

# Evaluación Ambiental de los Fosfoyesos de Huelva Según Normativas de Europa y Norteamérica

/ FRANCISCO MACÍAS SUÁREZ (1, \*), RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (1), CARLOS RUIZ CÁNOVAS (2)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Avda. Fuerzas Armadas s/n. Huelva 21071 (España)

(2) Departamento de Geodinámica y Paleontología. Universidad de Huelva. Avda. Fuerzas Armadas s/n. Huelva 21071 (España)

## INTRODUCCIÓN

La producción de ácido fosfórico en el Polo Químico de Huelva desde 1967 ha generado la acumulación de un residuo conocido como fosfoyeso, directamente sobre las marismas del estuario del río Tinto, a menos de 1 km de la ciudad de Huelva. Estos residuos (120 Mt) ocupan un área de 1200 ha y contienen impurezas de metales tóxicos y radionúclidos (Bolívar et al., 1996; Pérez-López et al., 2007).

La mayoría de los estudios sobre las balsas de fosfoyesos de Huelva se han centrado en el impacto radiológico sobre el entorno estuarino (p.e. Bolívar et al., 2002). Sin embargo, recientemente se ha comenzado a investigar el aporte de contaminantes metálicos desde el fosfoyeso al estuario (Pérez-López et al., 2011). Aún así, no se conocen los resultados de una clasificación y caracterización del fosfoyeso basada en la legislación vigente. Por este motivo, el presente trabajo incluye explorar la peligrosidad ambiental y las estrategias de gestión para depósito en vertedero de este tipo de residuo usando test de lixiviación propuestos por las regulaciones actuales europeas y norteamericanas; algo que no había sido descrito previamente en la literatura a pesar de que el depósito de fosfoyeso en grandes áreas costeras expuestas a meteorización es una práctica común a nivel mundial (Tayibi et al., 2009).

## MATERIALES Y MÉTODOS

El perfil en profundidad de una de las zonas de la balsa de fosfoyesos se muestreó mediante un sondeo con barrena hasta alcanzar el basamento de marisma, obteniéndose así 8 muestras (Tablas 1 y 2).

Para la caracterización de estos residuos se han aplicado los ensayos de

lixiviación propuestos por las actuales legislaciones medioambientales de Europa y EE.UU para este tipo de residuos, a través de los test EN 12457-2 (EC Decisión 2003/33/CE) y TCLP (US EPA, 1998), respectivamente. Estos test se usan para: (1) clasificar los residuos como peligrosos o no para el medioambiente en base a las concentraciones lixivadas de varios metales, (2) identificar si es necesario un tratamiento del residuo previo a su depósito en un vertedero (TCLP), y (3) discernir qué tipo de vertedero es el más adecuado para ello (EN 12457-2).

El test EN 12457-2 se basa en una lixiviación con agua destilada en proporciones 1:10 bajo agitación durante 24 h. El test TCLP utiliza ácido acético en proporciones 1:20 con agitación durante 18 h. Los resultados de ambos test son comparados con valores legislados en Europa y EE.UU. Estos resultados también nos permiten evaluar el posible efecto negativo sobre la vida acuática al compararlos con valores límite propuestos por el NRWQC (National Recommended Water Quality Criteria) de la EPA de EE.UU. Estos límites son el Criterio de Concentración Continua (CCC) y el Criterio de Máxima Concentración (CMC), que se definen como: "la máxima concentración de un elemento en agua bajo la cual una comunidad acuática puede estar

indefinidamente (CCC) o puntualmente (CMC) expuesta sin que resulte en un efecto inaceptable". Las hipótesis que nos permiten hacer esta interpretación proceden de los agentes extractantes utilizados en cada test: el test europeo utiliza agua destilada, lo que permite evaluar el comportamiento del residuo al contacto con agua de lluvia y su descarga hacia la marisma por escorrentía superficial; mientras que el test estadounidense (TCLP) utiliza un ácido orgánico, lo cual simula el contacto del residuo con la marisma, debido a que la balsa se encuentra apoyada directamente sobre suelo desnudo de marisma y sin ningún tipo de aislante, éste actúa como una barrera impermeable que retiene el agua subterránea en profundidad y fuerza a moverse lateralmente. Cuando el flujo subterráneo alcanza el borde de la balsa, brota formando pequeños cursos superficiales, conocidos como salidas de borde, que descargan su contaminación en el estuario.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 1, se muestran los valores umbrales máximos para la aceptación de residuos en diferentes tipos de vertederos, y los resultados del test EN 12457-2 aplicado al perfil de profundidad de la balsa de fosfoyesos. Valores superiores al umbral máximo

Vertedero	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	SO <sub>4</sub>
Inerte	0.5	20	0.04	0.5	2	0.4	0.5	0.06	0.1	4	6000
No peligroso	2	100	1	10	50	10	10	0.7	0.5	50	20000
Peligroso	25	300	5	70	100	40	50	5	7	200	50000
Prof. (m)											
0.48	0.0	0.2	0.12	0.0	0.0	0.1	0.0	0.00	0.1	0.3	13758
1.6	0.1	0.2	0.11	0.0	0.0	0.1	0.0	0.00	0.1	0.3	14067
2.9	4.2	0.3	0.35	0.2	0.8	0.4	0.1	0.03	0.0	2.6	15045
3.5	3.7	0.3	0.34	0.3	0.7	0.4	0.1	0.04	0.0	2.6	14799
4.15	3.5	0.3	0.38	0.4	1.5	0.5	0.2	0.05	0.0	2.6	16168
5.15	3.2	0.3	0.35	0.3	1.3	0.4	0.1	0.06	0.0	6.7	18082
6	6.7	0.3	0.42	0.3	0.7	0.5	0.1	0.04	0.0	9.2	16739
7.1	6.8	0.2	1.78	0.0	1.8	1.1	0.0	0.05	0.1	24.7	18028

Tabla 1. Umbrales máximos para la aceptación de residuos en diferentes tipos de vertederos (decisión comunitaria 2003/33/EC), y lixiviación de contaminantes en el perfil en profundidad del fosfoyeso. Datos en mg/kg.

**palabras clave:** Fosfoyeso, Test de Lixiviación EN 12457-2, Test de Lixiviación TCLP, Estuario de Huelva.

**key words:** Phosphogypsum, EN 12457-2 Leaching Test, TCLP Leaching Test, Estuary of Huelva.

Límites para:	As	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn	Se
Peligrosidad (TCLP)	5	1	5	-	5	-	1
Tratamiento previo al depósito en vertedero (UTS)	5	0.11	0.6	11	0.75	4.3	5.7
<b>Profundidad (m)</b>							
0.48	0.002	0.010	0.000	0.011	0.002	0.026	0.000
1.6	0.006	0.008	0.000	0.012	0.005	0.021	0.004
2.9	0.213	0.019	0.005	0.026	0.008	0.124	0.000
3.5	0.185	0.020	0.008	0.027	0.009	0.126	0.000
4.15	0.177	0.022	0.005	0.029	0.004	0.121	0.000
5.15	0.345	0.024	0.005	0.027	0.001	0.419	0.000
6	0.156	0.020	0.007	0.024	0.001	0.304	0.000
7.1	0.400	0.127	0.008	0.068	0.008	1.591	0.004

**Tabla 2.** Niveles límite de peligrosidad de residuos (TCLP) y de tratamiento previo al depósito en vertedero (UTS) (US EPA) y lixiviación de contaminantes en el perfil en profundidad del fosfoyeso. Datos en mg/L.

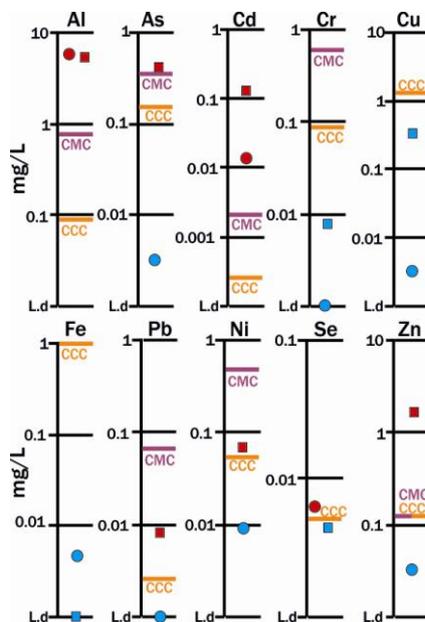
para depósito en vertedero peligroso (p.e. > 25 mg/kg As) requiere el tratamiento previo del residuo y una nueva caracterización previa a su depósito. En función de estos resultados y acorde con las normativas europeas, el fosfoyeso almacenado en las marismas del río Tinto debe depositarse en un vertedero de residuos peligrosos debido a la alta lixiviación de As en las muestras más profundas del perfil de meteorización (a partir de 2.9 m) y de Cd en la muestra más profunda, ya que superan los límites establecidos para el depósito en vertederos de residuos no peligrosos. Sin embargo, en función de las normativas de EE.UU, el fosfoyeso puede considerarse como un residuo no peligroso atendiendo a la liberación de metales tras el test de lixiviación TCLP (Tabla 2), ya que no se supera el valor límite de ningún metal a ninguna profundidad. Si bien, debido a la lixiviación de Cd en la muestra más profunda, y según el límite UTS (Universal Treatment Standard, de la EPA) (Tabla 2) si debería ser tratado el fosfoyeso previamente a su depósito en vertedero.

Con estos resultados, se puede observar una clara contradicción entre ambas normativas, siendo la estadounidense mucho menos restrictiva. Esto explicaría la existencia de grandes áreas de acumulación de fosfoyeso en Estados Unidos, el principal productor de ácido fosfórico del mundo.

Por otra parte, los agentes extractantes utilizados por ambos test nos permiten evaluar un posible efecto negativo sobre la vida acuática generado por los lixiviados que se producen desde este residuo. Bajo esta hipótesis, se han comparado los resultados del test europeo de la muestra más superficial (0.48 m) y del test estadounidense de la muestra más profunda (7.1 m) con los valores CCC y CMC de la EPA.

En la Fig. 1 se presentan los límites CCC

y CMC para diferentes metales, y los resultados del test europeo (marcadores circulares) y del estadounidense (marcadores cuadrados). Según estos resultados, los lixiviados procedentes de la escorrentía superficial de las balsas de fosfoyesos podrían causar efectos negativos sobre la vida acuática debido a la elevada concentración de Al, Cd y Se que estos transportan en solución hasta el estuario del Tinto. Por otra parte, los lixiviados procedentes del fondo de la balsa presentan un escenario de potencial impacto ambiental aún peor que el del flujo de escorrentía. Elevadas concentraciones de Al, As, Cd, Pb, Ni, Se y Zn superan los límites CCC y/o CMC.



**Fig. 1.** Límites CCC (Criterio Continua Concentración) y CMC (Criterio Máxima Concentración) para diferentes metales; y lixiviación del fosfoyeso en contacto con agua (marcador circular) y con ácido orgánico (marcador cuadrado) de muestras del fosfoyeso superficial y profunda, respectivamente.

### CONCLUSIONES

Aplicando las normativas sobre depósito de residuos vigentes en Europa, el

fosfoyeso acumulado en las marismas del Tinto debería haberse depositado en un vertedero de residuos peligrosos por su capacidad de lixiviación de As y Cd. Además, los lixiviados procedentes de las balsas de fosfoyeso pueden suponer posibles efectos adversos sobre la vida acuática por contacto con agua de lluvia y por la interacción con la marisma. Por tanto, el tratamiento y retención de los metales que estos lixiviados transportan debe ser un factor clave a la hora de adoptar futuras medidas de restauración.

### AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se ha financiado por un proyecto de excelencia de la Junta de Andalucía (P12-RNM-2260).

### REFERENCIAS

Bolívar, J.P., García-Tenorio, R., García-León, M. (1996): On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method. *J. Radional. Nucl. Chem.*, **214**, 77-78.

Bolívar, J.P., García-Tenorio, R., Más, J.L., Vaca, F. (2002): Radioactive impact in sediments from an estuarine system affected by industrial waste releases. *Environ. Int.*, **27**, 639-645.

EC Decision 2003/33/CE, Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills. *Official Journal L*. 011, 16/01/2003, pp. 0027-0049.

EN 12457-2, Characterization of waste, Compliance test for leaching of granular wastes materials and sludges, Part 2. European Committee of Standardization, CEN/TC292.12/02/2002, 28 p.

Pérez-López, R., Álvarez-Valero, A., Nieto, J.M. (2007): Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes. *J. Hazard. Mater.*, **148**, 745-750.

Pérez-López, R., Castillo, J., Sarmiento, A.M., Nieto, J.M. (2011): Assessment of phosphogypsum impact on the salt-marshes of the Tinto river (SW Spain): Role of natural attenuation processes. *Mar. Pollut. Bull.*, **62**, 2787-2796.

Tayibi, H., Choura, M., López, F.A., Alguacil, F.J., López-Delgado, A. (2009): Environmental impact and management of phosphogypsum. *J. Environ. Manage.*, **90**, 2377-2386.

US EPA (US Environmental Protection Agency), 1998. *Applicability of the Toxicity Characteristic Leaching Procedure to mineral processing wastes*, Washington, DC, 28 p.