



RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL

DATOS DEL/ DE LA DOCTORANDO/A:

Apellidos y nombre: Pérez Moreno, Silvia	NIF/ Pasaporte: [REDACTED]	Nacionalidad: [REDACTED]
Dirección a efectos de notificaciones: [REDACTED]		
Teléfono: [REDACTED]	EMA: [REDACTED]	

DATOS DE LA TESIS DOCTORAL:

Título: CARACTERIZACIÓN Y VALORIZACIÓN DE RESIDUOS INORGÁNICOS PROCEDENTES DE INDUSTRIAS QUÍMICAS DE HUELVA	
Programa Oficial de Doctorado al que se adscribe: CIENCIA Y TECNOLOGÍA INDUSTRIAL Y AMBIENTAL	
Departamento: Ciencias Integradas. Facultad Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva.	
Director/es: Dr./Dra.: Juan Pedro Bolívar Raya Dr./Dra.: Manuel Gázquez González Dr./Dra.: [REDACTED]	ORCID: ORCID: ORCID:
Resumen en castellano que será usado para la base de datos del Ministerio TESEO (máx. 4000 caracteres)	
<p>Los residuos son actualmente uno de los problemas ambientales más serios derivados del desarrollo económico y social del ser humano, principalmente porque la cantidad de residuos continua creciendo año tras año. La aparición de materiales más resistentes al proceso de degradación natural, que permanecen más tiempo en el medio ambiente, y el incremento de su peligrosidad, son factores que agravan la situación actual de los residuos. La elevada generación de residuos que acompaña a un crecimiento económico sin límites, causa no sólo la falta de espacio e inadecuados tratamientos para su eliminación, sino también un agotamiento de los recursos usados para su fabricación.</p> <p>En ese sentido, el complejo industrial localizado en Huelva es hoy uno de los principales centros industriales de España. La presencia de este foco industrial en la ciudad ha contribuido durante más de medio siglo a efectos positivos en la creación de empleo y en la generación de riquezas. Pero también, genera problemas ambientales, tales como la generación de residuos, el vertido de agua residuales y emisiones de gases, entre otros, lo que supone una liberación de contaminantes al agua, suelo y atmósfera que pueden afectar de manera adversa al medioambiente y a la salud de las personas.</p> <p>El objetivo principal de esta tesis doctoral ha sido caracterizar de forma física y química diferentes residuos industriales producidos en varias fábricas del complejo industrial de Huelva, y también, en la manera de lo posible, encontrar aplicaciones comerciales en los que dichos residuos puedan ser usados sin implicar un riesgo al medioambiente ni a las personas. Los residuos estudiados han sido: yeso rojo y lodos de ilmenita (tionite) generados en la industria de producción de TiO_2; polvos reprocessados procedentes del horno de limpieza de escoria producidos en la industria de fundición de cobre; y fosfoyesos generados en la industria de producción de ácido fosfórico. Algunos de estos residuos son considerados NORM (Naturally Occurring Radioactive Material), en español "material radiactivo de origen natural".</p> <p>Para este propósito, para caracterizar los residuos y los nuevos materiales diseñados fueron usadas diversas técnicas instrumentales, tales como análisis del tamaño de partículas por difracción laser, Difracción de rayos X (DRX), Fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), Microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis termogravimétrico, espectrometría de partículas alfa con detector PIPS y espectrometría gamma con detector de Ge. Además, para evaluar las implicaciones ambientales y radiológicas de los residuos estudiados, así como también evaluar las propiedades tecnológicas de nuevos materiales obtenidos, se aplicaron diferentes test.</p>	



Las investigaciones llevadas a cabo implica el uso de yeso rojo y tionite como posibles materiales de construcción para aislamiento de pared o paneles resistentes al fuego. El estudio demostró que las placas fabricadas con yeso rojo (principales componentes: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y óxidos de hierro y titanio) y tionite (principales componentes: FeTiO_3 , TiO_2 , ZrSiO_4 , SiO_2 and $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$) se comportan mejor contra el fuego que algunos materiales usados en construcción, tal como el Pladur®. Las placas también presentaron un comportamiento mecánico aceptable ya que no mostraron distorsión o rotura durante el test. Además, se ha comprobado que las placas fabricadas están de acuerdo a los requerimientos de radiactividad propuestos por la EU, dado que el uso de estos residuos como materiales de construcción no excede los límites establecidos de radiactividad.

Además, se propuso usar yeso rojo como una fuente para el secuestro de CO_2 . Los resultados mostraron que este residuo puede ser usado como agente de secuestro de CO_2 . Se ha demostrado que se consigue una elevada eficiencia de carbonatación usando NaOH como agente de extracción de calcio, así como una reducción del sólido final. Sin embargo, los radionucleidos naturales son concentrados en la calcita (CaCO_3), el principal producto del proceso de carbonatación, lo que implica que sea considerado como un material NORM. Esto requiere un estudio radiológico en sus aplicaciones comerciales.

Por otro lado, los polvos reprocesados procedentes del horno de limpieza de escoria producidos en la industria de fundición de cobre fueron sometidos a una caracterización exhaustiva como paso preliminar para elegir la mejor tecnología disponible para recuperar sus metales mayoritarios, principalmente Zn y Pb, los cuales están en forma de zincita (ZnO), carbonato (PbCO_3) y sulfato (PbSO_4). Se ha demostrado que los residuos son un importante recurso secundario de Zn y Pb y su reprocesamiento tiene beneficios ambientales y económicos en comparación con su eliminación en vertedero. Los procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos parecen ser una opción atractiva para la gestión de estos residuos peligrosos.

Finalmente, fue evaluado el impacto ambiental de los radionucleidos contenidos en los fosfoyesos apilados en Huelva, usando el procedimiento de extracción secuencial BCR, previamente validado para radionucleidos. Este aspecto es esencial porque la liberación de contaminantes al medioambiente depende fuertemente de su especiación química o forma de unión. Se ha demostrado que el procedimiento BCR es una herramienta útil para la evaluación de la especiación de los diferentes radionucleidos, dado que reproduce las condiciones ambientales. En este sentido, los resultados muestran que los isótopos de uranio contenidos en los fosfoyesos poseen una alta movilidad, siendo aproximadamente de un 70% del contenido total, mientras que el ^{210}Po y ^{226}Ra presentan una movilidad de aproximadamente un 50 % y 30 % respectivamente. En contraste, los isótopos de torio poseen muy baja movilidad, inferior al 5%, debido principalmente a que se encuentran fijados en la estructura cristalina del fosfoyeso. Este comportamiento también fue encontrado en las muestras de agua tomadas de las balsas.

Resumen en **inglés** que será usado para la base de datos del Ministerio TESEO (máx. 4000 caracteres)

Waste is currently one of the most serious environmental problems arising from the economic and social development of human beings, mainly because of the amount of waste continues to increase year after year. The emergence of materials more resistant to natural degradation processes, which remain longer in the environment, and the increase in their dangerous characteristics, are factors that aggravate the current situation of waste. The high generation of waste that accompanies economic growth without limits, causes not only the lack of space and inadequate treatments to eliminate them, but also a depletion of the resources used in their manufacture. Therefore, it is necessary to find solutions to these environmental problems that allow the sustainable development of our society.

In this sense, the industrial complex located in Huelva is today one of the main industrial center of Spain. The presence of industrial focus in this city has contributed for more than half a century very positive effects in the creation of employment and wealth generation. But also, it has generate environmental problems. Such problems are identified as waste generation; wastewater release, and gas emissions between others, which suppose source of release pollutant into the water, soil and atmosphere that could adversely affect to the environment and health of human.

The main objective of this doctoral thesis has been to characterise physically and chemically different industrial wastes produced in several factories the industrial complex from Huelva, and also find commercial applications in which they can be used without implying any risk for environment or people. The studied wastes has been: red gypsum and ilmenite mud generated in the TiO_2 production industry; reprocessed slag cleaning furnace flue dust from copper smelting; and phosphogypsum from phosphoric acid production industry. Some of them are considered as NORM (Naturally Occurring Radioactive Material).

For that purpose, a number of instrumental techniques were deployed to characterise the wastes and the new materials designed, such as, laser diffraction particle sizing analysis, X-ray Diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), Inductively Coupled Plasma Mass



Spectrometry (ICP-MS), Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetry (TGA/DTA), alpha-particle spectrometry with PIPS detectors and gamma spectrometry with Ge detectors. In addition, several tests were applied in order to evaluate the environmental and radiological implications of the studied wastes, as well as evaluate the technological properties of new obtained material.

The researches carried out involve the use of red gypsum (RG) and tionite as potential building materials for fire wall insulation or as fire-resistant panels. The study demonstrated that plates manufactured with RG (main components: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and iron and titanium oxides) and tionite (main components: FeTiO_3 , TiO_2 , ZrSiO_4 , SiO_2 and $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$) perform better than some materials used in construction such as Pladur® against fire. The tested materials also present acceptable mechanical properties that showed no noticeable distortion or breakage during the test. In addition, it has been proven that the plates manufactured are agree with EU radioactivity requirements, since the use of these wastes as building materials not exceeded the radioactive thresholds.

Furthermore, RG was proposed as a source for CO_2 sequestration. The results show that RG could be used as capture agent for carbon dioxide sequestration. It has been demonstrate that a high carbonation efficiency is reached using NaOH as Ca extracting agent, as well as a reduction of the resulted solid. However, the natural radionuclides are concentrated in calcite (CaCO_3), the main product of the carbonation process, which implies its consideration as a NORM material, which requires radiological studies in their commercial applications.

On the other hand, flue dust from copper smelting was subjected to an exhaustive characterization as an indispensable preliminary step to choose the best available technology to recover their major metals, principally Zn and Pb, which are in form of zincite (ZnO), carbonate (PbCO_3) and sulphate (PbSO_4). It has been demonstrated that the wastes are an important secondary resource of Zn and Pb and their reprocessing has both remarkable economic and environmental benefits in contrast with their disposal. Pyrometallurgical and hydrometallurgical process appears to be attractive options for the management of these hazardous wastes.

Finally, the environmental impact due to natural radionuclides contained in the phosphogypsum (PG) stored in Huelva, was evaluated using the BCR sequential extraction method, previously validated for radionuclides. This aspect is essential because the release of the pollutant into the environment depend strongly on their specific chemical forms or ways of binding. It has been demonstrated that the BCR sequential extraction procedure is a useful tool for assessing the speciation of different radionuclides due to reproduces environmental conditions. In this sense, the results shown that U-isotopes contained in PG show highest mobility, being its total mobile fraction around 70%, while ^{210}Po and ^{226}Ra present a total mobility of about 50% and 30%, respectively. And the Th-isotopes have very low mobility (mobile fraction < 5%), being fixed to the crystalline forms of the PG. This behaviour was also found in the water samples taken from the stacks.

Palabras claves en **castellano** que deben coincidir con las enviadas a la base de datos TESEO (máx. 5 descriptores o palabras claves, separadas por coma)

Caracterización, valorización, residuos inorgánicos, Huelva.

Palabras claves en **inglés** que deben coincidir con las enviadas a la base de datos TESEO (máx. 5 descriptores o palabras claves, separadas por coma)

Characterisation, valorisation, inorganic wastes, Huelva.

¿TESIS POR COMPENDIO DE PUBLICACIONES? SI NO (tachar lo que no proceda)

Algunas publicaciones, por respeto a los posibles conflictos de propiedad intelectual relativos a su difusión, serán sustituidas por referencia, resumen y DOI o enlace al artículo.

En Huelva, 15 de Diciembre de 2017

Firma del interesado

Fdo. SILVIA PEREZ