

# Movilidad de Contaminantes en Lixiviados de la Balsa de Fosfoyesos: Estrategias de Tratamiento

/RICARDO MILLÁN (1), PABLO CRUZ-HERNÁNDEZ (1), SERGIO CARRERO (1), RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (1\*)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n 21071, Huelva (España)

## INTRODUCCIÓN

Los fosfoyesos derivados de la industria de fertilizantes del Polo Químico de Huelva son uno de los principales residuos sólidos que actúan como fuente de contaminación continua al Estuario de Huelva, un sistema formado por la confluencia de los ríos Tinto y Odiel (Fig. 1). Concretamente, este residuo está depositado en una serie de balsas que ocupan una extensión de 1200 ha y contienen cerca de 120 millones de toneladas de residuos. Dichas balsas se localizan sobre las marismas saladas del río Tinto. Sin embargo, las marismas del río Odiel, de similares características, fueron declaradas como Reserva de la Biosfera por la UNESCO en 1983.



fig 1. Balsas de fosfoyesos localizadas en Huelva. El Océano Atlántico está a 10 km al Sur. Zona regenerada: cubierta de suelo de 30 cm con vegetación sobre la superficie del fosfoyeso.

Las balsas de fosfoyesos son una fuente de contaminación por el ácido fosfórico residual que ocupa el espacio intersticial del residuo. Estas soluciones ácidas y cargadas en contaminantes están almacenadas en la balsa con una dinámica similar a la de un acuífero confinado. La balsa se encuentra apoyada directamente sobre suelo de marisma sin ningún tipo de aislante, el cual actúa a modo de barrera impermeable que retiene el agua

intersticial en profundidad y fuerza su movimiento lateralmente. Cuando dicho flujo alcanza el borde de la balsa, el agua contaminada brota formando pequeños cursos superficiales, conocidos como lixiviados o salidas de borde, que descargan su contaminación directamente en el estuario (Pérez-López et al., 2014).

Este hecho conlleva a la necesidad de buscar estrategias de remediación en las descargas procedentes de las balsas. Precisamente, este trabajo estudia el comportamiento de la acidez y de los principales aniones y elementos traza contaminantes que existen en los lixiviados de borde de la balsa de fosfoyeso al adicionar un reactivo alcalino en un experimento de valoración en laboratorio. El objetivo es plantear un posible sistema de tratamiento para tales lixiviados a fin de minimizar la carga de contaminantes que alcanza el Estuario de Huelva.

## METODOLOGÍA Y MATERIALES

Se tomó una muestra de salida de borde en una de las zonas de la balsa de fosfoyesos. En el punto de salida se analizó pH, conductividad eléctrica (CE), Eh y temperatura con un equipo multiparamétrico CRISON®. La muestra de agua se recogió con un recipiente de polietileno, previamente lavado en el lixiviado ácido, y se trasladó de inmediato al laboratorio, donde se tomó una alícuota para su caracterización química.

Un volumen de 50 mL de lixiviado ácido de fosfoyesos fue valorado con una solución alcalina de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a 0.01 M. El valorante fue añadido gota a gota en continua agitación. Los valores de pH, CE y Eh fueron medidos de forma continua.

Una vez se obtuvo la curva de valoración, el experimento se repitió

varias veces a igualdad de condiciones con la idea de recoger muestras de solución a determinados valores de pH. En cada pH de muestreo, dos alícuotas de 20 mL, las cuales fueron filtradas a  $0.45 \mu\text{m}$ , se destinaron para el análisis de aniones por HPLC y cationes por ICP-OES/MS. Las muestras para cationes se acidularon con  $\text{HNO}_3$ . Los análisis se efectuaron en el centro de investigación CIDERTA de la Universidad de Huelva.

Para la caracterización de los precipitados sólidos generados durante la valoración, se procedió a centrifugar las suspensiones, retirando el sobrenadante. Estos sólidos fueron congelados y posteriormente liofilizados para su identificación mineral mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Especiación geoquímica e índices de saturación (IS) se calcularon mediante el código PHREEQC (Parkhurst y Apello, 1999).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Evolución Química

El lixiviado de borde de partida se caracteriza por su acidez (pH 1.88) y por su elevada CE (33.7 mS/cm). Estos valores se correlacionan con concentraciones extremadamente altas de aniones tales como fosfatos (4253 mg/L), sulfatos (4418 mg/L) y fluoruros (800 mg/L), y cationes tales como Fe (57.8 mg/L), As (16.7 mg/L) y Zn (13.4 mg/L), además de otros contaminantes minoritarios en solución (e.g., Al, Cr, Cu, Cd y U, entre otros).

La curva de valoración consume 430 mL de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para aumentar el pH del lixiviado de 1.88 a 9.14 (Fig. 2). Esta evolución es concomitante con un notable descenso de CE, disminuyendo de 33.7 mS/cm a 6.96 mS/cm una vez finalizada la adición alcalina. Este descenso denota también una

**palabras clave:** Fosfoyesos, Lixiviados, Estuario de Huelva, Tratamiento Alcalino. **keywords:** Phosphogypsum, Leachates, Estuary of Huelva, Alkaline Treatment.

disminución en la carga de contaminantes que contiene el lixiviado ácido. De hecho, las concentraciones de fosfatos y fluoruros disminuyen progresivamente hasta alcanzar valores de 314 mg/L y 138 mg/L, respectivamente, al final del experimento. Estos valores suponen porcentajes totales de eliminación del 93% para fosfatos y 83% para fluoruros. Sin embargo, las concentraciones de sulfatos se mantienen prácticamente constantes durante el tratamiento alcalino (Fig. 3A).

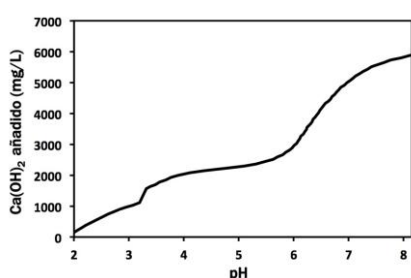


fig 2. Curva de valoración de pH obtenida mediante la adición alcalina al lixiviado de borde.

En cuanto a la concentración de metales, el porcentaje de eliminación total en solución alcanza valores cercanos al 100% para Fe, Al, Cr, Cu, Zn, Cd y U; es decir, la concentración al final de la valoración alcalina está próxima o por debajo del límite de detección del ICP-MS. Sin embargo, el As reduce su concentración sólo un 30% al comienzo de la valoración, manteniendo constante altas concentraciones durante el resto del experimento (Fig. 3B).

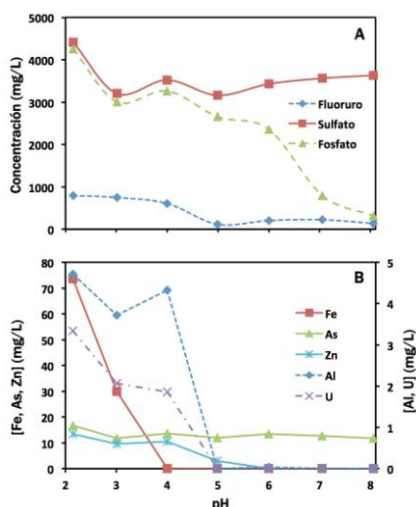


fig 3. Evolución de la concentración de aniones (A) y cationes (B) con respecto al pH.

### Caracterización Mineralógica

El descenso en la concentración de fosfatos disueltos se correlaciona

perfectamente con un descenso en la concentración de Cr, Cu, Zn, Cd y U, con valores de R<sup>2</sup> entre 0.79 y 0.98. Este descenso es especialmente significativo a partir de pH 4, coincidiendo con un estado de sobresaturación (IS > 0) de las soluciones en fases fosfatadas tales como hidroxiapatito (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)), MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O y Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, según los cálculos realizados con PHREEQC. Por tanto, la precipitación de estos minerales podría controlar no sólo la disminución de la movilidad de fosfatos y Zn por precipitación sino también del resto de contaminantes metálicos por procesos de co-precipitación.

En el caso de Fe y Al, aunque no se descarta la co-precipitación de estos metales en minerales fosfatos, parece ser que otras fases podrían controlar su movilidad. La mayor parte del Fe en estas soluciones de borde está como Fe(II); sin embargo, el aumento de pH durante la valoración puede favorecer su oxidación inmediata a Fe(III). De acuerdo con PHREEQC, las soluciones estarían cerca de la sobresaturación en un fosfato de hierro ferroso (vivianita; Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) y sobresaturadas en un oxihidróxido de hierro férrico (schwertmannita; Fe<sub>16</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). En cuanto al Al, las soluciones están sobresaturadas con respecto a criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>), lo cual es congruente con la buena correlación en la disminución de F y Al (R<sup>2</sup> = 0.93).

De todos los minerales sobresaturados en solución, los fosfatos cálcicos deben, a priori, abundar en el sólido resultante de la valoración debido a las concentraciones mucho más elevadas de P y Ca con respecto al resto de elementos. Así, el resto de minerales sobresaturados deben ser minoritarios.

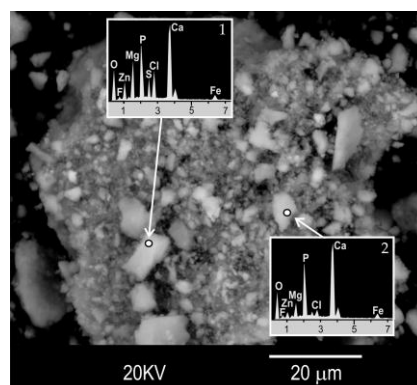


fig 4. Imagen de SEM con espectros de EDS de los precipitados obtenidos durante la valoración.

Los resultados de la modelización termodinámica parecen coincidir con la

caracterización mineralógica de los sólidos resultantes de la valoración alcalina. El análisis mineralógico por DRX demuestra que los precipitados presentan baja cristalinidad por la falta evidente de picos de difracción. Sin embargo, algunas difracciones menores parecen corresponder con hidroxiapatito. Además, un examen detallado del sólido al SEM reveló la presencia de agregados granulares químicamente compuestos por P y Ca, y menores cantidades de otros elementos como Mg, Fe y Zn (Fig. 4).

### CONCLUSIONES

El tratamiento propuesto para los lixiviados de borde de las balsas de fosfoyesos supone la adición de una sustancia alcalina que combata la extremada acidez y elevada carga de contaminantes de estas soluciones. Este procedimiento permite la retirada prácticamente total de fosfato, fluoruro, Fe, Al, Cr, Cu, Zn, Cd y U en solución. Sin embargo, las concentraciones de sulfatos y As parecen no verse afectadas por el tratamiento, presentando este último concentraciones muy elevadas en solución (> 10 mg/L). Por tanto, se requiere un estudio más detallado que permita plantear algún tratamiento adicional para inmovilizar este contaminante potencialmente tóxico.

### AGRADECIMIENTOS

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

### REFERENCIAS

Pérez-López, R., Sarmiento, A.M., Carrero, S., Cruz-Hernández, P., Macías, F., Pérez-Moreno, S.M., Nieto, J.M., Bolívar, J.P. (2014): Estimación del aporte de contaminantes de la balsa de fosfoyesos al Estuario de Huelva. Macla, 19, en prensa.

Parkhurst D.L. & Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (Version 2). A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS water-resources investigations report 99-4259. Denver, Colorado.