

## Compuestos orgánicos presentes en aguas de escombreras de carbón

Llamas Borrajo, J.Francisco<sup>1</sup>; Canoira López, Laureano<sup>2</sup>; García Martínez, María Jesús<sup>3</sup>; Ortega Romero, Marcelo F. <sup>4</sup>; Llamas Lois, Alberto <sup>5</sup> y Díaz Bautista, María Aranzazu <sup>6</sup>

Departamento de Ingeniería Química y Combustibles; E.T.S.I.M.M. (Universidad Politécnica de Madrid),  
C/ Alenza, 4, 4ªplanta, 28003 Madrid

<sup>1</sup> (juan.llamas@upm.es); <sup>2</sup> (laureano.canoira.lopez@upm.es); <sup>3</sup> (mj.garcia@upm.es); <sup>4</sup> (marcelo.ortega@qyc.upm.es);  
<sup>5</sup> (alberto.llamas@upm.es); <sup>6</sup> (arantxa.diaz.bautista@upm.es).

### Resumen

Se ha realizado un estudio de la influencia de las aguas ácidas de mina en la movilización de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) presentes en las escombreras de carbón. Se observa cómo dichas aguas ácidas disuelven preferentemente a los PAHs de menor peso molecular. También se ha realizado un análisis de riesgos que indica que existe un riesgo real por uso y consumo, en el interior de las viviendas, del agua subterránea. Por último, se han establecido las bases para una técnica pasiva, la fotodegradación, de tratamiento de las aguas contaminadas con PAHs presentes en las escombreras de carbón.

**Palabras clave:** escombrera, carbón, hidrocarburos policíclicos aromáticos, fotodegradación, análisis de riesgos.

### INTRODUCCIÓN

Los estériles de carbón están formados por las rocas y deshechos procedentes del avance de las galerías y del arranque del carbón y su preparación. La producción de los estériles de carbón en España rondó, durante la década de los 80, los 5 millones de toneladas. La mayor parte de estos estériles se han almacenado en escombreras, lo que plantea importantes problemas tanto desde el punto de vista económico (costes de almacenamiento y ocupación de terrenos) como desde el medioambiental (alteración del paisaje y contaminación) (García González de Lena *et al.* 1993). Nos vamos a centrar en este último problema y en concreto en los hidrocarburos policíclicos aromáticos presentes en el carbón, que pueden suponer una amenaza para el medioambiente. Estos compuestos pueden ser lixiviados del carbón, movilizándose de esta manera y pasando a contaminar los arroyos próximos.

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) (Figura 1) han estado presentes en el medioambiente desde los inicios de la vida del hombre, ya que son compuestos naturales. Sin embargo, el crecimiento

industrial ha supuesto un aumento de su concentración en el entorno natural. El estudio científico de los PAHs y sus efectos comenzó en 1775, al atribuirse el cáncer padecido por los limpiadores de chimeneas a la exposición al hollín y la ceniza que suponía su actividad. Investigaciones posteriores sugirieron que los agentes causantes del cáncer eran los PAHs contenidos en el hollín. A lo largo de los años 30 se demostró que algunos de los PAHs presentaban un fuerte potencial cancerígeno (Blázquez Rodea, G. 2003).

La familia de los PAHs es un grupo de hidrocarburos que consisten en moléculas que contienen dos o más anillos aromáticos de 6 carbonos fusionados a través de dos o más átomos de carbono (Figura 1), pero algunos de ellos contienen también anillos de cinco carbonos (como el acenaftileno y el fluoranteno). Hay que tener en cuenta también la existencia de PAHs basados en estas estructuras y que contienen grupos alquilo, así como compuestos cercanos a esta familia y que contienen átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno.

Los PAHs pueden aparecer en el medio de varias maneras: mediante pirólisis de alta temperatura de materia orgánica, mediante diagénesis a temperatura baja o moderada de la materia orgánica sedimentaria dando lugar a los combustibles fósiles y mediante la biosíntesis directa originada por microorganismos y plantas.

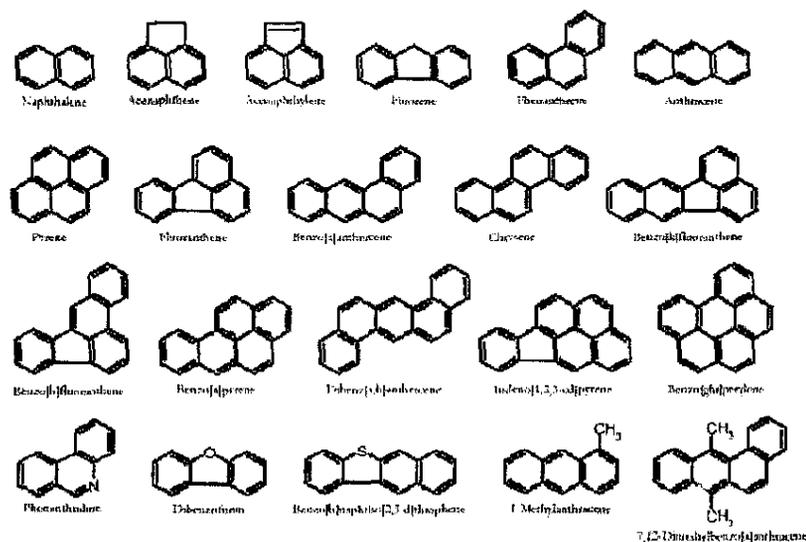


Figura 1. Moléculas de algunos hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs).

Es muy importante entender el comportamiento de estos compuestos en el medioambiente para saber dónde los podemos encontrar y los distintos mecanismos que se pueden utilizar para disminuir sus concentraciones. El comportamiento de los PAHs en el medio varía en función del peso molecular de los mismos sobre todo en lo que respecta a su solubilidad (en general baja en todos ellos) y, por lo tanto, a su movilidad (Tabla 1).

Una vez que se liberan en el medio, los PAHs pueden repartirse entre el aire, el agua, el suelo o los sedimentos. Estos contaminantes ubicuos pueden encontrarse en niveles significativos en el agua potable,

en la comida y en el aire que respiramos. Una vez que son asimilados por las plantas o por peces, los PAHs pueden pasar a la cadena alimenticia y ser consumidos por los humanos.

Otra característica importante de los PAHs es su solubilidad en agua, que puede describirse usando el coeficiente de partición octanol-agua ( $K_{ow}$ ). Dado que los PAHs poseen propiedades lipofílicas, tienden a asociarse con materia orgánica que contiene ácidos grasos y ceras tales como las membranas de las plantas y las cutículas. Los PAHs volátiles, de bajo peso molecular con menos de cuatro anillos son solubles en agua con una baja afinidad para ser adsorbidos en partículas ( $\log K_{ow} < 5$ ). Los PAHs con altos pesos moleculares son generalmente insolubles en agua y tienen una afinidad muy fuerte para adsorberse en las superficies de las partículas suspendidas en el aire y en el agua ( $\log K_{ow} > 5$ ). Por ejemplo, la solubilidad en agua destilada a 25 °C varía de 31690 ppb para el naftaleno de dos anillos ( $\log k_{ow} -3,29$ ) a 1,8 ppb para el criseno de cuatro anillos ( $\log K_{ow} -5,86$ ).

PAH	Número de Anillos	Solubilidad en agua (mg L.)	Presión de vapor (torr a 20°C)	Log del Coeficiente de Partición octanol-agua ( $\log K_{ow}$ )	Punto de fusión (°C) / Punto de Ebullición (°C)
Naftaleno	2	30	$4,92 \times 10^{-2}$	3,37	80/218
Acenafieno	3	3,47	$2,0 \times 10^{-2}$	4,33	96/279
Acenafileno	3	3,93	$2,9 \times 10^{-2}$	4,07	92/265
Antraceno	3	0,07	$1,96 \times 10^{-4}$	4,45	216/340
Fluoranteno	3	1,29	$6,8 \times 10^{-4}$	4,46	101/340
Fluoreno	3	1,98	$1,3 \times 10^{-2}$	4,18	116/293
Bfluoranteno	4	0,26	$6,0 \times 10^{-6}$	5,33	111/--
Benzo(a)antraceno	4	0,014	$5,0 \times 10^{-9}$	5,61	158/400
Criseno	4	0,002	$6,3 \times 10^{-7}$	5,61	255/448
Fluoreno	4	0,14	$6,85 \times 10^{-7}$	5,32	149/360
Benzo(a)pireno	5	0,0038	$5,0 \times 10^{-7}$	6,04	179/496
Benzo(b)fluoranteno	4	0,0012	$5,0 \times 10^{-7}$	6,57	167/--
Benzo(k)fluoranteno	4	0,00055	$5,0 \times 10^{-7}$	6,84	217/480
Dibenz(a,h)antraceno	4	0,0005	$1,0 \times 10^{-10}$	5,97	262/--
Benzo(ghi)perileno	6	0,00026	$1,0 \times 10^{-10}$	7,23	222/--
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	0,062	$1,0 \times 10^{-10}$	7,66	

Tabla 1. Características de solubilidad en agua, presión de vapor,  $\log K_{ow}$ , punto de fusión y punto de ebullición para distintos PAHs.

Debido a que los PAHs están presentes en los combustibles fósiles, es importante ser conscientes que dicha presencia puede suponer un riesgo para potenciales receptores.

La calidad del agua a largo plazo continúa siendo la causa de mayor preocupación en la minería del carbón. Estos problemas de contaminación de las aguas pueden afectar a áreas situadas a considerable distancia de la fuente de contaminación, dando lugar a una contaminación de las granjas y fuentes de suministro de agua, así como a los ecosistemas acuáticos.

Se han realizado numerosos ensayos acerca de las características físico-químicas y la concentración de compuestos inorgánicos en las aguas de escorrentía que percolan a través de las pilas de carbón

(Anderson, C. y Youngstrom, M.P. 1996; Davis, C. *et al.* 1981; Kolh, S.D. y Rice, J.A. 1996), pero muy pocos de estos estudios han trabajado con los compuestos orgánicos del carbón. Dentro de los compuestos orgánicos detectados se incluyen los ya nombrados PAHs, que, por ejemplo, pueden incorporarse a las aguas superficiales o subterráneas, con el consiguiente riesgo de producción de efectos carcinogénicos y mutagénicos tanto para los organismos acuáticos como para las poblaciones humanas que utilicen estas aguas. Pero existen otras áreas que deberían ser objeto de atención: estudio de su comportamiento, desarrollo de modelos de predicción y de métodos de tratamiento para los lixiviados y los suelos afectados.

El proceso de alteración del carbón una vez extraído y almacenado es el principal causante de la posible contaminación de las aguas de lluvia que entran en contacto con él. Tras su exposición a la atmósfera y al agua, el carbón se meteoriza, exponiendo más superficies frescas a los agentes externos (meteorización física, debida, por ejemplo, a la expansión de las arcillas contenidas en el carbón en presencia de agua, o meteorización química), con lo que se facilitarán reacciones químicas como la oxidación del sulfuro y la hidrólisis del ión férrico (ambos provenientes de la pirita) que se traducen en la acidificación del agua. Debido a la oxidación catalítica bacteriana del azufre y del hierro, el agua retenida en los intersticios del carbón irá volviéndose más y más ácida en los períodos entre precipitación y precipitación. Esta solución ácida en contacto con el carbón puede catalizar la oxidación y/o la hidrólisis de la materia orgánica del carbón, facilitando la lixiviación de compuestos orgánicos (entre otros, los PAHs). Consecuentemente, la cantidad de carbón lixiviado puede depender de la acidez producida durante la meteorización.

Este problema de lixiviación de PAHs puede llegar a ser de una enorme importancia. Conviene destacar aquí el caso de la nefropatía endémica balcánica (BEN) (enfermedad de los riñones causada por lesión de los vasos sanguíneos pequeños o de las partes del riñón que depuran la sangre) que tiene lugar únicamente en grupos de pueblos localizados en valles tributarios del río Danubio en la península de los Balcanes. Se cree que al menos 25.000 personas sufren esta enfermedad y que el número total de personas en riesgo de sufrirla es de unas 100.000 (Orem, W. H. 2001). Se ha observado que la distribución geográfica de la enfermedad no ha variado significativamente desde los años 50 y la U.S. Geological Survey observó a principios de los 90 una correspondencia entre la localización de dichos pueblos y la presencia de depósitos de carbón, concretamente de lignitos depositados en el Plioceno (Figura 2). Posteriormente se comprobó que el agua de los pozos de los pueblos afectados contenía cantidades apreciables de compuestos orgánicos tales como los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) y las aminas aromáticas que pueden ser tóxicos.

El estudio de BEN demuestra la importancia del trabajo conjunto entre la geoquímica y la medicina. El pequeño tamaño relativo de las regiones afectadas junto con la estabilidad de la población y la buena descripción de los aspectos clínicos de BEN hacen especialmente útil este caso como modelo de otras enfermedades que pueden estar ligadas a sustancias orgánicas presentes en el carbón. Por ejemplo, los estados de E.E.U.U. que tienen la mayor tasa de incidencia de cáncer del tracto superior urinario también tienen los mayores depósitos de lignitos y tienen una población predominantemente rural. Se necesitan realizar investigaciones geomédicas para estudiar si estos cánceres son causados por los compuestos orgánicos lixiviados del carbón.

Los depósitos de carbón están presentes en todo el mundo y ya se han documentado varios vínculos directos entre la combustión del carbón y enfermedades en los seres humanos. Los estudios de BEN

indican que la contaminación proveniente de los depósitos de carbón puede afectar también a la salud humana en grupos de población susceptibles. Existen estudios que muestran que las escombreras de carbón pueden convertirse en una fuente a largo plazo de contaminación de agua subterránea que puede durar décadas y aumentar con el tiempo (Szczepanska, J. y Twardowska, I.).

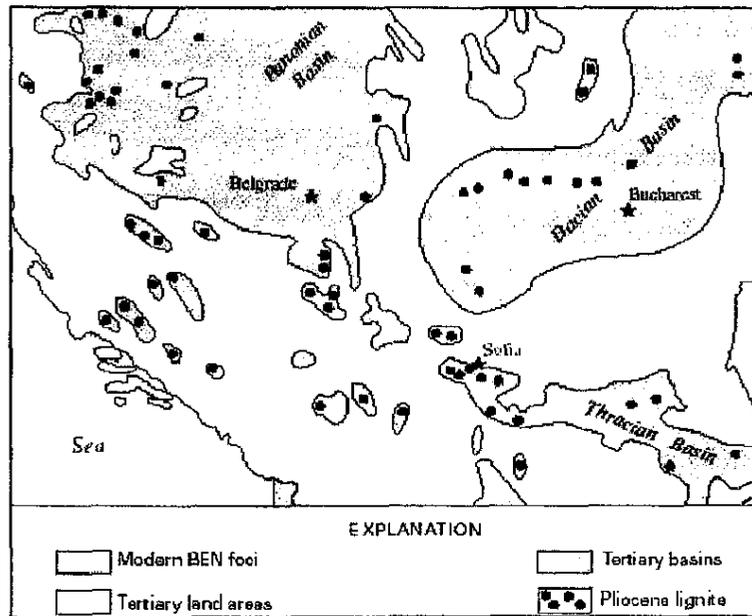


Figura 2. Correspondencia entre lignitos depositados en el Plioceno y los pueblos afectados por BEN (neuropatía endémica balcánica).

## INFLUENCIA DE LAS AGUAS ÁCIDAS EN LA DISTRIBUCIÓN DE LOS PAHs PRESENTES EN LA ESCOMBRERA DE CARBÓN OBJETO DE ESTUDIO

La escombrera de Morgao (Figura 3) se encuentra en las cercanías de Mieres, próxima al lavadero de Batán, en el valle del arroyo de Morgao. Comprende una superficie de 175.000 m<sup>2</sup> aproximadamente, con un volumen estimado de 3.000.000 m<sup>3</sup> de escombro de lavado de carbón. El desnivel entre los extremos superior e inferior de la escombrera alcanza los 120 m, lo que da una idea de lo escarpado del terreno. La instalación inició sus operaciones de vertido en 1.961.

Hacia 1.967 se inicia una nueva red de drenaje, que consiste en dos galerías excavadas en el subsuelo, que confluyen en la base de la escombrera. Dichas galerías, están conectadas a otras secundarias que encauzan la entrada de aguas exteriores a la escombrera, constituidas principalmente por el arroyo Morgao y una fuente. También hay otras galerías que recogen filtraciones del subsuelo. A su vez, las aguas superficiales de escorrentía se canalizan por un sistema de acequias y zanjas que las introducen en el arroyo de Morgao, al pie de la escombrera.

En 1.997 se plantaron en la explanada superior de la escombrera gran cantidad de manzanos de sidra para su futura explotación.

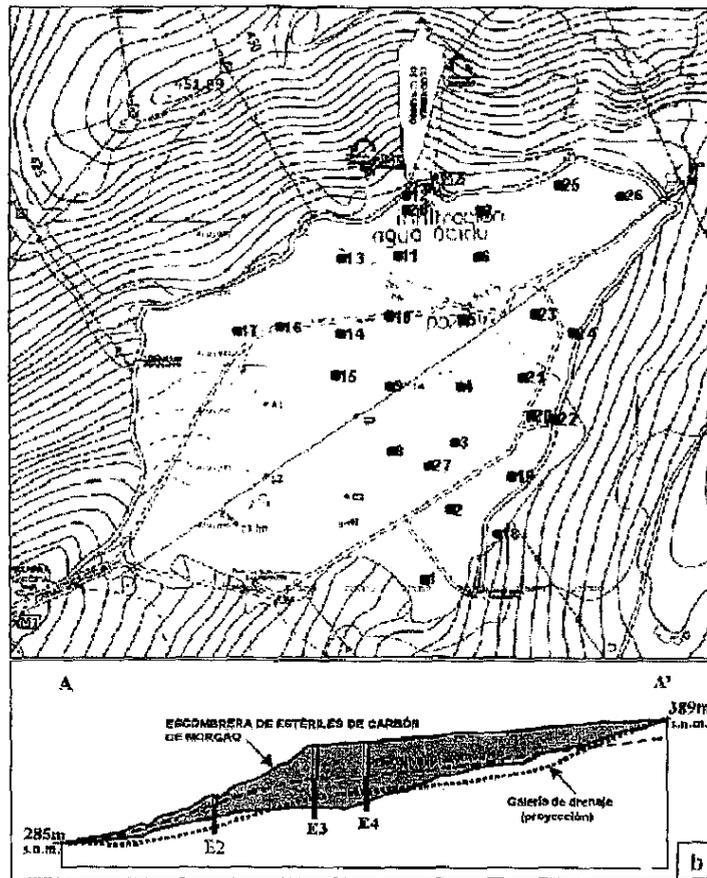


Figura 3. Escombrera Morgao.

En la parte superior de la figura 3 se observa la mina de los Ruedos, explotada para la extracción de cinabrio, hasta su cierre en los años setenta. En el momento de la realización del estudio, con un pH cercano a 2 y elevados contenidos en metales pesados. Entre los elementos lixiviados, el arsénico es probablemente el más importante dado sus efectos tóxicos tanto en humanos como en animales. Este agua se infiltraba en la escombrera de Morgao superficial y subterráneamente por la zona de la zanja perimetral de la escombrera, que no estaba protegida de esta infiltración.

El único material vertido en la escombrera de Morgao son los estériles de lavadero de carbón, con lo que el material es bastante homogéneo. Su densidad media se sitúa en  $2,15 \text{ kg/dm}^3$ , humedad media del 5,9 % y una permeabilidad  $K = 1,21 \cdot 10^{-5} \text{ cm/seg}$  (baja). De estos resultados se deduce que el material de esta escombrera es muy similar al de otras de este tipo. El carbón presente en la escombrera es una hulla no muy madura.

En la figura 4 se puede observar parte de la escombrera objeto de estudio, en la que se pueden apreciar los manzanos que han sido plantados. También se observa el color oscuro del carbón y la proximidad de las granjas presentes en la zona. Una primera observación que se puede hacer es que se ven franjas de color oscuro (carbón con poca vegetación) y franjas de color verde (tierra donde se han plantado los manzanos y que tiene más vegetación). Esto nos podría indicar que la tierra que se añadió para plantar los manzanos permite el crecimiento de otra vegetación mientras que en las franjas entre manzanos,

donde no se añadió dicha tierra, ha crecido menos vegetación debido, probablemente a que en el carbón exista una menor concentración de nutrientes y un mayor número de compuestos en concentraciones fitotóxicas que impidan el crecimiento de dicha vegetación.



Figura 4. Escombrera objeto de estudio.

El primer objetivo era verificar que existen PAHs presentes en la escombrera de carbón. Para ello se realizó una precampaña en la que se recogieron doce muestras, seis de agua y seis de suelos que permitieron realizar una primera aproximación al problema. En la figura 4 se puede observar en la parte superior izquierda la zona por donde circulan las aguas ácidas procedentes de la escombrera de cinabrio situada en la parte superior del talud. Dichas aguas ácidas van a parar al canal perimetral de la escombrera de carbón.

En la figura 5 se puede ver una representación aproximada de la escombrera objeto de estudio, más concretamente de la zona que ha sido revegetada con manzanos.

Se hizo un estudio mediante Fluorescencia de Rayos X de campo de los elementos presentes en la escombrera de carbón. Aunque dicho estudio sale fuera de los objetivos del presente artículo conviene destacar una conclusión importante que se obtuvo del mismo. Los resultados obtenidos parecen señalar la existencia de un camino preferencial para la circulación de las aguas ácidas a través de la escombrera y su mayor huella correspondería al Fe que iría precipitando y concentrándose a lo largo de ese recorrido, especialmente en los puntos de cota más baja donde el agua puede permanecer estancada.

Se estudió cómo se comportaba la distribución de PAHs dentro del terreno de la escombrera plantada con manzanos. Para ello se identificaron distintos PAHs así como sus derivados metilados presentes en el carbón y, por lo tanto, en el suelo de la escombrera. Una vez representadas las abundancias de todos los PAHs identificados en las muestras recogidas, se procedió a realizar un análisis de las observaciones para tratar de agrupar las muestras y estudiar qué es lo que diferencia a los distintos grupos.

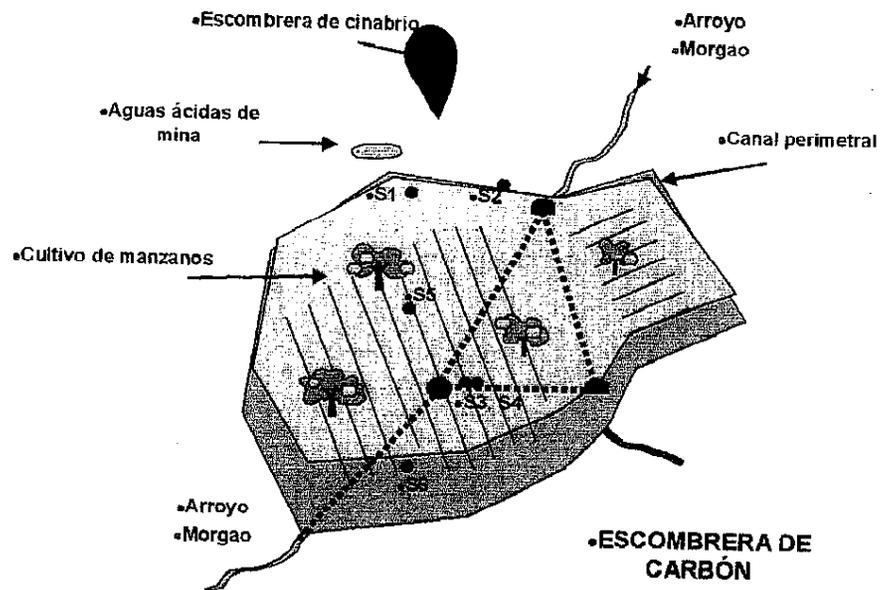


Figura 5. Esquema de la escombrera Morgao con la localización de las muestras recogidas en la precampaña.

El análisis de agrupamiento de los resultados analíticos puso en evidencia la existencia de seis grupos de muestras que se pueden observar sobre el mapa de la escombrera realizado con el programa Surfer (Figura 6). Los grupos formados se diferencian principalmente por su abundancia de PAHs. Las mayores concentraciones de PAHs parecen estar asociadas a la presencia de aguas ácidas de mina provenientes de la escombrera de la mina de cinabrio situada por encima de la muestra 12 y que van a drenar a la escombrera de carbón, con la única excepción de la muestra 11 (los puntos de muestreo se observan en la figura 3 donde quede clara su localización).

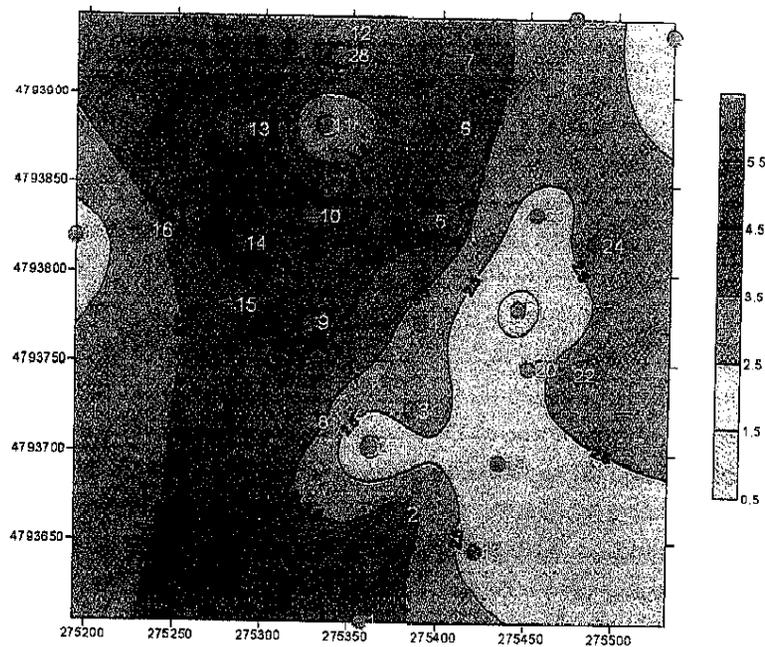


Figura 6. Representación con el Surfer de los seis grupos de muestras obtenidos en el análisis de agrupamiento.

Esta relación entre los PAHs y las aguas ácidas ha quedado demostrada en otro trabajo anterior (Fernández Arrojo, C. 2005) en el que se ha demostrado, en laboratorio, la generación de PAHs a partir del carbón por la acción de las aguas ácidas. Según esos resultados, los PAHs presentes en la escombrera tendrían su origen en la acción de las aguas ácidas sobre el carbón y a partir de ahí es como comienza su distribución por la escombrera.

Dichos experimentos se realizaron para determinar el comportamiento de los PAHs frente a distintos tipos de aguas (con distinta acidez), y así poder dar una explicación coherente a la distribución actual de PAHs en la escombrera y sus alrededores, así como predecir el comportamiento y la migración de los mismos. Esto es de vital importancia a la hora de aplicar un análisis de riesgos a esta zona, ya que se podrá saber qué poblaciones se encuentran más expuestas a los contaminantes estudiados. En estos experimentos se puso en contacto muestra de la escombrera de carbón con distintos tipos de aguas y en distintas condiciones de temperatura.

La concentración de PAHs aumenta cuanto más tiempo haya pasado la muestra de carbón en contacto con el agua ácida y cuanto más alta sea la temperatura. Además, estas concentraciones no son las mismas para cada tipo de agua utilizada: se pudo observar que las aguas ácidas de mina (tomadas de una serie de charcas al pie de la escombrera de mercurio) lixivian más cantidad de PAHs que las aguas ácidas artificiales (elaboradas en el laboratorio con  $H_2SO_4$  a un pH similar al de las aguas ácidas de mina), éstas a su vez lixivian más PAHs que las aguas de entrada a la escombrera (aguas superficiales), y éstas a su vez algo más que el agua ultrapura (de laboratorio). Con esto se puede concluir que la acidez de las aguas influye en la disolución de los distintos compuestos orgánicos del carbón, en este caso de los PAHs. Pero además también influirá el contenido en iones y otros elementos en las aguas (que actúan como catalizadores en el proceso de descomposición del carbón), ya que las aguas provenientes de la escombrera (tanto las aguas ácidas de mina como las aguas de entrada a la escombrera) presentan concentraciones de PAHs superiores a las aguas preparadas en el laboratorio (las aguas ácidas artificiales, a un pH similar a las aguas ácidas de mina, y el agua ultrapura, que se pretendía comparar con el agua de entrada a la escombrera). El fluoranteno (Figura 7) es el PAH que más concentrado ha aparecido en las muestras de aguas analizadas, seguido por el benzo(b)fluoranteno y por el benzo(a)pireno (siendo éstos algunos de los PAHs más peligrosos de su familia).

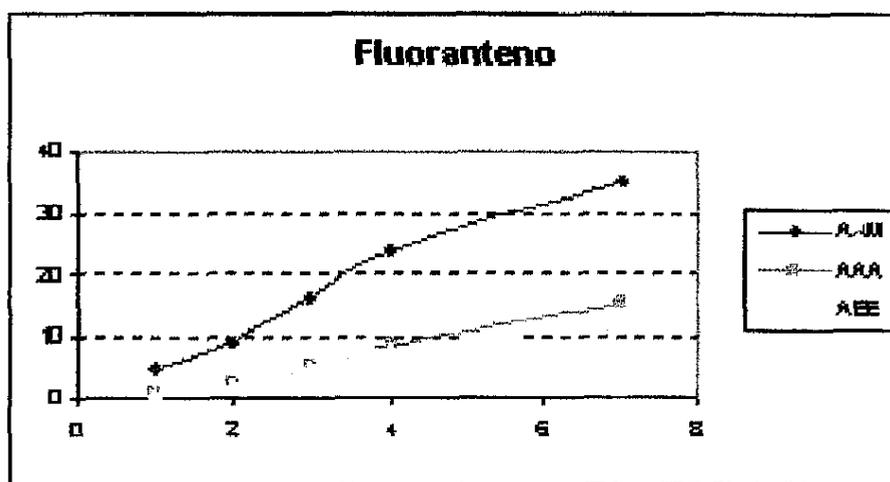


Figura 7. Concentraciones acumuladas de fluoranteno en tres tipos de aguas.

Actualmente, se continúa estudiando en el laboratorio los mecanismos de lixiviación, la cinética y el efecto de los diferentes elementos presentes en las aguas. Entre los resultados ya obtenidos cabe destacar la necesidad de la acidez libre, lo que implica que en las muestras procedentes de aquellas escombreras con elevados contenidos en carbonatos no se haya podido observar la generación de PAHs.

Para estudiar *in situ* esa influencia de las aguas ácidas en la lixiviación de los PAHs en función de su solubilidad se procedió a realizar un análisis de agrupamiento de los distintos PAHs y derivados alquílicos identificados en las muestras recogidas en la escombrera de carbón.

Se apreciaron tres grupos y se vio que los PAHs habían sido agrupados en función de su solubilidad:

- Grupo 1: del naftaleno al dibenzofurano con solubilidades que van desde 30 mg/L hasta 3,1 mg/L.
- Grupo 2: del Fluoreno al Dimetildibenzotiofeno con solubilidades que van desde 1,98 mg/L hasta valores inferiores a 0,25 mg/L.
- Grupo 3: del Fluoranteno al Benzo(a)pireno con solubilidades que van desde 0,26 mg/L hasta valores de 0.0004 mg/L.

Se decidió sumar los valores de todos estos compuestos por cada grupo y se representaron de esta manera tres mapas de surfer de cada uno de los tres grupos (García-Martínez, M.J. 2005). En la figura 8 se observa la distribución de los PAHs más solubles (grupo 1); en la figura 9 se observa la distribución de los PAHs de solubilidad intermedia (grupo 2) y en la figura 10 se observa la distribución de los PAHs menos solubles (grupo 3). Los valores indicados en la escala de la derecha corresponden al porcentaje con respecto al total de PAHs de cada muestra.

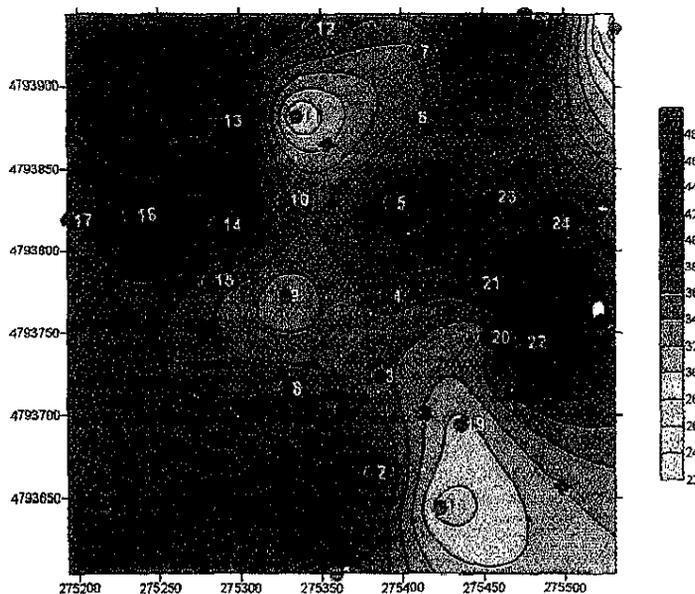


Figura 8. Representación con el Surfer de los PAHs más solubles (grupo 1).

Teniendo en cuenta que los valores representados son, como queda dicho, los porcentajes de las diferentes familias de PAHs, una vez más aparece claramente representado el papel de la circulación de las aguas a través de la escombrera. En efecto, en la figura 10, la de los PAHs menos solubles se ve que se concentran en la zona de circulación de las aguas ácidas a través de la escombrera; ello es debido a que el resto de

los PAHs, los más solubles, son fácilmente arrastrados por las aguas. De acuerdo con eso, la suma de los otros dos grupos daría la misma imagen en negativo. No obstante, representando los dos grupos por separado (Figuras 8 y 9) se ve igualmente que los mínimos relativos se obtienen en la zona de circulación de las aguas.

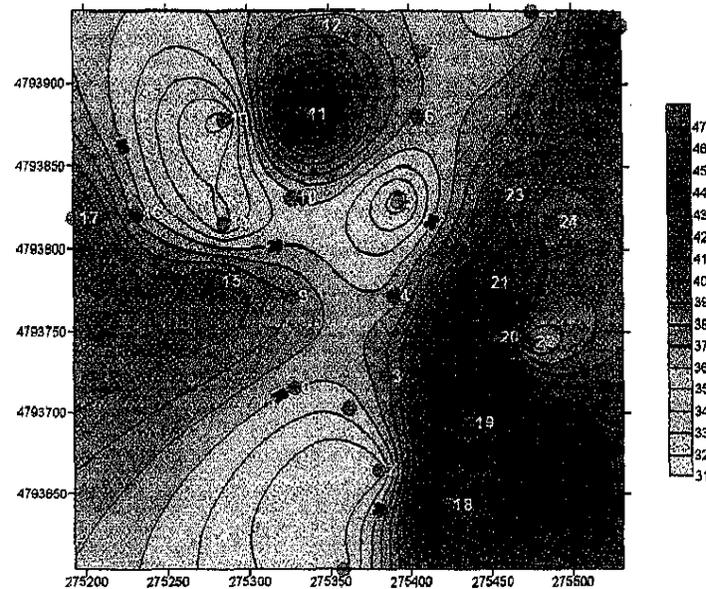


Figura 9. Representación con el Surfer de los PAHs de solubilidad intermedia (grupo 2).

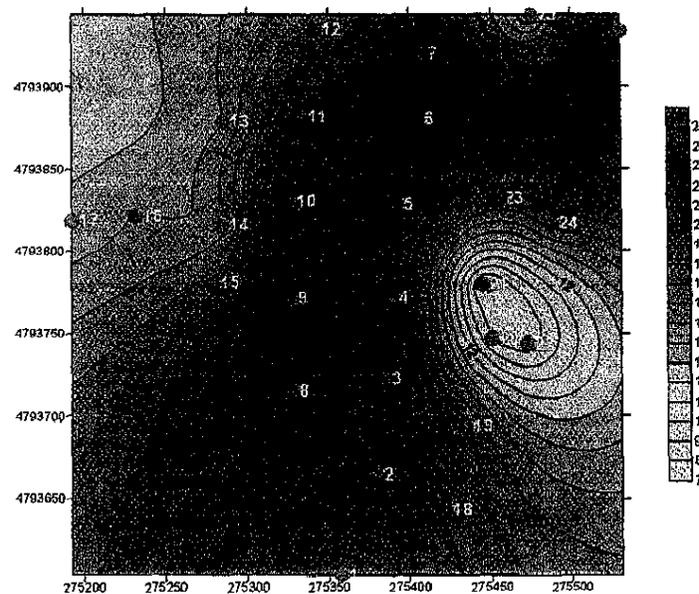


Figura 10. Representación con el Surfer de los PAHs de menor solubilidad (grupo 3).

## ANÁLISIS DE RIESGOS EN LA ESCOMBRERA OBJETO DE ESTUDIO

En el mismo trabajo ya citado anteriormente (Fernández Arrojo, C. 2005) se realizó un análisis del riesgo asociado a la presencia de PAHs en el agua de la escombrera. Se analizaron diferentes escenarios tanto

actuales como posibles y el resultado más destacable fue la identificación de los puntos de riesgo:

- Existe riesgo asociado a la manipulación del suelo de la escombrera (por parte de los trabajadores) no existiendo ningún riesgo por inhalación de vapores que emanen del suelo. La disminución del riesgo en este escenario tendría fácil solución con la adopción de las medidas de seguridad necesarias para los trabajadores, como puede ser el uso de guantes y la precaución de no llevarse nada a la boca durante las labores realizadas en la escombrera.
- En el caso de que se instalase una red de piezómetros para controlar la calidad de las aguas subterráneas, los riesgos se encontrarían asociados principalmente a la inhalación de los vapores concentrados en la tubería de los piezómetros durante su apertura. Estos riesgos se podrían reducir e incluso eliminar del todo tomando ciertas medidas de protección por parte de los técnicos, como son el uso de guantes y el uso de mascarillas al manipular los piezómetros.
- Para los trabajadores situados en las proximidades de la escombrera de carbón, se comprobó que no soportan ningún riesgo proveniente de los PAHs de la escombrera.
- Para el caso real de los residentes en las viviendas aguas abajo de la escombrera, el resultado fue que no existe riesgo de cáncer ante la exposición a los contaminantes; existiendo, sin embargo, un nivel elevado de riesgo de tipo sistémico. Éste se encuentra asociado principalmente al uso del agua subterránea en el interior de la vivienda, como es la utilización del agua del pozo tanto para consumo como para la ducha. En el resto de situaciones el nivel de riesgo no es destacable y el riesgo que soporta la población infantil es cuatro veces superior al de la población adulta.
- En el caso del escenario hipotético de la construcción de viviendas, residenciales y con huerta, en la escombrera, los resultados obtenidos reflejaron que el riesgo de cáncer está asociado principalmente al suelo superficial, tanto por contacto directo e ingestión (niños), como por consumo de vegetales cultivados en el mismo. En el caso de riesgo sistémico, se encuentra asociado a todas las vías posibles, debido a la proximidad de las sustancias tóxicas con los potenciales receptores.
- Los individuos que visiten la zona, en las condiciones que se han propuesto en el estudio, no soportan ningún riesgo, ni carcinogénico ni sistémico.

Es necesario profundizar en la posibilidad de incorporación de los PAHs a los vegetales, que, aunque parezca muy remota, al tener que traspasar la barrera de las raíces, debe ser tenida en cuenta debido al potencial carcinogénico de algunos PAHs. Aquí habría que distinguir dos puntos diferentes: la deposición de partículas en las hojas de las plantas y la absorción de los PAHs a través de las raíces. Existe, por lo tanto, la posibilidad de que los PAHs presentes en la escombrera y concentrados en alguna de sus zonas puedan incorporarse a los cultivos, en este caso de manzanos para la producción de sidra, siendo este un factor de riesgo añadido. No obstante, todos los indicios y documentación consultada parecen indicar a que los PAHs, al ser muy poco solubles, tienden a acumularse en la zona de raíces de las plantas. Zona que, por otro lado, es muy rica en poblaciones bacterianas que podrían ayudar a degradar estos PAHs. Especial cuidado y vigilancia habría que tener con los PAHs de menor peso molecular, como el naftaleno, aunque en este estudio no se llegó a detectar ningún PAH en los manzanos plantados en la escombrera.

## **TRATAMIENTO DE LAS AGUAS DE LA ESCOMBRERA OBJETO DE ESTUDIO**

Para intentar ayudar a la naturaleza a degradar los PAHs presentes en las aguas de la escombrera utilizando una técnica que sea lo más pasiva posible y, por lo tanto, del menor coste económico, se ha estudiado la técnica de fotodegradación.

La fotodegradación agrupa aquellas tecnologías que se basan en la destrucción fotocatalítica de los contaminantes orgánicos (también en la eliminación de los contaminantes metálicos) con distintos objetivos que van desde la desinfección de aguas en comunidades poco desarrolladas hasta el tratamiento de efluentes en algunos procesos industriales (Blesa, M.A. 2001). El objetivo de la fotorremediación consiste en transformar cuantitativamente la materia orgánica en dióxido de carbono, logrando así la mineralización completa de los contaminantes orgánicos.

Las ventajas de esta tecnología son fundamentalmente tres:

- La fuente de alimentación es la energía solar.
- Destrucción total del contaminante orgánico (se evita el problema de tratamiento de residuos).
- Emplea básicamente el dióxido de titanio que es una sustancia barata y no tóxica (e incluso biocompatible).

En cuanto a sus limitaciones podemos destacar:

- Procedimiento relativamente lento.
- Se encarece cuando se usan lámparas ultravioletas como fuente de luz.
- No es una alternativa cuando se trata de la desinfección de grandes volúmenes de agua.

Las experiencias de fotodegradación de PAHs en agua consistieron en un ensayo de fotodegradación de una mezcla de escombros de la escombrera con agua ultrapura (simulando el agua dulce del arroyo Morgao). El fotorreactor utilizado se puede observar en la figura 11. En los ensayos se utilizó una lámpara halógena de wolframio con filtro UV Philips Capsuleline Pro 100W GY6.35 12V CL 1CT.

Se han empleado  $TiO_2$ , como catalizador, depositado, para el ensayo, sobre la superficie de vidrio de anillos Raschig introducidos en el reactor. El ensayo se realizó sin entrada y salida de agua del reactor dado que no se podían usar bombas porque podían ser atascadas por el arrastre de partículas.

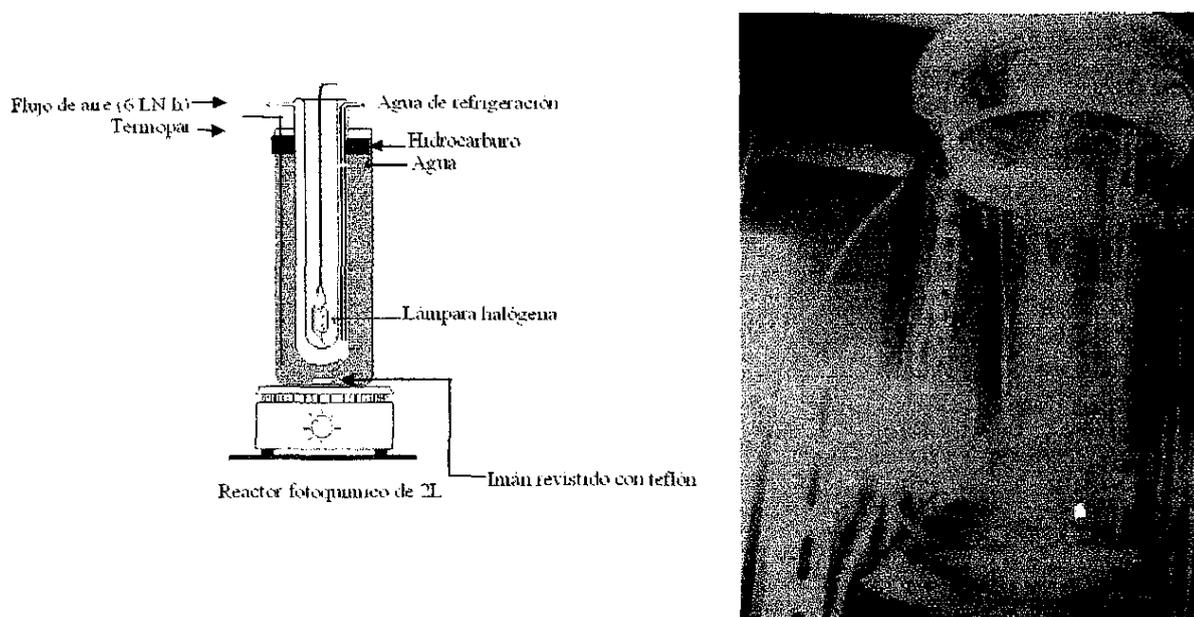


Figura 11. Esquemas de los reactores utilizados para las experiencias de fotodegradación.

Se recogió muestra de suelo de la escombrera objeto de estudio. Se pesaron 20 gramos de suelo de la escombrera (previamente dejado secar al aire y machacado) y se añadieron en la parte superior del agua ultrapura que se encontraba en el interior del fotorreactor. Al mismo tiempo se pesaron otros 20 gramos de suelo de escombrera y se añadieron a la parte superior del agua ultrapura que se encontraba en un recipiente que se mantuvo en oscuridad durante toda la duración de las experiencias. Esto se hizo para utilizar la muestra en oscuridad como muestra de control y ver si las variaciones encontradas en la composición del agua del reactor procedía bien de la disolución de los compuestos del carbón (al estar en contacto con el agua) o bien debido a la fotodegradación de la muestra. La experiencia se realizó con agua ultrapura para tratar de simular el agua dulce del arroyo Morgao que atraviesa la escombrera. Se añadió cloruro de mercurio (0,02 %) para evitar el crecimiento de algas y bacterias y, por lo tanto, la biodegradación de los PAHs (Bobra, M. 1992). Lo que nos interesa en este caso es estudiar la fotodegradación de los hidrocarburos por lo que hay que tratar de evitar que entren en juego otros mecanismos de degradación.

Una vez preparadas las muestras, se hacía burbujear aire por la muestra objeto de estudio y se encendía la fuente de luz. Esta experiencia de fotodegradación duró once días. Mediante un temporizador se trató de simular los ciclos día-noche de tal manera que cada 12 horas se encendía o se apagaba la luz según procediera de forma automática.

Para cada experiencia se analizaron por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) y por separado la fase acuosa y sólida de la muestra de referencia (muestra de oscuridad) y de la muestra fotodegradada (muestra de luz); se realizó también el análisis de una muestra suelo de escombrera original.

El análisis de las relaciones entre diversos compuestos permite obtener una medida cuantitativa de la abundancia de compuestos fotodegradables respecto a no fotodegradables. Para llevar esto a cabo es preciso buscar algún compuesto, o familia de compuestos, que no sea fotodegradable y que se encuentre presente en todas las muestras de forma significativa. Los alcanos de bajo peso molecular son volátiles y fotodegradables en la atmósfera, mientras que los alcanos lineales de alto peso molecular son resistentes a la fotooxidación y su identificación y cuantificación es sencilla y precisa.

Por estos motivos se relacionó la cantidad medida de cada PAH con el total de alcanos de la muestra. Tomando como referencia la muestra que no se ha fotodegradado, obtendremos una estimación de la fotodegradación de cada compuesto (en tanto por ciento) comparando los cocientes PAH/alcanos de la muestra de luz con los de la muestra de oscuridad. Para la medida de la eficiencia de la degradación se utilizó la siguiente fórmula:

$$DegradaciónPAH = 100 - \left( \frac{\frac{CantidadPAH_{luz}}{TotalAlcanos_{luz}}}{\frac{CantidadPAH_{oscuridad}}{TotalAlcanos_{oscuridad}}} - 100 \right)$$

De esta forma, para cada PAH obtendremos un valor que irá de 0 (degradación nula) a 100 (degradación total). Puede, no obstante, darse el caso de que se obtengan valores negativos, esto indicaría que en la

muestra fotodegradada hay mayor abundancia del compuesto que en la muestra de referencia. Estos casos se pueden deber a una mayor abundancia en la muestra original de referencia o a productos intermedios procedentes de la fotólisis de otros compuestos de mayor peso molecular.

### **Obtención de la cantidad total de compuestos normalizada**

Al no ser los alcanos fotodegradables, se tiene que dar el siguiente balance de materia:

$$\text{ÁreaCompuesto}_{\text{inicial}} = \text{ÁreaCompuesto}(\text{FAcuosa}) + \text{ÁreaCompuesto}(\text{FOrgánica})$$

Como la muestra de oscuridad ha sido protegida de la fotodegradación de sus compuestos, para los PAHs analizados de sus correspondientes fases también se verificará lo anterior.

### **Fotodegradación de PAHs en la fracción acuosa soluble (WSF)**

Los resultados de fotodegradación de PAHs obtenidos en la fracción acuosa soluble (WSF, *water soluble fraction*) de las mezclas son muy satisfactorios, alcanzando valores de hasta el 100 % para el naftaleno, y valores también muy elevados para los demás compuestos. Existen estudios anteriores que también muestran una buena fotodegradación de PAHs en la WSF (fracción soluble en agua) (Zioli, R.L. y Jardim, W.F. 2001 y 2003).

Del análisis de estos resultados pueden obtenerse una serie de conclusiones:

- Se observa una menor tendencia a fotodegradarse de los derivados alquílicos de los compuestos con respecto a los componentes base (sin radicales). Esto es debido a que los PAHs son degradados antes que sus derivados alquílicos.
- Los compuestos de altos pesos moleculares presentan picos a veces difusos según la proporción del PAH, con lo que el programa utilizado no realiza la identificación precisa de estos compuestos. Resulta más adecuado la comparación “visual” de los cromatogramas.

### **Fotodegradación de PAHs las mezclas (fracción orgánica soluble + fracción orgánica)**

Se estudió la degradación de la mezcla como el efecto del proceso sobre el conjunto de ambas fases, orgánica y acuosa. En este punto, viendo los valores de degradación obtenidos (ver tabla 2), se puede afirmar que la degradación de una mezcla tiene lugar casi exclusivamente en la fracción acuosa soluble.

No obstante, en los ensayos realizados se obtuvieron valores de degradación positivos (incluso para PAHs pesados) (ver tabla 2). Debido a que la muestra, compuesta por tierra y restos de carbón, se hundía en el fotorreactor lo que posiblemente permitió la acción de los radicales hidroxilo sobre toda la muestra, al tiempo que la agitación producida removió la muestra de suelo lo que ayudó a que la muestra recibiera oxígeno

Compuesto	Degradación	Solubilidad	Solubilidad
		Oscuridad	Luz
Naftaleno	93	93	0
C1-naftalenos	14	9	0
C2-naftalenos	22	12	6
C3-naftalenos	1	13	17
Naftalenos	37	36	9
C1-fluorenos	30	0	0
Fluorenos	30	0	0
Fenantreno/antraceno	9	0	0
C1-fenantrenos/antracenos	5	11	22
C2-fenantrenos/antracenos	9	10	13
Fenantrenos/antracenos	8	7	12
Fluoranteno	-24	0	0
Pireno	-12	0	0
Fluoranteno/pireno	-17	0	0
Benzo[a]antraceno/Criseno	2	0	0
Benzo[b]fluoranteno/benzo[k]fluoranteno/benzo[a]perileno	10	0	0

Tabla 2. Porcentaje de degradación de las distintas familias de PAHs en ambas fracciones (fracción orgánica + fracción orgánica soluble) de la experiencia realizada con suelo de la escombrera de carbón.

Destaca la elevada solubilidad del naftaleno. Esto puede indicar que dicho compuesto se han solubilizado completamente en el agua a lo largo de la experiencia; de tal manera que la cantidad de naftaleno presente en la muestra de escombrera inicial es prácticamente igual a la cantidad de naftaleno en el agua de la muestra de referencia (oscuridad). Sin embargo, en la muestra con luz, el naftaleno ha desaparecido totalmente de la fracción acuosa por fotodegradación y casi totalmente de la fracción orgánica.

Los valores de degradación son, no obstante, muy pequeños, y negativos en el caso del fluoranteno y pireno, debidos problemas de integración: superposición con picos de otros compuestos, la identificación negativa por parte del programa, ruido, etc.

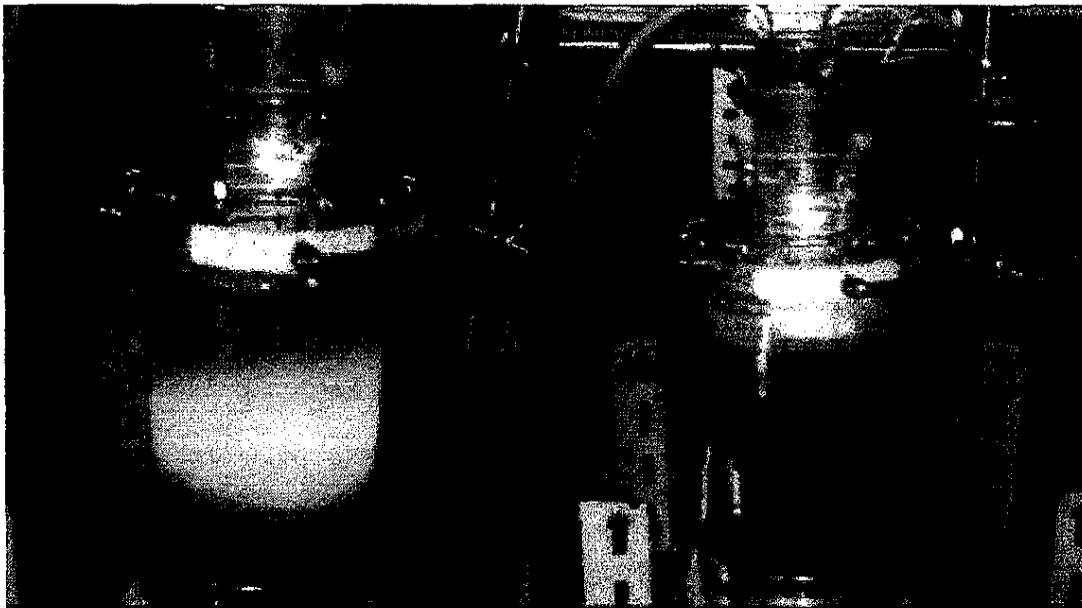
En paralelo a los estudios realizados sobre el estéril de la escombrera, se llevaron a cabo otros sobre crudos de petróleo. Las experiencias con crudos dieron resultados similares excepto:

- El tipo PAHs encontrados en el análisis; en cuanto a su grado de metilación y peso molecular.
- En el grado de fotodegradación de la fracción orgánica, menor en el caso de los productos petrolíferos en comparación con el suelo de escombrera, probablemente debido a que este suelo, como ya se ha comentado anteriormente, se hundía y al agitarse, tenía mayor contacto con los radicales hidroxilo que los crudos, que permanecían flotando en el reactor a lo largo de toda la experiencia.

## Otros cambios de las propiedades de combustibles fósiles asociados la fotodegradación

Existen una serie de cambios en las propiedades de los combustibles fósiles que también han sido atribuidos a la fotodegradación (Bobra, M. 1992).

La figura 12 corresponde al ensayo de fotodegradación realizado con el suelo de la escombrera de carbón "Morgao". A la izquierda se observa la muestra (en suspensión debido a la agitación) en el primer día del ensayo mientras que en la derecha se observa la misma muestra once días después. Se puede observar que al inicio de la experiencia el agua estaba más clara (se ve mejor el resplandor anaranjado debido a la luz situada en el interior del reactor) mientras que al final de la misma se ve el agua más turbia (impidiendo en este caso ver el resplandor de la luz).



*Figura 12. Imagen del agua con el escombros de carbón en el fotorreactor al comienzo (izquierda) y al final (derecha) de la experiencia de fotodegradación.*

En la figura 13 se puede observar en la parte izquierda cómo quedó la muestra de agua y suelo de escombrera una vez finalizada la experiencia de fotodegradación. Se observa la cantidad de sólidos en suspensión que tiene la muestra, así como una especie de espuma que quedó flotando en la superficie de la misma. En la parte derecha de la figura 13 se observan las muestras de agua después de su filtrado. A la izquierda se encuentra la muestra del ensayo de fotodegradación y a la derecha la correspondiente al ensayo en oscuridad. Se aprecia también en este caso que la muestra de la izquierda tiene un color ligeramente más oscuro que la derecha debido probablemente a que tiene una mayor cantidad de compuestos disueltos.

Como ya se ha dicho, también se han realizado experimentos de fotodegradación con otros combustibles líquidos: diesel, crudo ligero y crudo pesado. Estudios recientes han ilustrado la importancia de la fotooxidación en la degradación completa de capas de hidrocarburos en el océano. Estos estudios concluyen que la fotodegradación puede llegar a ser tan importante como la biodegradación en algunos

casos. Ambos procesos actúan sobre distintos compuestos del petróleo lo que puede dar lugar a reacciones sinérgicas que aumenten la degradación del mismo. Los alcanos son biodegradados mientras que los aromáticos suelen ser fotodegradados. Existen estudios realizados en una zona con intensa luz solar en el que la concentración de fotoproductos excedió diez veces a la de hidrocarburos petrogénicos (Ehrhardt, M. 1987; Ehrhardt, M, y Douglas, A. 1989).



*Figura 13. A la izquierda, imagen del agua con el escombros del carbón al final de la experiencia de fotodegradación. En la figura de la derecha, a la izquierda, agua procedente del reactor y a la derecha, agua procedente de la botella.*

Se ha observado que la fotoreactividad inicial de los destilados del petróleo depende de la fracción aromática, específicamente de los bencenos alquílicos mononucleares. La foto-oxidación los transforma en fenonas. Se han identificado a los PAHs como especies fotosensibles responsables de la mayor parte de las reacciones de iniciación. Así, un destilado rico en compuestos aromáticos se fotooxida unas diez veces más rápido que un destilado homólogo con bajo contenido en aromáticos.

La importancia de la fotólisis como proceso de degradación depende mucho del tipo y composición del petróleo. La fotólisis induce cambios en las propiedades físicas y da lugar a la formación de productos que aumentan la cantidad de petróleo que entra en la columna de agua. Dentro de los productos de fotooxidación identificados en el agua cabe destacar los ácidos alifáticos y aromáticos, los alcoholes y los fenoles. Otros trabajos (Poston, T.M. *et al.* 1988; Herbes, S.E. y Swannel, R.P.J. 1989) muestran que los productos de fotooxidación de los crudos de petróleo son altamente solubles en agua. Los productos de fotooxidación pueden actuar posiblemente como codisolventes que favorecen la solubilidad de los hidrocarburos en el agua y como surfactantes que estabilizan las emulsiones del petróleo-en-agua sub-micrométricas. Algo parecido es lo que en el caso del carbón, ha podido dar lugar a las espumas y la mayor opacidad observadas en la figura 13.

Un último aspecto que deberá tenerse en cuenta en futuras investigaciones es el papel de las arcillas, ya que en los ensayos de biodegradación realizados con productos petrolíferos que actualmente se están llevando a cabo en el Departamento, se ha puesto de manifiesto la capacidad de algunas arcillas para adsorber determinados PAHs que permanecen protegidos de la biodegradación en el interior de la

estructura de las mismas. Es necesario estudiar si el mismo proceso puede ayudar a protegerlos de la fotodegradación y si implica una suerte de mineralización y disminución de la biodisponibilidad y, por lo tanto, del riesgo asociado a su presencia.

## CONCLUSIONES

A modo de resumen se puede concluir:

- Se ha comprobado la presencia de PAHs en la escombrera de carbón objeto de estudio.
- Los PAHs parecen tener su origen en la acción directa de las aguas ácidas sobre el carbón de la escombrera.
- La distribución de los PAHs en la escombrera parece estar relacionada con su solubilidad.
- El análisis de riesgos indica que existe un riesgo real asociado a la presencia de los PAHs y que exige tenerlos en cuenta en cualquier estudio de evaluación del riesgo ambiental de una escombrera.
- Se ha podido demostrar la viabilidad de la fotodegradación para la eliminación de PAHs, aunque se debería profundizar en el estudio de las especies fotodegradadas que se forman, dado que son más solubles y, por lo tanto, más biodisponibles. Igualmente deberá profundizarse en el papel que juegan las arcillas en la biodisponibilidad de los PAHs.
- Por lo tanto, se han establecido las bases para un sistema de tratamiento pasivo de los PAHs en escombreras de carbón.

## REFERENCIAS

- Anderson, C. y Youngstrom, M.P. (1996). Coal Pile Leachate - Quantity and Quality Characteristics. *Journal of the Environmental Engineering Division; American Society of Civil Engineers*; 1239-1253.
- Blázquez Rodea, G. (2003). Fotodegradación de naftaleno en agua catalizada por óxido de titanio de tamaño nanométrico. *Proyecto Fin de Carrera*. Departamento de Ingeniería Química y Combustibles. E.T.S.I. de Minas de Madrid.
- Blesa, M.A. (2001). Introducción. En: Blesa, M.A. (ed.) *Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis heterogénea*.
- Bobra, M., 1992. Photolysis of Petroleum *Consultchem, Environmental Emergency Manuscript Report Number EE-131*, Environment Canada, Ottawa, Ontario, Canada.
- Davis, C.; Bogley, E.J.; William Jr. (1981). A review of Water Quality Issues Associated with Coal Storage. *Journal of Environmental Quality* 10 (2), 127-133.
- Ehrhardt, M. (1987). Photo-oxidation of Fossil Fuel Components in the Water of Hamilton Harbour, Bermuda. *Marine Chemistry* 22 (85-94).
- Ehrhardt, M., y Douadal, A. (1989). Dissolved Petroleum Residues and Alkylbenzene Photo-Oxidation Products in the Upper Arabian Gulf. *Marine Chemistry* 26, 363-370.
- Fernández Arrojo, C. (2005). Caracterización geoquímica de los procesos contaminantes asociados al desarrollo y abandono de la minería del carbón. Valoración de riesgos y metodología para la toma de decisiones. *Tesis Doctoral*. Departamento de Ingeniería Química y Combustibles. E.T.S.I. de Minas de Madrid.
- García González de Lena, G.; Fueyo Olmo, M.A.; González Cañibano, J.L.; Zabaleta Mendizábal, I.; (1993). Utilización de los estériles de carbón en horticultura *Ingeopres*, 12, 43-47.