	2,08	75	610,0	610,0	610,0	610,0	610,0	0,00	0,00
90	18,6	19,0	19,8	19,7	19,3	0,57	2,98	90	12,1	11,7	11,9	11,8	11,9	0,17	1,44	90	610,0	600,0	620,0	610,0	610,0	8,16	1,34
105	19,2	19,8	20,3	20,6	20,0	0,61	3,07	105	11,9	11,7	11,8	11,4	11,7	0,22	1,85	105	590,0	590,0	610,0	600,0	597,5	9,57	1,60
120	20,2	20,5	21,3	21,1	20,8	0,51	2,47	120	12,0	11,8	11,6	11,4	11,7	0,26	2,21	120	610,0	600,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
135	20,8	21,2	21,9	21,8	21,4	0,52	2,42	135	11,8	11,8	11,6	11,4	11,7	0,19	1,64	135	600,0	600,0	610,0	590,0	600,0	8,16	1,36
150	21,3	21,8	22,2	22,3	21,9	0,45	2,08	150	11,8	11,8	11,5	11,6	11,7	0,15	1,28	150	600,0	610,0	610,0	600,0	605,0	5,77	0,95
165	21,8	22,2	22,8	22,9	22,4	0,52	2,31	165	11,8	11,7	11,5	11,6	11,7	0,13	1,11	165	600,0	600,0	600,0	620,0	605,0	10,00	1,65
180	22,3	22,8	23,2	23,3	22,9	0,45	1,99	180	11,8	11,7	11,5	11,5	11,6	0,15	1,29	180	610,0	600,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
195	22,6	23,2	23,7	23,9	23,4	0,58	2,48	195	11,7	11,7	11,5	11,5	11,6	0,12	1,00	195	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
210	23,0	23,5	24,0	24,1	23,7	0,51	2,14	210	11,7	11,7	11,5	11,5	11,6	0,12	1,00	210	610,0	600,0	610,0	600,0	605,0	5,77	0,95
225	23,3	24,0	24,3	24,5	24,0	0,53	2,19	225	11,5	11,7	11,5	11,5	11,6	0,10	0,87	225	600,0	600,0	610,0	600,0	602,5	5,00	0,83
240	23,7	24,2	24,6	24,9	24,4	0,52	2,13	240	11,5	11,7	11,3	11,5	11,5	0,16	1,42	240	600,0	600,0	600,0	610,0	602,5	5,00	0,83
255	24,0	24,5	24,9	25,0	24,6	0,45	1,85	255	11,5	11,7	11,3	11,2	11,4	0,22	1,94	255	600,0	600,0	590,0	600,0	597,5	5,00	0,84
270	24,1	24,8	25,1	25,3	24,8	0,53	2,12	270	11,5	11,7	11,3	11,2	11,4	0,22	1,94	270	600,0	600,0	590,0	600,0	597,5	5,00	0,84
285	24,3	25,0	25,2	25,5	25,0	0,51	2,04	285	11,5	11,7	11,4	11,2	11,5	0,21	1,82	285	600,0	610,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
300	24,5	25,1	25,4	25,7	25,2	0,51	2,04	300	11,5	11,5	11,4	11,2	11,4	0,14	1,24	300	600,0	590,0	600,0	590,0	595,0	5,77	0,97
315	24,8	25,3	25,7	26,0	25,5	0,52	2,04	315	11,5	11,7	11,4	11,4	11,5	0,14	1,23	315	600,0	610,0	590,0	610,0	602,5	9,57	1,59
330	24,9	25,6	25,9	26,1	25,6	0,53	2,05	330	11,5	11,7	11,4	11,3	11,5	0,17	1,49	330	600,0	600,0	590,0	600,0	597,5	5,00	0,84
345	25,0	25,8	26,0	26,1	25,7	0,50	1,94	345	11,5	11,7	11,5	11,3	11,5	0,16	1,42	345	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
360	25,1	26,0	26,0	26,2	25,8	0,49	1,91	360	11,5	11,7	11,5	11,3	11,5	0,16	1,42	360	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00

Tabla C18 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 40 (Sólido constante = 50 g).

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)							Tiempo (minutos)	Potencial (V)							Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)						
	Rz400.1	Rz400.2	Rz400.3	Rz400.4	Media	de	CV (%)		Rz400.1	Rz400.2	Rz400.3	Rz400.4	Media	de	CV (%)		Rz400.1	Rz400.2	Rz400.3	Rz400.4	Media	de	CV (%)
0	13,5	13,5	14,0	14,0	13,8	0,29	2,10	0	13,8	11,2	11,8	10,9	11,9	1,30	10,94	0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
15	14,6	14,1	14,9	14,5	14,5	0,33	2,27	15	13,8	11,2	11,8	10,9	11,9	1,30	10,94	15	620,0	610,0	590,0	610,0	607,5	12,58	2,07
30	15,4	14,9	15,3	15,0	15,2	0,24	1,57	30	13,4	11,0	11,8	10,9	11,8	1,16	9,82	30	610,0	610,0	600,0	600,0	605,0	5,77	0,95
45	16,1	15,3	16,3	15,9	15,9	0,43	2,72	45	13,3	10,9	11,8	10,9	11,7	1,13	9,66	45	600,0	600,0	610,0	600,0	602,5	5,00	0,83
60	16,7	16,0	16,9	16,2	16,5	0,42	2,56	60	13,3	10,9	11,6	10,9	11,7	1,13	9,70	60	610,0	610,0	600,0	610,0	607,5	5,00	0,82
75	17,2	16,3	17,6	17,0	17,0	0,54	3,19	75	13,1	10,8	11,6	10,7	11,6	1,11	9,60	75	600,0	600,0	610,0	610,0	605,0	5,77	0,95
90	17,7	16,7	18,0	17,3	17,4	0,56	3,23	90	13,1	10,8	11,4	10,6	11,5	1,14	9,89	90	610,0	610,0	600,0	600,0	605,0	5,77	0,95
105	18,2	17,2	18,3	17,8	17,9	0,50	2,79	105	13,0	10,6	11,4	10,6	11,4	1,13	9,92	105	610,0	600,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
120	18,7	17,6	18,8	18,1	18,3	0,56	3,06	120	12,9	10,6	11,4	10,6	11,4	1,08	9,53	120	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
135	19,1	18,0	19,0	18,4	18,6	0,52	2,79	135	12,9	10,6	11,4	10,6	11,4	1,08	9,53	135	610,0	610,0	640,0	610,0	617,5	15,00	2,43
150	19,6	18,3	19,6	19,0	19,1	0,62	3,23	150	12,7	10,6	10,9	10,5	11,2	1,03	9,22	150	600,0	610,0	610,0	600,0	605,0	5,77	0,95
165	19,9	18,8	19,9	19,2	19,5	0,54	2,80	165	12,7	10,4	10,8	10,5	11,1	1,08	9,73	165	600,0	610,0	610,0	600,0	605,0	5,77	0,95
180	20,1	19,0	20,1	19,5	19,7	0,53	2,70	180	12,7	10,3	10,7	10,5	11,1	1,11	10,06	180	610,0	600,0	600,0	610,0	605,0	5,77	0,95
195	20,7	19,2	20,6	19,9	20,1	0,70	3,47	195	12,6	10,3	10,7	10,4	11,0	1,08	9,82	195	600,0	600,0	600,0	610,0	602,5	5,00	0,83
210	21,0	19,6	20,9	20,1	20,4	0,67	3,28	210	12,6	10,3	10,7	10,3	11,0	1,10	10,02	210	610,0	600,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
225	21,1	19,9	21,0	20,5	20,6	0,55	2,67	225	12,4	10,3	10,7	10,3	10,9	1,00	9,16	225	600,0	600,0	610,0	600,0	602,5	5,00	0,83
240	21,4	20,0	21,3	20,8	20,9	0,64	3,06	240	12,4	10,3	10,6	10,3	10,9	1,01	9,27	240	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
255	21,8	20,2	21,6	21,0	21,2	0,72	3,40	255	12,4	10,3	10,6	10,3	10,9	1,01	9,27	255	600,0	580,0	600,0	600,0	595,0	10,00	1,68
270	21,9	20,4	21,8	21,2	21,3	0,69	3,23	270	12,4	10,3	10,6	10,3	10,9	1,01	9,27	270	600,0	590,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
285	22,0	20,7	22,0	21,4	21,5	0,62	2,87	285	12,4	10,3	10,6	10,3	10,9	1,01	9,27	285	600,0	590,0	600,0	610,0	600,0	8,16	1,36
300	22,2	21,0	22,1	21,6	21,7	0,55	2,53	300	12,4	10,3	10,6	10,3	10,9	1,01	9,27	300	600,0	590,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
315	22,5	21,2	22,3	21,8	22,0	0,58	2,64	315	12,4	10,3	10,6	10,3	10,9	1,01	9,27	315	600,0	620,0	600,0	600,0	605,0	10,00	1,65
330	22,7	21,4	22,5	22,0	22,2	0,58	2,62	330	12,3	10,1	10,6	10,3	10,8	1,00	9,28	330	600,0	600,0	610,0	600,0	602,5	5,00	0,83
345	22,9	21,5	22,8	22,0	22,3	0,67	3,00	345	12,3	10,1	10,4	10,3	10,8	1,02	9,51	345	600,0	600,0	600,0	610,0	602,5	5,00	0,83
360	23,0	21,6	22,9	22,1	22,4	0,67	2,98	360	12,3	10,1	10,4	10,2	10,8	1,04	9,68	360	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00

Tabla C19 – Concentraciones de As, Fe y Mn extraídas en la fase de optimización de la razón líquido-sólido, sus medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación (Sólido constante = 50 g).

		Concentración Extraída		
		mg/kg		
		As	Fe	Mn
Razón L-S 1	Rz10.1	77,82	11292,01	122,43
	Rz10.2	154,44	12791,33	133,03
	Rz10.3	73,22	13618,32	135,04
	Rz10.4	117,22	14937,38	155,03
	Média	105,67	13159,76	136,38
	dp	38,04	1526,92	13,61
	CV(%)	35,99	11,60	9,98
Razón L-S 2,5	Rz25.1	547,69	8933,70	103,82
	Rz25.2	489,49	8278,25	98,02
	Rz25.3	515,74	8206,79	90,82
	Rz25.4	526,32	8825,79	94,82
	Média	519,81	8561,13	96,87
	dp	24,19	371,68	5,49
	CV(%)	4,65	4,34	5,66
Razón L-S 5	Rz50.1	636,91	6712,99	90,62
	Rz50.2	622,91	6963,06	91,82
	Rz50.3	590,14	6362,27	80,02
	Rz50.4	611,37	7051,22	88,83
	Média	615,33	6772,39	87,82
	dp	19,78	308,67	5,34
	CV(%)	3,21	4,56	6,08
Razón L-S 10	Rz100.1	650,96	3952,98	66,62
	Rz100.2	609,15	3695,31	62,22
	Rz100.3	602,52	3959,42	64,21
	Rz100.4	582,92	3423,08	57,61
	Média	611,39	3757,70	62,66
	dp	28,64	254,75	3,82
	CV(%)	4,68	6,78	6,09
Razón L-S 20	Rz200.1	560,52	3213,92	65,21
	Rz200.2	512,14	2968,43	60,82
	Rz200.3	563,32	2825,79	60,01
	Rz200.4			
	Média	545,33	3002,71	62,01
	dp	28,77	196,32	2,80
	CV(%)	5,28	6,54	4,52
Razón L-S 40	Rz400.1	594,18	2377,30	58,82
	Rz400.2	559,96	2130,00	54,02
	Rz400.3	556,33	2287,12	56,41
	Rz400.4	554,56	2199,63	55,82
	Média	566,25	2248,51	56,27
	dp	18,75	107,26	1,98
	CV(%)	3,31	4,77	3,52

Tabla C20 – Concentraciones de As, Fe y Mn asimilables en el residuo de la muestra después la fase de optimización de la razón líquido-sólido, sus medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación (Sólido constante = 50 g).

		Concentración Asimilable		
		mg/kg		
		As	Fe	Mn
Razón L-S 1	Rz10.1	26,21	1183,37	21,44
	Rz10.2	12,97	1168,48	23,55
	Rz10.3	50,85	1605,70	26,22
	Rz10.4			25,13
	Média	30,01	1319,18	24,09
	dp	19,23	248,24	2,08
	CV(%)	64,07	18,82	8,62
Razón L-S 2,5	Rz25.1	23,04	958,22	18,01
	Rz25.2	15,63	832,08	16,16
	Rz25.3	17,72	778,23	16,93
	Rz25.4	28,07	811,61	15,89
	Média	21,12	845,03	16,75
	dp	5,59	78,65	0,95
	CV(%)	26,45	9,31	5,67
Razón L-S 5	Rz50.1	16,94	928,13	16,67
	Rz50.2	7,95	518,58	11,92
	Rz50.3	19,87	1067,46	16,43
	Rz50.4	12,70	598,40	13,76
	Média	14,36	778,14	14,70
	dp	5,19	261,97	2,27
	CV(%)	36,15	33,67	15,45
Razón L-S 10	Rz100.1	10,32	607,33	13,23
	Rz100.2	15,37	751,61	14,57
	Rz100.3	15,08	840,95	15,34
	Rz100.4	10,06	533,02	12,70
	Média	12,71	683,23	13,96
	dp	2,91	138,89	1,21
	CV(%)	22,91	20,33	8,67
Razón L-S 20	Rz200.1	18,28	880,72	15,37
	Rz200.2	13,25	625,35	13,78
	Rz200.3	11,64	538,55	12,97
	Rz200.4			
	Média	14,39	681,54	14,04
	dp	3,46	177,87	1,22
	CV(%)	24,06	26,10	8,70
Razón L-S 40	Rz400.1	16,94	725,90	12,70
	Rz400.2	19,85	863,63	12,97
	Rz400.3	9,00	418,20	10,85
	Rz400.4	10,85	436,11	10,85
	Média	14,16	610,96	11,84
	dp	5,09	219,68	1,15
	CV(%)	35,94	35,96	9,72

Tabla C21 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 5 (Líquido constante=500ml).

Temperatura (°C)							Potencial (V)							Corriente (mA)									
Tiempo (minutos)	Rz50.1	Rz50.2	Rz50.3	Rz50.4	Mé debate	CV (%)	Tiempo (minutos)	Rz50.1	Rz50.2	Rz50.3	Rz50.4	Mé debate	CV (%)	Tiempo (minutos)	Rz50.1	Rz50.2	Rz50.3	Rz50.4	Mé debate	CV (%)			
0	14,0	14,0	14,2	14,5	14,2	0,34	1,67	0	23,2	20,5	20,4	20,5	21,2	1,37	6,47	0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
15	20,0	19,0	20,1	19,2	19,6	0,56	2,84	15	23,2	20,5	20,4	20,5	21,2	1,37	6,47	15	700,0	650,0	660,0	650,0	665,0	23,80	3,58
30	23,2	22,5	22,2	22,1	22,5	0,50	2,21	30	18,1	19,3	18,9	19,2	18,9	0,54	2,88	30	620,0	640,0	620,0	630,0	627,5	9,57	1,53
45	25,6	25,0	25,3	25,0	25,2	0,29	1,14	45	17,7	18,3	18,2	18,3	18,1	0,29	1,58	45	620,0	610,0	620,0	620,0	617,5	5,00	0,81
60	27,3	26,3	27,2	27,7	27,1	0,59	2,18	60	17,3	17,9	18,2	17,8	17,8	0,17	2,10	60	610,0	610,0	630,0	620,0	617,5	9,57	1,55
75	28,7	28,0	29,0	28,7	28,6	0,42	1,48	75	17,0	17,6	17,5	17,6	17,4	0,29	1,65	75	610,0	610,0	610,0	610,0	610,0	0,00	0,00
90	29,6	29,3	30,5	29,9	29,8	0,51	1,72	90	16,8	17,4	17,2	17,4	17,2	0,28	1,64	90	610,0	610,0	610,0	610,0	610,0	0,00	0,00
105	30,6	30,2	31,0	30,9	30,7	0,36	1,17	105	16,7	17,2	17,0	17,4	17,1	0,30	1,75	105	610,0	600,0	600,0	610,0	605,0	5,77	0,95
120	31,1	31,0	31,3	31,6	31,3	0,28	0,85	120	16,5	17,2	17,0	17,2	17,0	0,33	1,95	120	600,0	610,0	600,0	610,0	605,0	5,77	0,95
135	31,8	31,4	32,0	32,1	31,8	0,31	0,97	135	16,5	17,1	17,0	17,2	17,0	0,31	1,83	135	610,0	600,0	600,0	610,0	605,0	5,77	0,95
150	32,0	32,0	32,8	32,5	32,3	0,39	1,22	150	16,4	17,1	17,0	17,0	16,9	0,32	1,90	150	600,0	610,0	600,0	600,0	605,0	5,77	0,95
165	32,5	32,5	33,0	33,0	32,8	0,29	0,88	165	16,4	17,0	16,8	17,0	16,8	0,28	1,68	165	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
180	32,9	33,0	33,0	33,1	33,0	0,08	0,25	180	16,4	16,8	16,8	17,0	16,8	0,29	1,50	180	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
195	33,0	33,0	33,1	33,5	33,2	0,34	0,72	195	16,4	16,8	16,8	17,0	16,8	0,25	1,50	195	610,0	600,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,81
210	33,1	33,0	33,3	33,9	33,3	0,40	1,21	210	16,3	16,8	16,8	17,0	16,7	0,30	1,79	210	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
225	33,3	33,1	33,9	34,0	33,6	0,44	1,32	225	16,3	16,8	16,8	17,0	16,7	0,30	1,79	225	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
240	33,5	33,3	34,0	34,0	33,7	0,36	1,06	240	16,3	16,8	16,8	17,0	16,7	0,30	1,79	240	600,0	590,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
255	33,6	33,7	34,0	34,2	33,9	0,28	0,81	255	16,3	16,9	16,8	17,0	16,8	0,31	1,86	255	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
270	33,8	33,9	34,0	34,3	34,0	0,27	0,64	270	16,3	16,9	16,8	17,0	16,8	0,31	1,86	270	600,0	600,0	600,0	590,0	597,5	5,00	0,84
285	34,0	34,0	34,1	34,3	34,1	0,14	0,41	285	16,3	16,9	16,8	17,1	16,8	0,34	2,03	285	600,0	590,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
300	34,0	34,0	34,1	34,5	34,2	0,34	0,70	300	16,3	17,0	16,8	17,1	16,8	0,34	2,12	300	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
315	34,0	34,0	34,1	34,9	34,3	0,44	1,27	315	16,3	17,0	16,8	17,1	16,8	0,36	2,12	315	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
330	34,0	34,1	34,1	35,0	34,3	0,47	1,37	330	16,3	17,0	16,8	17,1	16,8	0,36	2,12	330	570,0	600,0	600,0	600,0	592,5	15,00	2,53
345	34,0	34,2	34,2	35,0	34,4	0,44	1,29	345	16,8	17,0	16,8	17,1	16,9	0,15	0,89	345	600,0	600,0	590,0	600,0	597,5	5,00	0,84
360	34,0	34,2	34,3	35,0	34,4	0,43	1,27	360	16,8	17,0	17,1	17,1	17,0	0,14	0,83	360	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00

Tabla C22 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 7,5 (Líquido constante=500ml).

Temperatura (°C)							Potencial (V)							Corriente (mA)									
Tiempo (minutos)	Rz75.1	Rz75.2	Rz75.3	Rz75.4	Mé debate	CV (%)	Tiempo (minutos)	Rz75.1	Rz75.2	Rz75.3	Rz75.4	Mé debate	CV (%)	Tiempo (minutos)	Rz75.1	Rz75.2	Rz75.3	Rz75.4	Mé debate	CV (%)			
0	14,0	14,0	13,5	14,5	14,0	0,41	2,92	0	20,7	21,1	21,9	22,1	21,5	0,66	3,08	0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
15	18,0	18,2	19,4	19,2	18,7	0,70	3,78	15	20,7	21,1	21,9	20,5	21,1	0,62	2,94	15	650,0	640,0	660,0	650,0	650,0	8,16	1,26
30	21,6	22,0	22,2	22,1	22,0	0,26	1,20	30	19,1	20,1	19,9	19,2	19,6	0,50	2,55	30	610,0	640,0	620,0	630,0	627,5	8,16	1,30
45	24,0	24,4	25,0	24,8	24,6	0,44	1,81	45	18,3	19,2	19,3	19,0	19,0	0,49	2,55	45	620,0	640,0	620,0	630,0	627,5	9,57	1,53
60	25,9	26,1	27,2	27,4	26,7	0,76	2,85	60	17,9	18,1	19,3	18,7	18,5	0,63	3,42	60	610,0	610,0	640,0	620,0	620,0	14,14	2,28
75	27,2	27,8	28,8	28,3	28,0	0,68	2,44	75	17,4	17,8	18,9	18,2	17,9	0,41	2,29	75	600,0	610,0	610,0	610,0	607,5	5,00	0,82
90	28,2	29,0	30,5	29,4	29,3	0,56	3,27	90	17,4	17,7	18,1	18,0	17,8	0,32	1,78	90	610,0	610,0	610,0	610,0	610,0	0,00	0,00
105	29,2	29,9	30,6	30,6	30,1	0,67	2,23	105	17,3	17,4	17,8	17,8	17,6	0,26	1,50	105	610,0	600,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
120	30,1	30,6	31,4	31,4	30,9	0,64	2,07	120	17,1	17,4	17,8	17,8	17,5	0,34	1,94	120	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
135	30,8	31,2	32,1	32,0	31,5	0,63	2,00	135	17,1	17,4	17,8	17,8	17,5	0,34	1,94	135	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
150	31,0	31,8	32,6	32,6	32,0	0,77	2,39	150	17,1	17,4	17,8	17,8	17,5	0,34	1,94	150	600,0	610,0	600,0	610,0	605,0	5,77	0,95
165	31,5	32,3	32,9	33,0	32,4	0,69	2,13	165	17,1	17,6	17,8	17,6	17,5	0,30	1,70	165	600,0	610,0	600,0	590,0	600,0	8,16	1,36
180	31,9	32,6	33,0	33,3	32,7	0,61	1,85	180	17,1	17,4	17,8	17,8	17,5	0,34	1,94	180	600,0	610,0	610,0	600,0	605,0	5,77	0,95
195	32,1	32,9	33,3	33,7	33,0	0,68	2,07	195	17,1	17,2	17,6	17,8	17,4	0,33	1,90	195	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
210	32,4	33,0	33,4	34,0	33,2	0,67	2,03	210	17,1	17,2	17,6	17,8	17,4	0,33	1,90	210	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
225	32,6	33,0	33,5	34,0	33,3	0,61	1,83	225	17,1	17,2	17,6	17,8	17,4	0,33	1,90	225	600,0	590,0	590,0	600,0	595,0	5,77	0,97
240	32,9	33,3	33,9	34,1	33,6	0,55	1,64	240	17,1	17,3	17,8	17,8	17,5	0,36	2,03	240	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
255	33,0	33,4	34,0	34,2	33,7	0,55	1,64	255	17,1	17,3	17,8	17,8	17,5	0,36	2,03	255	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
270	33,1	33,6	34,1	34,3	33,8	0,54	1,59	270	17,1	17,3	17,8	17,8	17,5	0,36	2,03	270	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
285	33,1	33,8	34,2	34,5	33,9	0,61	1,79	285	17,1	17,3	17,8	17,8	17,5	0,36	2,03	285	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
300	33,1	33,9	34,2	34,5	33,9	0,60	1,77	300	17,1	17,3	17,8	17,8	17,5	0,36	2,03	300	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
315	33,1	33,9	34,4	34,8	34,1	0,73	2,15	315	17,1	17,3	17,8	17,8	17,5	0,36	2,03	315	600,0	590,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
330	33,2	34,0	34,4	34,8	34,1	0,68	2,00	330	17,1	17,4	17,8	17,8	17,5	0,34	1,94	330	580,0	600,0	600,0	600,0	595,0	10,00	1,68
345	33,5	34,0	34,5	34,9	34,2	0,61	1,78	345	17,5	17,4	17,8	17,8	17,6	0,21	1,17	345	600,0	600,0	590,0	600,0	597,5	5,00	0,84
360	33,5	34,1	34,8	34,9	34,3	0,61	1,79	360	17,5	17,4	18,0	17,8	17,7	0,28	1,56	360	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00

Tabla C23 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 10 (Líquido constante=500ml).

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)					Médía	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Potencial (V)					Médía	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Corriente (mA)					Médía	de	CV (%)
	Rx100.1	Rx100.2	Rx100.3	Rx100.4	Rx100.1					Rx100.2	Rx100.3	Rx100.4	Rx100.1	Rx100.2					Rx100.3	Rx100.4	Rx100.1	Rx100.2	Rx100.3			
0	23.0	24.0	24.0	23.0	23.5	0.58	2.46	0	18.4	17.7	17.8	18.1	18.0	0.32	1.76	0	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			
15	27.0	27.0	26.8	26.5	26.8	0.24	0.88	15	18.4	17.7	17.8	18.1	18.0	0.32	1.76	15	630.0	630.0	630.0	630.0	630.0	0.00	0.00			
30	30.8	30.0	29.8	30.0	30.2	0.44	1.47	30	17.5	16.7	17.1	17.2	17.1	0.33	1.93	30	620.0	600.0	620.0	620.0	615.0	10.00	1.63			
45	32.3	32.0	32.0	32.3	32.2	0.17	0.54	45	16.8	16.6	16.7	16.7	16.7	0.08	0.49	45	610.0	610.0	610.0	610.0	610.0	0.00	0.00			
60	34.0	34.5	33.9	34.5	34.2	0.32	0.94	60	16.6	16.3	16.0	16.4	16.3	0.25	1.53	60	610.0	610.0	590.0	610.0	605.0	10.00	1.05			
75	35.9	35.9	35.0	36.1	35.7	0.49	1.38	75	16.4	16.1	16.2	15.9	16.2	0.21	1.29	75	610.0	610.0	600.0	600.0	605.0	5.77	0.95			
90	37.0	36.9	36.0	37.0	36.7	0.49	1.32	90	16.2	16.0	16.2	15.9	16.1	0.15	0.93	90	600.0	610.0	600.0	600.0	602.5	5.00	0.83			
105	38.0	37.9	37.2	38.0	37.8	0.39	1.02	105	16.0	15.8	16.2	15.9	16.0	0.17	1.07	105	600.0	600.0	610.0	600.0	602.5	5.00	0.83			
120	38.9	38.8	38.0	38.2	38.5	0.44	1.15	120	16.0	15.8	15.9	15.9	15.9	0.08	0.51	120	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			
135	39.5	39.5	38.8	39.2	39.3	0.33	0.84	135	16.0	15.8	15.9	15.9	15.9	0.08	0.51	135	600.0	610.0	600.0	600.0	602.5	5.00	0.83			
150	40.0	40.0	39.2	39.8	39.8	0.38	0.95	150	16.0	15.8	15.9	15.9	15.9	0.17	1.09	150	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			
165	40.1	40.0	40.0	40.1	40.1	0.06	0.14	165	16.0	15.6	15.9	15.9	15.9	0.17	1.09	165	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			
180	40.7	40.1	40.0	40.5	40.3	0.33	0.83	180	16.0	15.6	15.9	15.9	15.9	0.17	1.09	180	600.0	590.0	600.0	600.0	597.5	5.00	0.84			
195	41.0	40.8	40.1	40.8	40.7	0.39	0.97	195	16.0	15.7	15.9	15.9	15.9	0.13	0.79	195	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			
210	41.2	41.0	40.5	41.0	40.9	0.30	0.73	210	16.0	15.7	15.9	15.9	15.9	0.13	0.79	210	600.0	600.0	590.0	600.0	597.5	5.00	0.84			
225	41.3	41.0	40.8	41.0	41.0	0.21	0.50	225	16.0	15.7	16.1	15.9	15.9	0.17	1.07	225	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			
240	41.5	41.1	41.0	41.2	41.2	0.22	0.52	240	16.0	15.7	16.1	15.9	15.9	0.17	1.07	240	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			
255	41.9	41.8	41.0	41.2	41.5	0.44	1.07	255	16.0	15.7	16.1	15.9	15.9	0.17	1.07	255	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			
270	42.0	42.0	41.0	41.3	41.6	0.51	1.22	270	16.0	15.7	16.1	15.9	15.9	0.17	1.07	270	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			
285	42.0	42.0	41.1	41.8	41.7	0.43	1.03	285	16.0	15.7	16.1	15.9	15.9	0.17	1.07	285	600.0	590.0	590.0	590.0	592.5	5.00	0.84			
300	42.0	42.0	41.5	42.0	41.9	0.25	0.60	300	16.0	16.0	16.2	16.2	16.1	0.12	0.72	300	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			
315	42.0	42.1	41.7	42.0	42.0	0.17	0.41	315	16.0	16.0	16.2	16.2	16.1	0.12	0.72	315	590.0	600.0	600.0	600.0	597.5	5.00	0.84			
330	42.0	42.1	41.9	42.0	42.0	0.08	0.19	330	16.2	16.0	16.2	16.2	16.2	0.10	0.62	330	590.0	600.0	600.0	600.0	597.5	5.00	0.84			
345	42.2	42.1	41.9	42.0	42.1	0.13	0.31	345	16.2	16.0	16.3	16.2	16.2	0.13	0.78	345	600.0	600.0	590.0	600.0	597.5	5.00	0.84			
360	42.5	42.2	41.9	42.0	42.2	0.26	0.63	360	16.2	16.0	16.5	16.2	16.2	0.21	1.27	360	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			

Tabla C24 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 12,5 (Líquido constante=500ml).

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)					Médía	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Potencial (V)					Médía	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Corriente (mA)					Médía	de	CV (%)
	Rx125.1	Rx125.2	Rx125.3	Rx125.4	Rx125.1					Rx125.2	Rx125.3	Rx125.4	Rx125.1	Rx125.2					Rx125.3	Rx125.4	Rx125.1	Rx125.2	Rx125.3			
0	14.0	13.8	13.5	14.0	13.8	0.24	1.71	0	23.4	24.7	24.9	25.1	24.5	0.77	3.13	0	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			
15	18.1	19.0	19.7	19.0	19.0	0.66	3.46	15	23.4	24.7	24.9	25.1	24.5	0.77	3.13	15	660.0	690.0	700.0	660.0	677.5	20.62	3.04			
30	22.0	22.8	22.7	22.1	22.4	0.41	1.82	30	21.3	21.9	22.1	22.8	22.0	0.62	2.81	30	620.0	620.0	620.0	630.0	622.5	5.00	0.80			
45	24.4	25.0	25.7	25.2	25.1	0.54	2.14	45	20.5	21.2	21.5	21.9	21.3	0.59	2.78	45	610.0	620.0	620.0	620.0	617.5	5.00	0.81			
60	26.4	26.8	27.9	28.0	27.3	0.80	2.92	60	21.1	20.7	21.3	21.2	21.1	0.33	1.56	60	600.0	610.0	640.0	600.0	612.5	18.93	3.09			
75	28.0	28.6	29.4	29.1	28.8	0.61	2.13	75	20.1	20.7	20.6	21.2	20.7	0.45	2.18	75	610.0	600.0	610.0	620.0	610.0	8.16	1.34			
90	29.0	30.0	31.1	30.4	30.1	0.88	2.91	90	19.8	20.3	20.2	20.6	20.2	0.33	1.63	90	600.0	610.0	600.0	600.0	602.5	5.00	0.83			
105	30.3	31.0	31.6	31.8	31.2	0.68	2.17	105	19.8	20.3	20.0	20.6	20.2	0.35	1.73	105	610.0	590.0	600.0	600.0	600.0	8.16	1.36			
120	31.2	31.8	32.4	32.7	32.0	0.67	2.08	120	19.4	19.9	20.0	20.2	19.9	0.34	1.71	120	590.0	590.0	610.0	610.0	600.0	11.55	1.92			
135	31.9	32.5	33.0	33.2	32.7	0.58	1.78	135	19.7	20.0	19.9	20.1	19.9	0.17	0.86	135	610.0	600.0	600.0	610.0	605.0	5.77	0.95			
150	32.2	33.0	33.7	34.0	33.2	0.80	2.41	150	19.5	20.1	19.9	20.1	19.9	0.28	1.42	150	590.0	610.0	590.0	600.0	597.5	9.57	1.60			
165	32.5	33.7	34.0	34.3	33.6	0.79	2.35	165	19.6	20.1	20.0	20.1	20.0	0.24	1.19	165	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			
180	33.1	34.0	34.3	34.8	34.1	0.71	2.10	180	19.6	20.0	20.0	20.1	19.9	0.22	1.11	180	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			
195	33.5	34.3	34.7	35.0	34.4	0.65	1.89	195	19.6	20.0	20.0	20.1	19.9	0.22	1.11	195	590.0	600.0	600.0	600.0	597.5	5.00	0.84			
210	33.8	34.6	35.1	35.2	34.7	0.64	1.84	210	19.7	20.0	20.0	20.1	20.0	0.17	0.87	210	590.0	590.0	600.0	600.0	595.0	5.77	0.97			
225	34.2	34.9	35.2	35.5	35.0	0.56	1.59	225	20.0	20.1	20.0	20.1	20.1	0.06	0.29	225	610.0	600.0	600.0	600.0	602.5	5.00	0.83			
240	34.5	35.1	35.4	35.8	35.2	0.55	1.56	240	19.7	20.1	20.0	20.1	20.0	0.19	0.95	240	600.0	600.0	600.0	590.0	597.5	5.00	0.84			
255	34.8	35.4	35.5	35.9	35.4	0.45	1.28	255	19.7	20.1	20.0	20.2	20.0	0.22	1.08	255	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			
270	34.9	35.4	35.8	36.0	35.5	0.49	1.37	270	19.7	20.1	20.0	20.2	20.0	0.22	1.08	270	600.0	590.0	600.0	590.0	595.0	5.77	0.97			
285	35.0	35.4	35.9	36.0	35.6	0.46	1.31	285	19.7	20.3	20.0	20.4	20.1	0.32	1.57	285	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			
300	35.0	35.8	36.0	36.2	35.8	0.53	1.47	300	19.7	20.3	20.0	20.4	20.1	0.32	1.57	300	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			
315	35.1	35.9	36.1	36.5	35.9	0.59	1.64	315	19.7	20.3	20.0	20.4	20.1	0.32	1.57	315	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00			
330	35.2	36.0	36.2	36.6	36.0	0.59	1.64	330	19.7	20.3	20.0	20.4	20.1	0.32	1.57	330	590.0	600.0	600.0	600.0	597.5	5.00	0.84			
345	35.2	36.0	36.2	36.7	36.0	0.62	1.73	345	19.9	20.3	20.0	20.4	20.2	0.24	1.18	345	600.0	590.0	590.0	600.0	595.0	5.77	0.97			
360	35.2	36.0	36.3	36.7	36.1	0.64	1.76	360	19.9	20.4	20.2	20.4	20.2	0.24	1.17	360	600.0	600.0	610.0	600.0	602.5	5.00	0.83			

Tabla C25 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 15 (Líquido constante=500ml).

Temperatura (°C)								Potencial (V)								Corriente (mA)							
Tiempo (minutos)	Rr150.1	Rr150.2	Rr150.3	Rr150.4	Mé debate	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Rr150.1	Rr150.2	Rr150.3	Rr150.4	Mé debate	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Rr150.1	Rr150.2	Rr150.3	Rr150.4	Mé debate	de	CV (%)
0	14.0	14.0	13.3	13.8	13.8	0.33	2.40	0	21.0	21.1	20.8	21.5	21.1	0.29	1.40	0	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00
15	17.8	18.0	18.9	18.4	18.3	0.49	2.66	15	21.0	21.1	20.8	21.5	21.1	0.29	1.40	15	650.0	650.0	650.0	650.0	650.0	0.00	0.00
30	21.6	22.0	21.9	21.8	21.8	0.17	0.78	30	19.5	19.5	19.8	20.0	19.7	0.24	1.24	30	630.0	630.0	640.0	630.0	632.5	5.00	0.79
45	24.2	24.4	25.0	24.8	24.6	0.37	1.48	45	18.6	18.8	18.7	19.2	18.8	0.26	1.40	45	620.0	620.0	620.0	630.0	622.5	5.00	0.80
60	26.3	26.2	27.4	27.8	26.9	0.80	2.96	60	18.3	18.2	18.7	18.5	18.4	0.22	1.20	60	620.0	610.0	640.0	630.0	625.0	12.91	2.07
75	28.0	28.3	29.0	28.9	28.6	0.48	1.68	75	17.6	17.9	17.8	17.8	17.8	0.13	0.71	75	610.0	610.0	610.0	610.0	610.0	0.00	0.00
90	29.1	29.8	31.0	30.1	30.0	0.79	2.62	90	17.5	17.7	17.6	17.5	17.6	0.10	0.54	90	610.0	610.0	610.0	610.0	610.0	0.00	0.00
105	30.3	31.0	31.6	31.4	31.1	0.57	1.85	105	17.3	17.3	17.4	17.4	17.4	0.06	0.33	105	600.0	600.0	610.0	610.0	605.0	5.77	0.95
120	31.3	31.9	32.4	32.3	32.0	0.50	1.56	120	17.1	17.3	17.2	17.3	17.2	0.10	0.56	120	600.0	610.0	600.0	610.0	605.0	5.77	0.95
135	32.0	32.6	33.1	33.0	32.7	0.50	1.53	135	17.1	17.2	17.2	17.0	17.1	0.10	0.56	135	600.0	610.0	610.0	600.0	605.0	5.77	0.95
150	32.5	33.1	33.8	33.6	33.3	0.58	1.75	150	17.1	17.0	16.9	17.0	17.0	0.08	0.48	150	610.0	600.0	600.0	600.0	602.5	5.00	0.83
165	33.0	33.9	34.0	34.1	33.8	0.51	1.50	165	17.0	17.0	16.9	17.0	17.0	0.05	0.29	165	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00
180	33.4	34.1	34.4	34.4	34.1	0.47	1.38	180	17.0	17.0	16.9	17.0	17.0	0.05	0.29	180	600.0	610.0	600.0	600.0	602.5	5.00	0.83
195	34.0	34.5	34.7	34.9	34.5	0.38	1.12	195	17.0	16.9	16.9	17.0	17.0	0.06	0.34	195	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00
210	34.2	34.8	35.0	35.0	34.8	0.38	1.09	210	17.0	16.9	16.9	17.0	17.0	0.06	0.34	210	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00
225	34.5	35.0	35.2	35.4	35.0	0.39	1.10	225	17.0	16.9	16.9	17.0	17.0	0.06	0.34	225	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00
240	34.7	35.2	35.4	35.7	35.3	0.42	1.19	240	17.0	16.9	16.9	17.0	17.0	0.06	0.34	240	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00
255	34.9	35.3	35.6	35.9	35.4	0.43	1.21	255	17.0	16.9	16.9	17.0	17.0	0.06	0.34	255	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00
270	35.0	35.4	35.9	36.0	35.6	0.46	1.31	270	17.0	16.9	16.9	17.0	17.0	0.06	0.34	270	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00
285	35.1	35.6	36.0	36.0	35.7	0.43	1.20	285	17.0	16.9	16.9	17.0	17.0	0.06	0.34	285	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00
300	35.2	35.9	36.1	36.3	35.9	0.48	1.31	300	17.0	16.9	16.9	17.0	17.0	0.06	0.34	300	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00
315	35.3	35.9	36.1	36.4	35.9	0.46	1.29	315	17.0	16.9	16.9	17.0	17.0	0.06	0.34	315	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00
330	35.4	35.9	36.1	36.5	36.0	0.46	1.27	330	17.0	16.9	16.9	17.0	17.0	0.06	0.34	330	600.0	590.0	600.0	600.0	597.5	5.00	0.84
345	35.4	36.0	36.2	36.6	36.1	0.50	1.39	345	17.0	17.0	16.9	17.0	17.0	0.05	0.29	345	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00
360	35.4	36.0	36.2	36.6	36.1	0.50	1.39	360	17.0	17.0	16.9	17.0	17.0	0.05	0.29	360	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	0.00	0.00

Tabla C26 – Concentraciones de As, Fe y Mn extraídas en la fase de optimización de la razón líquido-sólido, sus medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación (Líquido constante = 500 ml).

		Concentración Extraída		
		mg/kg		
		As	Fe	Mn
Razón L-S 5	Rz50.1	675,33	3356,82	63,39
	Rz50.2	653,46	3273,03	61,89
	Rz50.3	646,82	3506,59	63,39
	Rz50.4	677,74	3682,21	64,89
	Média	663,34	3454,66	63,39
	dp	15,51	179,85	1,22
	CV(%)	2,34	5,21	1,93
Razón L-S 7,5	Rz75.1	650,62	3350,71	63,33
	Rz75.2	639,86	3340,73	62,33
	Rz75.3	646,92	3566,81	63,59
	Rz75.4	657,13	3617,11	64,09
	Média	648,63	3468,84	63,34
	dp	7,21	143,70	0,74
	CV(%)	1,11	4,14	1,16
Razón L-S 10	Rz100.1	671,22	4784,68	68,38
	Rz100.2	685,20	4679,17	67,78
	Rz100.3	657,48	4299,34	66,78
	Rz100.4	699,36	4621,82	67,98
	Média	678,32	4596,25	67,73
	dp	18,03	209,12	0,68
	CV(%)	2,66	4,55	1,00
Razón L-S 12,5	Rz125.1	598,10	3170,23	56,54
	Rz125.2	627,67	3243,77	58,43
	Rz125.3	629,06	3669,08	62,19
	Rz125.4	674,34	3763,38	63,68
	Média	632,29	3461,62	60,21
	dp	31,46	298,03	3,30
	CV(%)	4,98	8,61	5,48
Razón L-S 15	Rz150.1	564,16	3166,99	52,67
	Rz150.2	555,48	3103,17	51,27
	Rz150.3	587,72	3289,98	54,38
	Rz150.4	627,35	3620,01	58,68
	Média	583,68	3295,03	54,25
	dp	32,14	230,10	3,21
	CV(%)	5,51	6,98	5,93

Tabla C27 – Concentraciones de As, Fe y Mn asimilables en el residuo de la muestra después la fase de optimización de la razón líquido-sólido, sus medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación (Líquido constante = 500 ml).

		Concentración Asimilable		
		mg/kg		
		As	Fe	Mn
Razón L-S 5	Rz50.1	15,35	730,60	11,91
	Rz50.2	20,63	871,39	12,69
	Rz50.3	17,48	842,31	12,45
	Rz50.4	13,52	825,35	11,93
	Média	16,75	817,41	12,25
	dp	3,05	60,92	0,39
	CV(%)	18,23	7,45	3,17
Razón L-S 7,5	Rz75.1	12,45	659,07	12,97
	Rz75.2	13,79	700,03	12,47
	Rz75.3	16,98	818,49	12,47
	Rz75.4	14,84	747,31	12,19
	Média	14,51	731,23	12,53
	dp	1,91	68,44	0,33
	CV(%)	13,18	9,36	2,61
Razón L-S 10	Rz100.1	13,26	553,39	11,14
	Rz100.2	14,55	523,72	10,05
	Rz100.3	12,98	484,67	11,39
	Rz100.4	14,80	612,74	11,63
	Média	13,90	543,63	11,05
	dp	0,91	53,99	0,70
	CV(%)	6,55	9,93	6,29
Razón L-S 12,5	Rz125.1	16,64	681,64	14,27
	Rz125.2	24,39	971,84	15,38
	Rz125.3	14,58	579,37	13,26
	Rz125.4	20,41	727,53	14,05
	Média	19,01	740,10	14,24
	dp	4,32	166,45	0,87
	CV(%)	22,75	22,49	6,14
Razón L-S 15	Rz150.1	24,58	976,96	18,23
	Rz150.2	29,11	1173,76	17,99
	Rz150.3	18,83	665,26	14,58
	Rz150.4	25,97	989,18	17,49
	Média	24,62	951,29	17,07
	dp	4,30	210,87	1,69
	CV(%)	17,47	22,17	9,90

Tabla C28 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la corriente eléctrica sin corriente eléctrica aplicada.

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)							Tiempo (minutos)	Potencial (V)							Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)						
	CE00.1	CE00.2	CE00.3	CE00.4	Media	de	CV (%)		CE00.1	CE00.2	CE00.3	CE00.4	Media	de	CV (%)		CE00.1	CE00.2	CE00.3	CE00.4	Media	de	CV (%)
0	15,3	15,3	15,1	16,1	15,5	0,44	2,87	0	0,0	0,0	0,0	0,0											
15	15,7	15,6	15,2	16,5	15,8	0,54	3,46	15	0,0	0,0	0,0	0,0											
30	15,8	15,8	15,3	16,5	15,9	0,49	3,11	30	0,0	0,0	0,0	0,0											
45	16,0	16,0	15,4	16,5	16,0	0,45	2,82	45	0,0	0,0	0,0	0,0											
60	16,0	16,1	15,5	16,5	16,0	0,41	2,57	60	0,0	0,0	0,0	0,0											
75	16,1	16,2	15,6	16,5	16,1	0,37	2,32	75	0,0	0,0	0,0	0,0											
90	16,1	16,2	15,7	16,5	16,1	0,33	2,05	90	0,0	0,0	0,0	0,0											
105	16,4	16,4	15,8	16,6	16,3	0,35	2,13	105	0,0	0,0	0,0	0,0											
120	16,7	16,7	15,9	16,6	16,5	0,39	2,34	120	0,0	0,0	0,0	0,0											
135	16,9	16,9	16,0	16,8	16,7	0,44	2,62	135	0,0	0,0	0,0	0,0											
150	16,9	16,9	16,1	16,9	16,7	0,40	2,40	150	0,0	0,0	0,0	0,0											
165	16,9	16,9	16,1	17,0	16,7	0,42	2,51	165	0,0	0,0	0,0	0,0											
180	16,9	16,9	16,1	17,0	16,7	0,42	2,51	180	0,0	0,0	0,0	0,0											
195	16,9	17,0	16,2	17,0	16,8	0,39	2,30	195	0,0	0,0	0,0	0,0											
210	17,0	17,0	16,2	17,0	16,8	0,40	2,38	210	0,0	0,0	0,0	0,0											
225	17,0	17,1	16,3	17,0	16,9	0,37	2,19	225	0,0	0,0	0,0	0,0											
240	17,0	17,2	16,3	17,1	16,9	0,41	2,42	240	0,0	0,0	0,0	0,0											
255	17,1	17,3	16,5	17,1	17,0	0,35	2,04	255	0,0	0,0	0,0	0,0											
270	17,1	17,5	16,5	17,1	17,1	0,41	2,42	270	0,0	0,0	0,0	0,0											
285	17,2	17,6	16,7	17,2	17,2	0,37	2,15	285	0,0	0,0	0,0	0,0											
300	17,3	17,7	16,8	17,3	17,3	0,37	2,13	300	0,0	0,0	0,0	0,0											
315	17,5	17,9	16,9	17,5	17,5	0,41	2,36	315	0,0	0,0	0,0	0,0											
330	17,8	18,0	17,0	17,6	17,6	0,43	2,45	330	0,0	0,0	0,0	0,0											
345	17,9	18,0	17,0	17,7	17,7	0,45	2,55	345	0,0	0,0	0,0	0,0											
360	17,9	18,0	17,0	17,7	17,7	0,45	2,55	360	0,0	0,0	0,0	0,0											

Tabla C29 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la corriente eléctrica aplicada de 200 mA.

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)							Tiempo (minutos)	Potencial (V)							Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)						
	CE20.1	CE20.2	CE20.3	CE20.4	Media	de	CV (%)		CE20.1	CE20.2	CE20.3	CE20.4	Media	de	CV (%)		CE20.1	CE20.2	CE20.3	CE20.4	Media	de	CV (%)
0	15,6	15,0	14,3	0,0	15,0	0,65	4,35	0	10,1	10,8	10,2	0,0	10,4	0,38	3,65	0	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00
15	16,2	15,9	15,0	0,0	15,7	0,62	3,98	15	10,9	10,8	10,2	0,0	10,6	0,38	3,56	15	190,0	200,0	220,0	0,0	203,3	15,28	7,51
30	17,0	16,5	15,5	0,0	16,3	0,76	4,68	30	10,9	10,6	9,8	0,0	10,4	0,57	5,45	30	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00
45	17,4	17,1	16,1	0,0	16,9	0,68	4,04	45	10,9	10,6	9,8	0,0	10,4	0,57	5,45	45	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00
60	18,0	17,7	16,9	0,0	17,5	0,57	3,24	60	10,7	10,4	9,8	0,0	10,3	0,46	4,45	60	190,0	200,0	200,0	0,0	196,7	5,77	2,94
75	18,3	18,1	17,1	0,0	17,8	0,64	3,61	75	10,7	10,4	9,8	0,0	10,3	0,46	4,45	75	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00
90	18,8	18,4	17,2	0,0	18,1	0,83	4,59	90	10,6	10,4	9,8	0,0	10,3	0,42	4,06	90	210,0	200,0	200,0	0,0	203,3	5,77	2,84
105	19,1	18,8	17,7	0,0	18,5	0,74	3,98	105	10,6	10,4	9,8	0,0	10,3	0,42	4,06	105	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00
120	19,2	19,0	17,9	0,0	18,7	0,70	3,74	120	10,6	10,4	9,8	0,0	10,3	0,42	4,06	120	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00
135	19,4	19,1	18,0	0,0	18,8	0,74	3,91	135	10,6	10,4	9,8	0,0	10,3	0,42	4,06	135	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00
150	19,9	19,2	18,2	0,0	19,1	0,85	4,47	150	10,5	10,4	9,8	0,0	10,2	0,38	3,70	150	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00
165	20,0	19,5	18,4	0,0	19,3	0,82	4,24	165	10,5	10,4	9,8	0,0	10,2	0,38	3,70	165	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00
180	20,1	19,9	18,7	0,0	19,6	0,76	3,87	180	10,5	10,4	9,8	0,0	10,2	0,38	3,70	180	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00
195	20,2	20,1	18,9	0,0	19,7	0,72	3,67	195	10,5	10,4	9,8	0,0	10,2	0,38	3,70	195	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00
210	20,3	20,1	18,9	0,0	19,8	0,76	3,83	210	10,5	10,4	9,8	0,0	10,2	0,38	3,70	210	190,0	200,0	200,0	0,0	196,7	5,77	2,94
225	20,7	20,1	19,0	0,0	19,9	0,86	4,33	225	10,5	10,4	9,8	0,0	10,2	0,38	3,70	225	200,0	200,0	190,0	0,0	196,7	5,77	2,94
240	20,7	20,3	19,0	0,0	20,0	0,89	4,44	240	10,5	10,4	9,9	0,0	10,3	0,32	3,13	240	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00
255	20,8	20,6	19,1	0,0	20,2	0,93	4,61	255	10,5	10,4	9,9	0,0	10,3	0,32	3,13	255	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00
270	20,9	20,9	19,2	0,0	20,3	0,98	4,83	270	10,5	10,4	9,9	0,0	10,3	0,32	3,13	270	190,0	200,0	200,0	0,0	196,7	5,77	2,94
285	21,0	21,0	19,2	0,0	20,4	1,04	5,09	285	10,5	10,4	9,9	0,0	10,3	0,32	3,13	285	200,0	200,0	190,0	0,0	196,7	5,77	2,94
300	21,0	21,1	19,3	0,0	20,5	1,01	4,94	300	10,5	10,2	10,0	0,0	10,2	0,25	2,46	300	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00
315	21,1	21,2	19,3	0,0	20,5	1,07	5,21	315	10,5	10,2	10,0	0,0	10,2	0,25	2,46	315	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00
330	21,3	21,2	19,5	0,0	20,7	1,01	4,89	330	10,5	10,2	10,0	0,0	10,2	0,25	2,46	330	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00
345	21,3	21,2	19,5	0,0	20,7	1,01	4,89	345	10,5	10,2	10,0	0,0	10,2	0,25	2,46	345	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00
360	21,4	21,3	19,5	0,0	20,7	1,07	5,16	360	10,5	10,2	10,0	0,0	10,2	0,25	2,46	360	200,0	200,0	200,0	0,0	200,0	0,00	0,00

Tabla C30 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la corriente eléctrica aplicada de 400 mA.

Temperatura (°C)								Potencial (V)								Corriente Eléctrica (mA)							
Tiempo (minutos)	CE40.1	CE40.2	CE40.3	CE40.4	Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	CE40.1	CE40.2	CE40.3	CE40.4	Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	CE40.1	CE40.2	CE40.3	CE40.4	Media	de	CV (%)
0	15,6	15,0	14,3	0,0	15,0	0,65	4,35	0	10,9	10,8	11,2	0,0	11,0	0,21	1,90	0	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00
15	17,0	16,6	16,0	0,0	16,5	0,50	3,04	15	10,9	10,8	11,2	0,0	11,0	0,21	1,90	15	400,0	400,0	410,0	0,0	403,3	5,77	1,43
30	18,3	18,0	17,0	0,0	17,8	0,68	3,83	30	10,9	10,8	11,1	0,0	10,9	0,15	1,40	30	400,0	410,0	410,0	0,0	406,7	5,77	1,42
45	19,3	19,0	18,2	0,0	18,8	0,57	3,02	45	10,9	10,7	11,0	0,0	10,9	0,15	1,41	45	410,0	400,0	410,0	0,0	406,7	5,77	1,42
60	20,3	20,0	19,1	0,0	19,8	0,62	3,15	60	10,7	10,6	10,9	0,0	10,7	0,15	1,42	60	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00
75	21,3	21,0	20,3	0,0	20,9	0,51	2,46	75	10,7	10,6	10,9	0,0	10,7	0,15	1,42	75	410,0	400,0	410,0	0,0	406,7	5,77	1,42
90	21,9	21,6	20,6	0,0	21,4	0,68	3,19	90	10,6	10,6	10,7	0,0	10,6	0,06	0,54	90	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00
105	22,7	22,1	21,1	0,0	22,0	0,81	3,68	105	10,6	10,6	10,7	0,0	10,6	0,06	0,54	105	400,0	410,0	400,0	0,0	403,3	5,77	1,43
120	22,9	22,7	21,8	0,0	22,5	0,59	2,61	120	10,6	10,6	10,7	0,0	10,6	0,06	0,54	120	400,0	410,0	400,0	0,0	403,3	5,77	1,43
135	23,2	23,0	22,0	0,0	22,7	0,64	2,83	135	10,6	10,5	10,7	0,0	10,6	0,10	0,94	135	410,0	400,0	400,0	0,0	403,3	5,77	1,43
150	23,9	23,2	22,5	0,0	23,2	0,70	3,02	150	10,5	10,5	10,7	0,0	10,6	0,12	1,09	150	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00
165	24,0	23,6	22,8	0,0	23,5	0,61	2,60	165	10,5	10,5	10,7	0,0	10,6	0,12	1,09	165	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00
180	24,3	24,0	23,0	0,0	23,8	0,68	2,86	180	10,5	10,5	10,7	0,0	10,6	0,12	1,09	180	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00
195	24,5	24,2	23,1	0,0	23,9	0,74	3,08	195	10,5	10,5	10,7	0,0	10,6	0,12	1,09	195	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00
210	24,9	24,3	23,1	0,0	24,1	0,92	3,80	210	10,5	10,5	10,7	0,0	10,6	0,12	1,09	210	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00
225	25,0	24,5	23,5	0,0	24,3	0,76	3,14	225	10,5	10,5	10,7	0,0	10,6	0,12	1,09	225	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00
240	25,0	24,7	23,7	0,0	24,5	0,68	2,78	240	10,5	10,5	10,7	0,0	10,6	0,12	1,09	240	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00
255	25,1	24,9	23,9	0,0	24,6	0,64	2,61	255	10,5	10,5	10,7	0,0	10,6	0,12	1,09	255	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00
270	25,2	25,0	24,0	0,0	24,7	0,64	2,60	270	10,5	10,5	10,7	0,0	10,6	0,12	1,09	270	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00
285	25,3	25,1	24,0	0,0	24,8	0,70	2,82	285	10,5	10,5	10,7	0,0	10,6	0,12	1,09	285	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00
300	25,5	25,4	24,0	0,0	25,0	0,84	3,36	300	10,5	10,5	10,7	0,0	10,6	0,12	1,09	300	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00
315	25,6	25,6	24,1	0,0	25,1	0,87	3,45	315	10,5	10,5	10,7	0,0	10,6	0,12	1,09	315	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00
330	25,9	25,8	24,1	0,0	25,3	1,01	4,00	330	10,5	10,5	10,7	0,0	10,6	0,12	1,09	330	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00
345	25,9	25,9	24,1	0,0	25,3	1,04	4,11	345	10,5	10,5	10,7	0,0	10,6	0,12	1,09	345	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00
360	25,9	26,0	24,1	0,0	25,3	1,07	4,22	360	10,5	10,5	10,7	0,0	10,6	0,12	1,09	360	400,0	400,0	400,0	0,0	400,0	0,00	0,00

Tabla C31 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la corriente eléctrica aplicada de 600 mA.

Temperatura (°C)								Potencial (V)								Corriente Eléctrica (mA)							
Tiempo (minutos)	CE60.1	CE60.2	CE60.3	CE60.4	Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	CE60.1	CE60.2	CE60.3	CE60.4	Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	CE60.1	CE60.2	CE60.3	CE60.4	Media	de	CV (%)
0	12,0	13,0	13,1	13,0	12,8	0,52	4,06	0	23,9	23,3	22,7	22,7	23,2	0,57	2,48	0	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
15	16,9	18,0	18,4	18,1	17,9	0,66	3,67	15	23,9	23,3	22,7	22,7	23,2	0,57	2,48	15	670,0	670,0	680,0	650,0	667,5	12,58	1,89
30	20,4	21,0	21,4	21,3	21,0	0,45	2,14	30	21,8	21,2	20,8	21,1	21,2	0,42	1,98	30	630,0	620,0	630,0	630,0	627,5	5,00	0,80
45	23,3	23,5	24,0	24,0	23,7	0,36	1,50	45	20,9	20,7	20,2	20,3	20,5	0,33	1,61	45	610,0	620,0	620,0	620,0	617,5	5,00	0,81
60	25,2	25,7	26,1	26,9	26,0	0,72	2,77	60	20,5	20,3	19,7	20,3	20,2	0,35	1,71	60	610,0	620,0	620,0	620,0	617,5	5,00	0,81
75	27,3	27,9	27,9	28,2	27,8	0,38	1,36	75	20,4	20,3	19,1	19,4	19,8	0,65	3,27	75	610,0	630,0	600,0	600,0	610,0	14,14	2,32
90	28,8	29,0	29,4	28,5	28,9	0,38	1,31	90	20,1	19,8	19,1	19,4	19,6	0,44	2,24	90	610,0	610,0	610,0	610,0	610,0	0,00	0,00
105	29,9	30,1	30,1	30,7	30,2	0,35	1,15	105	19,9	19,5	18,9	19,2	19,4	0,43	2,20	105	610,0	610,0	590,0	600,0	602,5	9,57	1,59
120	31,1	31,0	31,3	31,3	31,2	0,15	0,48	120	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	120	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
135	31,8	31,8	32,0	32,2	32,0	0,19	0,60	135	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	135	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
150	32,1	32,4	32,3	32,9	32,4	0,34	1,05	150	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	150	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
165	32,8	32,9	33,0	33,2	33,0	0,17	0,52	165	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	165	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
180	33,2	33,1	33,3	33,9	33,4	0,36	1,08	180	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	180	610,0	600,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
195	33,4	33,6	33,8	34,2	33,8	0,34	1,01	195	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	195	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
210	33,9	33,9	34,1	34,4	34,1	0,24	0,69	210	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	210	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
225	34,0	34,1	34,2	34,9	34,3	0,41	1,19	225	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	225	610,0	600,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
240	34,3	34,3	34,4	35,0	34,5	0,34	0,98	240	19,6	19,3	19,1	19,2	19,3	0,22	1,12	240	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
255	34,4	34,4	34,8	35,1	34,7	0,34	0,98	255	19,6	19,3	19,1	19,2	19,3	0,22	1,12	255	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
270	34,6	34,6	35,0	35,3	34,9	0,34	0,98	270	19,8	19,3	19,1	19,2	19,4	0,31	1,61	270	610,0	600,0	600,0	600,0	602,5	5,00	0,83
285	34,8	34,8	35,0	35,4	35,0	0,28	0,81	285	19,6	19,3	19,1	19,2	19,3	0,22	1,12	285	600,0	590,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
300	34,9	34,9	35,1	35,7	35,2	0,38	1,08	300	19,6	19,4	19,3	19,2	19,4	0,17	0,88	300	600,0	600,0	590,0	600,0	597,5	5,00	0,84
315	34,9	35,0	35,4	35,9	35,3	0,45	1,29	315	19,6	19,4	19,3	19,2	19,4	0,17	0,88	315	590,0	600,0	600,0	600,0	597,5	5,00	0,84
330	35,0	35,1	35,6	36,0	35,4	0,46	1,31	330	19,8	19,4	19,3	19,2	19,4	0,26	1,35	330	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
345	35,0	35,2	35,8	36,1	35,5	0,51	1,44	345	19,8	19,4	19,3	19,2	19,4	0,26	1,35	345	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00
360	35,0	35,3	35,9	36,1	35,6	0,51	1,44	360	19,8	19,4	19,3	19,2	19,4	0,26	1,35	360	600,0	600,0	600,0	600,0	600,0	0,00	0,00

Tabla C32 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la corriente eléctrica aplicada de 800 mA.

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)				Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Potencial (V)				Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)				Media	de	CV (%)
	CE80.1	CE80.2	CE80.3	CE80.4					CE80.1	CE80.2	CE80.3	CE80.4					CE80.1	CE80.2	CE80.3	CE80.4			
0	15,2	15,0	14,3	0,0	14,8	0,47	3,19	0	19,8	20,6	21,3	0,0	20,6	0,75	3,65	0	800,0	800,0	800,0	0,0	800,0	0,00	0,00
15	20,3	21,1	19,8	0,0	20,4	0,66	3,21	15	19,8	20,6	21,3	0,0	20,6	0,75	3,65	15	830,0	880,0	920,0	0,0	876,7	45,09	5,14
30	25,2	25,7	24,4	0,0	25,1	0,66	2,61	30	19,1	18,8	18,7	0,0	18,9	0,21	1,10	30	850,0	840,0	830,0	0,0	840,0	10,00	1,19
45	28,5	28,8	28,0	0,0	28,4	0,40	1,42	45	18,0	17,9	17,9	0,0	17,9	0,06	0,32	45	830,0	830,0	830,0	0,0	830,0	0,00	0,00
60	31,0	31,4	31,0	0,0	31,1	0,23	0,74	60	17,3	17,4	17,3	0,0	17,3	0,06	0,33	60	820,0	810,0	830,0	0,0	820,0	10,00	1,22
75	33,8	34,3	33,6	0,0	33,9	0,36	1,06	75	16,9	17,2	16,9	0,0	17,0	0,17	1,02	75	820,0	820,0	820,0	0,0	820,0	0,00	0,00
90	35,0	35,8	34,2	0,0	35,0	0,80	2,29	90	16,6	16,8	16,5	0,0	16,6	0,15	0,92	90	810,0	800,0	800,0	0,0	803,3	5,77	0,72
105	36,9	37,0	35,7	0,0	36,5	0,72	1,98	105	16,4	16,8	16,5	0,0	16,6	0,21	1,26	105	810,0	810,0	810,0	0,0	810,0	0,00	0,00
120	37,3	38,0	36,9	0,0	37,4	0,56	1,49	120	16,3	16,7	16,4	0,0	16,5	0,21	1,26	120	810,0	800,0	810,0	0,0	806,7	5,77	0,72
135	38,1	39,0	37,5	0,0	38,2	0,75	1,98	135	16,2	16,7	16,2	0,0	16,4	0,29	1,76	135	800,0	800,0	800,0	0,0	800,0	0,00	0,00
150	39,2	39,4	38,1	0,0	38,9	0,70	1,80	150	16,2	16,7	16,2	0,0	16,4	0,29	1,76	150	810,0	800,0	800,0	0,0	803,3	5,77	0,72
165	39,6	40,1	38,5	0,0	39,4	0,82	2,08	165	16,1	16,7	16,2	0,0	16,3	0,32	1,97	165	800,0	800,0	800,0	0,0	800,0	0,00	0,00
180	40,1	40,7	39,0	0,0	39,9	0,86	2,16	180	16,1	16,7	16,2	0,0	16,3	0,32	1,97	180	800,0	790,0	800,0	0,0	796,7	5,77	0,72
195	40,6	41,3	39,3	0,0	40,4	1,01	2,51	195	16,1	16,8	16,2	0,0	16,4	0,38	2,31	195	800,0	800,0	800,0	0,0	800,0	0,00	0,00
210	41,0	41,6	39,4	0,0	40,7	1,14	2,80	210	16,1	16,8	16,2	0,0	16,4	0,38	2,31	210	800,0	800,0	790,0	0,0	796,7	5,77	0,72
225	41,2	42,0	39,7	0,0	41,0	1,17	2,85	225	16,1	16,8	16,3	0,0	16,4	0,36	2,20	225	800,0	790,0	800,0	0,0	796,7	5,77	0,72
240	41,5	42,4	39,9	0,0	41,3	1,27	3,07	240	16,1	16,9	16,3	0,0	16,4	0,42	2,53	240	800,0	800,0	800,0	0,0	800,0	0,00	0,00
255	41,8	42,6	40,0	0,0	41,5	1,33	3,21	255	16,1	16,9	16,3	0,0	16,4	0,42	2,53	255	800,0	800,0	800,0	0,0	800,0	0,00	0,00
270	42,2	42,7	40,1	0,0	41,7	1,38	3,31	270	16,1	16,9	16,3	0,0	16,4	0,42	2,53	270	800,0	800,0	790,0	0,0	796,7	5,77	0,72
285	42,3	42,9	40,4	0,0	41,9	1,31	3,12	285	16,1	16,9	16,4	0,0	16,5	0,40	2,45	285	810,0	800,0	800,0	0,0	803,3	5,77	0,72
300	42,5	43,0	40,6	0,0	42,0	1,27	3,01	300	15,9	16,9	16,5	0,0	16,4	0,50	3,06	300	800,0	790,0	800,0	0,0	796,7	5,77	0,72
315	42,7	43,1	40,7	0,0	42,2	1,29	3,05	315	15,9	16,9	16,6	0,0	16,5	0,51	3,12	315	800,0	790,0	800,0	0,0	796,7	5,77	0,72
330	42,8	43,1	40,9	0,0	42,3	1,19	2,82	330	15,9	17,1	16,4	0,0	16,5	0,60	3,66	330	790,0	800,0	790,0	0,0	793,3	5,77	0,73
345	42,8	43,2	40,9	0,0	42,3	1,23	2,91	345	16,0	17,1	16,5	0,0	16,5	0,55	3,33	345	800,0	800,0	790,0	0,0	796,7	5,77	0,72
360	42,8	43,2	40,9	0,0	42,3	1,23	2,91	360	16,0	17,1	16,6	0,0	16,6	0,55	3,32	360	790,0	790,0	800,0	0,0	793,3	5,77	0,73

Tabla C33 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la corriente eléctrica aplicada de 1000 mA.

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)				Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Potencial (V)				Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)				Media	de	CV (%)
	CE100.1	CE100.2	CE100.3	CE100.4					CE100.1	CE100.2	CE100.3	CE100.4					CE100.1	CE100.2	CE100.3	CE100.4			
0	15,8	15,0	15,0	0,0	15,3	0,46	3,03	0	25,4	25,9	26,4	0,0	25,9	0,50	1,93	0	1000,0	1000,0	1000,0	0,0	1000,0	0,00	0,00
15	25,1	25,8	25,5	0,0	25,5	0,35	1,38	15	25,4	25,8	26,4	0,0	25,9	0,50	1,95	15	1180,0	1200,0	1220,0	0,0	1200,0	20,00	1,67
30	32,0	32,5	31,0	0,0	31,8	0,76	2,40	30	21,8	21,7	22,0	0,0	21,8	0,15	0,70	30	1060,0	1070,0	1060,0	0,0	1063,3	5,77	0,54
45	36,2	36,6	36,1	0,0	36,3	0,26	0,73	45	20,6	20,5	20,8	0,0	20,6	0,15	0,74	45	1030,0	1040,0	1040,0	0,0	1036,7	5,77	0,56
60	40,0	40,0	40,0	0,0	40,0	0,00	0,00	60	20,6	19,8	20,0	0,0	20,1	0,42	2,07	60	1060,0	1030,0	1030,0	0,0	1040,0	17,32	1,67
75	43,5	43,6	43,7	0,0	43,6	0,10	0,23	75	19,5	19,3	19,6	0,0	19,5	0,15	0,78	75	1020,0	1030,0	1030,0	0,0	1026,7	5,77	0,56
90	45,0	45,1	44,7	0,0	44,9	0,21	0,46	90	19,2	18,8	19,0	0,0	19,0	0,20	1,05	90	1010,0	1000,0	1000,0	0,0	1003,3	5,77	0,58
105	47,1	46,6	46,1	0,0	46,6	0,50	1,07	105	19,1	18,8	19,0	0,0	19,0	0,15	0,81	105	1010,0	1010,0	1010,0	0,0	1010,0	0,00	0,00
120	47,9	47,6	47,9	0,0	47,8	0,17	0,36	120	18,9	18,7	18,8	0,0	18,8	0,10	0,53	120	1000,0	1010,0	1010,0	0,0	1006,7	5,77	0,57
135	48,8	48,8	48,5	0,0	48,7	0,17	0,36	135	18,9	18,6	18,6	0,0	18,7	0,17	0,93	135	1010,0	1010,0	1000,0	0,0	1006,7	5,77	0,57
150	50,0	49,5	49,0	0,0	49,5	0,50	1,01	150	18,7	18,5	18,6	0,0	18,6	0,10	0,54	150	1000,0	1000,0	1000,0	0,0	1000,0	0,00	0,00
165	50,2	49,7	49,5	0,0	49,8	0,36	0,72	165	18,7	18,5	18,6	0,0	18,6	0,10	0,54	165	1010,0	1000,0	1000,0	0,0	1003,3	5,77	0,58
180	50,9	50,4	50,0	0,0	50,4	0,45	0,89	180	18,6	18,5	18,6	0,0	18,6	0,06	0,31	180	1010,0	1010,0	1000,0	0,0	1006,7	5,77	0,57
195	51,2	51,0	50,5	0,0	50,9	0,36	0,71	195	18,5	18,4	18,6	0,0	18,5	0,10	0,54	195	1000,0	1010,0	1000,0	0,0	1003,3	5,77	0,58
210	51,5	51,4	50,6	0,0	51,2	0,49	0,96	210	18,5	18,4	18,6	0,0	18,5	0,10	0,54	210	1010,0	1000,0	1010,0	0,0	1006,7	5,77	0,57
225	51,8	51,8	50,9	0,0	51,5	0,52	1,01	225	18,3	18,4	18,5	0,0	18,4	0,10	0,54	225	1000,0	1010,0	990,0	0,0	1000,0	10,00	1,00
240	52,0	51,9	51,0	0,0	51,6	0,55	1,07	240	18,3	18,2	18,6	0,0	18,4	0,21	1,13	240	1000,0	1000,0	1000,0	0,0	1000,0	0,00	0,00
255	52,1	52,0	51,1	0,0	51,7	0,55	1,06	255	18,3	18,2	18,6	0,0	18,4	0,21	1,13	255	1000,0	1000,0	1000,0	0,0	1000,0	0,00	0,00
270	52,3	52,1	51,2	0,0	51,9	0,59	1,13	270	18,3	18,2	18,6	0,0	18,4	0,21	1,13	270	1000,0	1000,0	1000,0	0,0	1000,0	0,00	0,00
285	52,5	52,1	51,4	0,0	52,0	0,56	1,07	285	18,3	18,2	18,6	0,0	18,4	0,21	1,13	285	1000,0	1000,0	1000,0	0,0	1000,0	0,00	0,00
300	52,7	52,6	51,5	0,0	52,3	0,67	1,27	300	18,3	18,2	18,6	0,0	18,4	0,21	1,13	300	1000,0	1000,0	1000,0	0,0	1000,0	0,00	0,00
315	52,9	52,8	51,5	0,0	52,4	0,78	1,49	315	18,3	18,2	18,6	0,0	18,4	0,21	1,13	315	1010,0	1000,0	1000,0	0,0	1003,3	5,77	0,58
330	53,0	52,8	51,5	0,0	52,4	0,81	1,55	330	18,2	18,2	18,6	0,0	18,3	0,23	1,26	330	1000,0	1000,0	1000,0	0,0	1000,0	0,00	0,00
345	53,0	52,8	51,5	0,0	52,4	0,81	1,55	345	18,2	18,2	18,6	0,0	18,3	0,23	1,26	345	1000,0	1000,0	990,0	0,0	996,7	5,77	0,58
360	53,0	52,8	51,5	0,0	52,4	0,81	1,55	360	18,2	18,2	18,7	0,0	18,4	0,29	1,57	360	990,0	1000,0	1000,0	0,0	996,7	5,77	0,58

Tabla C34 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la corriente eléctrica aplicada de 2500 mA.

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)				Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Potencial (V)				Media	de	CV (%)	Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)				Media	de	CV (%)
	CE250.1	CE250.2	CE250.3	CE250.4					CE250.1	CE250.2	CE250.3	CE250.4					CE250.1	CE250.2	CE250.3	CE250.4			
0	15,0	13,0	14,0	0,0	14,0	1,00	7,14	0	31,6	31,6	31,6	0,0	31,6	0,00	0,00	0	1350,0	1310,0	1360,0	0,0	1340,0	26,46	1,97
15	30,6	30,3	30,5	0,0	30,5	0,15	0,50	15	31,6	31,6	31,6	0,0	31,6	0,00	0,00	15	1740,0	1740,0	1750,0	0,0	1743,3	5,77	0,33
30	50,0	46,1	49,7	0,0	48,6	2,17	4,47	30	31,6	31,6	31,6	0,0	31,6	0,00	0,00	30	2220,0	2040,0	2220,0	0,0	2160,0	103,92	4,81
45	66,0	62,0	66,0	0,0	64,7	2,31	3,57	45	31,6	31,6	31,6	0,0	31,6	0,00	0,00	45	2430,0	2170,0	2510,0	0,0	2370,0	177,76	7,50
60	76,9	74,9	79,6	0,0	77,1	2,36	3,06	60	31,6	31,6	31,6	0,0	31,6	0,00	0,00	60	2490,0	2350,0	2610,0	0,0	2483,3	130,13	5,24
75	86,0	86,2	87,8	0,0	86,7	0,99	1,14	75	31,6	31,6	30,3	0,0	31,2	0,75	2,41	75	2680,0	2610,0	2640,0	0,0	2643,3	35,12	1,33
90	91,5	91,7	89,0	0,0	90,7	1,50	1,66	90	29,6	30,2	28,9	0,0	29,6	0,65	2,20	90	2570,0	2600,0	2430,0	0,0	2533,3	90,74	3,58
105	90,5	92,3	91,0	0,0	91,3	0,93	1,02	105	28,8	28,8	29,7	0,0	29,1	0,52	1,79	105	2520,0	2560,0	2560,0	0,0	2546,7	23,09	0,91
120	92,2	92,0	91,0	0,0	91,7	0,64	0,70	120	28,5	28,1	28,8	0,0	28,5	0,35	1,23	120	2510,0	2510,0	2510,0	0,0	2510,0	0,00	0,00
135	91,2	91,1	90,4	0,0	90,9	0,44	0,48	135	28,4	28,1	28,6	0,0	28,4	0,25	0,89	135	2490,0	2560,0	2410,0	0,0	2486,7	75,06	3,02
150	91,9	91,2	89,4	0,0	90,8	1,29	1,42	150	28,4	27,4	28,8	0,0	28,2	0,72	2,56	150	2540,0	2500,0	2440,0	0,0	2493,3	50,33	2,02
165	92,0	90,8	90,0	0,0	90,9	1,01	1,11	165	28,0	27,4	28,8	0,0	28,1	0,70	2,50	165	2490,0	2550,0	2470,0	0,0	2503,3	41,63	1,66
180	92,0	91,1	89,4	0,0	90,8	1,32	1,45	180	28,0	27,0	28,8	0,0	27,9	0,90	3,23	180	2550,0	2520,0	2440,0	0,0	2503,3	56,86	2,27
195	92,2	91,0	91,8	0,0	91,7	0,61	0,67	195	27,5	26,8	29,0	0,0	27,8	1,12	4,05	195	2490,0	2500,0	2490,0	0,0	2493,3	5,77	0,23
210	91,5	90,0	91,2	0,0	90,9	0,79	0,87	210	27,5	26,8	29,0	0,0	27,8	1,12	4,05	210	2530,0	2550,0	2520,0	0,0	2533,3	15,28	0,60
225	92,0	90,2	91,0	0,0	91,1	0,90	0,99	225	27,2	26,4	29,0	0,0	27,5	1,33	4,84	225	2500,0	2500,0	2590,0	0,0	2530,0	51,96	2,05
240	90,7	89,9	90,5	0,0	90,4	0,42	0,46	240	27,2	26,4	28,6	0,0	27,4	1,11	4,06	240	2530,0	2570,0	2620,0	0,0	2573,3	45,09	1,75
255	91,5	89,7	90,0	0,0	90,4	0,96	1,07	255	26,9	25,8	27,5	0,0	26,7	0,86	3,23	255	2500,0	2500,0	2460,0	0,0	2486,7	23,09	0,93
270	91,2	89,0	89,0	0,0	89,7	1,27	1,42	270	26,9	25,8	27,5	0,0	26,7	0,86	3,23	270	2540,0	2540,0	2490,0	0,0	2523,3	28,87	1,14
285	91,3	89,0	89,8	0,0	90,0	1,17	1,30	285	26,5	25,4	27,5	0,0	26,5	1,05	3,97	285	2500,0	2500,0	2500,0	0,0	2500,0	0,00	0,00
300	90,5	88,0	90,1	0,0	89,5	1,34	1,50	300	26,5	25,4	27,5	0,0	26,5	1,05	3,97	300	2540,0	2410,0	2550,0	0,0	2500,0	78,10	3,12
315	90,5	89,0	90,1	0,0	89,9	0,78	0,86	315	26,0	26,2	26,9	0,0	26,4	0,47	1,79	315	2490,0	2600,0	2500,0	0,0	2530,0	60,83	2,40
330	90,0	88,9	89,0	0,0	89,3	0,61	0,68	330	26,2	25,3	26,9	0,0	26,1	0,80	3,07	330	2540,0	2550,0	2530,0	0,0	2540,0	10,00	0,39
345	90,5	89,1	89,1	0,0	89,6	0,81	0,90	345	25,9	24,9	26,7	0,0	25,8	0,90	3,49	345	2510,0	2510,0	2510,0	0,0	2510,0	0,00	0,00
360	90,7	89,3	89,3	0,0	89,8	0,81	0,90	360	25,8	24,9	26,7	0,0	25,8	0,90	3,49	360	2500,0	2500,0	2470,0	0,0	2490,0	17,32	0,70

Tabla C35 – Concentraciones de As, Fe y Mn extraídas en la fase de optimización de la corriente eléctrica, sus medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación.

		Concentración extraída		
		mg/kg		
		As	Fe	Mn
0 mA	CE00.1	572,19	1774,78	47,22
	CE00.2	494,52	1847,05	48,41
	CE00.3			49,02
	CE00.4			
	Média	533,35	1810,91	48,21
	dp	54,92	51,10	0,92
	CV(%)	10,30	2,82	1,90
200 mA	CE20.1	590,34	2226,54	50,61
	CE20.2	628,47	2417,64	54,62
	CE20.3	596,35	2178,35	49,61
	CE20.4			
	Média	605,06	2274,18	51,62
	dp	20,50	126,56	2,65
	CV(%)	3,39	5,57	5,14
400 mA	CE40.1	662,80	2666,82	56,22
	CE40.2	601,35	2435,82	52,01
	CE40.3	586,33	2457,36	52,61
	CE40.4			
	Média	616,83	2520,00	53,61
	dp	40,52	127,60	2,27
	CV(%)	6,57	5,06	4,24
600 mA	CE60.1	650,96	3952,98	66,62
	CE60.2	609,15	3695,31	62,22
	CE60.3	602,52	3959,42	64,21
	CE60.4	582,92	3423,08	57,61
	Média	611,39	3757,70	62,66
	dp	28,64	254,75	3,82
	CV(%)	4,68	6,78	6,09
800 mA	CE80.1	672,57	6391,41	83,02
	CE80.2	718,33	6780,59	87,42
	CE80.3	699,60	6125,19	82,82
	CE80.4			
	Média	696,83	6432,40	84,42
	dp	23,00	329,62	2,60
	CV(%)	3,30	5,12	3,07
1000 mA	CE100.1	675,95	12350,99	154,24
	CE100.2	679,39	11272,22	139,84
	CE100.3	684,38		
	CE100.4			
	Média	679,91	11811,61	147,04
	dp	4,24	762,80	10,19
	CV(%)	0,62	6,46	6,93
2500 mA	CE250.1	327,88	29488,24	330,08
	CE250.2	282,88	32155,23	333,89
	CE250.3			
	CE250.4			
	Média	305,38	30821,73	331,98
	dp	31,82	1885,85	2,69
	CV(%)	10,42	6,12	0,81

Tabla C36 – Concentraciones de As, Fe y Mn asimilables en el residuo en la fase de optimización de la corriente eléctrica, sus medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación.

		Concentración Asimilable		
		mg/kg		
		As	Fe	Mn
0 mA	CE00.1	24,51	668,12	13,32
	CE00.2	22,90	508,15	13,05
	CE00.3	22,36		14,37
	CE00.4			
	Média	23,71	588,14	13,58
	de	1,13	113,12	0,70
	CV(%)	4,79	19,23	5,15
200 mA	CE20.1	25,29	639,16	13,85
	CE20.2	30,60	666,36	14,37
	CE20.3	26,32		15,42
	CE20.4			
	Média	27,41	652,76	14,55
	de	2,81	19,23	0,80
	CV(%)	10,27	2,95	5,52
400 mA	CE40.1	15,17	700,68	12,78
	CE40.2	16,77	647,79	14,63
	CE40.3			14,37
	CE40.4			
	Média	15,97	674,23	13,92
	de	1,13	37,39	1,00
	CV(%)	7,07	5,55	7,20
600 mA	CE60.1	10,37	610,33	13,30
	CE60.2	15,44	755,33	14,64
	CE60.3	15,15	845,11	15,42
	CE60.4	10,11	535,66	12,77
	Média	12,77	686,61	14,03
	de	2,92	139,58	1,22
	CV(%)	22,91	20,33	8,67
800 mA	CE80.1	12,51	742,37	12,78
	CE80.2	15,43	780,45	13,03
	CE80.3			
	CE80.4			
	Média	13,97	761,41	12,91
	de	2,06	26,93	0,18
	CV(%)	14,77	3,54	1,41
1000 mA	CE100.1	11,43	775,15	14,89
	CE100.2	11,97	799,73	14,88
	CE100.3			16,23
	CE100.4			
	Média	11,70	787,44	15,33
	de	0,39	17,38	0,78
	CV(%)	3,29	2,21	5,07
2500 mA	CE250.1	14,63	1064,53	15,42
	CE250.2	9,31	1112,37	14,36
	CE250.3			
	CE250.4			
	Média	11,97	1088,45	14,89
	de	3,76	33,83	0,75
	CV(%)	31,43	3,11	5,05

Tabla C37 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las tres repeticiones de la fase de optimización del tiempo de extracción para 1,5 horas (90 minutos).

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)						Tiempo (minutos)	Potencial (V)						Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)					
	T1,5.1	T1,5.2	T1,5.3	Media	de	CV (%)		T1,5.1	T1,5.2	T1,5.3	Media	de	CV (%)		T1,5.1	T1,5.2	T1,5.3	Media	de	CV (%)
0	23,5	23,3	24,0	23,6	0,36	1,53	0	17,9	18,6	17,5	18,0	0,56	3,09	0	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
15	28,7	28,9	28,8	28,8	0,10	0,35	15	17,9	18,6	17,5	18,0	0,56	3,09	15	840,0	860,0	810,0	836,7	25,17	3,01
30	32,7	33,1	33,0	32,9	0,21	0,63	30	17,3	17,5	17,4	17,4	0,10	0,57	30	830,0	840,0	840,0	836,7	5,77	0,69
45	35,8	36,7	36,3	36,3	0,45	1,24	45	16,7	16,8	16,8	16,8	0,06	0,34	45	820,0	820,0	830,0	823,3	5,77	0,70
60	38,3	38,9	39,0	38,7	0,38	0,98	60	16,3	16,4	16,2	16,3	0,10	0,61	60	810,0	810,0	820,0	813,3	5,77	0,71
75	40,3	41,0	41,1	40,8	0,44	1,07	75	16,1	16,4	16,0	16,2	0,21	1,29	75	810,0	820,0	810,0	813,3	5,77	0,71
90	42,0	42,4	42,6	42,3	0,31	0,72	90	15,8	16,0	15,8	15,9	0,12	0,73	90	800,0	800,0	810,0	803,3	5,77	0,72

Tabla C38 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las tres repeticiones de la fase de optimización del tiempo de extracción para 3 horas (180 minutos).

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)						Tiempo (minutos)	Potencial (V)						Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)					
	T3.1	T3.2	T3.3	Media	de	CV (%)		T3.1	T3.2	T3.3	Media	de	CV (%)		T3.1	T3.2	T3.3	Media	de	CV (%)
0	21,5	17,0	17,0	18,5	2,60	14,04	0	17,8	18,8	18,3	18,3	0,50	2,73	0	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
15	26,1	22,3	22,3	23,6	2,19	9,31	15	17,8	18,8	18,3	18,3	0,50	2,73	15	850,0	860,0	850,0	853,3	5,77	0,68
30	29,2	26,6	26,0	27,3	1,70	6,24	30	16,9	17,6	17,4	17,3	0,36	2,08	30	810,0	830,0	800,0	813,3	15,28	1,88
45	32,4	29,4	30,1	30,6	1,57	5,12	45	16,9	17,0	17,4	17,1	0,26	1,55	45	830,0	820,0	830,0	826,7	5,77	0,70
60	34,3	32,2	32,5	33,0	1,14	3,44	60	16,3	16,7	16,8	16,6	0,26	1,59	60	810,0	820,0	810,0	813,3	5,77	0,71
75	36,0	34,0	34,5	34,8	1,04	2,99	75	16,3	16,4	16,5	16,4	0,10	0,61	75	820,0	810,0	810,0	813,3	5,77	0,71
90	37,1	35,7	36,2	36,3	0,71	1,95	90	16,0	16,2	16,5	16,2	0,25	1,55	90	800,0	800,0	810,0	803,3	5,77	0,72
105	38,2	36,9	37,8	37,6	0,67	1,77	105	16,0	16,2	16,3	16,2	0,15	0,94	105	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
120	39,0	37,8	38,9	38,6	0,67	1,73	120	16,0	16,2	16,3	16,2	0,15	0,94	120	800,0	800,0	810,0	803,3	5,77	0,72
135	39,8	38,3	39,6	39,2	0,81	2,08	135	16,0	16,2	16,2	16,1	0,12	0,72	135	800,0	790,0	800,0	796,7	5,77	0,72
150	40,0	39,0	40,2	39,7	0,64	1,62	150	16,0	16,3	16,2	16,2	0,15	0,94	150	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
165	40,9	39,5	41,0	40,5	0,84	2,07	165	16,0	16,3	16,2	16,2	0,15	0,94	165	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
180	41,2	39,9	41,3	40,8	0,78	1,91	180	16,0	16,3	16,2	16,2	0,15	0,94	180	800,0	800,0	790,0	796,7	5,77	0,72

Tabla C39 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las tres repeticiones de la fase de optimización del tiempo de extracción para 6 horas (360 minutos).

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)						Tiempo (minutos)	Potencial (V)						Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)					
	T6.1	T6.2	T6.3	Media	de	CV (%)		T6.1	T6.2	T6.3	Media	de	CV (%)		T6.1	T6.2	T6.3	Media	de	CV (%)
0	15,2	15,0	14,3	14,8	0,47	3,19	0	19,8	20,6	21,3	20,6	0,75	3,65	0	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
15	20,3	21,1	19,8	20,4	0,66	3,21	15	19,8	20,6	21,3	20,6	0,75	3,65	15	830,0	880,0	920,0	876,7	45,09	5,14
30	25,2	25,7	24,4	25,1	0,66	2,61	30	19,1	18,8	18,7	18,9	0,21	1,10	30	850,0	840,0	830,0	840,0	10,00	1,19
45	28,5	28,8	28,0	28,4	0,40	1,42	45	18,0	17,9	17,9	17,9	0,06	0,32	45	830,0	830,0	830,0	830,0	0,00	0,00
60	31,0	31,4	31,0	31,1	0,23	0,74	60	17,3	17,4	17,3	17,3	0,06	0,33	60	820,0	810,0	830,0	820,0	10,00	1,22
75	33,8	34,3	33,6	33,9	0,36	1,06	75	16,9	17,2	16,9	17,0	0,17	1,02	75	820,0	820,0	820,0	820,0	0,00	0,00
90	35,0	35,8	34,2	35,0	0,80	2,29	90	16,6	16,8	16,5	16,6	0,15	0,92	90	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
105	36,9	37,0	35,7	36,5	0,72	1,98	105	16,4	16,8	16,5	16,6	0,21	1,26	105	810,0	810,0	810,0	810,0	0,00	0,00
120	37,3	38,0	36,9	37,4	0,56	1,49	120	16,3	16,7	16,4	16,5	0,21	1,26	120	810,0	800,0	810,0	806,7	5,77	0,72
135	38,1	39,0	37,5	38,2	0,75	1,98	135	16,2	16,7	16,2	16,4	0,29	1,76	135	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
150	39,2	39,4	38,1	38,9	0,70	1,80	150	16,2	16,7	16,2	16,4	0,29	1,76	150	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
165	39,6	40,1	38,5	39,4	0,82	2,08	165	16,1	16,7	16,2	16,3	0,32	1,97	165	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
180	40,1	40,7	39,0	39,9	0,86	2,16	180	16,1	16,7	16,2	16,3	0,32	1,97	180	800,0	790,0	800,0	796,7	5,77	0,72
195	40,6	41,3	39,3	40,4	1,01	2,51	195	16,1	16,8	16,2	16,4	0,38	2,31	195	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
210	41,0	41,6	39,4	40,7	1,14	2,80	210	16,1	16,8	16,2	16,4	0,38	2,31	210	800,0	800,0	790,0	796,7	5,77	0,72
225	41,2	42,0	39,7	41,0	1,17	2,85	225	16,1	16,8	16,3	16,4	0,36	2,20	225	800,0	790,0	800,0	796,7	5,77	0,72
240	41,5	42,4	39,9	41,3	1,27	3,07	240	16,1	16,9	16,3	16,4	0,42	2,53	240	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
255	41,8	42,6	40,0	41,5	1,33	3,21	255	16,1	16,9	16,3	16,4	0,42	2,53	255	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
270	42,2	42,7	40,1	41,7	1,38	3,31	270	16,1	16,9	16,3	16,4	0,42	2,53	270	800,0	800,0	790,0	796,7	5,77	0,72
285	42,3	42,9	40,4	41,9	1,31	3,12	285	16,1	16,9	16,4	16,5	0,40	2,45	285	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
300	42,5	43,0	40,6	42,0	1,27	3,01	300	15,9	16,9	16,5	16,4	0,50	3,06	300	800,0	790,0	800,0	796,7	5,77	0,72
315	42,7	43,1	40,7	42,2	1,29	3,05	315	15,9	16,9	16,6	16,5	0,51	3,12	315	800,0	790,0	800,0	796,7	5,77	0,72
330	42,8	43,1	40,9	42,3	1,19	2,82	330	15,9	17,1	16,4	16,5	0,60	3,66	330	790,0	800,0	790,0	793,3	5,77	0,73
345	42,8	43,2	40,9	42,3	1,23	2,91	345	16,0	17,1	16,5	16,5	0,55	3,33	345	800,0	800,0	790,0	796,7	5,77	0,72
360	42,8	43,2	40,9	42,3	1,23	2,91	360	16,0	17,1	16,6	16,6	0,55	3,32	360	790,0	790,0	800,0	793,3	5,77	0,73

Tabla C40 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las tres repeticiones de la fase de optimización del tiempo de extracción para 9 horas (540 minutos).

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)						Tiempo (minutos)	Potencial (V)						Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)					
	T9.1	T9.2	T9.3	Media	de	CV (%)		T9.1	T9.2	T9.3	Media	de	CV (%)		T9.1	T9.2	T9.3	Media	de	CV (%)
0	22,5	16,9	18,0	19,1	2,97	15,51	0	19,3	21,7	21,6	20,9	1,36	6,51	0	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
15	27,3	22,8	24,1	24,7	2,32	9,36	15	19,3	21,7	21,6	20,9	1,36	6,51	15	850,0	860,0	880,0	863,3	15,28	1,77
30	30,9	27,7	28,2	28,9	1,72	5,95	30	18,3	20,2	19,9	19,5	1,02	5,25	30	820,0	840,0	840,0	833,3	11,55	1,39
45	34,1	31,1	32,8	32,7	1,50	4,61	45	18,3	19,4	19,2	19,0	0,59	3,09	45	850,0	830,0	840,0	840,0	10,00	1,19
60	36,2	34,1	35,4	35,2	1,06	3,01	60	17,6	18,9	18,3	18,3	0,65	3,56	60	820,0	830,0	820,0	823,3	5,77	0,70
75	38,0	36,2	37,7	37,3	0,96	2,59	75	17,6	18,2	18,0	17,9	0,31	1,70	75	830,0	810,0	810,0	816,7	11,55	1,41
90	39,2	38,0	39,3	38,8	0,72	1,86	90	17,0	18,0	17,8	17,6	0,53	3,01	90	800,0	810,0	810,0	806,7	5,77	0,72
105	40,5	39,4	39,8	39,9	0,56	1,40	105	17,0	17,8	17,6	17,5	0,42	2,38	105	800,0	810,0	810,0	806,7	5,77	0,72
120	41,5	40,5	42,0	41,3	0,76	1,85	120	17,0	17,8	17,6	17,5	0,42	2,38	120	800,0	820,0	810,0	810,0	10,00	1,23
135	42,1	41,8	43,0	42,3	0,62	1,48	135	17,0	17,8	17,5	17,4	0,40	2,32	135	800,0	820,0	810,0	810,0	10,00	1,23
150	43,3	42,2	43,6	43,0	0,74	1,71	150	17,0	17,3	17,4	17,2	0,21	1,21	150	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
165	43,9	42,9	44,1	43,6	0,64	1,47	165	17,0	17,3	17,4	17,2	0,21	1,21	165	800,0	800,0	810,0	803,3	5,77	0,72
180	44,2	43,2	44,9	44,1	0,85	1,94	180	17,0	17,3	17,3	17,2	0,17	1,01	180	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
195	44,7	43,4	45,5	44,5	1,06	2,38	195	17,0	17,3	17,3	17,2	0,17	1,01	195	810,0	800,0	810,0	806,7	5,77	0,72
210	45,2	43,8	46,0	45,0	1,11	2,47	210	16,9	17,3	17,2	17,1	0,21	1,21	210	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
225	45,6	44,0	46,4	45,3	1,22	2,70	225	16,9	17,3	17,2	17,1	0,21	1,21	225	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
240	45,9	44,1	46,9	45,6	1,42	3,11	240	16,9	17,3	17,2	17,1	0,21	1,21	240	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
255	46,1	44,4	47,1	45,9	1,37	2,98	255	16,9	17,3	17,2	17,1	0,21	1,21	255	800,0	800,0	810,0	803,3	5,77	0,72
270	46,3	44,8	47,3	46,1	1,26	2,73	270	16,9	17,3	17,0	17,1	0,21	1,22	270	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
285	46,5	45,0	47,7	46,4	1,35	2,92	285	16,9	17,3	17,0	17,1	0,21	1,22	285	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
300	46,8	45,0	47,9	46,6	1,46	3,14	300	16,8	17,3	17,0	17,0	0,25	1,48	300	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
315	46,8	45,4	48,0	46,7	1,30	2,78	315	16,8	17,3	17,0	17,0	0,25	1,48	315	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
330	46,9	45,8	48,0	46,9	1,10	2,35	330	16,7	17,3	17,0	17,0	0,30	1,76	330	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
345	47,0	45,8	48,1	47,0	1,15	2,45	345	16,7	17,3	17,0	17,0	0,30	1,76	345	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
360	47,0	46,0	48,2	47,1	1,10	2,34	360	16,7	17,3	17,0	17,0	0,30	1,76	360	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
375	47,0	46,2	48,3	47,2	1,06	2,25	375	16,7	17,3	17,0	17,0	0,30	1,76	375	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
390	47,0	46,2	48,5	47,2	1,17	2,47	390	16,7	17,3	17,0	17,0	0,30	1,76	390	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
405	47,0	46,3	48,6	47,3	1,18	2,49	405	16,7	17,3	17,0	17,0	0,30	1,76	405	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
420	47,0	46,4	48,7	47,4	1,19	2,52	420	16,7	17,3	17,0	17,0	0,30	1,76	420	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
435	47,0	46,4	48,8	47,4	1,25	2,64	435	16,7	17,3	17,0	17,0	0,30	1,76	435	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
450	47,0	46,4	48,8	47,4	1,25	2,64	450	16,7	17,3	17,0	17,0	0,30	1,76	450	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
465	47,0	46,4	48,8	47,4	1,25	2,64	465	16,7	17,3	17,0	17,0	0,30	1,76	465	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
480	47,0	46,4	48,8	47,4	1,25	2,64	480	16,6	17,3	17,0	17,0	0,35	2,07	480	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
495	46,9	46,4	49,0	47,4	1,38	2,91	495	16,6	17,3	17,0	17,0	0,35	2,07	495	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
510	46,8	46,4	48,8	47,3	1,29															

Tabla C41 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las tres repeticiones de la fase de optimización del tiempo de extracción para 12 horas (720 minutos).

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)						Tiempo (minutos)	Potencial (V)						Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)					
	T12.1	T12.2	T12.3	Media	de	CV (%)		T12.1	T12.2	T12.3	Media	de	CV (%)		T12.1	T12.2	T12.3	Media	de	CV (%)
0	24,6	24,0	24,0	24,2	0,35	1,43	0	20,7	17,5	18,3	18,8	1,67	8,84	0	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
15	31,8	29,3	28,9	30,0	1,57	5,24	15	20,7	17,5	18,3	18,8	1,67	8,84	15	870,0	850,0	850,0	856,7	11,55	1,35
30	34,5	34,1	33,9	34,2	0,31	0,89	30	19,3	16,6	17,2	17,7	1,42	8,01	30	820,0	840,0	830,0	830,0	10,00	1,20
45	37,9	37,5	38,0	37,8	0,26	0,70	45	19,3	16,0	17,2	17,5	1,67	9,54	45	840,0	830,0	860,0	843,3	15,28	1,81
60	40,9	39,2	39,9	40,0	0,85	2,14	60	18,6	15,6	16,1	16,8	1,61	9,59	60	820,0	810,0	810,0	813,3	5,77	0,71
75	43,1	41,7	42,0	42,3	0,74	1,74	75	18,2	15,4	15,9	16,5	1,49	9,05	75	800,0	820,0	810,0	810,0	10,00	1,23
90	44,6	43,1	43,5	43,7	0,78	1,78	90	18,2	15,1	15,7	16,3	1,64	10,07	90	800,0	800,0	810,0	803,3	5,77	0,72
105	46,0	45,0	44,8	45,3	0,64	1,42	105	18,2	15,0	15,5	16,2	1,72	10,60	105	800,0	800,0	810,0	803,3	5,77	0,72
120	46,9	45,6	45,8	46,1	0,70	1,52	120	18,2	15,0	15,3	16,2	1,77	10,93	120	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
135	47,6	46,3	46,4	46,8	0,72	1,55	135	17,9	15,0	15,3	16,1	1,59	9,93	135	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
150	48,2	47,1	47,0	47,4	0,67	1,40	150	18,1	15,0	15,3	16,1	1,71	10,60	150	810,0	810,0	800,0	806,7	5,77	0,72
165	48,9	47,8	47,6	48,1	0,70	1,46	165	18,0	14,8	15,3	16,0	1,72	10,74	165	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
180	49,2	48,2	48,0	48,5	0,64	1,33	180	18,0	14,8	15,3	16,0	1,72	10,74	180	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
195	49,7	48,7	48,5	49,0	0,64	1,31	195	18,0	14,8	15,3	16,0	1,72	10,74	195	810,0	800,0	810,0	806,7	5,77	0,72
210	50,0	49,0	48,9	49,3	0,61	1,23	210	17,8	14,8	15,3	16,0	1,61	10,07	210	800,0	800,0	810,0	803,3	5,77	0,72
225	50,1	49,2	49,0	49,4	0,59	1,19	225	17,8	14,8	15,2	15,9	1,63	10,22	225	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
240	50,2	49,4	49,1	49,6	0,57	1,15	240	17,8	14,8	15,2	15,9	1,63	10,22	240	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
255	50,3	49,4	49,1	49,6	0,62	1,26	255	18,0	14,8	15,2	16,0	1,74	10,90	255	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
270	50,6	49,6	49,3	49,8	0,68	1,37	270	18,0	14,8	15,2	16,0	1,74	10,90	270	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
285	50,8	49,8	49,3	50,0	0,76	1,53	285	18,0	14,8	15,2	16,0	1,74	10,90	285	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
300	50,9	49,9	49,7	50,2	0,64	1,28	300	18,1	14,8	15,2	16,0	1,80	11,23	300	800,0	790,0	800,0	796,7	5,77	0,72
315	51,0	50,0	49,8	50,3	0,64	1,28	315	18,1	14,9	15,2	16,1	1,77	11,00	315	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
330	51,2	50,0	49,8	50,3	0,76	1,50	330	18,1	14,9	15,2	16,1	1,77	11,00	330	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
345	51,3	50,1	49,9	50,4	0,76	1,50	345	18,1	14,9	15,2	16,1	1,77	11,00	345	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
360	51,3	50,1	50,0	50,5	0,72	1,43	360	17,9	14,9	15,2	16,0	1,65	10,33	360	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
375	51,4	50,1	50,0	50,5	0,78	1,55	375	17,9	14,9	15,2	16,0	1,65	10,33	375	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
390	51,4	50,2	50,0	50,5	0,76	1,50	390	17,9	14,9	15,2	16,0	1,65	10,33	390	790,0	800,0	790,0	793,3	5,77	0,73
405	51,4	50,2	50,0	50,5	0,76	1,50	405	17,9	14,9	15,3	16,0	1,63	10,16	405	800,0	790,0	800,0	796,7	5,77	0,72
420	51,4	50,3	50,0	50,6	0,74	1,46	420	17,9	15,0	15,3	16,1	1,59	9,93	420	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
435	51,4	50,4	50,0	50,6	0,72	1,43	435	18,0	15,0	15,3	16,1	1,65	10,26	435	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
450	51,4	50,5	50,0	50,6	0,71	1,40	450	18,1	15,0	15,3	16,1	1,71	10,60	450	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
465	51,4	50,5	50,0	50,6	0,71	1,40	465	18,1	15,0	15,3	16,1	1,71	10,60	465	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
480	51,5	50,6	50,0	50,7	0,75	1,49	480	18,2	15,0	15,3	16,2	1,77	10,93	480	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
495	51,6	50,6	50,0	50,7	0,81	1,59	495	18,3	15,0	15,3	16,2	1,82	11,26	495	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
510	51,7	50,7	50,0	50,8	0,85	1,68	510	18,3	15,0	15,3	16,2	1,82	11,26	510	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
525	51,7	50,7	50,0	50,8	0,85	1,68	525	18,3	15,0	15,3	16,2	1,82	11,26	525	800,0	800,0	790,0	796,7	5,77	0,72
540	51,7	50,8	50,0	50,8	0,85	1,67	540	18,3	15,0	15,5	16,3	1,78	10,93	540	800,0	800,0	810,0	803,3	5,77	0,72
555	51,7	50,8	50,0	50,8	0,85	1,67	555	18,3	15,0	15,4	16,2	1,80	11,09	555	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
570	51,7	50,8	50,0	50,8	0,85	1,67	570	18,4	15,0	15,4	16,3	1,86	11,42	570	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
585	51,7	50,8	50,0	50,8	0,85	1,67	585	18,4	15,0	15,4	16,3	1,86	11,42	585	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
600	51,7	50,8	50,0	50,8	0,85	1,67	600	18,4	15,0	15,4	16,3	1,86	11,42	600	800,0	790,0	800,0	796,7	5,77	0,72
615	51,7	50,8	50,0	50,8	0,85	1,67	615	18,4	15,0	15,4	16,3	1,86	11,42	615	800,0	790,0	800,0	796,7	5,77	0,72
630	51,7	50,8	50,0	50,8	0,85	1,67	630	18,4	15,1	15,4	16,3	1,82	11,20	630	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
645	51,9	50,6	50,0	50,8	0,97	1,91	645	18,4	15,1	15,4	16,3	1,82	11,20	645	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
660	52,0	50,5	50,0	50,8	1,04	2,05	660	18,4	15,1	15,4	16,3	1,82	11,20	660	810,0	800,0	790,0	800,0	10,00	1,25
675	52,0	50,4	50,0	50,8	1,06	2,08	675	18,3	15,1	15,5	16,3	1,74	10,70	675	800,0	790,0	800,0	796,7	5,77	0,72
690	52,1	50,4	50,0	50,8	1,12	2,19	690	18,3	15,2	15,5	16,3	1,71	10,47	690	800,0	800,0	790,0	796,7	5,77	0,72
705	52,1	50,3	50,0	50,8	1,14	2,24	705	18,3	15,2	15,6	16,4	1,69	10,30	705	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
720	52,1	50,3	50,0	50,8	1,14	2,24	720	18,3	15,2	15,6	16,4	1,69	10,30	720	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72

Tabla C42 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las tres repeticiones de la fase de optimización del tiempo de extracción para 18 horas (960 minutos).

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)						Tiempo (minutos)	Potencial (V)						Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)					
	T18.1	T18.2	T18.3	Media	de	CV (%)		T18.1	T18.2	T18.3	Media	de	CV (%)		T18.1	T18.2	T18.3	Media	de	CV (%)
0	23,2	23,7	23,2	23,4	0,29	1,24	0	18,9	19,6	20,5	19,7	0,80	4,08	0	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
15	29,0	29,3	29,8	29,4	0,40	1,38	15	18,9	19,6	20,5	19,7	0,80	4,08	15	830,0	860,0	880,0	856,7	25,17	2,94
30	33,0	34,5	33,9	33,8	0,75	2,23	30	18,3	18,5	18,9	18,6	0,31	1,65	30	830,0	840,0	830,0	833,3	5,77	0,69
45	36,3	38,0	38,0	37,4	0,98	2,62	45	18,3	17,7	18,9	18,3	0,60	3,28	45	860,0	810,0	860,0	843,3	28,87	3,42
60	39,3	39,9	40,0	39,7	0,38	0,95	60	17,2	17,4	17,6	17,4	0,20	1,15	60	810,0	810,0	810,0	810,0	0,00	0,00
75	41,9	42,1	42,0	42,0	0,10	0,24	75	17,1	17,2	17,3	17,2	0,10	0,58	75	810,0	810,0	800,0	806,7	5,77	0,72
90	43,4	44,0	43,6	43,7	0,31	0,70	90	16,9	17,0	17,3	17,1	0,21	1,22	90	800,0	810,0	810,0	806,7	5,77	0,72
105	44,8	45,6	44,9	45,1	0,44	0,97	105	16,9	16,8	17,0	16,9	0,10	0,59	105	810,0	810,0	800,0	806,7	5,77	0,72
120	45,7	46,1	46,0	45,9	0,21	0,45	120	16,8	16,6	17,0	16,8	0,20	1,19	120	800,0	810,0	810,0	806,7	5,77	0,72
135	46,4	47,0	46,6	46,7	0,31	0,65	135	16,8	16,5	16,9	16,7	0,21	1,24	135	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
150	47,1	47,9	47,1	47,4	0,46	0,98	150	16,5	16,5	16,9	16,6	0,23	1,39	150	800,0	800,0	810,0	803,3	5,77	0,72
165	47,8	48,2	47,8	47,9	0,23	0,48	165	16,5	16,5	16,7	16,6	0,12	0,70	165	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
180	48,0	48,9	48,1	48,3	0,49	1,02	180	16,7	16,5	16,7	16,6	0,12	0,69	180	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
195	48,5	49,1	48,4	48,7	0,38	0,78	195	16,6	16,5	16,7	16,6	0,10	0,60	195	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
210	48,9	49,4	48,8	49,0	0,32	0,66	210	16,6	16,5	16,7	16,6	0,10	0,60	210	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
225	49,2	49,7	49,0	49,3	0,36	0,73	225	16,9	16,5	16,7	16,7	0,20	1,20	225	850,0	800,0	800,0	816,7	28,87	3,53
240	49,2	50,0	49,0	49,4	0,53	1,07	240	16,1	16,5	16,7	16,4	0,31	1,86	240	810,0	810,0	800,0	803,3	5,77	0,72
255	49,2	50,0	49,1	49,4	0,49	1,00	255	16,0	16,5	16,7	16,4	0,36	2,20	255	800,0	800,0	810,0	806,7	5,77	0,72
270	49,3	50,1	49,2	49,5	0,49	1,00	270	16,0	16,4	16,6	16,3	0,31	1,87	270	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
285	49,3	50,2	49,3	49,6	0,52	1,05	285	16,0	16,4	16,6	16,3	0,31	1,87	285	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
300	49,5	50,3	49,7	49,8	0,42	0,84	300	16,0	16,4	16,6	16,3	0,31	1,87	300	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
315	49,6	50,3	49,7	49,9	0,38	0,76	315	16,0	16,4	16,6	16,3	0,31	1,87	315	800,0	800,0	790,0	796,7	5,77	0,72
330	49,7	50,5	49,8	50,0	0,44	0,87	330	16,0	16,4	16,8	16,4	0,40	2,44	330	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
345	49,8	50,5	49,8	50,0	0,40	0,81	345	16,0	16,4	16,8	16,4	0,40	2,44	345	800,0	800,0	790,0	796,7	5,77	0,72
360	49,9	50,6	49,9	50,1	0,40	0,81	360	16,0	16,4	16,9	16,4	0,45	2,74	360	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
375	49,9	50,7	49,9	50,2	0,46	0,92	375	16,0	16,4	16,9	16,4	0,45	2,74	375	800,0	800,0	810,0	803,3	5,77	0,72
390	49,9	50,8	50,0	50,2	0,49	0,98	390	16,0	16,4	16,7	16,4	0,35	2,15	390	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
405	50,0	50,8	50,0	50,3	0,46	0,92	405	16,1	16,4	16,7	16,4	0,30	1,83	405	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
420	50,0	50,9	49,9	50,3	0,55	1,10	420	16,1	16,4	16,7	16,4	0,30	1,83	420	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
435	50,0	50,9	49,9	50,3	0,55	1,10	435	16,1	16,4	16,7	16,4	0,30	1,83	435	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
450	50,0	50,9	49,9	50,3	0,55	1,10	450	16,2	16,4	16,7	16,4	0,25	1,53	450	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
465	50,1	50,9	49,9	50,3	0,53	1,05	465	16,2	16,4	16,7	16,4	0,25	1,53	465	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
480	50,1	50,9	50,0	50,3	0,49	0,98	480	16,2	16,4	16,7	16,4	0,25	1,53	480	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
495	50,2	50,9	50,0	50,4	0,47	0,94	495	16,2	16,4	16,7	16,4	0,25	1,53	495	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
510	50,3	50,9	50,0	50,4	0,46	0,91	510	16,2	16,4	16,7	16,4	0,25	1,53	510	800,0	800,0	810,0	803,3	5,77	0,72
525	50,3	50,9	50,0	50,4	0,46	0,91	525	16,2	16,4	16,4	16,3	0,12	0,71	525	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
540	50,3	50,9	50,0	50,4	0,46	0,91	540	16,2	16,4	16,4	16,3	0,12	0,71	540	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
555	50,3	50,9	50,0	50,4	0,46	0,91	555	16,2	16,4	16,4	16,3	0,12	0,71	555	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
570	50,3	50,9	50,0	50,4	0,46	0,91	570	16,3	16,4	16,4	16,4	0,06	0,35	570	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
585	50,3	50,9	50,0	50,4	0,46	0,91	585	16,3	16,4	16,4	16,4	0,06	0,35	585	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
600	50,3	50,9	50,0	50,4	0,46	0,91	600	16,3	16,4	16,4	16,4	0,06	0,35	600	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
615	50,3	50,9	50,0	50,4	0,46	0,91	615	16,3	16,4	16,4	16,4	0,06	0,35	615	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
630	50,3	50,9	49,8	50,3	0,55	1,09	630	16,5	16,4	16,4	16,4	0,06	0,35	630	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
645	50,3	50,8	49,8	50,3	0,50	0,99	645	16,5	16,4	16,4	16,4	0,06	0,35	645	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
660	50,3	50,8	49,6	50,2	0,60	1,20	660	17,1	16,4	16,4	16,6	0,40	2,43	660	790,0	800,0	790,0	793,3	5,77	0,73
675	50,6	50,8	49,4	50,3	0,76	1,51	675	17,2	16,4	16,5	16,7	0,44	2,61	675	820,0	800,0	790,0	803,3	15,28	1,90
690	50,9	50,8	49,4	50,4	0,84	1,67	690	17,0	16,4	16,6	16,7	0,31	1,83	690	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
705	51,0	50,7	49,3	50,3	0,91	1,80	705	16,9	16,4	16,6	16,6	0,25	1,51	705	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
720	51,0	50,7	49,3	50,3	0,91	1,80	720	16,8	16,4	16,6	16,6	0,20	1,20	720	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
735	51,0	50,7	49,2	50,3	0,96	1,92	735	16,8	16,4	16,6	16,6	0,20	1,20	735	800,0	800,0	780,0	793,3	11,55	1,46
750	51,0	50,7	49,2	50,3	0,96	1,92	750	16,8	16,4	16,8	16,7	0,23	1,39	750	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
765	51,1	50,7	49,3	50,4	0,95	1,88	765	16,8	16,4	16,8	16,7	0,23	1,39	765	780,0	800,0	800,0	793,3	11,55	1,46
780	51,2	50,9	49,5	50,5	0,91	1,80	780	16,9	16,4	16,8	16,7	0,26	1,58	780	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
795	51,3	50,9	49,5	50,6	0,95	1,87	795	16,9	16,4	16,8	16,7	0,26	1,58	795	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
810	51,4	51,0	49,8	50,7	0,83	1,64	810	16,8	16,4	16,8	16,7	0,23	1,39	810	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
825	51,5	51,0	49,8	50,8	0,87	1,72	825	16,9	16,4	16,8	16,7	0,26	1,58	825	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
840	51,6	51,0	49,8	50,8	0,92	1,80	840	16,9	16,4	16,8	16,7	0,26	1,58	840	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
855	51,7	51,0	49,8	50,8	0,96	1,89	855	16,8	16,4	16,8	16,7	0,23	1,39	855	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
870	51,7	51,0	49,8	50,8	0,96	1,89	870	16,8	16,4	16,8	16,7	0,23	1,39	870	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
885	51,7	51,0	49,8	50,8	0,96	1,89	885	16,7	16,4	16,8	16,6	0,21	1,25	885	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
900	51,7	51,0	49,8	50,8	0,96	1,89	900	16,7	16,4	16,8	16,6	0,21	1,25	900	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
915	51,7	51,0	4																	

Tabla C43 – Valores de la temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las tres repeticiones de la fase de optimización del tiempo de extracción para 24 horas (1440 minutos).

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)					CV (%)	Tiempo (minutos)	Potencial (V)					CV (%)	Tiempo (minutos)	Corriente Eléctrica (mA)					CV (%)
	T18.1	T18.2	T18.3	Media	de			T18.1	T18.2	T18.3	Media	de			T18.1	T18.2	T18.3	Media	de	
0	24,0	24,0	24,0	24,0	0,00	0,00	0	17,7	20,0	20,1	19,3	1,36	7,05	0	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
15	29,4	29,8	29,8	29,7	0,23	0,78	15	17,7	20,0	20,1	19,3	1,36	7,05	15	840,0	830,0	860,0	843,3	15,28	1,81
30	33,2	35,2	33,9	34,1	1,01	2,98	30	17,0	19,4	18,9	18,4	1,27	6,87	30	830,0	850,0	830,0	836,7	11,55	1,38
45	36,3	38,9	38,0	37,7	1,32	3,50	45	17,0	18,4	18,9	18,1	0,98	5,44	45	860,0	820,0	880,0	853,3	30,55	3,58
60	39,3	41,1	40,5	40,3	0,92	2,27	60	16,1	18,0	17,5	17,2	0,98	5,73	60	820,0	810,0	830,0	820,0	10,00	1,22
75	41,5	43,7	42,5	42,6	1,10	2,59	75	15,7	17,8	17,1	16,9	1,07	6,34	75	810,0	810,0	820,0	813,3	5,77	0,71
90	43,0	45,4	44,0	44,1	1,21	2,73	90	15,6	17,6	16,7	16,6	1,00	6,02	90	810,0	820,0	810,0	813,3	5,77	0,71
105	44,0	47,3	45,1	45,5	1,68	3,70	105	15,3	17,2	16,5	16,3	0,96	5,88	105	800,0	810,0	810,0	806,7	5,77	0,72
120	44,9	48,0	46,2	46,4	1,56	3,36	120	15,3	17,1	16,4	16,3	0,91	5,58	120	800,0	810,0	810,0	806,7	5,77	0,72
135	45,3	49,0	47,0	47,1	1,85	3,93	135	15,3	17,0	16,4	16,2	0,86	5,31	135	800,0	800,0	810,0	803,3	5,77	0,72
150	46,0	49,9	47,6	47,8	1,96	4,10	150	15,3	17,0	16,3	16,2	0,85	5,27	150	800,0	810,0	810,0	806,7	5,77	0,72
165	46,6	50,2	48,0	48,3	1,81	3,76	165	15,3	16,8	16,1	16,1	0,75	4,67	165	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
180	46,9	50,9	48,4	48,7	2,02	4,15	180	15,2	16,8	16,1	16,0	0,80	5,00	180	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
195	47,1	51,1	48,8	49,0	2,01	4,10	195	15,2	16,8	16,1	16,0	0,80	5,00	195	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
210	47,4	51,4	49,0	49,3	2,01	4,09	210	15,2	16,8	16,1	16,0	0,80	5,00	210	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
225	47,6	51,7	49,0	49,4	2,08	4,22	225	15,2	16,8	16,1	16,0	0,80	5,00	225	790,0	800,0	790,0	793,3	5,77	0,73
240	47,8	51,9	49,5	49,7	2,06	4,14	240	15,3	16,8	16,5	16,2	0,79	4,90	240	800,0	800,0	810,0	803,3	5,77	0,72
255	47,9	51,9	49,8	49,9	2,00	4,01	255	15,3	16,8	16,3	16,1	0,76	4,73	255	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
270	48,0	52,0	49,9	50,0	2,00	4,00	270	15,3	16,8	16,3	16,1	0,76	4,73	270	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
285	48,1	52,0	50,0	50,0	1,95	3,90	285	15,3	16,8	16,3	16,1	0,76	4,73	285	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
300	48,1	52,0	50,0	50,0	1,95	3,90	300	15,3	16,8	16,3	16,1	0,76	4,73	300	800,0	790,0	800,0	796,7	5,77	0,72
315	48,2	52,1	50,0	50,1	1,95	3,90	315	15,3	16,9	16,3	16,2	0,81	5,00	315	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
330	48,3	52,3	50,0	50,2	2,01	4,00	330	15,3	16,9	16,3	16,2	0,81	5,00	330	800,0	820,0	800,0	806,7	11,55	1,43
345	48,4	52,3	50,1	50,3	1,96	3,89	345	15,3	16,5	16,3	16,0	0,64	4,01	345	800,0	810,0	800,0	803,3	5,77	0,72
360	48,5	52,3	50,3	50,4	1,90	3,77	360	15,3	16,3	16,3	16,0	0,58	3,62	360	800,0	790,0	800,0	796,7	5,77	0,72
375	48,6	52,3	50,4	50,4	1,85	3,67	375	15,3	16,4	16,3	16,0	0,61	3,80	375	800,0	800,0	790,0	796,7	5,77	0,72
390	48,7	52,3	50,5	50,5	1,80	3,56	390	15,3	16,4	16,4	16,0	0,64	3,96	390	790,0	800,0	810,0	800,0	10,00	1,25
405	48,8	52,3	50,6	50,6	1,75	3,46	405	15,4	16,4	16,3	16,0	0,55	3,44	405	800,0	750,0	800,0	783,3	28,87	3,69
420	48,9	52,7	50,5	50,7	1,91	3,76	420	15,4	17,2	16,3	16,3	0,90	5,52	420	800,0	860,0	800,0	820,0	34,64	4,22
435	48,9	52,3	50,2	50,5	1,72	3,40	435	15,4	16,3	16,3	16,0	0,52	3,25	435	800,0	780,0	800,0	793,3	11,55	1,46
450	48,9	52,3	50,3	50,5	1,71	3,38	450	15,4	16,5	16,3	16,1	0,59	3,65	450	800,0	810,0	800,0	803,3	5,77	0,72
465	49,0	52,2	50,3	50,5	1,61	3,19	465	15,4	16,4	16,3	16,0	0,55	3,44	465	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
480	49,0	52,2	50,3	50,5	1,61	3,19	480	15,4	16,4	16,3	16,0	0,55	3,44	480	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
495	49,0	52,2	50,3	50,5	1,61	3,19	495	15,4	16,4	16,3	16,0	0,55	3,44	495	800,0	800,0	810,0	803,3	5,77	0,72
510	49,0	52,2	50,3	50,5	1,61	3,19	510	15,4	16,4	16,2	16,0	0,53	3,31	510	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
525	49,0	52,2	50,3	50,5	1,61	3,19	525	15,3	16,4	16,2	16,0	0,59	3,67	525	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
540	49,1	52,2	50,3	50,5	1,56	3,09	540	15,3	16,4	16,2	16,0	0,59	3,67	540	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
555	49,1	52,2	50,2	50,5	1,57	3,11	555	15,3	16,4	16,2	16,0	0,59	3,67	555	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
570	49,1	52,2	50,2	50,5	1,57	3,11	570	15,3	16,4	16,2	16,0	0,59	3,67	570	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
585	49,1	52,2	50,1	50,5	1,58	3,14	585	15,3	16,4	16,2	16,0	0,59	3,67	585	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
600	49,1	52,2	50,0	50,4	1,59	3,16	600	15,3	16,4	16,2	16,0	0,59	3,67	600	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
615	49,1	52,2	50,0	50,4	1,59	3,16	615	15,3	16,4	16,2	16,0	0,59	3,67	615	790,0	800,0	800,0	796,7	5,77	0,72
630	49,1	52,2	50,0	50,4	1,59	3,16	630	15,4	16,4	16,2	16,0	0,53	3,31	630	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
645	49,1	52,1	50,0	50,4	1,54	3,05	645	15,4	16,4	16,2	16,0	0,53	3,31	645	770,0	800,0	790,0	786,7	15,28	1,84
660	49,8	52,0	50,0	50,6	1,22	2,40	660	15,8	16,4	16,5	16,2	0,38	2,33	660	800,0	800,0	810,0	803,3	5,77	0,72
675	50,0	51,9	49,9	50,6	1,13	2,23	675	15,8	16,4	16,3	16,2	0,32	1,99	675	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
690	50,1	51,9	49,9	50,6	1,10	2,18	690	15,8	16,4	16,3	16,2	0,32	1,99	690	810,0	790,0	790,0	796,7	11,55	1,45
705	50,4	51,9	49,9	50,7	1,04	2,05	705	15,7	16,5	16,3	16,2	0,42	2,58	705	810,0	790,0	800,0	800,0	10,00	1,25
720	50,6	51,9	49,9	50,8	1,01	2,00	720	15,6	16,6	16,5	16,2	0,55	3,39	720	800,0	810,0	800,0	803,3	5,77	0,72
735	50,7	51,8	49,9	50,8	0,95	1,88	735	15,6	16,5	16,5	16,2	0,52	3,21	735	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
750	50,7	51,8	49,9	50,8	0,95	1,88	750	15,6	16,5	16,5	16,2	0,52	3,21	750	800,0	800,0	790,0	796,7	5,77	0,72
765	50,8	51,8	49,9	50,8	0,95	1,87	765	15,6	16,5	16,6	16,2	0,55	3,39	765	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
780	51,0	51,9	50,0	51,0	0,95	1,86	780	15,6	16,5	16,6	16,2	0,55	3,39	780	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
795	51,0	51,9	50,0	51,0	0,95	1,86	795	15,6	16,5	16,6	16,2	0,55	3,39	795	800,0	810,0	810,0	806,7	5,77	0,72
810	51,0	51,9	50,0	51,0	0,95	1,86	810	15,6	16,5	16,4	16,2	0,49	3,05	810	800,0	800,0	790,0	796,7	5,77	0,72
825	51,0	51,9	50,0	51,0	0,95	1,86	825	15,6	16,5	16,4	16,2	0,49	3,05	825	800,0	790,0	800,0	796,7	5,77	0,72
840	51,0	51,9	50,0	51,0	0,95	1,86	840	15,6	16,5	16,4	16,2	0,49	3,05	840	800,0	800,0	790,0	796,7	5,77	0,72
855	51,1	51,8	50,0	51,0	0,91	1,78	855	15,6	16,5	16,5	16,2	0,52	3,21	855	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
870	51,1	51,8	50,0	51,0	0,91	1,78	870	15,6	16,5	16,5	16,2	0,52	3,21	870	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
885	51,1	51,8	50,0	51,0	0,91	1,78	885	15,5	16,5	16,5	16,2	0,58	3,57	885	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
900	51,1	51,8	50,0	51,0	0,91	1,78	900	15,5	16,5	16,5	16,2	0,58	3,57	900	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
915	51,1	51,8	50,0																	

1155	50,8	50,8	50,0	50,5	0,46	0,91	1155	15,6	16,7	16,6	16,3	0,61	3,73	1155	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
1170	50,8	50,7	50,0	50,5	0,44	0,86	1170	15,6	16,7	16,6	16,3	0,61	3,73	1170	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
1185	50,8	50,6	50,0	50,5	0,42	0,82	1185	15,6	16,7	16,6	16,3	0,61	3,73	1185	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
1200	50,8	50,5	50,0	50,4	0,40	0,80	1200	15,6	16,7	16,6	16,3	0,61	3,73	1200	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
1215	50,8	50,4	50,0	50,4	0,40	0,79	1215	15,6	16,7	16,6	16,3	0,61	3,73	1215	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
1230	50,8	50,3	50,0	50,4	0,40	0,80	1230	15,6	16,7	16,6	16,3	0,61	3,73	1230	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
1245	50,8	50,2	50,0	50,3	0,42	0,83	1245	15,6	16,7	16,6	16,3	0,61	3,73	1245	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
1260	50,8	50,1	50,0	50,3	0,44	0,87	1260	15,6	16,7	16,6	16,3	0,61	3,73	1260	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
1275	50,8	50,0	50,0	50,3	0,46	0,92	1275	15,6	16,7	16,6	16,3	0,61	3,73	1275	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
1290	50,8	49,9	50,0	50,2	0,49	0,98	1290	15,6	16,7	16,6	16,3	0,61	3,73	1290	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
1305	50,8	49,8	50,0	50,2	0,53	1,05	1305	15,6	16,7	16,6	16,3	0,61	3,73	1305	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
1320	50,8	49,7	50,0	50,2	0,57	1,13	1320	15,6	16,7	16,6	16,3	0,61	3,73	1320	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
1335	50,8	49,6	50,0	50,1	0,61	1,22	1335	15,6	16,7	16,6	16,3	0,61	3,73	1335	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
1350	50,8	49,5	50,0	50,1	0,66	1,31	1350	15,6	16,7	16,6	16,3	0,61	3,73	1350	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
1365	50,8	49,4	50,0	50,1	0,70	1,40	1365	15,6	16,7	16,6	16,3	0,61	3,73	1365	810,0	800,0	800,0	803,3	5,77	0,72
1380	50,8	49,3	49,8	50,0	0,76	1,53	1380	15,5	16,7	16,6	16,3	0,67	4,09	1380	800,0	800,0	790,0	796,7	5,77	0,72
1395	50,6	49,2	49,8	49,9	0,70	1,41	1395	15,5	16,7	16,7	16,3	0,69	4,25	1395	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
1410	50,8	49,1	49,8	49,9	0,85	1,71	1410	15,5	16,7	16,7	16,3	0,69	4,25	1410	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00
1425	50,9	49,0	49,8	49,9	0,95	1,91	1425	15,5	16,6	16,7	16,3	0,67	4,09	1425	800,0	770,0	800,0	790,0	17,32	2,19
1440	50,9	49,3	50,0	50,1	0,80	1,60	1440	15,5	16,6	16,7	16,3	0,67	4,09	1440	800,0	800,0	800,0	800,0	0,00	0,00

Tabla C44 – Concentraciones de As, Fe y Mn extraídas en la fase de optimización del tiempo de extracción, sus medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación.

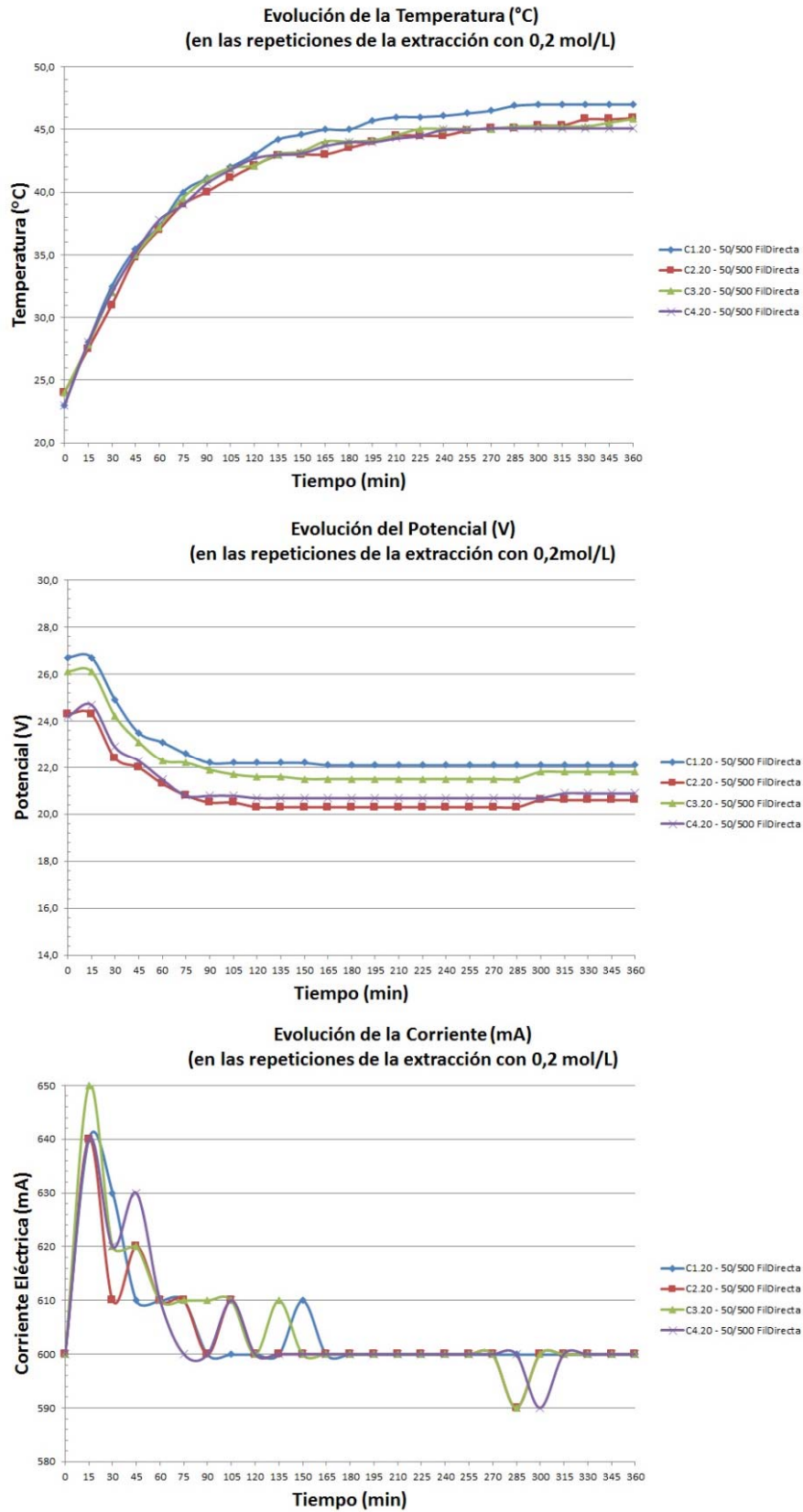
		Concentración extraída		
		mg/kg		
		As	Fe	Mn
Tiempo 1,5 h	T1,5.1	647,77	2988,37	57,41
	T1,5.2	571,18	2967,55	58,62
	T1,5.3			
	Média	609,48	2977,96	58,02
	dp	54,15	14,72	0,85
	CV(%)	8,89	0,49	1,47
Tiempo 3,0 h	T3.1	658,50	3392,50	61,81
	T3.2	585,19	3179,63	59,82
	T3.3	616,53	3359,52	63,21
	Média	620,07	3310,55	61,61
	dp	36,78	114,57	1,71
	CV(%)	5,93	3,46	2,77
Tiempo 6,0 h	T6.1	672,57	6391,41	83,02
	T6.2	718,33	6780,59	82,82
	T6.3	699,60	6125,19	
	Média	696,83	6432,40	82,92
	dp	23,00	329,62	0,14
	CV(%)	3,30	5,12	0,17
Tiempo 9,0 h	T9.1	681,81	9798,56	107,43
	T9.2	767,18	9726,26	104,43
	T9.3	743,42		
	Média	730,81	9762,41	105,93
	dp	44,06	51,12	2,12
	CV(%)	6,03	0,52	2,00
Tiempo 12,0 h	T12.1	678,75	8859,41	97,02
	T12.2	683,62	8698,25	98,43
	T12.3	668,34	8168,14	93,62
	Média	676,91	8575,27	96,36
	dp	7,81	361,67	2,47
	CV(%)	1,15	4,22	2,57
Tiempo 18,0 h	T18.1	741,83	13333,88	134,84
	T18.2	759,62	13862,79	122,03
	T18.3	740,37	11613,13	
	Média	747,27	12936,60	128,43
	dp	10,72	1176,27	9,06
	CV(%)	1,43	9,09	7,05
Tiempo 24,0 h	T24.1	555,97	20128,00	234,27
	T24.2	631,52	16869,93	186,64
	T24.3		17207,06	200,84
	Média	593,75	18068,33	207,25
	dp	53,42	1791,67	24,46
	CV(%)	9,00	9,92	11,80

Tabla C45 – Concentraciones de As, Fe y Mn asimilables en el residuo en la fase de optimización del tiempo de extracción, sus medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación.

		Concentración Asimilable		
		mg/kg		
		As	Fe	Mn
Tiempo 1,5 h	T1.5.1	31,42	698,71	15,44
	T1.5.2	29,81	512,38	12,78
	T1.5.3	33,53	944,10	15,43
	Média	31,59	718,40	14,55
	dp	1,86	216,53	1,54
	CV(%)	5,90	30,14	10,56
Tiempo 3,0 h	T3.1	19,16	607,37	13,57
	T3.2	17,03	581,30	13,57
	T3.3			
	Média	18,10	594,34	13,57
	dp	1,51	18,43	0,00
	CV(%)	8,32	3,10	0,00
Tiempo 6,0 h	T6.1	12,51	742,37	11,97
	T6.2	15,43	780,45	12,78
	T6.3			13,03
	Média	13,97	761,41	12,59
	dp	2,06	26,93	0,55
	CV(%)	14,77	3,54	4,39
Tiempo 9,0 h	T9.1	15,18	957,15	15,45
	T9.2	15,70	943,50	12,51
	T9.3			
	Média	15,44	950,33	13,98
	dp	0,37	9,65	2,08
	CV(%)	2,39	1,02	14,85
Tiempo 12,0 h	T12.1	18,90	1027,80	12,25
	T12.2	19,97	1058,35	12,25
	T12.3	20,76	1158,93	13,04
	T12.4	21,56	1161,66	11,98
	Média	19,88	1081,69	12,51
	dp	0,93	68,61	0,46
	CV(%)	4,69	6,34	3,65
Tiempo 18,0 h	T18.1	20,78	1326,26	18,91
	T18.2	22,10	1426,13	13,31
	T18.3			14,62
	Média	21,44	1376,19	15,62
	dp	0,93	70,62	2,93
	CV(%)	4,36	5,13	18,76
Tiempo 24,0 h	T24.1	18,65	1267,75	13,05
	T24.2	24,46	1627,25	19,68
	T24.3	25,83	1284,85	16,78
	Média	22,98	1393,28	16,50
	dp	3,81	202,80	3,32
	CV(%)	16,60	14,56	20,12

Anejo D. Gráficos de valores de variables de proceso

ANEJO D - GRÁFICOS DE VALORES DE VARIABLES DE PROCESO



D1 -

Figura

Gráficos de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la concentración de 0,2 mol/l.

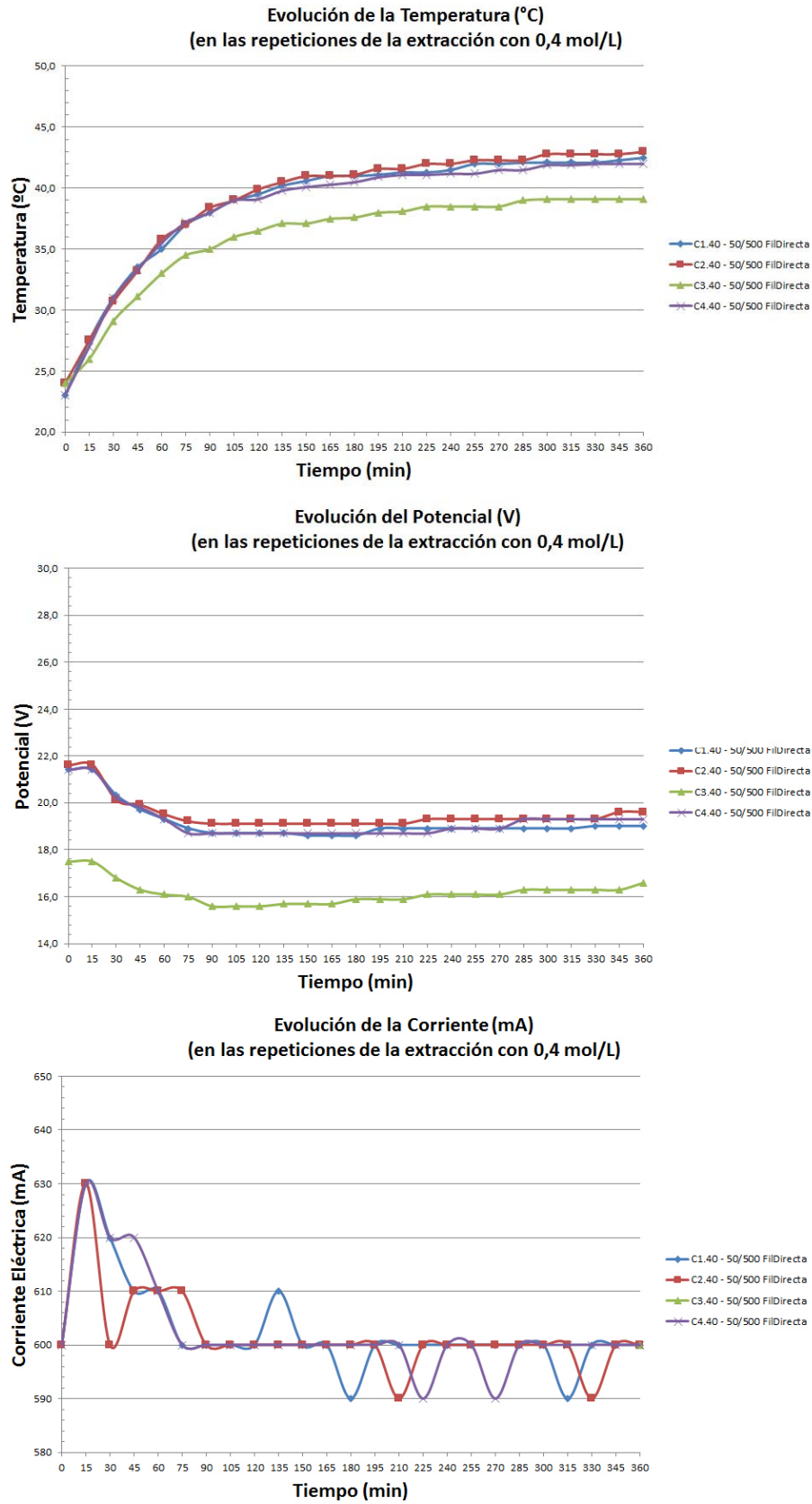


Figura D2 – Gráficos de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la concentración de 0,4 mol/l.

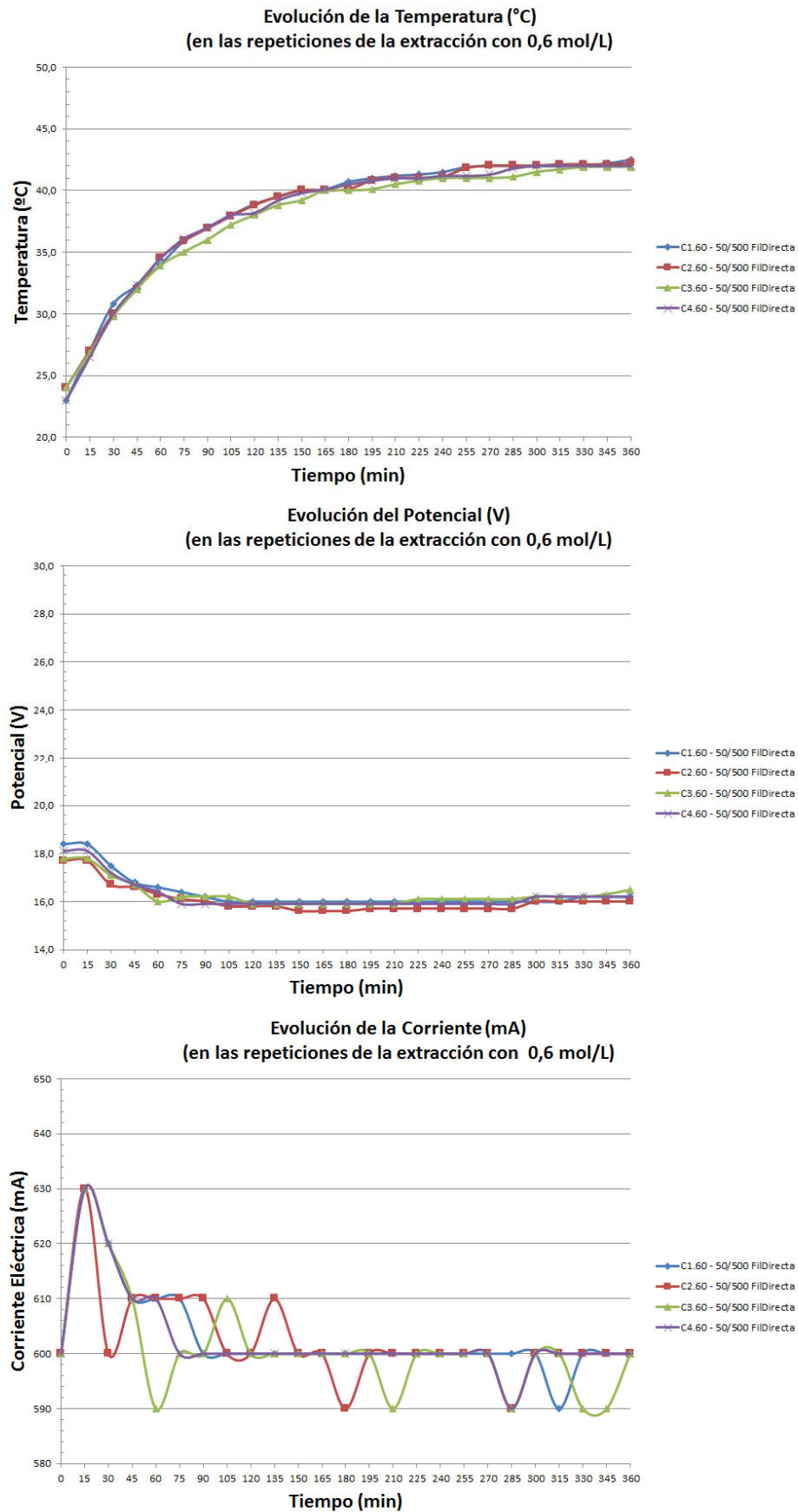


Figura D3 – Gráficos de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la concentración de 0,6 mol/L.

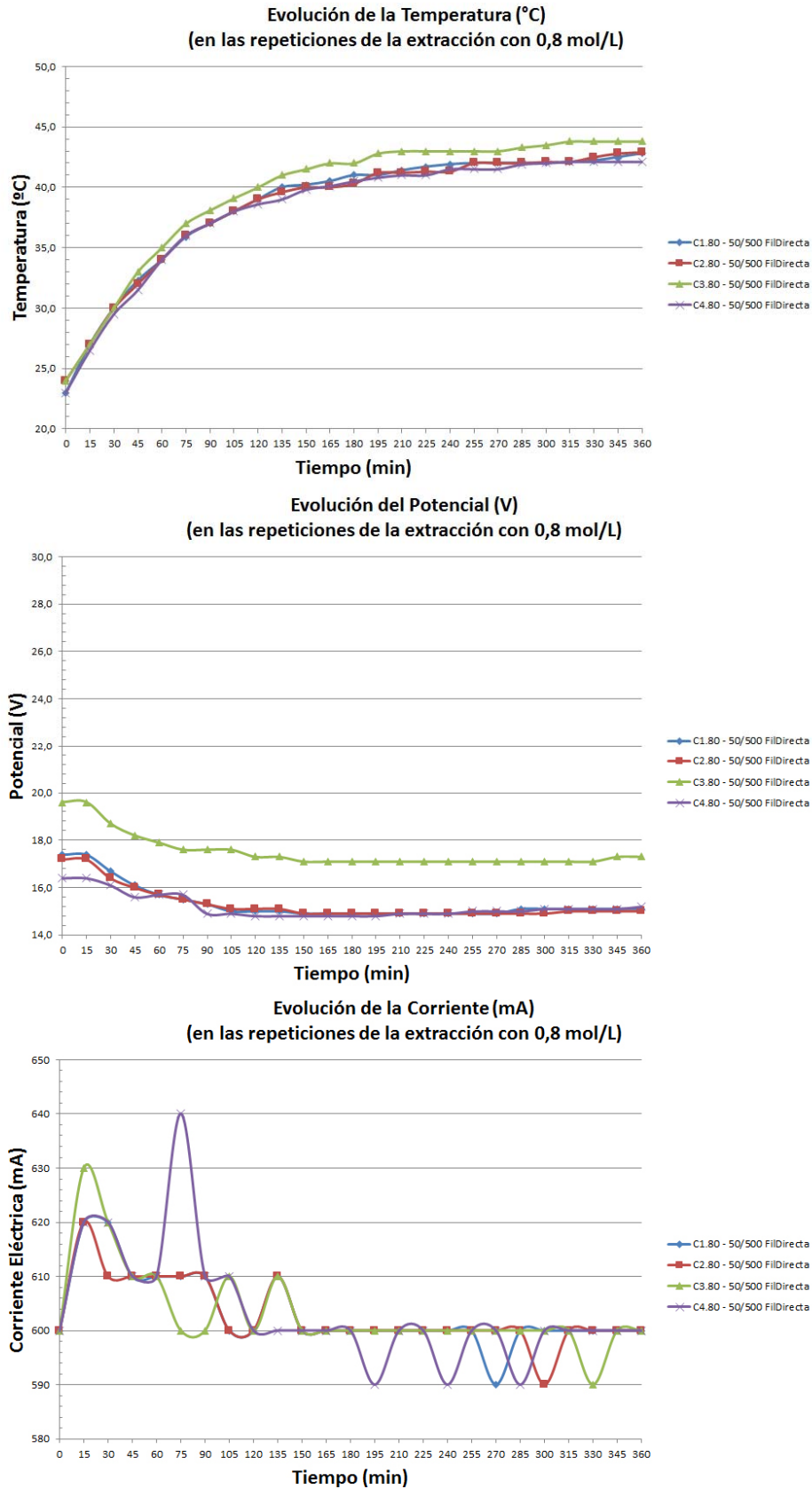


Figura D4 – Gráficos de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la concentración de 0,8 mol/l.

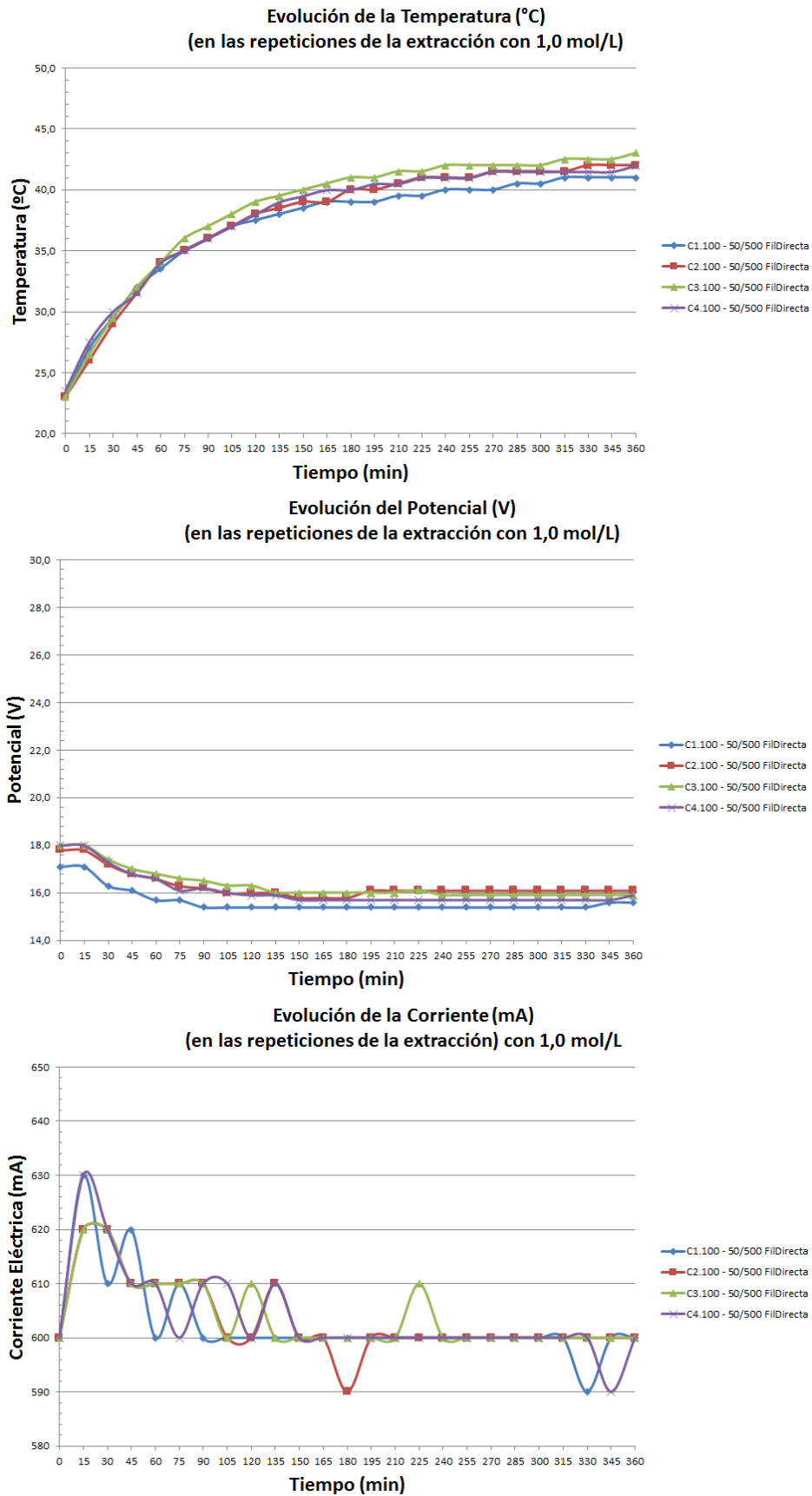


Figura D5 – Gráficos de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la concentración de 1,0 mol/l.

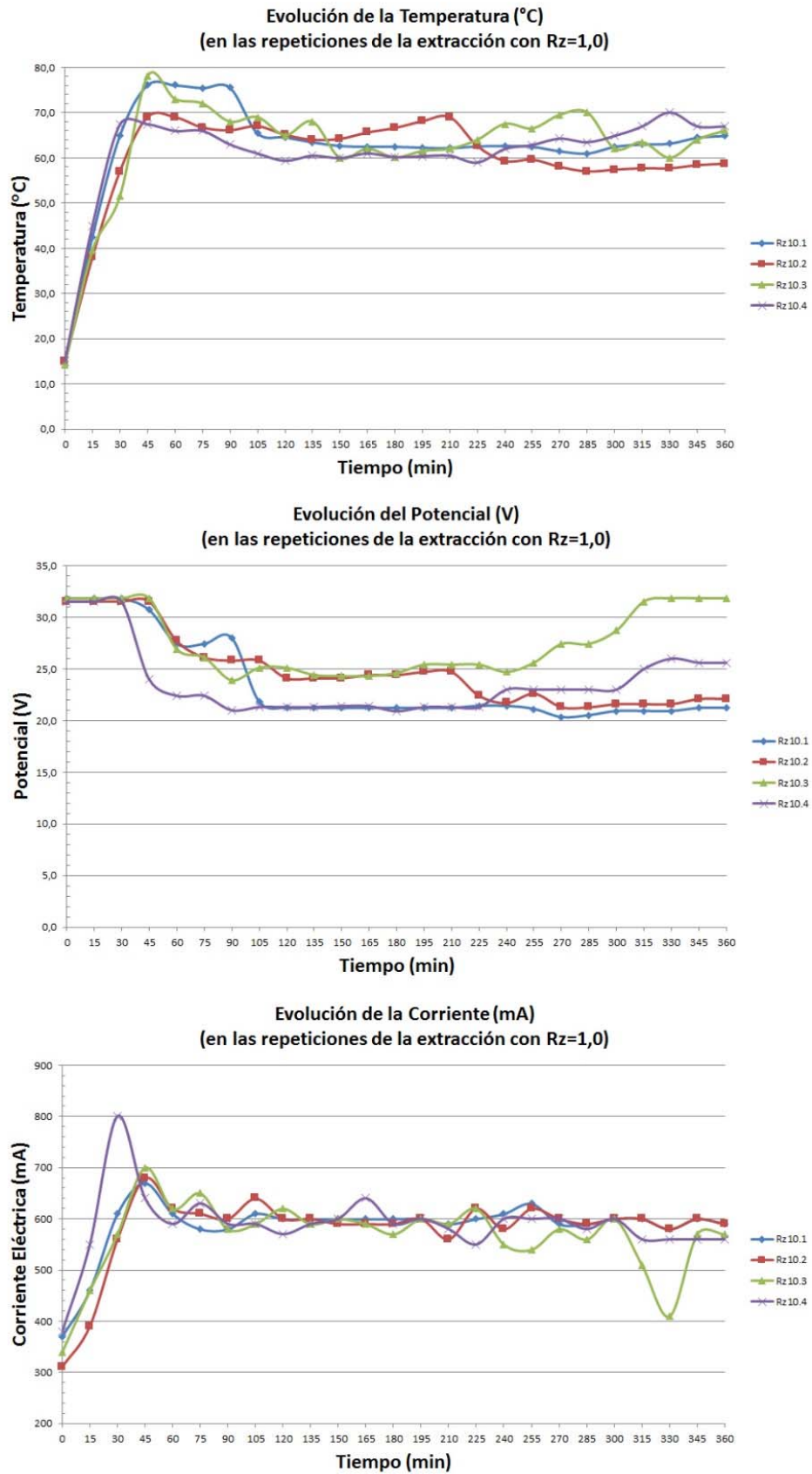


Figura D6 – Gráficos de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 1 (Sólido constante = 50 g).

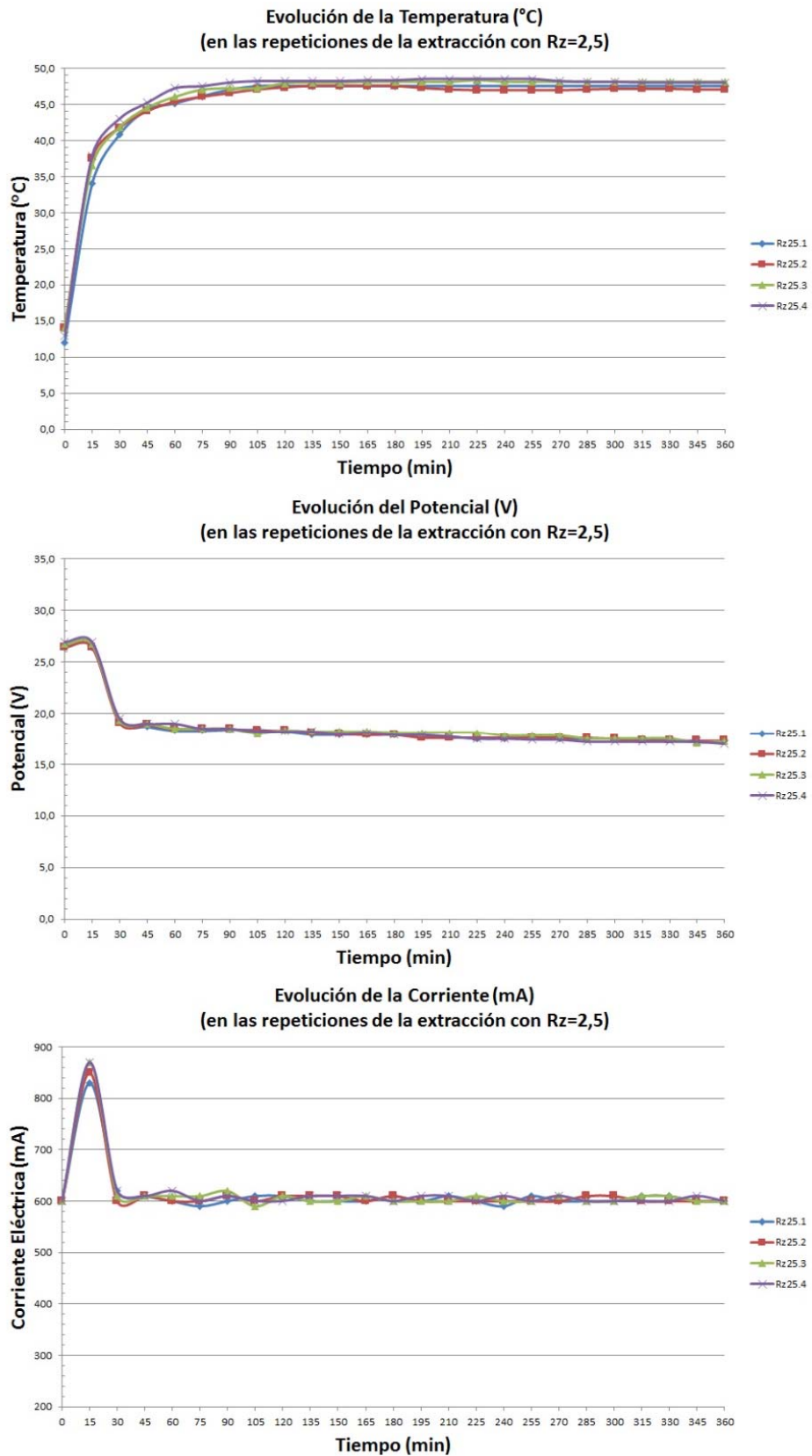


Figura D7 – Gráficos de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 2,5 (Sólido constante = 50 g).

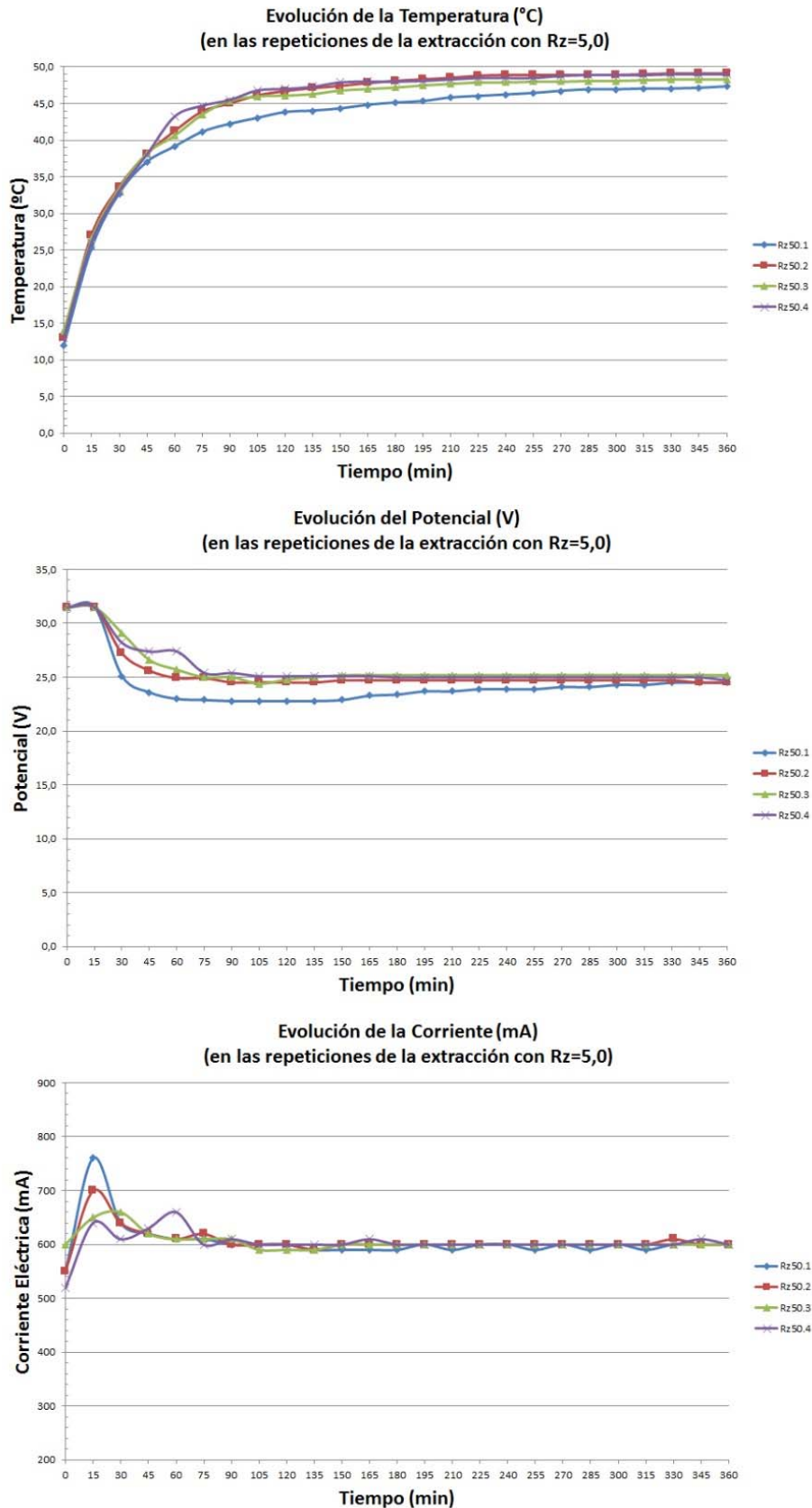


Figura D8 – Gráficos de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 5 (Sólido constante = 50 g).

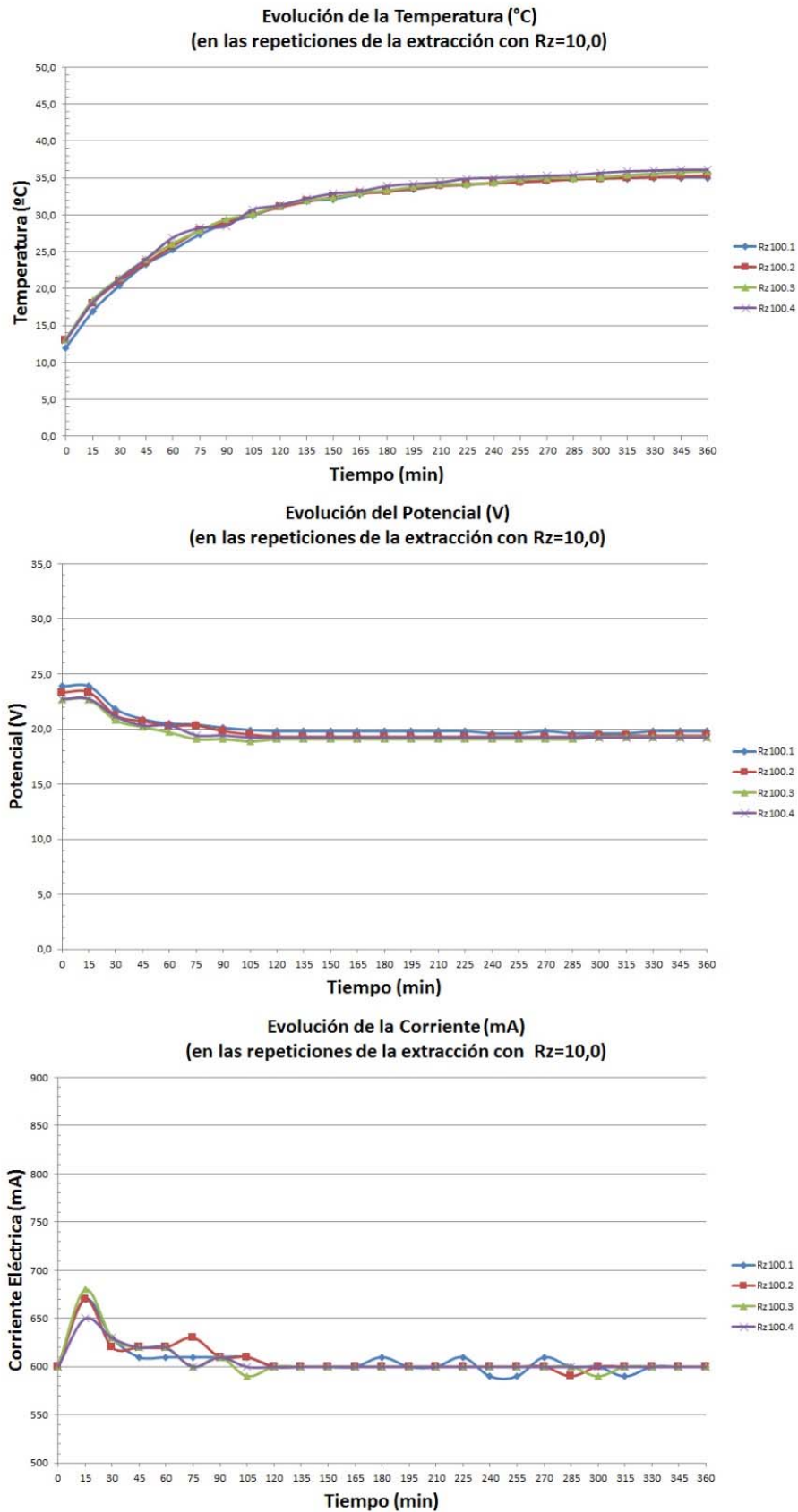


Figura D9 – Gráficos de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 10 (Sólido constante = 50 g).

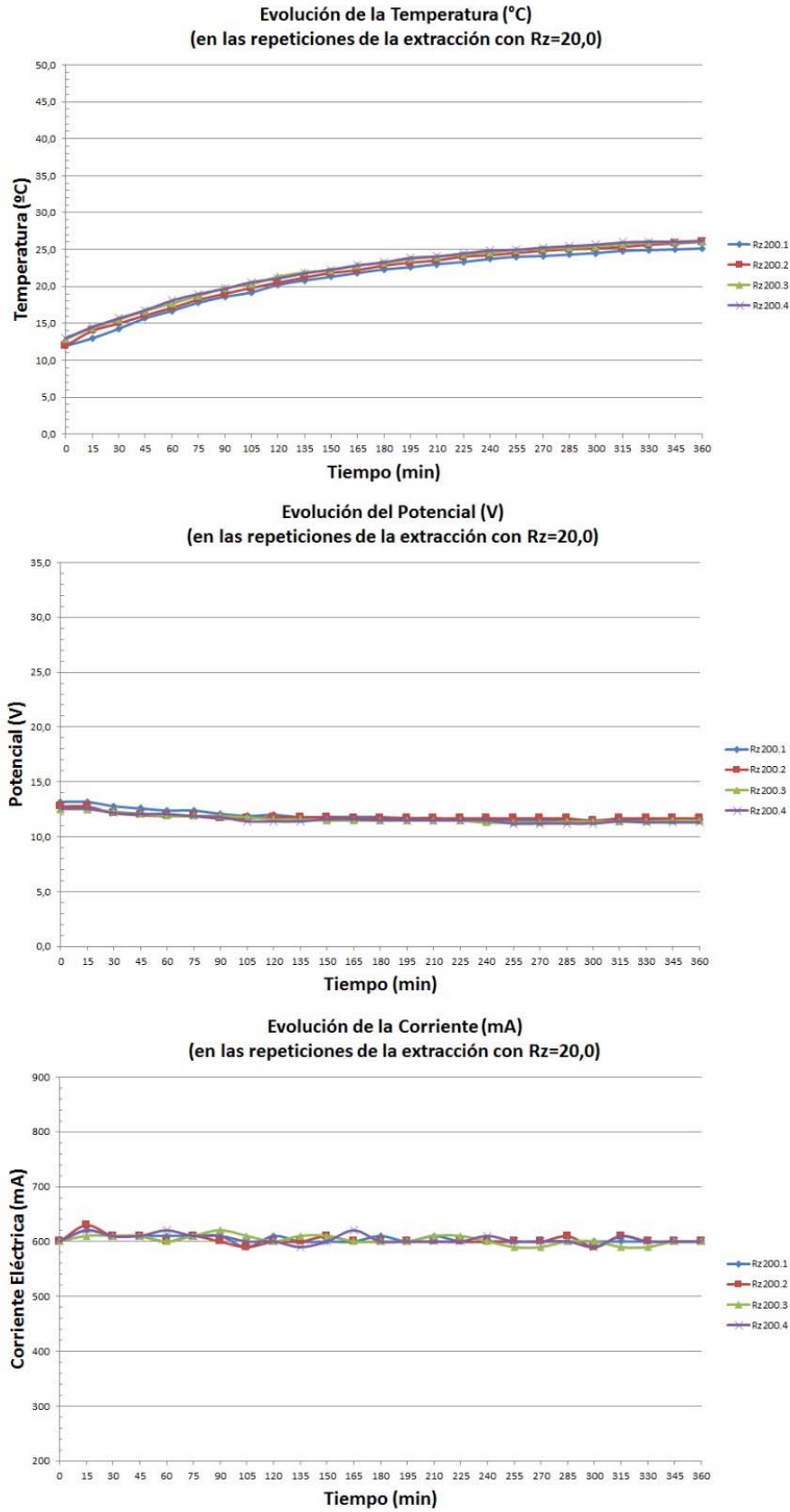


Figura D10 – Gráficos de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 20 (Sólido constante = 50 g).

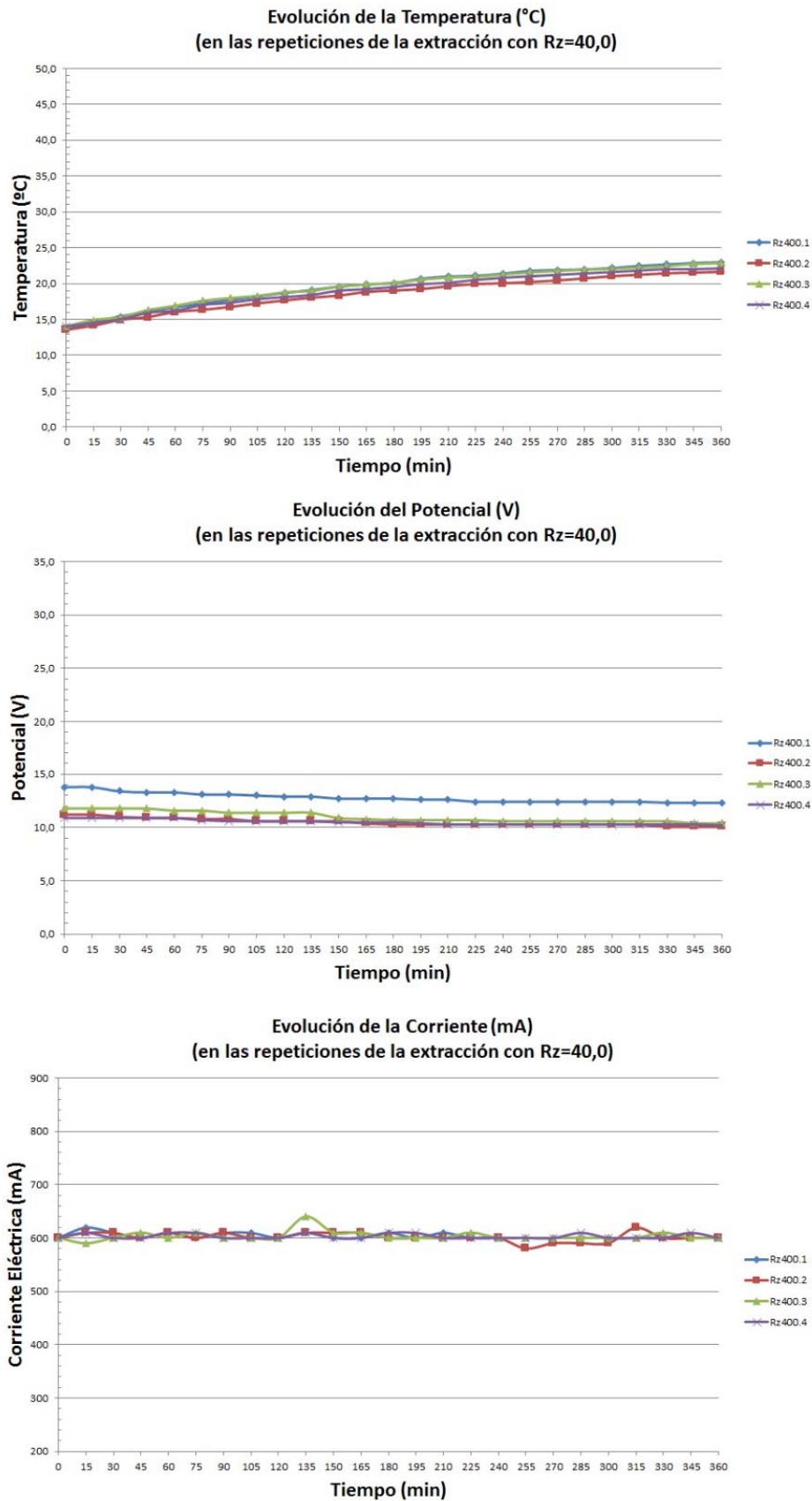


Figura D11 – Gráficos de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 40 (Sólido constante = 50 g).

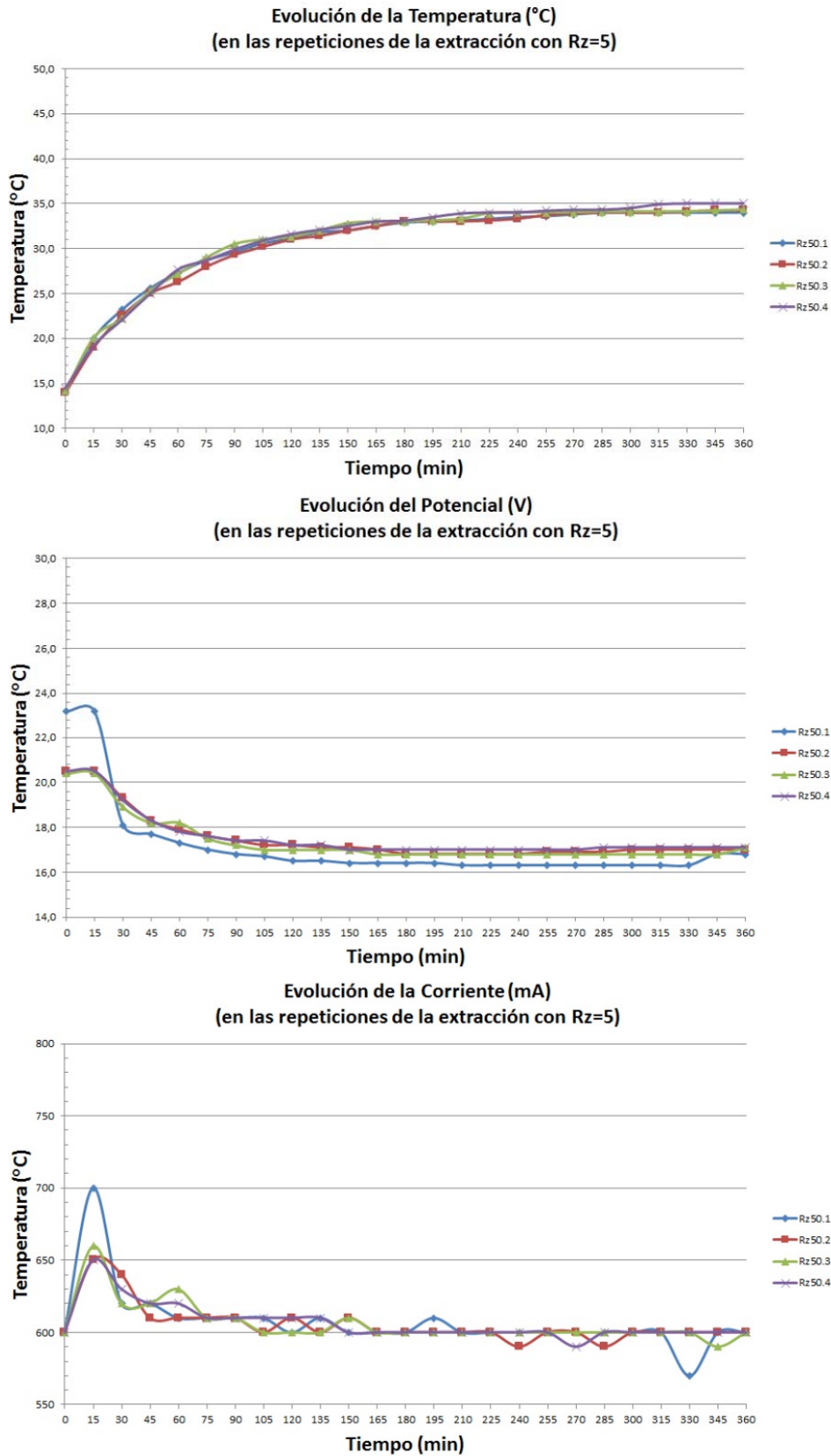


Figura D12 – Gráficos de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 5 (Líquido constante = 500 ml).

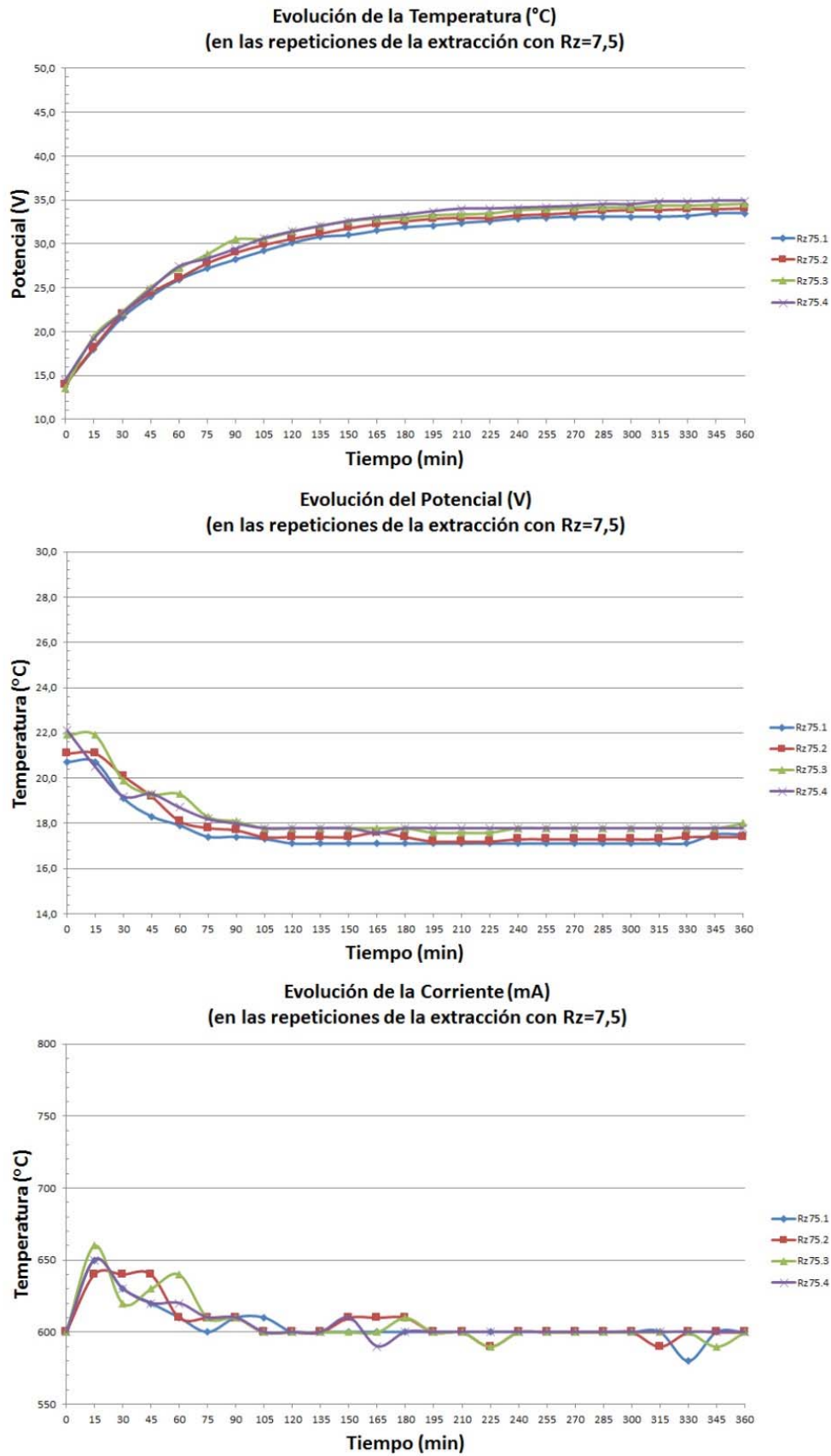


Figura D13 – Gráficos de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 7,5 (Líquido constante = 500 ml).

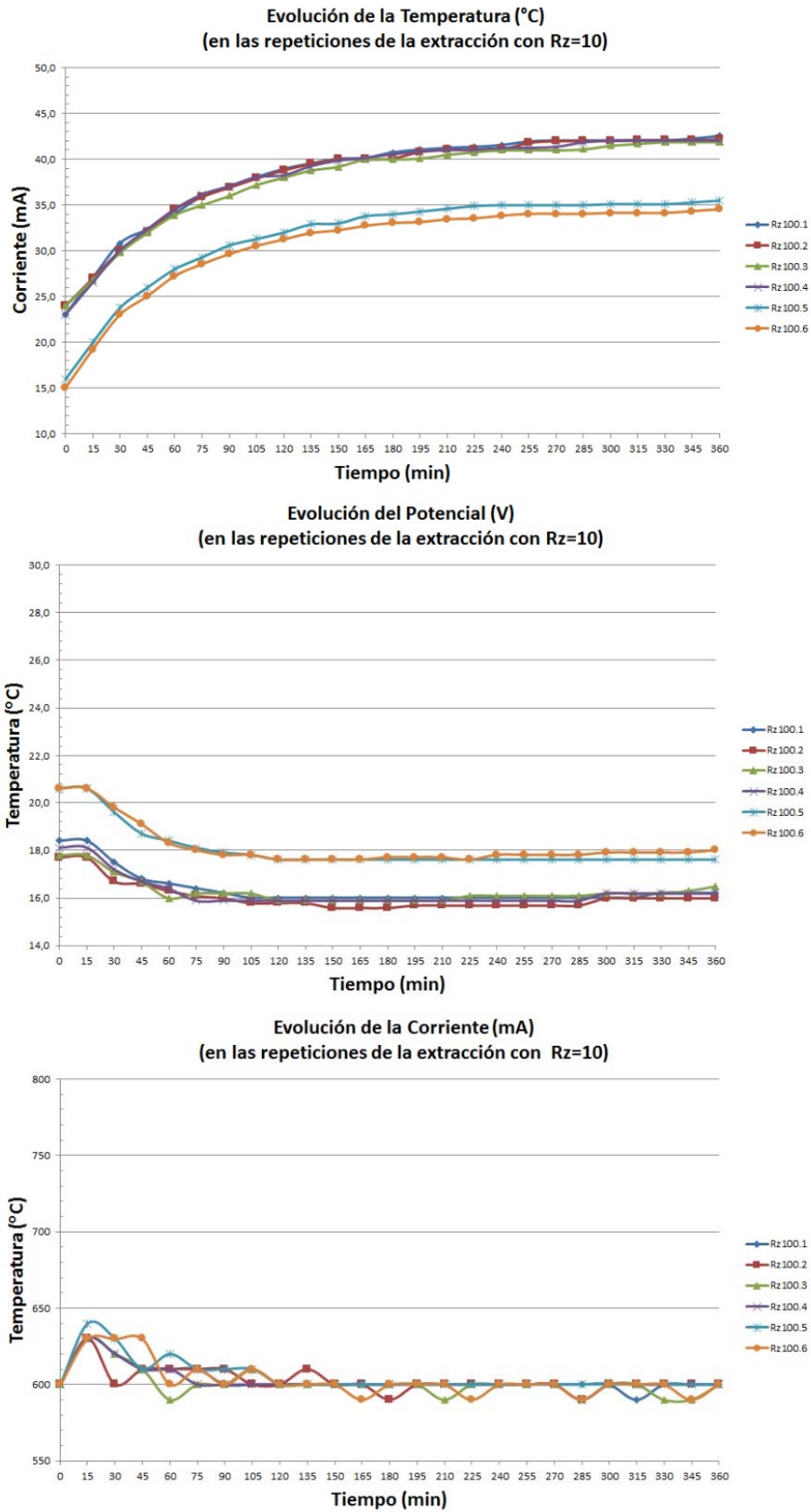


Figura D14 – Gráficos de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 10 (Líquido constante = 500 ml).

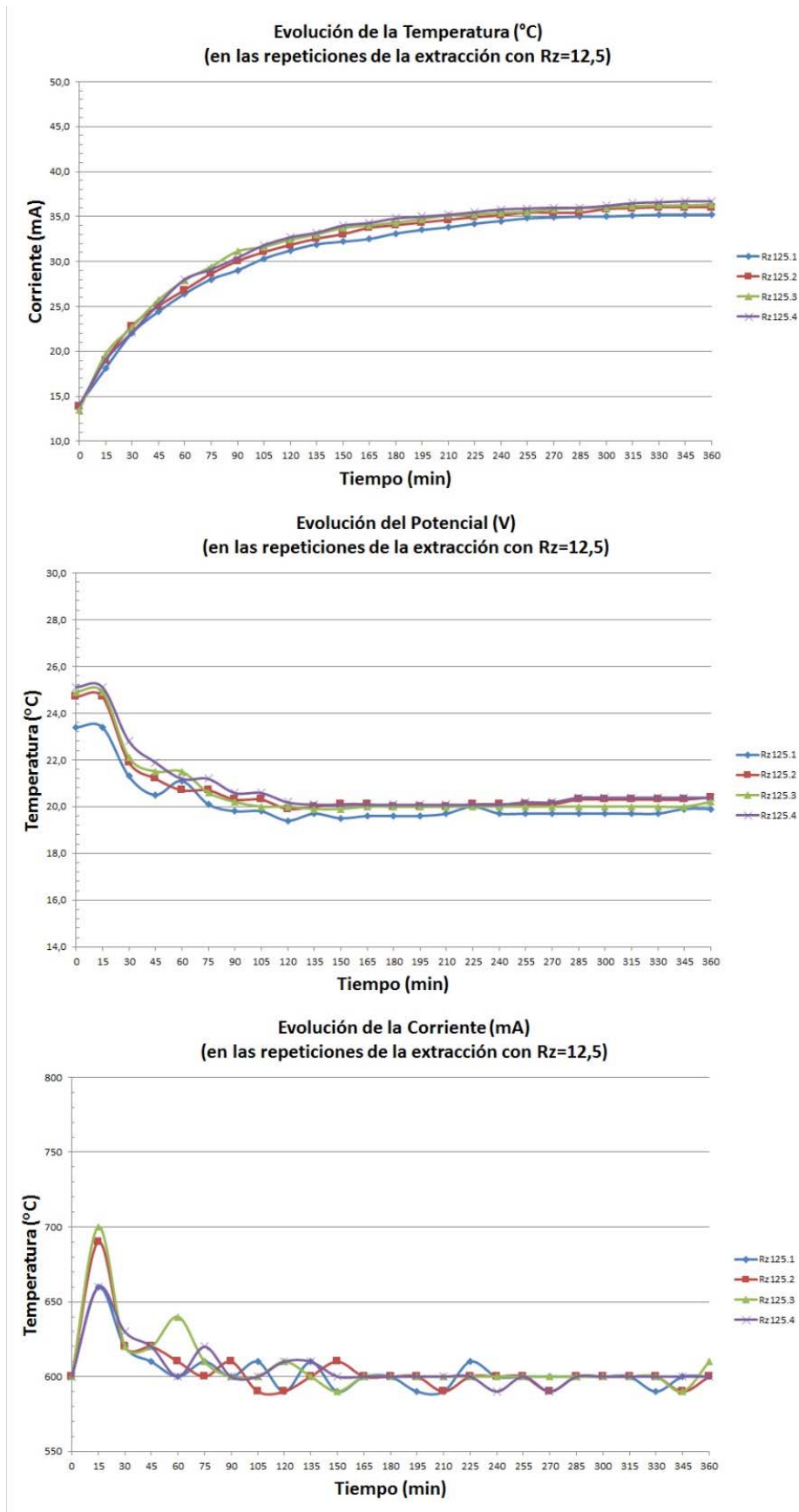


Figura D15 – Gráficos de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 12,5 (Líquido constante = 500 ml).

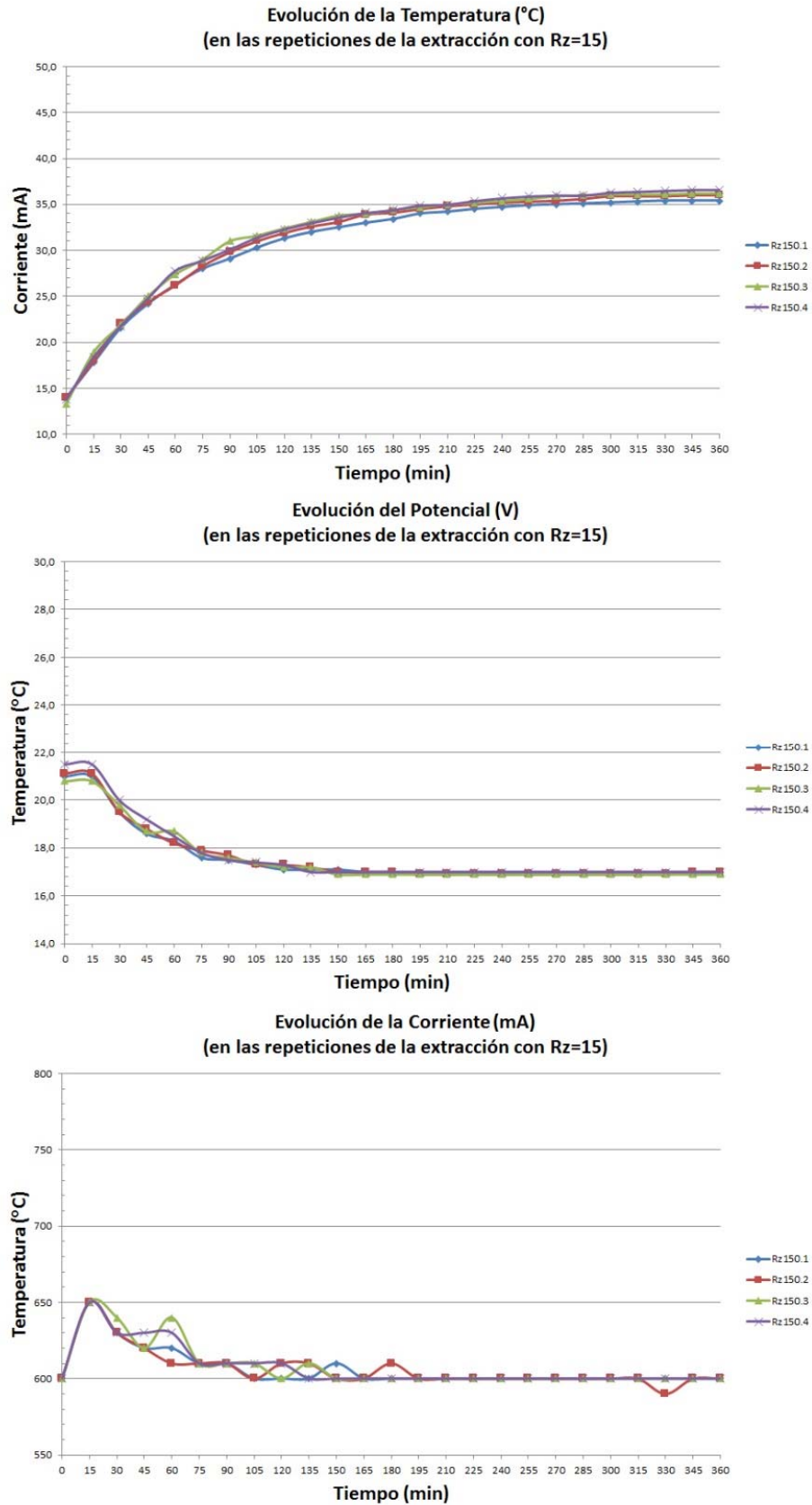


Figura D16 – Gráficos de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la razón líquido-sólido de 15 (Líquido constante = 500 ml).

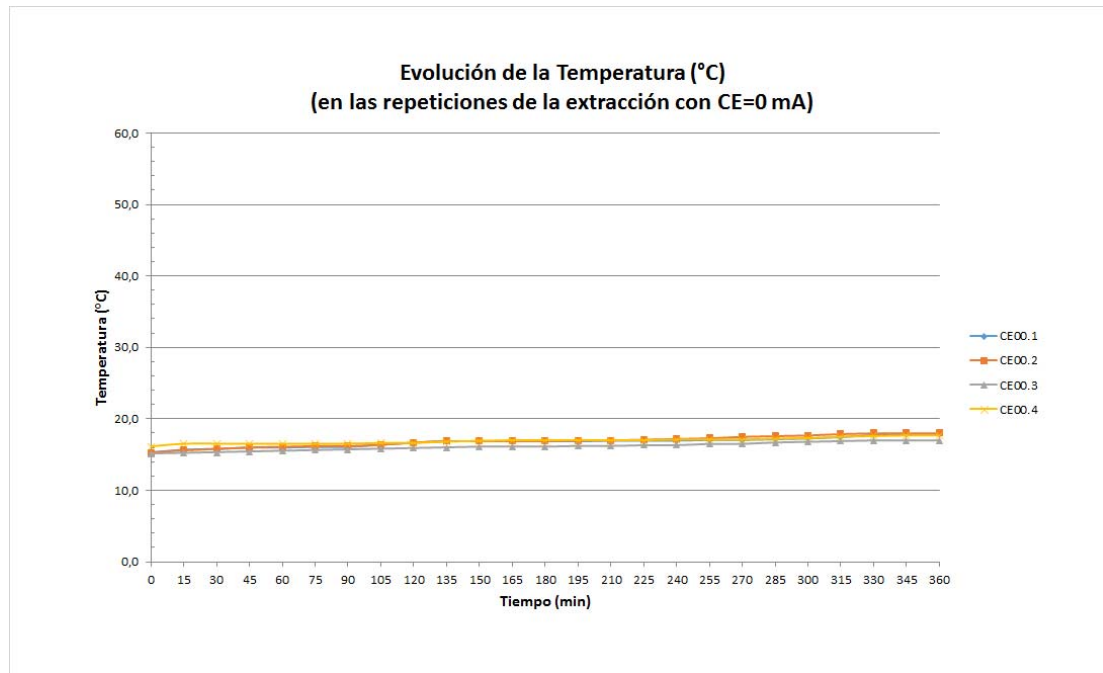


Figura D17 – Gráfico de los valores de Temperatura obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la corriente eléctrica aplicada sin corriente.

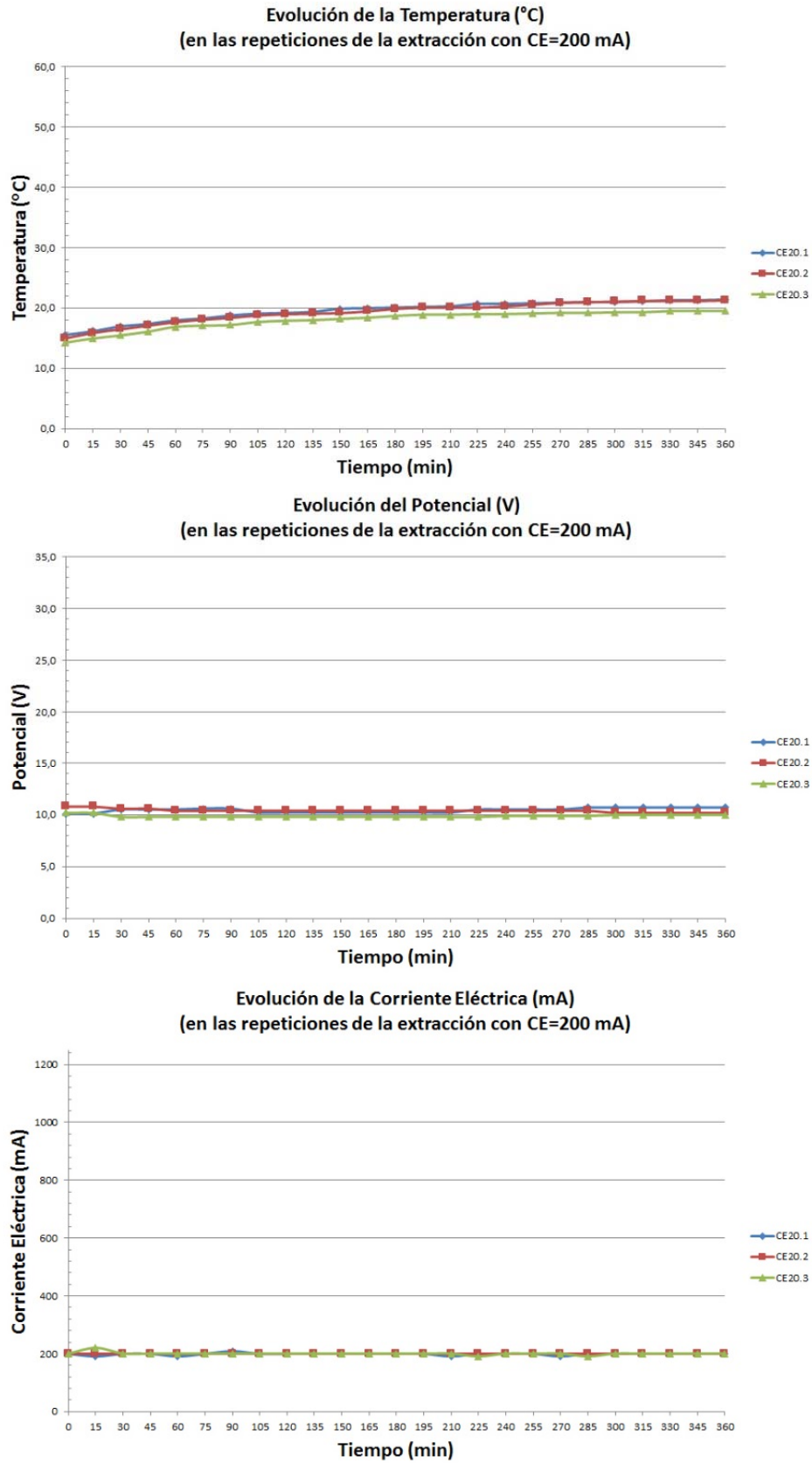


Figura D18 – Gráfico de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la corriente eléctrica para 200 mA.

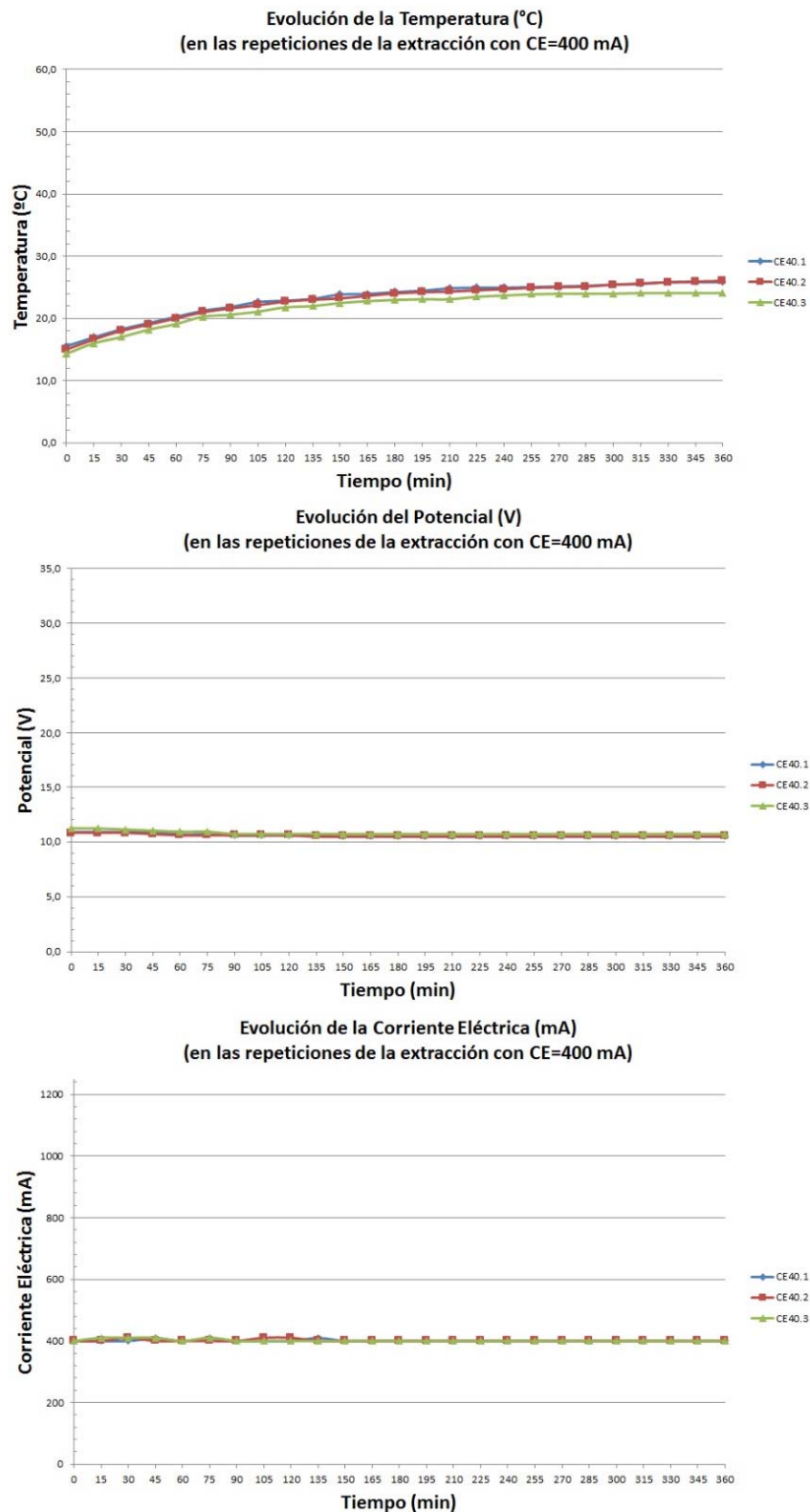


Figura D19 – Gráfico de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la corriente eléctrica para 400 mA..

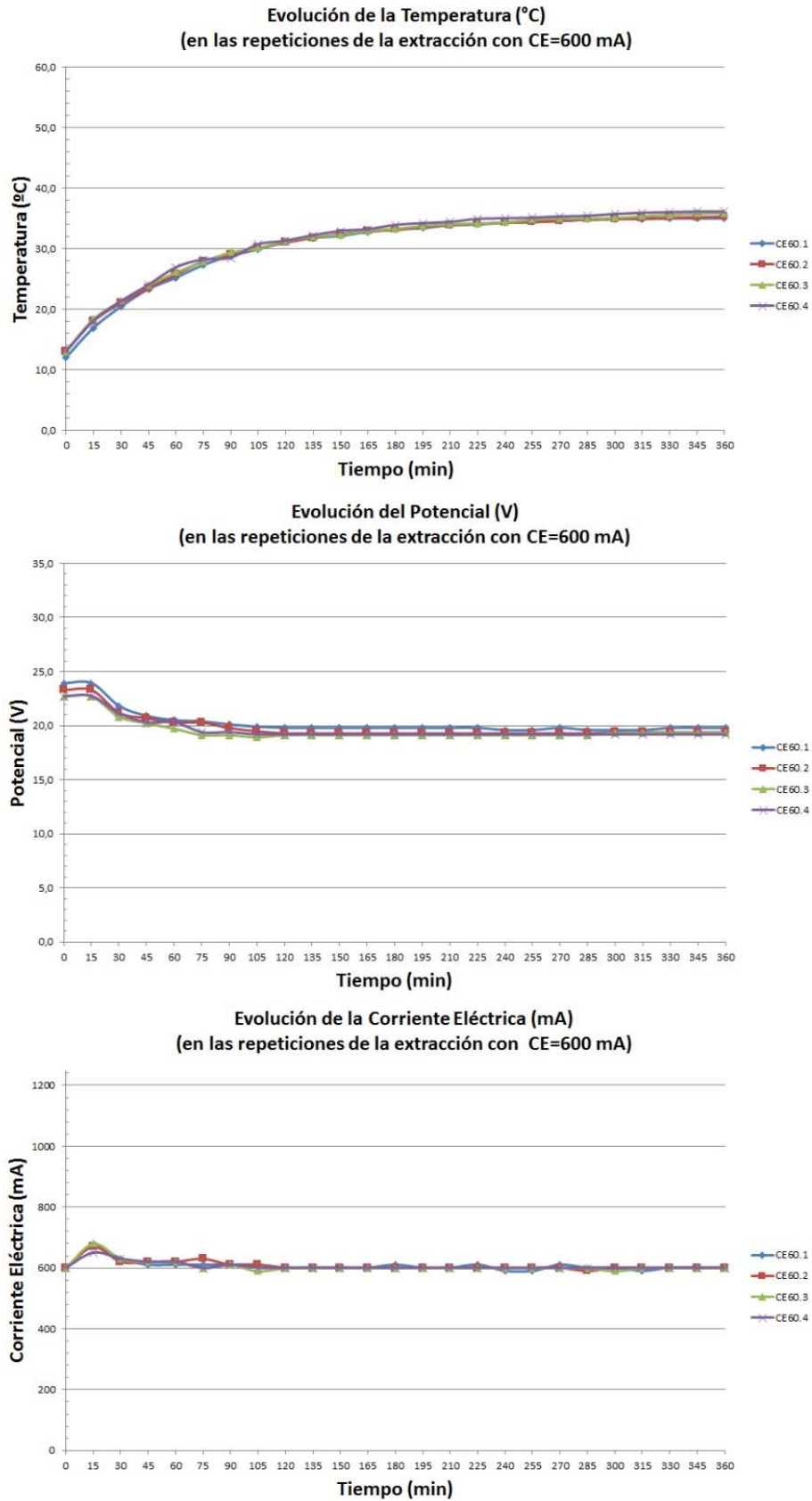


Figura D20 – Gráfico de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la corriente eléctrica para 600 mA

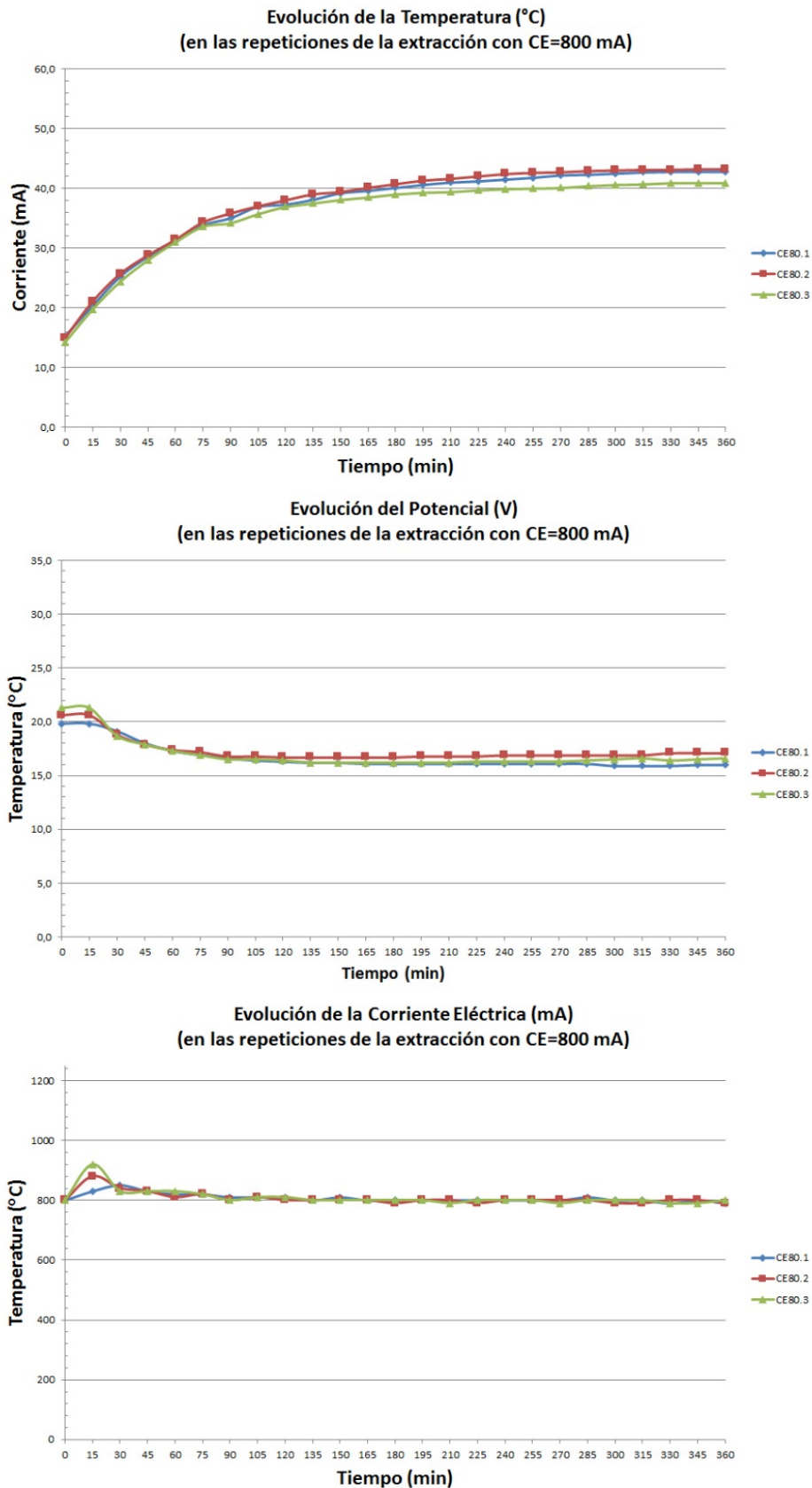


Figura D21 – Gráfico de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la corriente eléctrica para 800 mA.

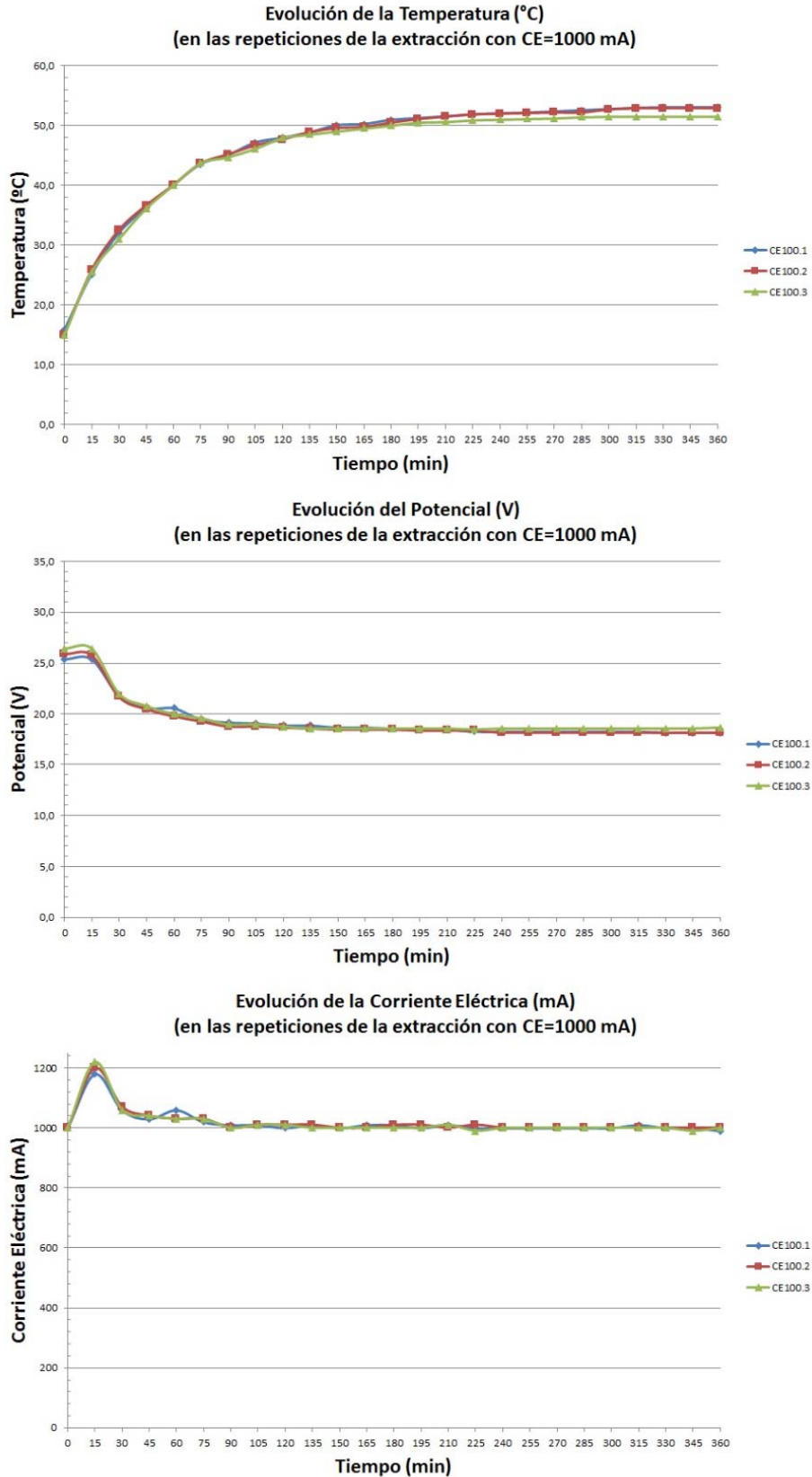


Figura D22 – Gráfico de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la corriente eléctrica para 1000 mA.

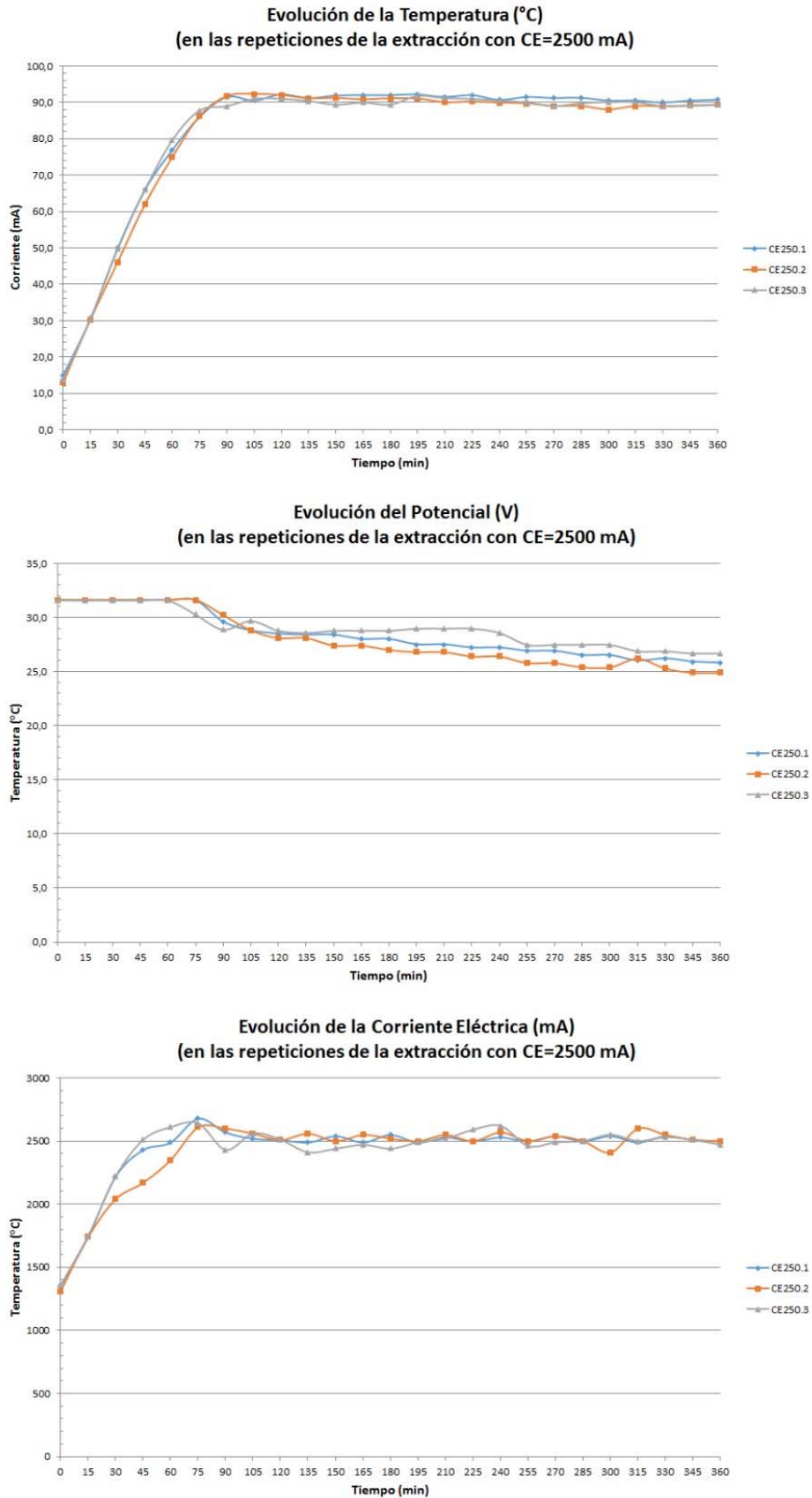


Figura D23 – Gráfico de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las cuatro repeticiones de la fase de optimización de la corriente eléctrica para 2500 mA.

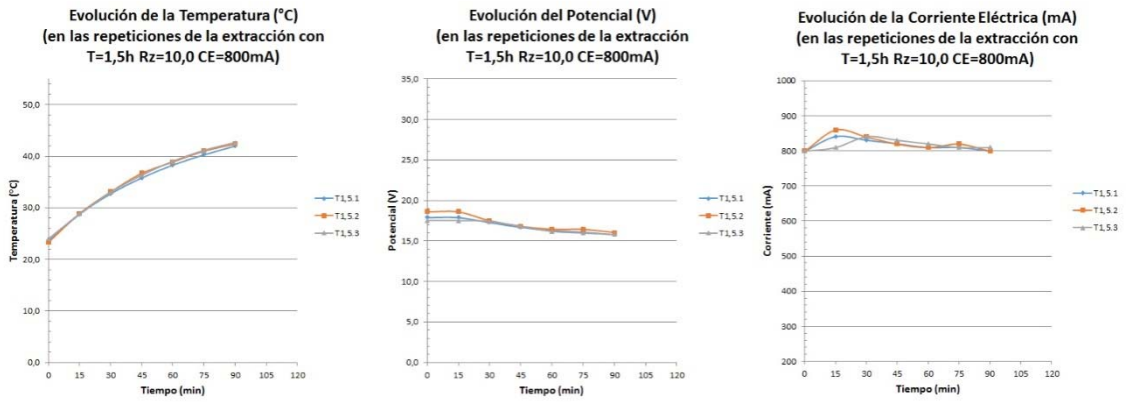


Figura D24 – Gráfico de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las tres repeticiones de la fase de optimización del tiempo de 1,5 horas.

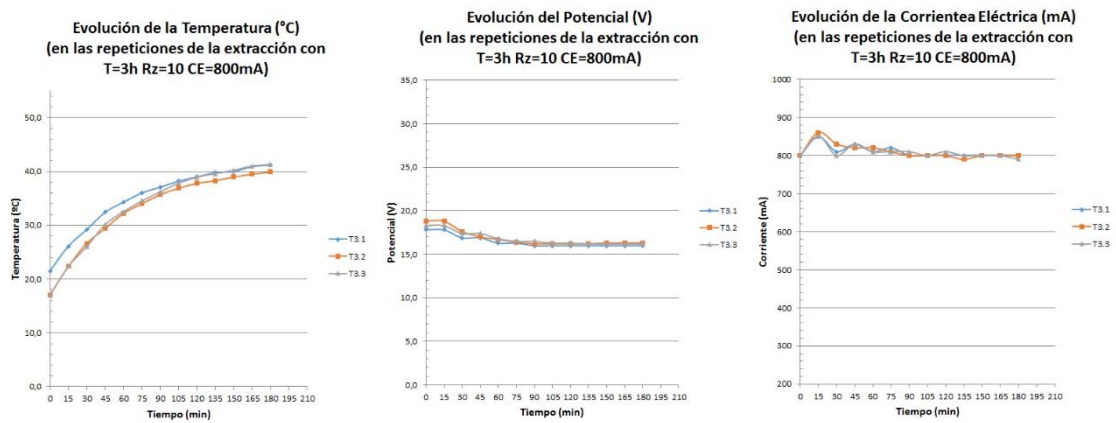


Figura D25 – Gráfico de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las tres repeticiones de la fase de optimización del tiempo de 3 horas.

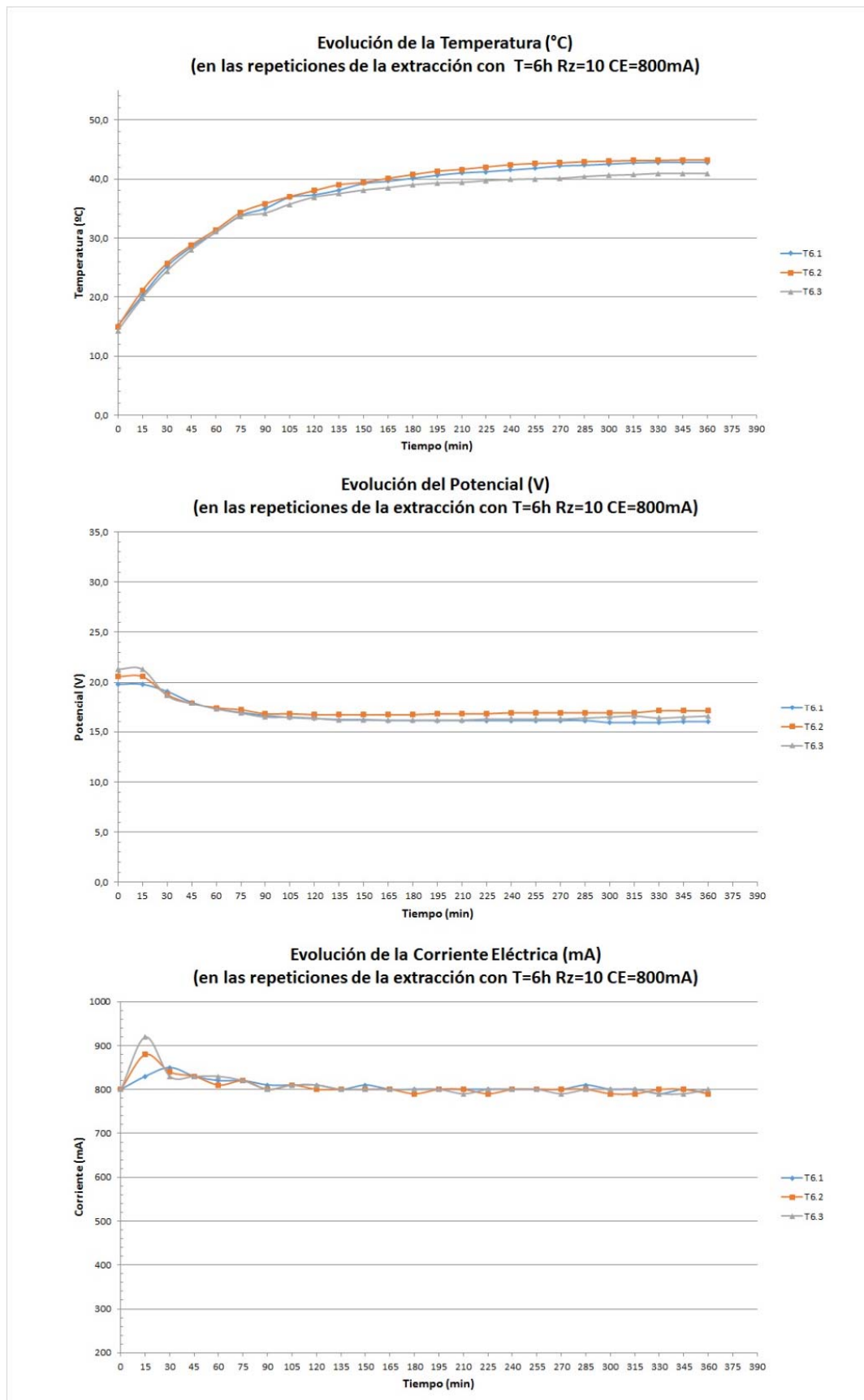


Figura D26 – Gráfico de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las tres repeticiones de la fase de optimización del tiempo de 6 horas.

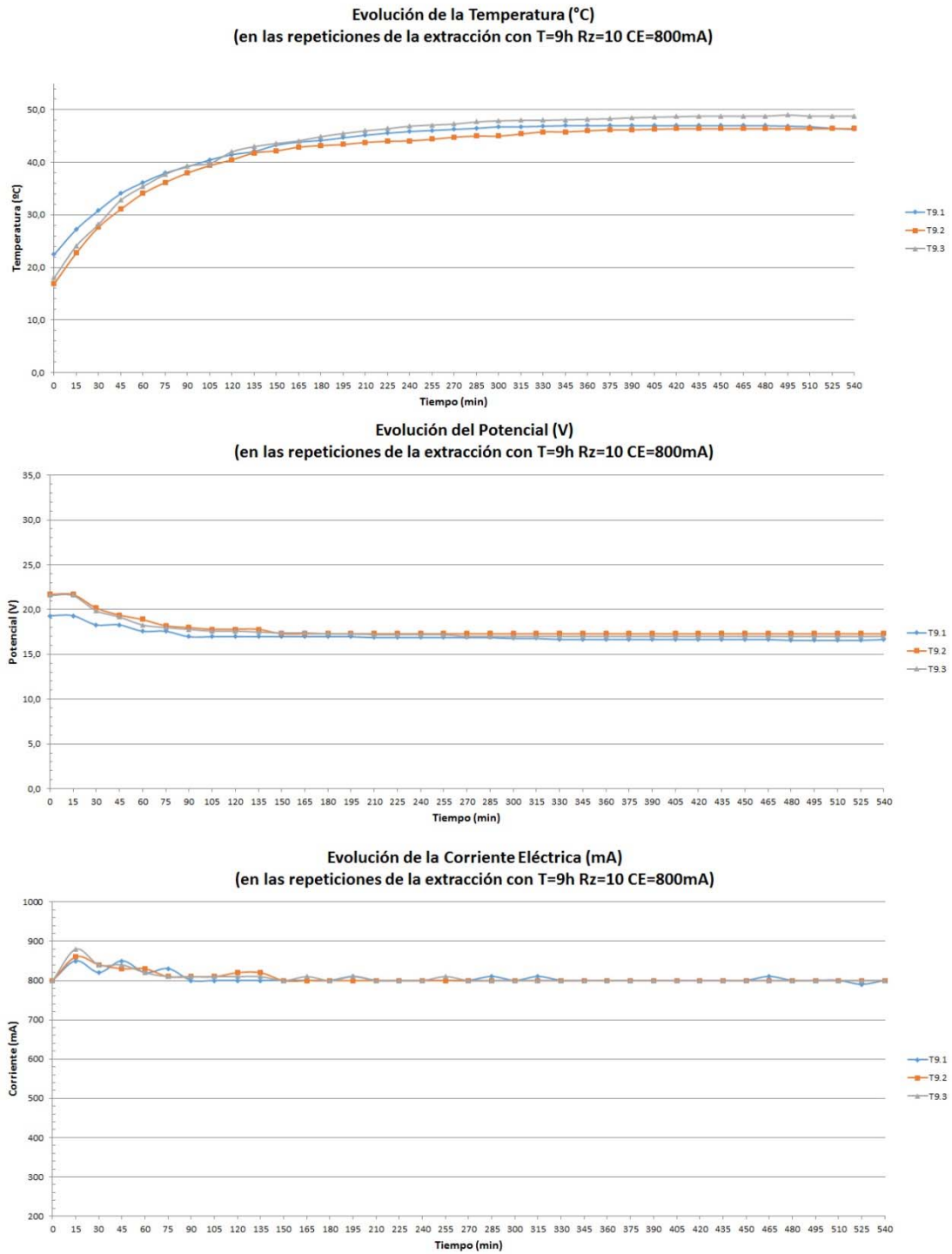


Figura D27 – Gráfico de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las tres repeticiones de la fase de optimización del tiempo de 9 horas.

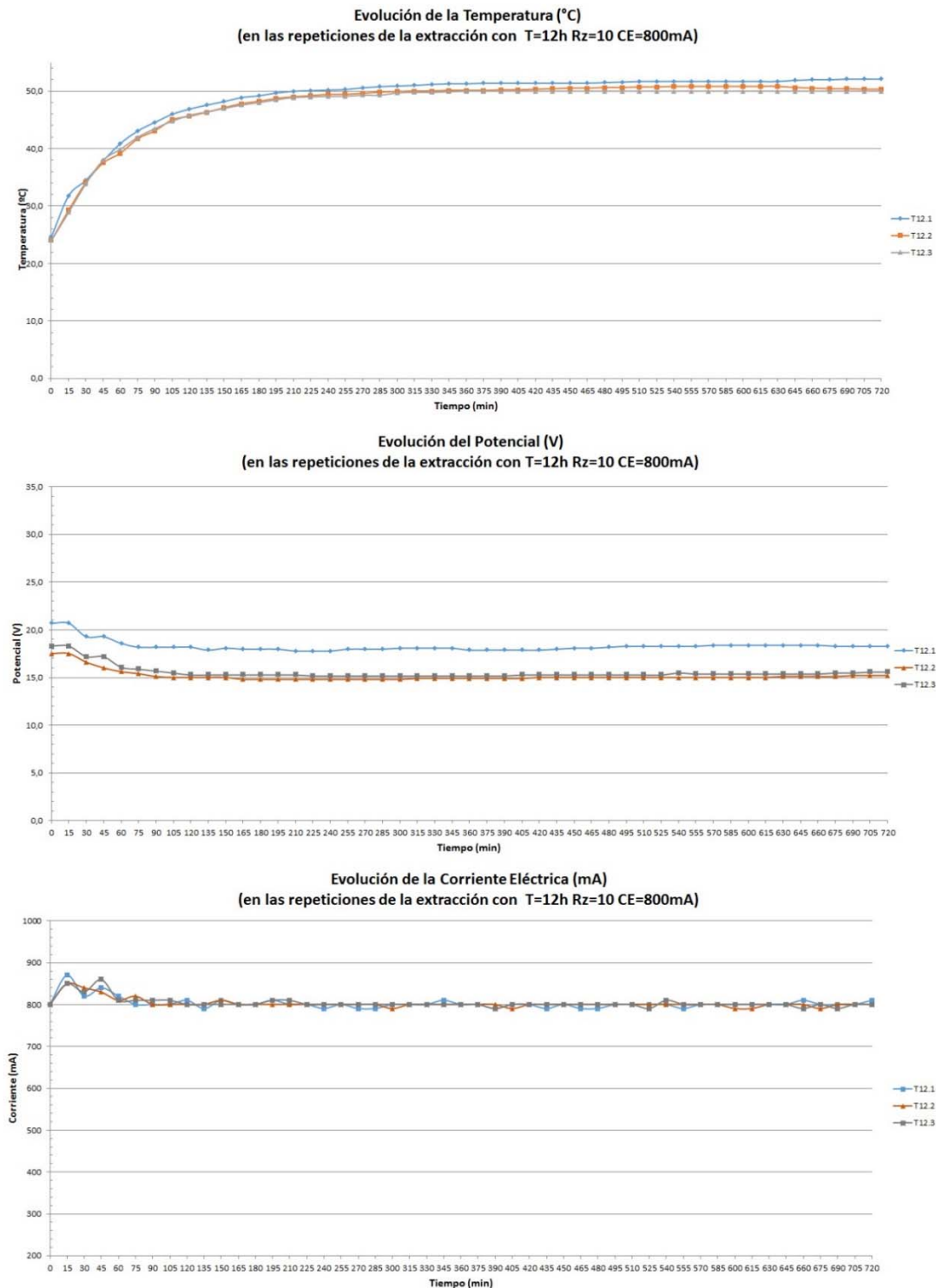


Figura D28 – Gráfico de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las tres repeticiones de la fase de optimización del tiempo de 12 horas.

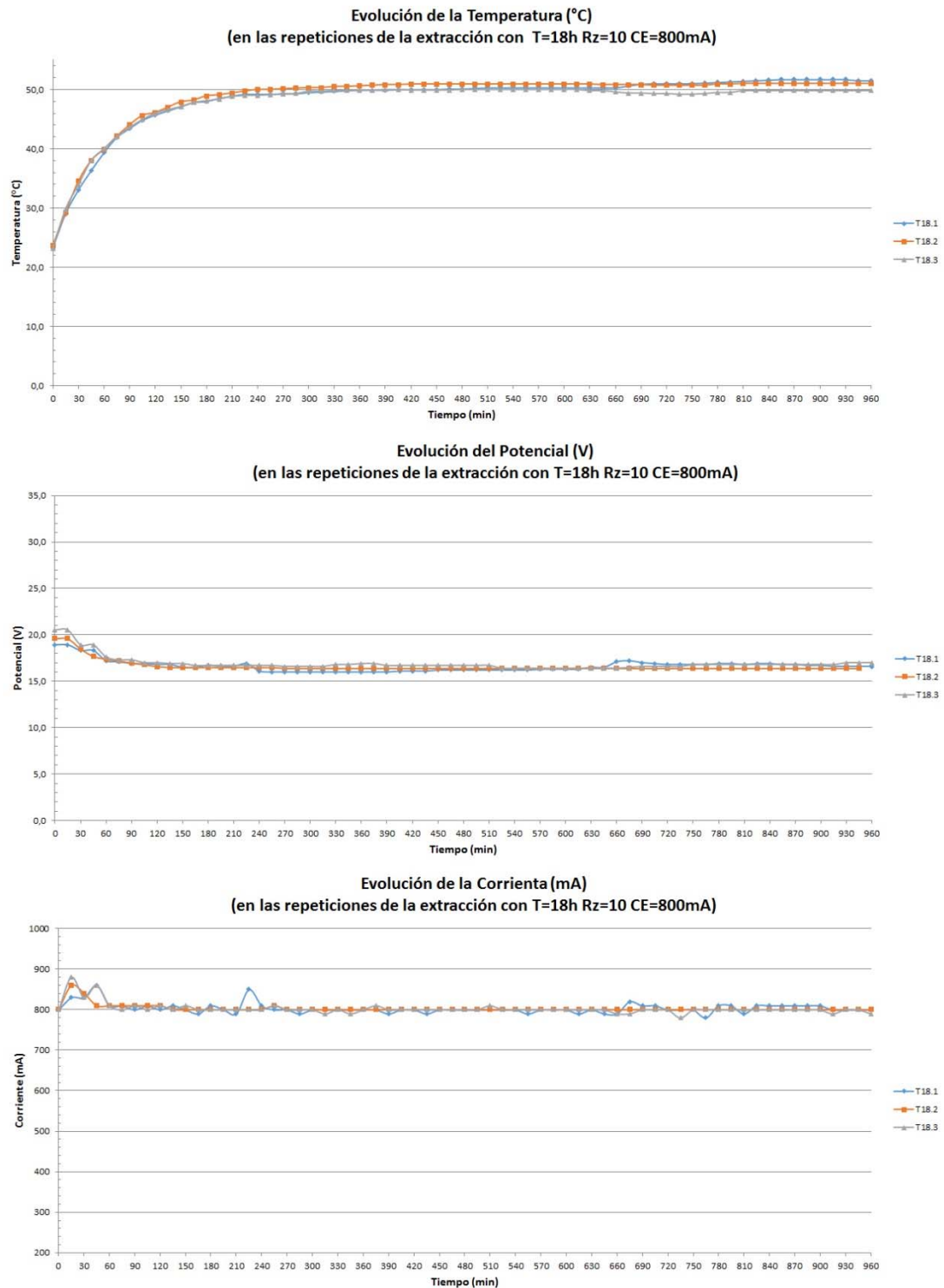


Figura D29 – Gráfico de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las tres repeticiones de la fase de optimización del tiempo de 18 horas.

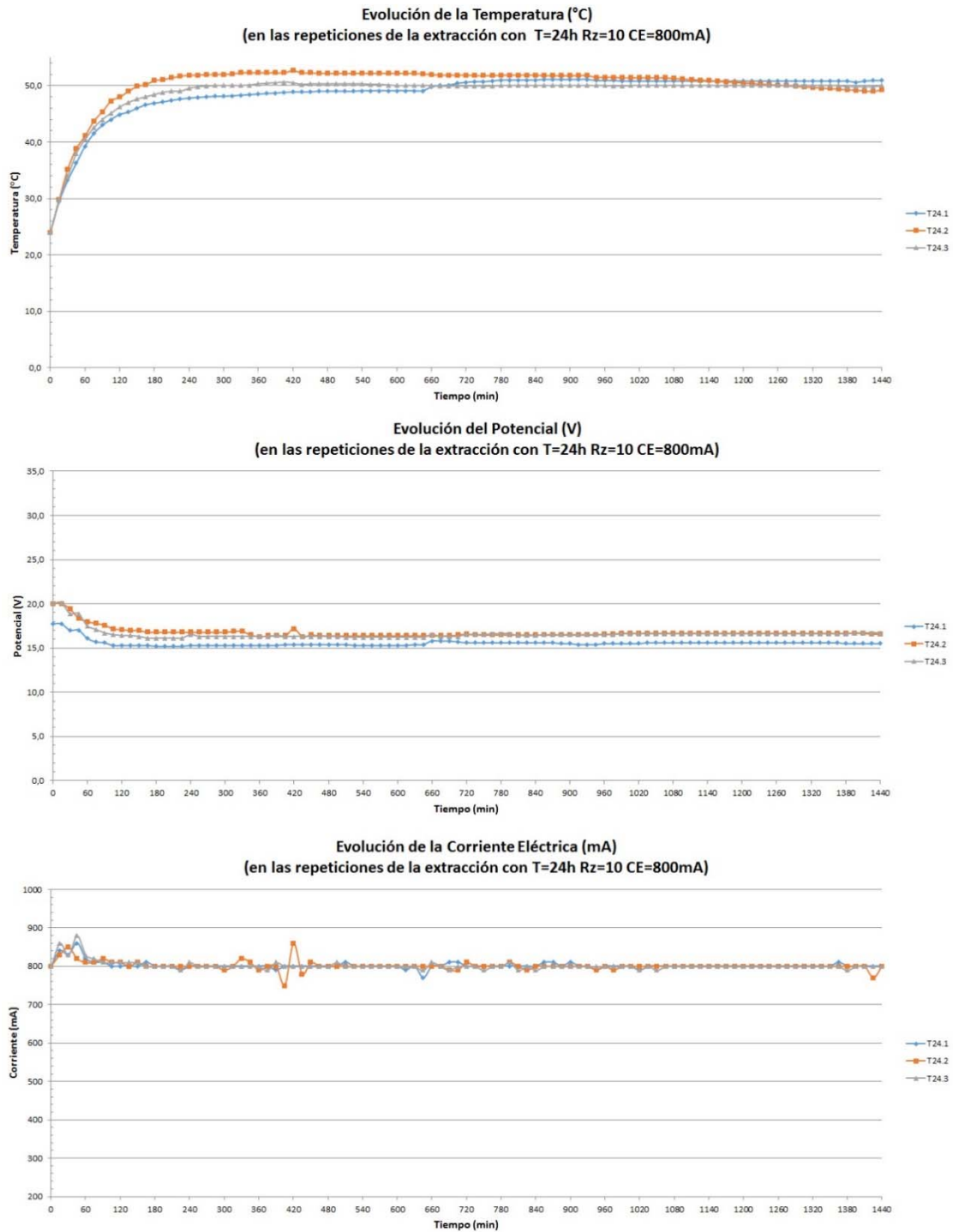


Figura D30 – Gráfico de los valores de Temperatura, Potencial y Corriente Eléctrica obtenidos cada 15 minutos en las tres repeticiones de la fase de optimización del tiempo de 24 horas.

**Anejo E. Ajustes a modelos
cinéticos**

ANEJO E - AJUSTES A MODELOS CINÉTICOS

Tabla E1 – Valores experimentales y calculados a partir del modelo de difusión intraparticular de las concentraciones de As extraído para distintos tiempos de extracción. Valores del error relativo medio y del coeficiente de regresión para la simulación.

Tiempo t (h)	$t^{1/2}$ (h ^{1/2})	Datos Experimentales Q_t (mg/kg)	Q_t/Q_∞	Datos calculados M. Difusión Intramolecular $Q_t = Q_\infty * K_d * t^{1/2}$ (mg/kg)	Error relativo
0	0,00	0	0,00	0,00	0,000
1,5	1,22	609,48	0,82	277,95	0,544
3	1,73	620,07	0,83	393,08	0,366
6	2,45	696,83	0,93	555,90	0,202
9	3,00	730,81	0,98	680,84	0,068
12	3,46	676,91	0,91	786,16	0,161
18	4,24	747,27	1,00	962,85	0,288

ARE =	0,233
-------	-------

R ² =	0,413
------------------	-------

Tabla E2 – Valores experimentales y calculados a partir del modelo de difusión intraparticular de las concentraciones de Fe extraído para distintos tiempos de extracción. Valores del error relativo medio y del coeficiente de regresión para la simulación.

Tiempo t (h)	t^{1/2} (h^{1/2})	Datos Experimentales Q_t (mg/kg)	Q_t/Q_∞	Datos calculados M. Difusión Intramolecular Q_t = Q_∞ * K_d * t^{1/2} (mg/kg)	Error relativo
0	0,00	0	0,00	0,00	0,000
1,5	1,22	2977,96	0,23	3439,74	0,155
3	1,73	3310,55	0,26	4864,53	0,469
6	2,45	6432,40	0,50	6879,48	0,070
9	3,00	9762,41	0,75	8425,61	0,137
12	3,46	8575,27	0,66	9729,05	0,135
18	4,24	12936,60	1,00	11915,61	0,079

ARE =	0,149
-------	-------

R ² =	0,942
------------------	-------

Tabla E3 – Valores experimentales y calculados a partir del modelo de difusión intraparticular de las concentraciones de Mn extraído para distintos tiempos de extracción. Valores del error relativo medio y del coeficiente de regresión para la simulación.

Tiempo t (h)	$t^{1/2}$ (h ^{1/2})	Datos Experimentales Q _t (mg/kg)	Q _t /Q _∞	Datos calculados M. Difusión Intramolecular Q _t = Q _∞ * K _d * t ^{1/2} (mg/kg)	Error relativo
0	0,00	0	0,00	0,00	0,000
1,5	1,22	58,02	0,45	39,03	0,327
3	1,73	61,61	0,48	55,19	0,104
6	2,45	82,92	0,65	78,06	0,059
9	3,00	105,93	0,82	95,60	0,098
12	3,46	96,36	0,75	110,39	0,146
18	4,24	128,44	1,00	135,20	0,053

ARE =	0,112
-------	-------

R ² =	0,926
------------------	-------

Tabla E4 – Valores experimentales y calculados a partir del modelo de Elovich de las concentraciones de As extraído para distintos tiempos de extracción. Valores del error relativo medio y del coeficiente de regresión para la simulación.

Tiempo t (h)	Datos Experimentales (mg/kg)	Ajuste Logarítmico		Datos calculados Modelo de Elovich (mg/kg)	Error relativo
		b (kg/mg)	a (mg/kg·h)		
0,001	0,001	0,013	85758,97	8,36	0,000
1,5	609,48	0,013	85758,97	570,92	0,063
3	620,07	0,013	85758,97	624,24	0,007
6	696,83	0,013	85758,97	677,56	0,028
9	730,81	0,013	85758,97	708,75	0,030
12	676,91	0,013	85758,97	730,88	0,080
18	747,27	0,013	85758,97	762,07	0,020

ARE =	0,032
-------	-------

R ² =	0,986
------------------	-------

Tabla E5 – Valores experimentales y calculados a partir del modelo de Elovich de las concentraciones de Fe extraído para distintos tiempos de extracción. Valores del error relativo medio y del coeficiente de regresión para la simulación.

Tiempo t (h)	Datos Experimentales (mg/kg)	Ajuste Logarítmico		Datos calculados Modelo de Elovich (mg/kg)	Error relativo
		b (kg/mg)	a (mg/kg·h)		
0,001	0,001	0,00097	258877,7	-1427,13	0,000
1,5	2977,96	0,00097	258877,7	6120,05	1,055
3	3310,55	0,00097	258877,7	6835,37	1,065
6	6432,40	0,00097	258877,7	7550,70	0,174
9	9762,41	0,00097	258877,7	7969,13	0,184
12	8575,27	0,00097	258877,7	8266,02	0,036
18	12936,60	0,00097	258877,7	8684,45	0,329

ARE =	0,406
-------	-------

R ² =	0,611
------------------	-------

Tabla E6 – Valores experimentales y calculados a partir del modelo de Elovich de las concentraciones de Mn extraído para distintos tiempos de extracción. Valores del error relativo medio y del coeficiente de regresión para la simulación.

Tiempo t (h)	Datos Experimentales (mg/kg)	Ajuste Logarítmico		Datos calculados Modelo de Elovich (mg/kg)	Error relativo
		b (kg/mg)	a (mg/kg·h)		
0,001	0	0,089	5553,97	-7,96	0,000
1,5	58,02	0,089	5553,97	74,40	0,282
3	61,61	0,089	5553,97	82,20	0,334
6	82,92	0,089	5553,97	90,01	0,085
9	105,93	0,089	5553,97	94,57	0,107
12	96,36	0,089	5553,97	97,81	0,015
18	128,44	0,089	5553,97	102,38	0,203

ARE =	0,147
-------	-------

R ² =	0,845
------------------	-------

Tabla E7 – Obtención de Q_1 y k_1 para la fase inicial del modelo de *two-first order reactions* aplicado a las concentraciones de As extraído para un tiempo inicial de 1,5 horas de extracción.

Tiempo t (h)	Extracción Experimental Q_{t_exp} (mg/kg)	Q_1^0	k_1^0	Datos calculados	Control de calidad $(Q_{t_exp} - Q_{t_calc})^2$
				M. <i>first order reaction</i> $Q_{t_calc} = Q_1 * (1 - e^{-(k_1 * t)})$ (mg/kg)	
1,5	609,48	1,00	1,00	0,78	370519,50
1,5	609,48	10,00	1,00	7,77	362056,49
1,5	609,48	100,00	1,00	77,69	282803,81
1,5	609,48	500,00	1,00	388,43	48860,93
1,5	609,48	600,00	1,00	466,12	20551,54
1,5	609,48	610,00	2,00	579,63	891,03
1,5	609,48	610,00	3,00	603,22	39,14
1,5	609,48	610,00	4,00	608,49	0,98
1,5	609,48	610,00	4,20	608,88	0,36
1,5	609,48	610,00	4,50	609,29	0,04
1,5	609,48	610,00	4,60	609,39	0,01
1,5	609,48	610,00	4,68	609,45	0,00

	Q_1	k_1
	610,00	4,68
Media	610,00	4,68

Tabla E8 – Simulación para el As de la fase inicial de la extracción considerando una única reacción de primer orden.

Tiempo t (h)	Datos			Datos calculados
	Experimentales $Q_{t,exp}$ (mg/kg)	Q_i^0 (mg/kg)	k_i^0 (h ⁻¹)	<i>M. first order reaction</i> $Q_{t,calc} = Q_i^0 * (1 - e^{-(k_i^0 * t)})$ (mg/kg)
0	0	610,00	4,68	0,00
1,5	609,48	610,00	4,68	609,45
3	620,07	610,00	4,68	610,00
6	696,83	610,00	4,68	610,00
9	730,81	610,00	4,68	610,00
12	676,91	610,00	4,68	610,00
18	747,27	610,00	4,68	610,00

Tabla E9 – Obtención de Q_2 y k_2 para el modelo de *two-first order reactions* aplicado a las concentraciones de As extraído.

Tiempo t (h)	Datos Experimentales		k_1^0 (h ⁻¹)	Q_1^0 (mg/kg)	k_2^0 (h ⁻¹)	Datos calculados		Control de calidad $(Q_{exp} - Q_{calc})^2$
	Q_{exp} (mg/kg)	Q_2^0 (mg/kg)				M. first order reaction $Q_{calc} = Q_1 * (1 - e^{-(k_1*t)}) + Q_2 * (1 - e^{-(k_2*t)})$ (mg/kg)		
3	620,07	610,00	4,68	1,00	1,00	610,95	83,18	
3	620,07	610,00	4,68	10,00	1,00	619,50	0,32	
3	620,07	610,00	4,68	11,00	1,00	620,45	0,15	
3	620,07	610,00	4,68	11,00	0,82	620,06	0,00	
6	696,83	610,00	4,68	1,00	1,00	611,00	7367,21	
6	696,83	610,00	4,68	10,00	1,00	619,98	5906,66	
6	696,83	610,00	4,68	87,00	1,00	696,78	0,00	
6	696,83	610,00	4,68	87,00	1,04	696,83	0,00	
9	730,81	610,00	4,68	1,00	1,00	611,00	14354,47	
9	730,81	610,00	4,68	100,00	1,00	709,99	433,57	
9	730,81	610,00	4,68	121,40	1,00	731,39	0,33	
9	730,81	610,00	4,68	121,40	0,59	730,80	0,00	
12	676,91	610,00	4,68	1,00	1,00	611,00	4344,13	
12	676,91	610,00	4,68	10,00	1,00	620,00	3238,76	
12	676,91	610,00	4,68	66,00	1,00	676,00	0,83	
12	676,91	610,00	4,68	67,00	0,54	676,90	0,00	
18	747,27	610,00	4,68	1,00	1,00	611,00	18569,51	
18	747,27	610,00	4,68	100,00	1,00	710,00	1389,05	
18	747,27	610,00	4,68	138,00	1,00	748,00	0,53	
18	747,27	610,00	4,68	138,00	0,29	747,25	0,00	

Q_2^0	k_2^0
11,00	0,82
87,00	1,04
121,40	0,59
67,00	0,54
138,00	0,29

Media	84,88	0,66
-------	-------	------

Tabla E10 –Simulación del modelo de *two-first order reactions* aplicado a las concentraciones de As extraído.

Tiempo t (h)	Datos Experimentales		Q_1^0 (mg/kg)	k_1^0 (h ⁻¹)	Q_2^0 (mg/kg)	k_2^0 (h ⁻¹)	Datos calculados	Error relativo
	Q_{t_exp} (mg/kg)	Q_{t_calc} (mg/kg)					M. <i>first order reaction</i>	
0	0	610,00	4,68	84,88	0,66	0,00	0,00	
1,5	609,48	610,00	4,68	84,88	0,66	662,61	0,09	
3	620,07	610,00	4,68	84,88	0,66	683,02	0,10	
6	696,83	610,00	4,68	84,88	0,66	693,22	0,01	
9	730,81	610,00	4,68	84,88	0,66	694,65	0,05	
12	676,91	610,00	4,68	84,88	0,66	694,85	0,03	
18	747,27	610,00	4,68	84,88	0,66	694,88	0,07	

ARE= 0,049

R² = 0,973

Tabla E11 – Obtención de Q_1 y k_1 para la fase inicial del modelo de *two-first order reactions* aplicado a las concentraciones de Fe extraído para un tiempo inicial de 1,5 horas de extracción.

Tiempo t (h)	Extracción Experimental Q_{t_exp} (mg/kg)	Q_i^0 (mg/kg)	k_i^0 (h ⁻¹)	Datos calculados	Control de calidad $(Q_{t_exp} - Q_{t_calc})^2$
				M. <i>first order reaction</i> $Q_{t_calc} = Q_i * (1 - e^{-(k_i * t)})$ (mg/kg)	
1,5	2977,96	1,00	1,00	0,78	8863619,39
1,5	2977,96	10,00	1,00	7,77	8822036,37
1,5	2977,96	100,00	1,00	77,69	8411583,57
1,5	2977,96	1000,00	1,00	776,87	4844797,89
1,5	2977,96	2000,00	1,00	1553,74	2028403,52
1,5	2977,96	2500,00	1,00	1942,17	1072851,40
1,5	2977,96	2900,00	1,00	2252,92	525679,32
1,5	2977,96	2979,00	1,00	2314,30	440450,90
1,5	2977,96	2979,00	2,00	2830,68	21690,12
1,5	2977,96	2979,00	3,00	2945,91	1027,44
1,5	2977,96	2979,00	4,00	2971,62	40,25
1,5	2977,96	2979,00	4,00	2971,62	40,25
1,5	2977,96	2979,00	5,31	2977,97	0,00

Q_i	k_i
2979,00	5,31

Media	2979,00	5,31
-------	---------	------

Tabla E12 – Simulación para el Fe de la fase inicial de la extracción considerando una única reacción de primer orden.

Tiempo t (h)	Datos Experimentales $Q_{t,exp}$ (mg/kg)	Q_1^0 (mg/kg)	k_1^0 (h⁻¹)	Datos calculados M. first order reaction $Q_{t,calc} = Q_1^0 * (1 - e^{(-k_1^0 * t)})$ (mg/kg)
0	0	2979,00	5,31	0,00
1,5	2977,96	2979,00	5,31	2977,97
3	3310,55	2979,00	5,31	2979,00
6	6432,40	2979,00	5,31	2979,00
9	9762,41	2979,00	5,31	2979,00
12	8575,27	2979,00	5,31	2979,00
18	12936,60	2979,00	5,31	2979,00

Tabla E13 – Obtención de Q_2 y k_2 para el modelo de *two-first order reactions* aplicado a las concentraciones de Fe extraído.

Tiempo t (h)	Datos Experimentales					Datos calculados M. first order reaction $Q_{t,calc} = Q_1 * (1 - e^{(-k_1*t)}) + Q_2 * (1 - e^{(-k_2*t)})$		Control de calidad $(Q_{t,exp} - Q_{t,calc})^2$
	Q_{exp} (mg/kg)	Q^0 (mg/kg)	k^0 (h ⁻¹)	Q^0 (mg/kg)	k^0 (h ⁻¹)	$Q_{t,calc}$ (mg/kg)		
3	3310,55	2979,00	5,31	1,00	1,00	2979,95	109296,46	
3	3310,55	2979,00	5,31	100,00	1,00	3074,02	55946,00	
3	3310,55	2979,00	5,31	342,00	1,00	3303,97	43,26	
3	3310,55	2979,00	5,31	342,00	1,17	3310,62	0,00	
6	6432,40	2979,00	5,31	1,00	1,00	2980,00	11919082,88	
6	6432,40	2979,00	5,31	2000,00	1,00	4974,04	2126806,61	
6	6432,40	2979,00	5,31	3460,00	1,00	6430,42	3,91	
6	6432,40	2979,00	5,31	3460,00	1,05	6432,45	0,00	
9	9762,41	2979,00	5,31	1,00	1,00	2980,00	46001087,08	
9	9762,41	2979,00	5,31	6000,00	1,00	8978,26	614891,94	
9	9762,41	2979,00	5,31	6784,00	1,00	9762,16	0,06	
9	9762,41	2979,00	5,31	6784,00	1,05	9762,47	0,00	
12	8575,27	2979,00	5,31	1,00	1,00	2980,00	31307046,44	
12	8575,27	2979,00	5,31	5500,00	1,00	8478,97	9274,42	
12	8575,27	2979,00	5,31	5596,20	1,00	8575,17	0,01	
12	8575,27	2979,00	5,31	5596,20	1,35	8575,20	0,00	
18	12936,60	2979,00	5,31	1,00	1,00	2980,00	99133883,56	
18	12936,60	2979,00	5,31	9950,00	1,00	12929,00	57,76	
18	12936,60	2979,00	5,31	9956,00	1,00	12935,00	2,56	
18	12936,60	2979,00	5,31	9957,60	1,10	12936,60	0,00	

Q^0	k^0
342,00	1,17
3460,00	1,05
6784,00	1,05
5596,20	1,35
9957,60	1,10

Media

5227,96	1,14
---------	------

Tabla E14 – Simulación del modelo de *two-first order reactions* aplicado a las concentraciones de Fe extraído.

Tiempo t (h)	Datos Experimentales	Q_1^0 (mg/kg)	k_1^0 (h ⁻¹)	Q_2^0 (mg/kg)	k_2^0 (h ⁻¹)	Datos calculados <i>M. first order reaction</i>	Error relativo
	Q_{exp} (mg/kg)					$Q_{t,calc}$ (mg/kg)	
0	0	2979,00	5,31	5227,96	1,14	0,00	0,00
1,5	2977,96	2979,00	5,31	5227,96	1,14	7263,20	1,44
3	3310,55	2979,00	5,31	5227,96	1,14	8036,96	1,43
6	6432,40	2979,00	5,31	5227,96	1,14	8201,43	0,28
9	9762,41	2979,00	5,31	5227,96	1,14	8206,78	0,16
12	8575,27	2979,00	5,31	5227,96	1,14	8206,95	0,04
18	12936,60	2979,00	5,31	5227,96	1,14	8206,96	0,37

$$ARE = 0,530$$

$$R^2 = 0,452$$

Tabla E15 – Obtención de Q_1 y k_1 para la fase inicial del modelo de *two-first order reactions* aplicado a las concentraciones de Mn extraído para un tiempo inicial de 1,5 horas de extracción.

Tiempo t (h)	Datos Experimentales			Datos calculados	Control de calidad $(Q_{t_exp} - Q_{t_calc})^2$
	Q_{t_exp} (mg/kg)	Q_1^0 (mg/kg)	k_1^0 (h ⁻¹)	M. <i>first order reaction</i> $Q_{t_calc} = Q_1 * (1 - e^{-(k_1 * t)})$ (mg/kg)	
1,5	58,02	1,00	1,00	0,78	3276,78
1,5	58,02	10,00	1,00	7,77	2525,19
1,5	58,02	50,00	1,00	38,84	367,74
1,5	58,02	55,00	1,00	42,73	233,85
1,5	58,02	55,00	2,00	52,26	33,16
1,5	58,02	55,00	4,00	54,86	9,96
1,5	58,02	55,00	6,00	54,99	9,16
1,5	58,02	57,00	6,00	56,99	1,05
1,5	58,02	58,00	6,00	57,99	0,00

Q_1	k_1
58,00	6,00

Tabla E16 – Simulación para el Mn de la fase inicial de la extracción considerando una única reacción de primer orden.

Tiempo t (h)	Datos Experimentales $Q_{t,exp}$ (mg/kg)	Q_i^0 (mg/kg)	k_i^0 (h ⁻¹)	Datos calculados M. first order reaction $Q_{t,calc} = Q_i * (1 - e^{-(k_i * t)})$ (mg/kg)
0	0	58,00	6,00	0,00
1,5	58,02	58,00	6,00	57,99
3	61,61	58,00	6,00	58,00
6	82,92	58,00	6,00	58,00
9	105,93	58,00	6,00	58,00
12	96,36	58,00	6,00	58,00
18	128,44	58,00	6,00	58,00

Tabla E17 – Obtención de Q_2 y k_2 para el modelo de *two-first order reactions* aplicado a las concentraciones de Mn extraído.

Tiempo t (h)	Datos					Datos calculados	
	Experimentales Q_{exp} (mg/kg)	Q_0 (mg/kg)	k_0 (h ⁻¹)	Q_0 (mg/kg)	k_0 (h ⁻¹)	M. <i>first order reaction</i> $Q_{calc} = Q_0 * (1 - e^{-k_1*t}) + Q_2 * (1 - e^{-k_2*t})$ (mg/kg)	Control de calidad $(Q_{exp} - Q_{calc})^2$
3	61,61	58,00	6,00	1,00	1,00	58,95	7,07
3	61,61	58,00	6,00	5,00	1,00	62,75	1,30
3	61,61	58,00	6,00	5,00	0,50	61,88	0,08
3	61,61	58,00	6,00	5,00	0,43	61,62	0,00
6	82,92	58,00	6,00	1,00	1,00	59,00	572,28
6	82,92	58,00	6,00	20,00	1,00	77,95	24,70
6	82,92	58,00	6,00	25,00	1,00	82,94	0,00
6	82,92	58,00	6,00	25,00	1,30	82,99	0,00
9	105,93	58,00	6,00	1,00	1,00	59,00	2202,44
9	105,93	58,00	6,00	40,00	1,00	98,00	62,96
9	105,93	58,00	6,00	47,00	1,00	104,99	0,88
9	105,93	58,00	6,00	47,90	2,00	105,90	0,00
12	96,36	58,00	6,00	1,00	1,00	59,00	1395,77
12	96,36	58,00	6,00	30,00	1,00	88,00	69,89
12	96,36	58,00	6,00	37,00	1,00	95,00	1,85
12	96,36	58,00	6,00	38,30	1,00	96,30	0,00
18	128,44	58,00	6,00	1,00	1,00	59,00	4821,91
18	128,44	58,00	6,00	50,00	1,00	108,00	417,79
18	128,44	58,00	6,00	70,00	1,00	128,00	0,19
18	128,44	58,00	6,00	70,50	1,00	128,50	0,00

Q_2^0	k_2^0
5,00	0,43
25,00	1,30
47,90	2,00
38,30	1,00
70,50	1,00

Media

37,34	1,15
-------	------

Tabla E18 – Simulación del modelo de *two-first order reactions* aplicado a las concentraciones de Mn extraído.

Tiempo t (h)	Datos					Datos calculados		Error relativo
	Experimentales Q _{t,exp} (mg/kg)	Q ₁ ^o (mg/kg)	k ₁ ^o (h ⁻¹)	Q ₂ ^o (mg/kg)	k ₂ ^o (h ⁻¹)	M. <i>first order reaction</i> Q _{t,calc} (mg/kg)		
0	0	58,00	6,00	37,34	1,15	0,00		0,00
1,5	609,48	58,00	6,00	37,34	1,15	88,64		0,85
3	620,07	58,00	6,00	37,34	1,15	94,14		0,85
6	696,83	58,00	6,00	37,34	1,15	95,30		0,86
9	730,81	58,00	6,00	37,34	1,15	95,34		0,87
12	676,91	58,00	6,00	37,34	1,15	95,34		0,86
18	747,27	58,00	6,00	37,34	1,15	95,34		0,87

$$\text{ARE} = 0,738$$

$$R^2 = 0,691$$

**Anejo F. Influencia de las
variables de proceso en la
cinética de extracción**

ANEJO F - INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE PROCESO EN LA CINÉTICA DE EXTRACCIÓN

Tabla F1 – Control de calidad del modelo de Elovich en las extracciones de As con variación de la corriente eléctrica.

CE = 200 mA				
t (h)	Q _{exp} (mg/kg)	Q _{calc} (mg/kg)	ARE	R ²
0,001	0,001	-4,14	0,01803	0,9949
3	522,69	550,12		
9	623,17	626,18		
12	672,40	646,09		

CE = 600 mA				
t (h)	Q _{exp} (mg/kg)	Q _{calc} (mg/kg)	ARE	R ²
0,001	0,001	-1,16	0,0007	0,9997
3	635,78	644,98		
9	740,05	733,64		
12	758,48	757,86		

CE = 1000 mA				
t (h)	Q _{exp} (mg/kg)	Q _{calc} (mg/kg)	ARE	R ²
0,001	0,001	0,40	0,0053	0,9999
3	732,24	729,06		
9	826,28	829,05		
12	719,18	855,29		

Tabla F2 – Control de calidad del modelo de Elovich en las extracciones de As con variación de la razón líquido-sólido.

Razón Líquido/Sólido = 5				
t (h)	Q_{exp} (mg/kg)	Q_{calc} (mg/kg)	ARE	R²
0,001	0,001	3,58	0,0293	0,9937
3	647,75	627,99		
9	735,16	713,67		
12	698,42	736,10		

Razón Líquido/Sólido = 10				
t (h)	Q_{exp} (mg/kg)	Q_{calc} (mg/kg)	ARE	R²
0,001	0,001	-1,16	0,0007	0,9997
3	635,78	644,98		
9	740,05	733,64		
12	758,48	756,86		

Razón Líquido/Sólido = 20				
t (h)	Q_{exp} (mg/kg)	Q_{calc} (mg/kg)	ARE	R²
0,001	0,001	-2,48	0,0269	0,9985
3	631,13	647,06		
9	731,96	736,19		
12	777,21	759,52		

Tabla F3 – Control de calidad del modelo de Elovich en las extracciones de As con variación de la concentración del ácido cítrico.

Concentración de ácido cítrico = 0,4 mol/l				
t (h)	Q_{exp} (mg/kg)	Q_{calc} (mg/kg)	ARE	R²
0,001	0,001	1,30	0,0120	0,9969
3	613,67	609,32		
9	714,05	692,75		
12	690,24	714,60		

Concentración de ácido cítrico = 0,8 mol/l				
t (h)	Q_{exp} (mg/kg)	Q_{calc} (mg/kg)	ARE	R²
0,001	0,001	-1,16	0,0007	0,9997
3	635,78	644,98		
9	740,05	733,64		
12	758,48	756,85		

Concentración de ácido cítrico = 1,0 mol/l				
t (h)	Q_{exp} (mg/kg)	Q_{calc} (mg/kg)	ARE	R²
0,001	0,001	-2,95	0,0332	0,9965
3	642,84	659,53		
9	734,42	750,44		
12	803,99	774,24		

Tabla F4 – Control de calidad del modelo de difusión en las extracciones de Fe con variación de la corriente eléctrica.

CE=200mA		y= 753,32 t^(0,5)					
Kd	0,2800						
Qi	2690,41						
Tiempo (h)	Q _{Exp}	Q _{Calc}	SSE	SST	SSR	R ²	ARE
0,001	0,001	0,001	0,0	2848596,3	2848596,3	0,938	0,074
3,0	1592,53	1304,78	82797,0	14460,9	166462,4		
9,0	2468,18	2259,95	43359,8	570626,7	299393,0		
12,0	2690,41	2609,56	6536,9	955768,9	804220,2		
SSD			132694				
Media	1687,78	Soma		4389452,7	4118671,8		

CE=600mA		y= 1934,43 t^(0,5)					
Kd	0,2710						
Qi	7138,69						
Tiempo (h)	Q _{Exp}	Q _{Calc}	SSE	SST	SSR	R ²	ARE
0,001	0,001	0,001	0,0	14855040,7	14855040,7	0,860	0,073
3,0	2473,05	3350,54	769986,7	1977324,8	279507,8		
9,0	5805,15	5803,30	3,4	3709201,5	3702084,8		
12,0	7138,69	6701,08	191506,8	10624141,8	7962863,5		
SSD			961497				
Media	3854,22	Soma		31165708,8	26799496,8		

CE=1000mA		y= 4728,00 t^(0,5)					
Kd	0,2813						
Qi	16808,99						
Tiempo (h)	Q _{Exp}	Q _{Calc}	SSE	SST	SSR	R ²	ARE
0,001	0,001	0,001	0,0	90104130,5	90104130,5	0,898	0,051
3,0	6490,54	8189,14	2885224,0	9161379,9	1764068,6		
9,0	14669,75	14184,00	235951,6	26547545,7	21777925,8		
12,0	16808,99	16378,28	185512,0	53168399,0	47072709,0		
SSD			3306688				
Media	9492,32	Soma		178981455,1	160718833,9		

Tabla F5 – Control de calidad del modelo de difusión en las extracciones de Fe con variación de la razón líquido-sólido.

	Rz=5	$y = 19184,04 t^{(0,5)}$					
Kd	1,4156						
Qi	13551,43						
Tiempo (h)	Q _{Exp}	Q _{Calc}	SSE	SST	SSR	R ²	ARE
0,001	0,001	0,001	0,0	58320764,1	58320764,1	0,892	0,055
3,0	5140,03	6596,82	2122251,0	6359369,0	1134191,3		
9,0	11855,76	11426,03	184670,5	17589268,7	14169375,8		
12,0	13551,43	13193,64	128014,4	34687703,1	30601206,0		
		SSD	2439882				
Media	7661,80	Soma	115817220,8	102026968,5			

	Rz=10	$y = 1934,43 t^{(0,5)}$					
Kd	0,2710						
Qi	7138,69						
Tiempo (h)	Q _{Exp}	Q _{Calc}	SSE	SST	SSR	R ²	ARE
0,001	0,001	0,001	0,0	14855040,7	14855040,7	0,861	0,073
3,0	2473,05	3350,54	769986,7	1977324,8	279507,8		
9,0	5805,15	5803,30	3,4	3709201,5	3702084,8		
12,0	7138,69	6701,08	191506,8	10624141,8	7962863,5		
		SSD	961679				
Media	3879,22	Soma	30593205,9	26329135,1			

	Rz=20	$y = 290,41 t^{(0,5)}$					
Kd	0,0680						
Qi	4270,78						
Tempo (h)	Q _{Exp}	Q _{Calc}	SSE	SST	SSR	R ²	ARE
0,001	0,001	0,001	0,0	6382420,2	6382420,2	0,890	0,058
3,0	2208,43	1979,75	52290,8	117594,7	326718,2		
9,0	3626,18	3429,03	38866,5	1155266,4	770335,0		
12,0	4270,78	3959,51	96890,9	2956452,0	1982916,3		
		SSD	190438				
Média	2551,35	Soma	10238410,2	9331114,4			

Tabla F6 – Control de calidad del modelo de difusión en las extracciones de Fe con variación de la concentración del ácido cítrico.

		Cr=0,4 M	$y = 4518,42 t^{(0,5)}$						
Kd		0,6854							
Qi		6592,43							
Tiempo (h)	Q_{Exp}	Q_{Calc}	SSE	SST	SSR	R^2	ARE		
0,001	0,001	0,001	0,0	13715021,0	13715021,0	0,903	0,049		
3,0	2557,48	3193,90	405027,3	1371011,9	285673,9				
9,0	5663,61	5531,99	17324,9	3745128,8	3253006,5				
12,0	6592,43	6387,79	41876,7	8202777,2	7072467,4				
SSD			464536						
Média	3728,38	Soma		26484062,4	23903839,5				

		Cr=0,8 M	$y = 1934,43 t^{(0,5)}$						
Kd		0,2710							
Qi		7138,69							
Tiempo (h)	Q_{Exp}	Q_{Calc}	SSE	SST	SSR	R^2	ARE		
0,001	0,001	0,001	0,0	14855040,7	14855040,7	0,861	0,073		
3,0	2473,05	3350,54	769986,7	1977324,8	279507,8				
9,0	5805,15	5803,30	3,4	3709201,5	3702084,8				
12,0	7138,69	6701,08	191506,8	10624141,8	7962863,5				
SSD			961679						
Média	3879,22	Soma		30593205,9	26329135,1				

		Cr=1,0 M	$y = 2048,97 t^{(0,5)}$						
Kd		0,2833							
Qi		7232,40							
Tiempo (h)	Q_{Exp}	Q_{Calc}	SSE	SST	SSR	R^2	ARE		
0,001	0,001	0,001	0,0	17207889,5	17207889,5	0,942	0,026		
3,0	3123,53	3548,92	180960,6	1101890,9	389769,6				
9,0	6237,03	6146,92	8121,0	4259248,3	3895404,5				
12,0	7232,40	7097,85	18102,6	9358431,4	8553340,4				
SSD			207254						
Média	4173,24	Soma		31310855,3	29498032,1				

Tabla F7 – Control de calidad del modelo de difusión en las extracciones de Mn con variación de la corriente eléctrica.

CE=200mA		y= 15,39 t^(0,5)					
Kd	0,2886						
Qi	53,33						
Tempo (h)	Q _{Exp}	Q _{Calc}	SSE	SST	SSR	R ²	ARE
0,001	0,001	0,487	0,2	1293,3	1258,6	0,951	121,325
3,0	39,20	26,66	157,2	8,9	91,3		
9,0	51,32	46,17	26,5	228,3	99,2		
12,0	53,33	53,32	0,0	293,0	292,6		
SSD			184				
Média	36,21			Soma	1770,2		1745,1

CE=600mA		y= 23,61 t^(0,5)					
Kd	0,2753						
Qi	85,76						
Tempo (h)	Q _{Exp}	Q _{Calc}	SSE	SST	SSR	R ²	ARE
0,001	0,001	0,747	0,6	2615,0	2539,3	0,964	186,345
3,0	50,18	40,89	86,4	1,4	110,2		
9,0	68,61	70,83	4,9	296,6	377,9		
12,0	85,76	81,78	15,8	1181,2	923,9		
SSD			107				
Média	51,39			Soma	4018,3		3945,3

CE=1000mA		y= 47,29 t^(0,5)					
Kd	0,2684						
Qi	176,21						
Tempo (h)	Q _{Exp}	Q _{Calc}	SSE	SST	SSR	R ²	ARE
0,001	0,001	1,496	2,2	0,0	2,2	0,922	373,608
3,0	94,48	81,92	157,8	8926,0	6710,3		
9,0	135,15	141,88	45,4	18264,4	20131,0		
12,0	176,21	163,83	153,2	31049,7	26841,3		
SSD			358				
Média	101,71			Soma	58241,1		53687,1

Tabla F8 – Control de calidad del modelo de difusión en las extracciones de Mn con variación de la razón líquido-sólido.

Rz=5		y= 46,12 t^(0,5)					
Kd	0,2835						
Qi	162,68						
Tempo (h)	Q _{Exp}	Q _{Calc}	SSE	SST	SSR	R ²	ARE
0,001	0,001	2,062	1,1	8537,1	8341,9	0,916	515,389
3,0	68,14	79,88	137,8	638,0	182,8		
9,0	141,77	138,35	11,7	2339,7	2021,0		
12,0	162,68	159,75	8,6	4800,3	4403,4		
SSD			159				
Média	93,40		Soma	16315,0	14949,1		

Rz=10		y= 23,61 t^(0,5)					
Kd	0,2753						
Qi	85,76						
Tempo (h)	Q _{Exp}	Q _{Calc}	SSE	SST	SSR	R ²	ARE
0,001	0,001	1,056	0,0	2539,0	2533,4	0,982	263,656
3,0	50,18	40,89	86,4	1,4	110,2		
9,0	68,61	70,83	4,9	296,6	377,9		
12,0	85,76	81,78	15,8	1181,2	923,9		
SSD			107				
Média	51,39		Soma	4018,3	3945,3		

Rz=20		y= 17,35 t^(0,5)					
Kd	0,2637						
Qi	65,80						
Tempo (h)	Q _{Exp}	Q _{Calc}	SSE	SST	SSR	R ²	ARE
0,001	0,001	0,776	0,1	1942,5	1962,3	0,906	193,564
3,0	50,65	30,05	424,4	31,1	225,7		
9,0	62,85	52,05	116,6	316,0	48,7		
12,0	65,80	60,10	32,4	429,3	225,9		
SSD			573				
Média	45,07		Soma	2719,0	2462,6		

Tabla F9 – Control de calidad del modelo de difusión en las extracciones de Mn con variación de la concentración del ácido cítrico.

		Cr=0,4 M	$y = 21,41 t^{(0,5)}$						
Kd		0,2895							
Qi		73,97							
Tempo (h)	Q_{Exp}	Q_{Calc}	SSE	SST	SSR	R^2	ARE		
0,001	0,001	0,958	0,0	2123,8	2127,7	0,992	239,105		
3,0	45,49	37,09	70,6	2,5	99,9				
9,0	67,87	64,24	13,2	432,2	294,4				
12,0	73,97	74,18	0,0	722,8	734,2				
SSD			84						
Média	47,08	Soma		3281,3	3256,1				

		Cr=0,8 M	$y = 23,61 t^{(0,5)}$						
Kd		0,2753							
Qi		85,76							
Tempo (h)	Q_{Exp}	Q_{Calc}	SSE	SST	SSR	R^2	ARE		
0,001	0,001	1,056	0,0	2539,0	2533,4	0,982	263,656		
3,0	50,18	40,89	86,4	1,4	110,2				
9,0	68,61	70,83	4,9	296,6	377,9				
12,0	85,76	81,78	15,8	1181,2	923,9				
SSD			107						
Média	51,39	Soma		4018,3	3945,3				

		Cr=1,0 M	$y = 23,67 t^{(0,5)}$						
Kd		0,3135							
Qi		75,51							
Tempo (h)	Q_{Exp}	Q_{Calc}	SSE	SST	SSR	R^2	ARE		
0,001	0,001	1,059	0,0	2827,2	2821,0	0,974	264,345		
3,0	56,42	41,00	237,6	5,0	173,4				
9,0	83,75	71,02	162,2	875,2	283,9				
12,0	75,51	82,01	42,2	455,5	774,9				
SSD			442						
Média	54,17	Soma		4162,9	4053,1				

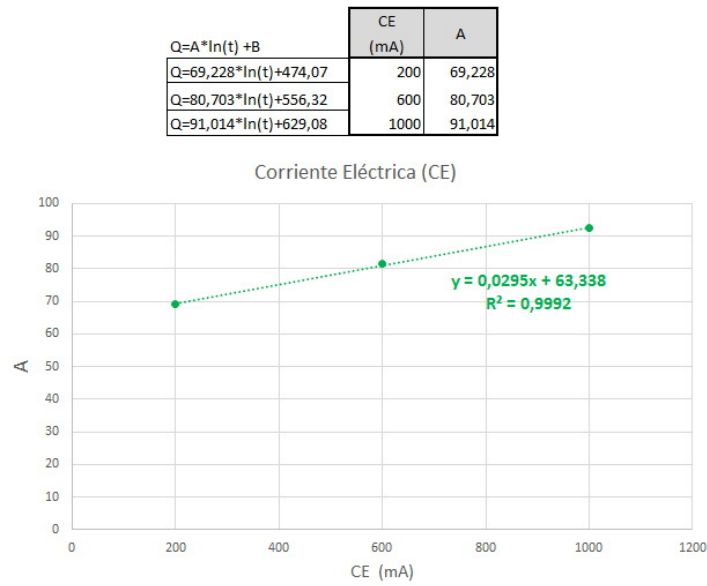


Figura F1 – Correlación entre el parámetro cinético A del modelo de Elovich para la extracción de As y la intensidad de corriente eléctrica (CE).

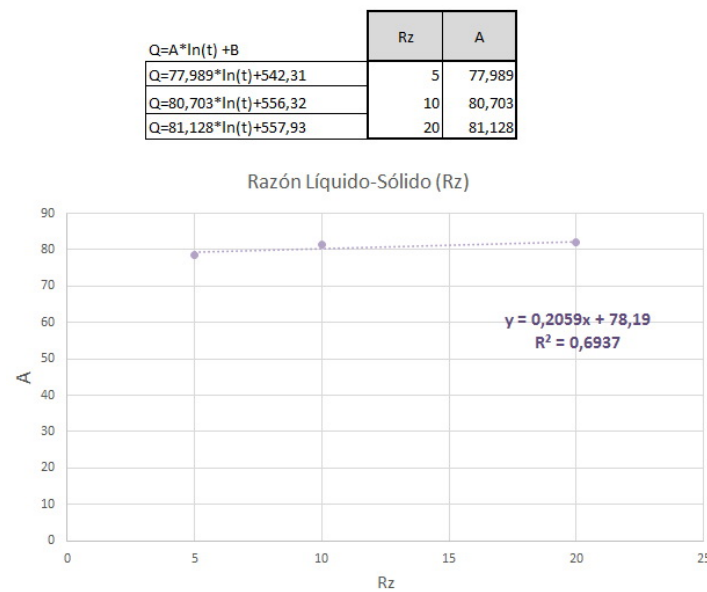


Figura F2 – Correlación entre el parámetro cinético A del modelo de Elovich para la extracción de As y la razón líquido/sólido (Rz).

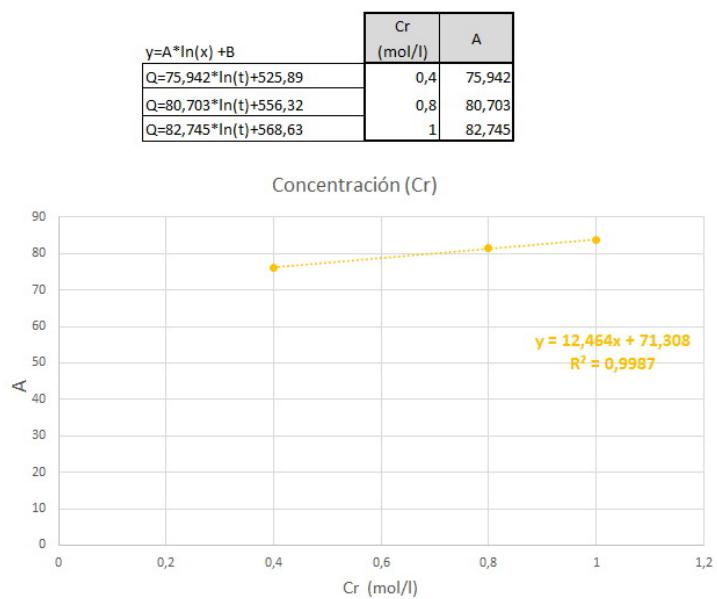


Figura F3 – Correlación entre el parámetro cinético A del modelo de Elovich para la extracción de As y la concentración de ácido cítrico (Cr).

Tabla F10 – Valores para la correlación general con la constante A para el As.

CE (mA)	Rz (ml/g)	Cr (mol/l)	A (mg/kg)	CE*Rz*Cr (mA ml g ⁻¹ mol l ⁻¹)
200	10	0,8	69,228	1600
600	10	0,8	80,703	4800
1000	10	0,8	91,014	8000
600	5	0,8	77,989	2400
600	10	0,8	80,703	4800
600	20	0,8	81,128	9600
600	10	0,4	75,942	2400
600	10	0,8	80,703	4800
600	10	1	82,745	6000

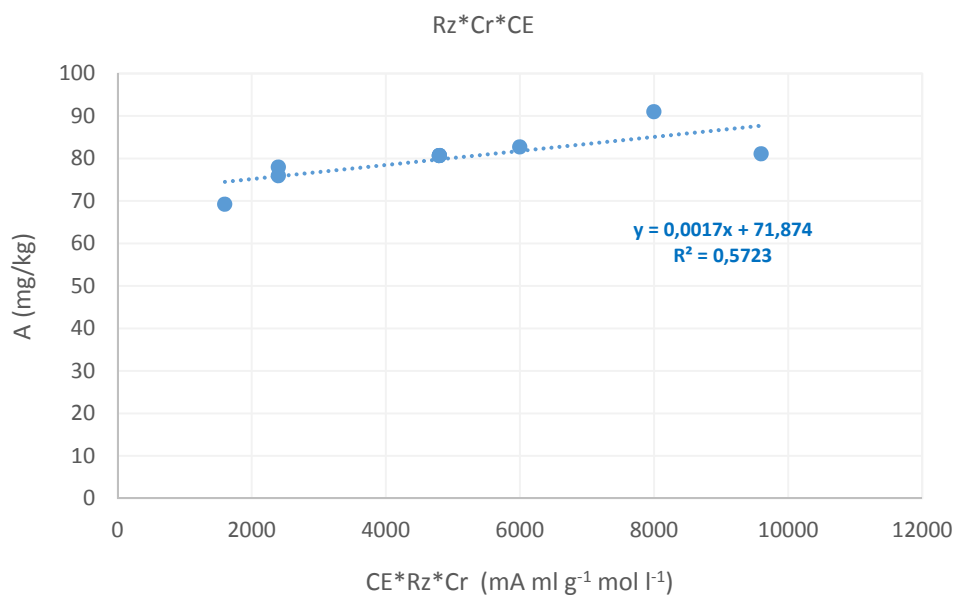


Figura F4 – Correlación entre el parámetro cinético A del modelo de Elovich para la extracción de As y las tres variables de proceso: intensidad de corriente eléctrica (CE), razón líquido/sólido (Rz) y concentración de ácido cítrico (Cr).

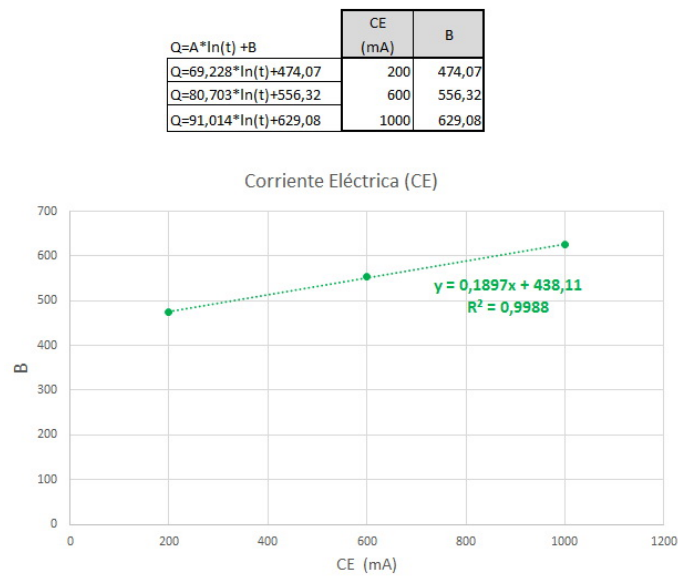


Figura F5 – Correlación entre el parámetro cinético B del modelo de Elovich para la extracción de As y la intensidad de corriente eléctrica (CE).

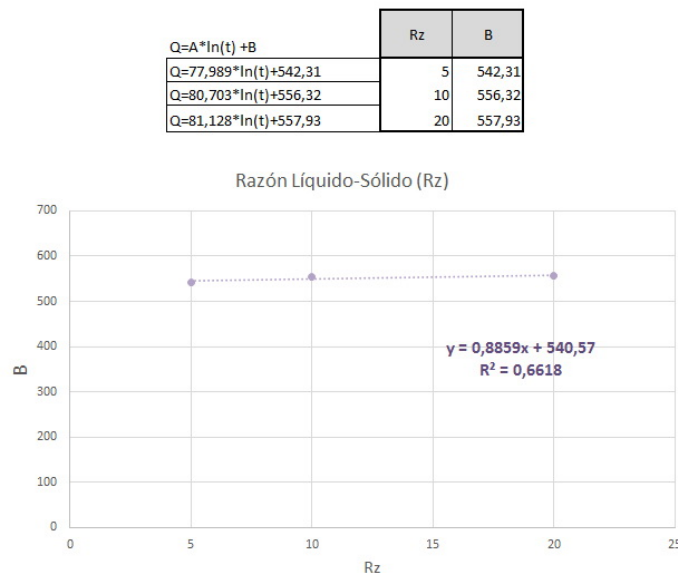


Figura F6 – Correlación entre el parámetro cinético B del modelo de Elovich para la extracción de As y la razón líquido/sólido (Rz).

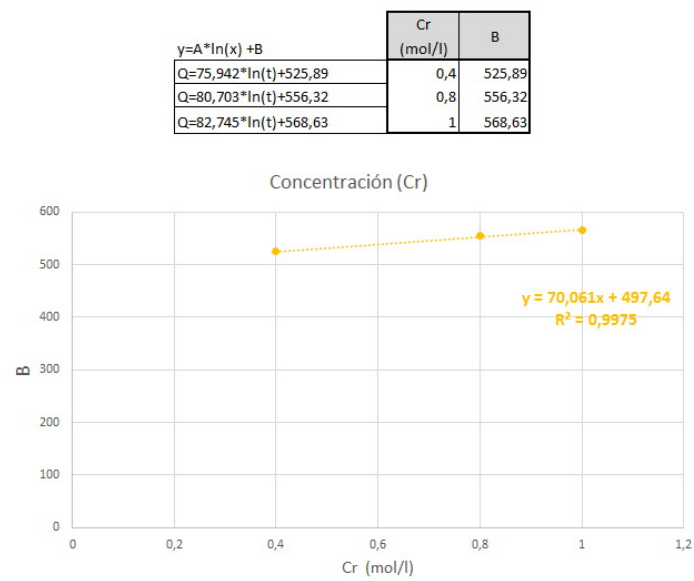


Figura F7 – Correlación entre el parámetro cinético B del modelo de Elovich para la extracción de As y la concentración de ácido cítrico (Cr).

Tabla F11 – Valores para la correlación general con la constante B para el As.

CE (mA)	Rz (ml/g)	Cr (mol/l)	B (mg/kg)	CE*Rz*Cr (mA ml g ⁻¹ mol l ⁻¹)
200	10	0,8	474,07	1600
600	10	0,8	556,32	4800
1000	10	0,8	629,08	8000
600	5	0,8	542,31	2400
600	10	0,8	556,31	4800
600	20	0,8	557,93	9600
600	10	0,4	525,89	2400
600	10	0,8	556,32	4800
600	10	1	568,63	6000

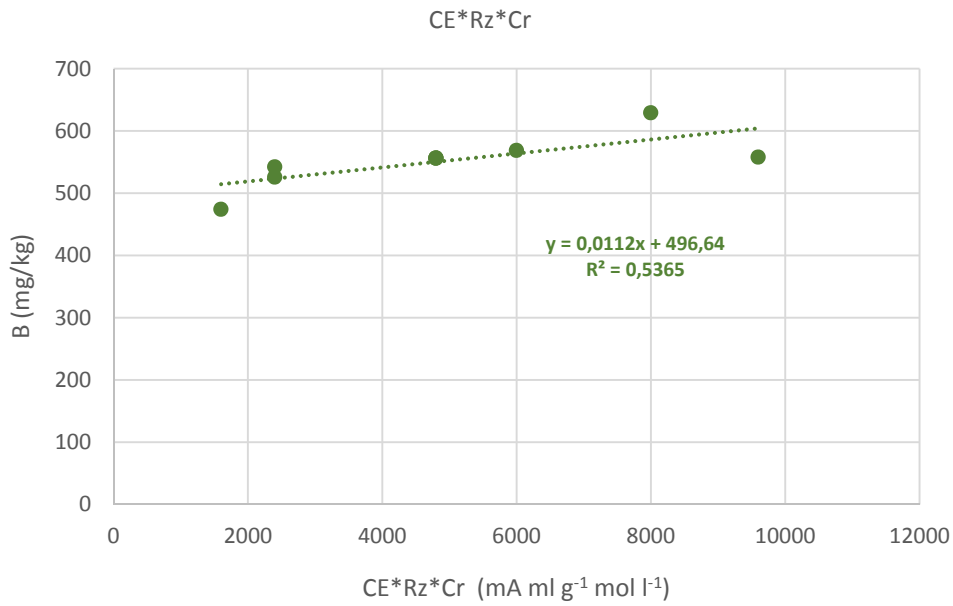


Figura F8 – Correlación entre el parámetro cinético B del modelo de Elovich para la extracción de As y las tres variables de proceso: intensidad de corriente eléctrica (CE), razón líquido/sólido (Rz) y concentración de ácido cítrico (Cr).

Tabla F12 – Valores para la correlación general con la constante A para el Fe.

CE (mA)	Rz (ml/g)	Cr (mol/l)	A _i (mg/kg·h ^{-1/2})	CE*Cr/Rz (mA mol l ⁻¹ ml ⁻¹ g)
200	10	0,8	753,32	16
600	10	0,8	1934,43	48
1000	10	0,8	4728,00	80
600	5	0,8	19184,04	96
600	10	0,8	1934,43	48
600	20	0,8	290,41	24
600	10	0,4	4518,42	24
600	10	0,8	1934,43	48
600	10	1	2048,88	60

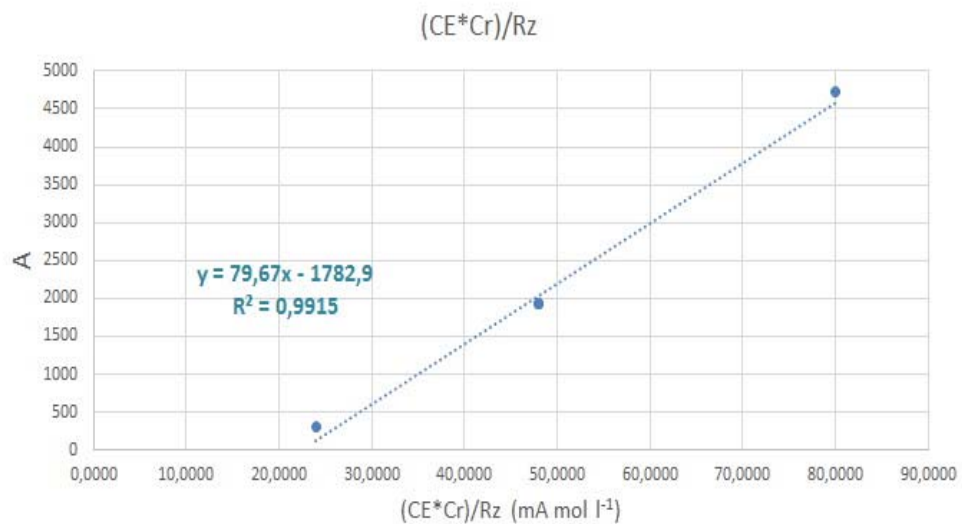


Figura F9 –Correlación entre el parámetro cinético A_i del modelo de difusión intraparticular para la extracción de Fe y las tres variables de proceso: intensidad de corriente eléctrica (CE), razón líquido/sólido (Rz) y concentración de ácido cítrico (Cr).

Tabla F13 – Valores para la correlación general con la constante A para el Mn.

CE (mA)	Rz (ml/g)	Cr (mol/l)	A _i (mg/kg·h ^{-1/2})	CE*Cr/Rz (mA mol l ⁻¹ ml ⁻¹ g)
200	10	0,8	15,39	16
600	10	0,8	23,61	48
1000	10	0,8	47,29	80
600	5	0,8	46,12	96
600	10	0,8	23,61	48
600	20	0,8	17,35	24
600	10	0,4	21,41	24
600	10	0,8	23,61	48
600	10	1	23,67	60

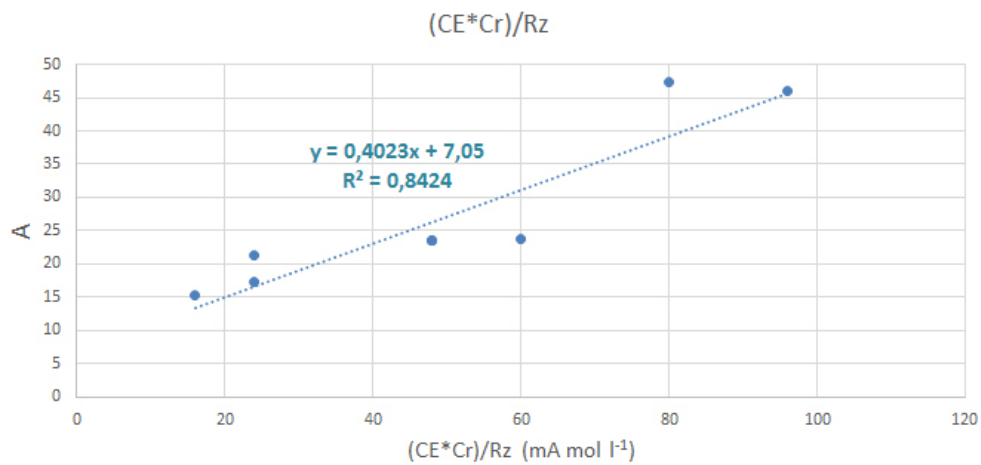


Figura F10 –Correlación entre el parámetro cinético A_i del modelo de difusión intraparticular para la extracción de Mn y las tres variables de proceso: intensidad de corriente eléctrica (CE), razón líquido/sólido (Rz) y concentración de ácido cítrico (Cr).

