



# HADA

LIFE 02 ENV/E/000274

## CARACTERIZACIÓN DE GRANELES DEL PUERTO DE TARRAGONA

Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera”  
CSIC

Mayo 2005



## AUTORES

Han intervenido:

Dr. Natalia Moreno Palmerota. Investigadora postdoctoral I3P, CSIC

Dr. Andrés Alastuey Urós. Científico Titular CSIC

Dr. Xavier Querol Carceller. Profesor de Investigación CSIC

del

Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaime Almera”, CSIC



## INDICE

---

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....	3
METODOLOGÍA.....	5
RESULTADOS.....	9
1. CLINKER.....	9
2. TAPIOCA.....	19
3. FOSFATO.....	27
4. HARINA DE SOJA .....	33
5. CENIZAS DE PIRITA.....	41
6. MINERAL DE MANGANESO .....	49
7. CARBÓN DE COQUE .....	53
8. FINO DE SILICO-MANGANESO.....	59
9. ALFALFA.....	69
10. CARBÓN TÉRMICO (HULLA).....	77
11. TRÁFICO.....	85
12. ANDALUCITA .....	93
13. MAÍZ.....	99
14. MANDIOCA.....	105
RESUMEN SOBRE CARACTERIZACIÓN DE LOS GRANELES SELECCIONADOS....	111
AGRADECIMIENTOS.....	133
BIBLIOGRAFÍA.....	133
ANEXOS .....	135



## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Las principales tareas de investigación del equipo del Instituto de Ciencias del CSIC en el proyecto HADA se centran en tres aspectos específicos del mismo, recogidos en el convenio de colaboración entre el Ente Público de Puertos del Estado-CIEMAT-CSIC.

**El objetivo 1** es el estudio de los niveles de partículas en suspensión registrados y muestreados en una estación de control de calidad del aire de la Autoridad Portuaria de Tarragona (ATP). Ello se corresponde con la Fase 2 de las tareas del citado convenio, la cual se centra sobre el: *“Establecimiento de las bases de conocimiento que permitan cuantificar las contribuciones en los niveles de  $PM_{10}$  de fuentes de emisión en las zonas portuarias. Para ello se efectuará una estimación de las contribuciones a los niveles de  $PM_{10}$  de las diferentes fuentes de emisión, tanto naturales como urbanas/industriales en el área del puerto de Tarragona.”*.....*“Así mismo se pretende obtener una serie temporal de niveles de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$  en la misma estación que se ubique el captador de  $PM_{10}$  para determinar la variación temporal de los niveles de partículas en los tres rangos granulométricos citados.”*

*“La Autoridad Portuaria de Tarragona, en adelante APT, será la encargada de adquirir los equipos necesarios para la realización del muestreo mediante captador de alto volumen y la medida en continuo de niveles de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$ , previa tramitación del expediente de contratación correspondiente. Así mismo la APT será responsable de ejecutar el muestreo (con filtros acondicionados que el CSIC suministrará) y el mantenimiento de los equipos.”*

**El objetivo 2** es el desarrollo de campañas de medida y muestreo para la caracterización del material particulado atmosférico emitido durante actividades de descarga concretas. Ello se corresponde con la Fase 3 de las tareas del citado convenio, que coordina el equipo del CIEMAT. *“Diseño y ejecución de campañas de medida experimentales dirigidas a la caracterización de la distribución granulométrica de las actividades de carga, descarga, almacenamiento y transporte con mayor impacto en los niveles ambientales de partículas atmosféricas en el entorno portuario, en función de parámetros como tipo y estado de graneles sólidos, técnicas de manipulación y variables meteorológicas.”*.....*“Desarrollo de campañas de medida para la caracterización físico-química y morfológica de las partículas emitidas en 8 operaciones entre los procesos de carga, descarga, almacenamiento o transporte de los siguientes graneles:*

- Carbón de hulla
- Carbón de coque
- Cemento
- Clinker
- Fosfatos
- Nitratos y nitritos
- Mandioca
- Habas y harina de soja
- Maíz y derivados
- Cenizas de piritas
- Concentrado de cobre
- Caolín
- Mineral de Manganeseo
- Alfalfa
- Fosfatos

**El objetivo 3** se centra en la Fase 4.1 de las tareas del citado convenio que consiste en: *“Comparación simultánea de las medidas de  $PM_{10}$  del espectrómetro láser con las medidas del*

*captador de alto volumen de referencia, efectuadas según punto IV del anexo XI del Real Decreto 1073/2002.”* Los instrumentos a los que se refiere esta comparación son aquellos que la Autoridad Portuaria de Tarragona ha readquirir e instalar para el desarrollo del objetivo primero (Fase 2 del Convenio).

El presente informe resume los resultados sobre la caracterización química, física y mineralógica del material particulado en suspensión, resultante de las operaciones seleccionadas de carga/descarga, muestreadas todas ellas en el Puerto de Tarragona (correspondiente al objetivo 2 de las tareas del CSIC para este proyecto). La selección de dichas operaciones se elaboró conjuntamente con las Autoridades Portuarias (AAPP) del Puerto de Tarragona y de Puertos del Estado integradas en el proyecto HADA, debido principalmente al elevado tráfico de estos tipos de materiales en el Puerto de Tarragona.

**El objetivo de la caracterización análisis químico de las muestras de material en suspensión y sedimentable es obtener un inventario de características químicas, morfológicas, granulométricas y mineralógicas de cada tipo de material emitido en las diferentes operaciones de descarga. Este inventario ha sido suminitrado a los modelistas para su consideración en el desarrollo de modelos de dispersión. Además, la relaización del inventario permitirá identificar el origen del material recogido en filtros de aire ambiente de las redes de calidad del aire en caso de que se produzcan episodios de contaminación por partículas causados por las diferentes actividades portuarias.**

## METODOLOGÍA

### Muestreo

Con objeto de caracterizar las principales operaciones de carga y descarga de mercancías que pueden influir en los niveles de material particulado atmosférico finalmente se seleccionaron 13 tipos de graneles (en lugar de 8 como se había descrito en el convenio) para ser caracterizados en detalle. Para ello, el grupo del CSIC realizó diferentes campañas de muestreo de material sedimentable, y del material suspendido durante diferentes operaciones de carga y descargas utilizando captadores de alto volumen MCV (CAV-A/M) equipados con cabezales de corte PM<sub>10</sub> (partículas de diámetro aerodinámico >10µm) y PM<sub>2.5</sub> (partículas de diámetro aerodinámico >10µm). Además se desarrolló una campaña para la caracterización de material particulado procedente de las emisiones del tráfico rodado en el Puerto. La Tabla 1 muestra los 13 materiales estudiados, así como la fecha y el tipo de muestreo realizado (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y material sedimentable). Además, durante los días entre el 3 y el 6 de Junio de 2003 y entre el 15 y el 18 de Junio del 2004 se realizaron campañas en el Puerto de Tarragona en las que intervinieron un equipo del CSIC y otro del CIEMAT, y se realizaron medidas simultáneas de los niveles de fracciones granulométricas de PM utilizando tres monitores láser GRIMM: a) modelo 1.107 del CSIC, b) modelo 1.107 del CIEMAT y c) modelo 1.108 del CIEMAT.

Los espectrómetros láser permiten la medida simultánea en tiempo real de niveles de partículas en los rangos de tamaños PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>. Durante las campañas de medida se seleccionó un muestreo *on-line* con resolución de 6 segundos.

El muestreo de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> con los captadores de alto volumen se efectuó con un caudal de aspiración de 30 m<sup>3</sup>/h, utilizando filtros de fibra de cuarzo QF20 Schleicher and Schuell. A partir de los filtros recogidos se realizaron las determinaciones gravimétricas de los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. Posteriormente estos filtros se utilizaron para la caracterización química. Cabe resaltar que los niveles resultantes de este muestreo no pueden compararse con los valores de inmisión dada su proximidad al foco emisor. Además del material en suspensión se recogieron muestras de polvo sedimentado de los diferentes materiales, para su caracterización física, morfológica y química y mineralógica.

Tabla 1. Emisiones de operaciones de descarga y tráfico rodado muestreadas, fecha del muestreo y tipo de muestreo realizado parara cada una de ellas.

	Muestréos	Fecha del muestreo	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	Material sedimentable	Medidas niveles tiempo real
1	Clinker	05/03/03 y 17/06/04	X	X	X	X
2	Tapioca	21/03/03 y 04/06/03	X	X	X	X
3	Fosfato	14/04/03	X	X	X	-
4	Harina de soja	14/04/03	X	X	X	-
5	Cenizas de pirita	28/05/03 y 15-16/03/04	X	-	X	-
6	Mineral de Mn	28/05/03	-	-	X	-
7	Carbón de coque	28/05/03	X	X	X	-
8	Fino Si-Mn	3/06/03	X	-	X	X
9	Alfalfa	3/06/03	X	-	X	X
10	Carbón de hulla	4/06/03	X	-	X	X
11	Tráfico rodado	29/05/03	X	X	X	-
12	Andalucita	16/03/04	X	-	X	-
13	Maíz	15/03/04	X	-	X	-
14	Mandioca	16/03/04	X	-	X	-

## Análisis

A continuación se describen los análisis realizados sobre las muestras de polvo sedimentable y de los filtros de material en suspensión:

- La caracterización mineralógica del material sedimentable se realizó mediante Difracción de Rayos-X (DRX) utilizando un difractómetro SIEMENS D5000, con un monocromador de grafito, radiación de Cu K $\alpha$  y detector de NaI(Tl).
- La distribución de tamaño de grano de las diferentes muestras de material sedimentable se obtuvo mediante un espectrómetro láser de la marca Malvern MASTERSIZER/E®, que determina el tamaño de partículas en suspensión entre un rango de 0.1 a 600  $\mu$ m. Para lograr la suspensión de las partículas, las muestras se introducen previamente en un baño de ultrasonido con alcohol etílico.
- El estudio morfológico y de composición puntual se realizó mediante microscopía electrónica de barrido con analizador puntual EDX, realizada en el SEM-Jeol.

Además de estos análisis, la determinación de los elementos mayoritarios y traza en los filtros y el material sedimentable se realizó a partir de una previa digestión ácida de las muestras siguiendo la metodología propuesta en Querol et al., (1995, 2001a y 2001b), para llevarlas a solución. Las soluciones obtenidas de las digestiones ácidas se analizaron mediante las condiciones instrumentales propuestas por Tait y Ault (1992) y Querol et al. (1995) mediante:

- Espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-AES). mediante un espectrómetro modelo THERMO JARRELL ASH con un muestreador automático TJA-3000. Con esta técnica se determinaron las concentraciones de los elementos mayoritarios tales como Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P, S, Fe y Ti, y algunos elementos traza como Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V, Zn.
- Espectrometría de masas con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS), mediante un ICP-MS modelo VG PLASMAQUAD PQ2. Los elementos analizados en

este estudio por ICP-MS han sido: As, B, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, Li, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, U, V, Th y tierras raras.

La exactitud de todos estos análisis se verificó contrastando los resultados con un material de referencia certificado (NBS-1633a). La precisión analítica, expresada como la desviación estándar relativa, RSD, osciló entre 3 y 10 % para todos los elementos analizados.

El contenido de sílice se determinó en el material sedimentable mediante ICP-AES, tras una digestión ácida con HF descrita por Thompson & Walsh (1989), y la relación Si/Al (ó Si/Ca ó Si/Fe, en función de los elementos mayoritarios de cada tipo de material) se extrapoló al material en suspensión.

El contenido en C se analizó mediante un Analizador Elemental de combustión C.E. Instruments modelo 2100. Este método analítico consiste en la combustión de la muestra, el tratamiento de los gases producto de la combustión y la separación de los gases resultantes en columna cromatográfica. La combustión tiene lugar dentro de un horno (o tubo de combustión) en atmósfera de oxígeno, donde se deposita la muestra contenida en una cápsula de estaño.

También se estudió la fracción soluble en agua de las muestras de partículas en suspensión obtenida a partir del lixiviado con agua MQ de una fracción del filtro (1/4). A partir de las soluciones resultantes se determinaron los aniones solubles en agua, tales como sulfatos, nitratos y cloruros, mediante cromatografía iónica y la concentración de  $\text{NH}_4^+$  se determinó en estos lixiviados mediante colorimetría FIA.



# RESULTADOS

## 1. CLINKER

---

### A. Muestreo

El primer muestreo de clinker se realizó el 5 de Marzo de 2003. Ese día se descargaron 25000 toneladas de clinker procedente de Malta en el muelle de Castilla Sur. Concretamente la operación muestreada fue la descarga del clinker del buque a tierra mediante grúas con cucharas (Figura 1.1). Una vez depositado en el suelo, una pala cargadora llenaba los camiones que posteriormente trasladaban al lugar de destino fuera del puerto (ya que el clinker no se acumula en ningún almacén del puerto de Tarragona).

En este primer muestreo se tomaron 2 tipos de muestra:

1. Una muestra del polvo sedimentable tomada del suelo, a 8 m del foco emisor (en este caso, de la pala que cargaba los camiones).
2. Un filtro de  $PM_{10}$ , ubicando el captador a 32 m del foco emisor siguiendo la dirección predominante del viento (Figura 1.1).



Figura 1.1. Panorámica del muestreo de clinker el 5 de Marzo de 2003.

Además del citado muestreo, durante la campaña de Junio del 2004 (17/06/2004), se realizó un segundo muestreo de clinker. En este caso se realizó la medida de los niveles en tiempo real, mediante 3 espectrómetros láser en paralelo, y el muestreo mediante el captador de alto volumen, en el muelle de Navarra, a unos 160 m de la operación, tal y como muestra la Figura 1.2. La operación muestreada fue la descarga del buque "General Vladimir Zaimov", con bandera de Bulgaria, que transportaba 23750 toneladas de clinker. La descarga se realizó mediante grúas con cucharas y el material se apilaba en 2 grandes parvas (Figura 1.2). Se realizó la medida siguiendo la dirección predominante del viento durante aproximadamente 1h.

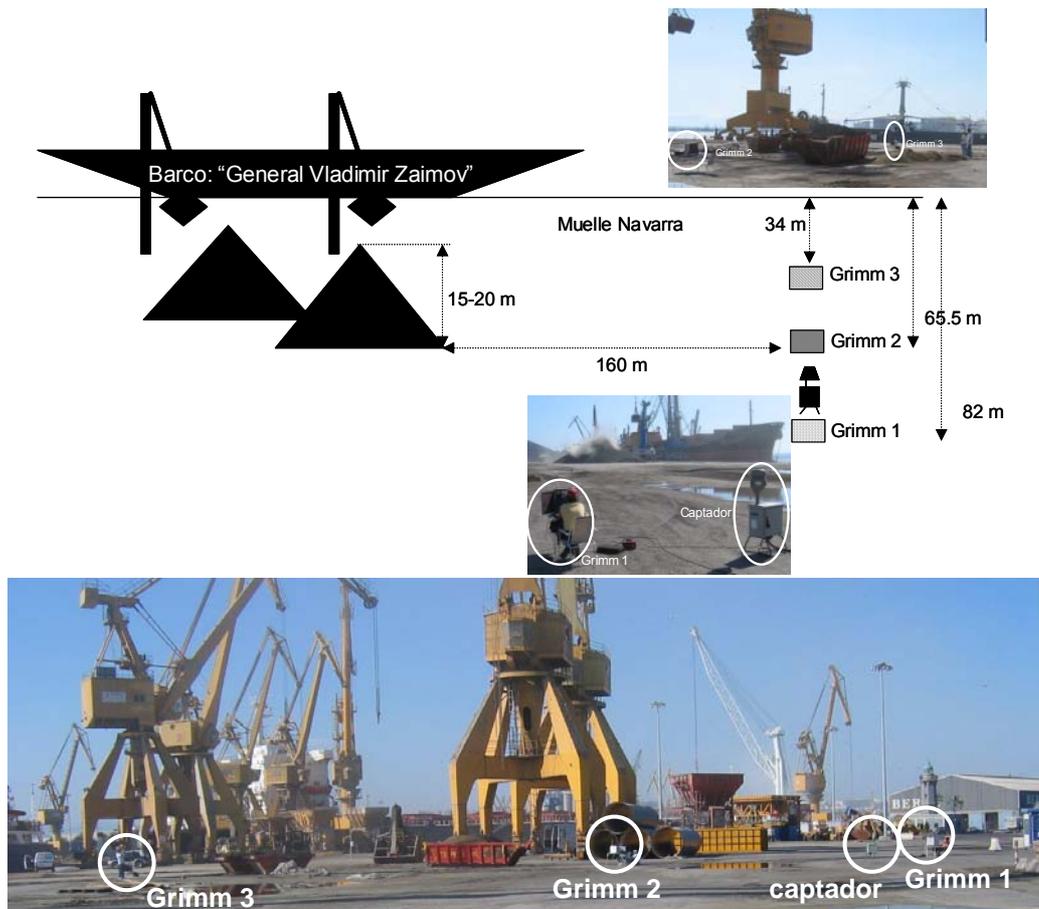


Figura 1.2. Esquema del muestreo y medida a tiempo real de niveles de PM10 durante la descarga de clinker correspondiente al 17 de Junio de 2004.

### B. Granulometría del material sedimentable

La distribución granulométrica del material sedimentable de la descarga de clinker (recogido a 8 m del foco emisor) es de tipo gaussiana, con la mayor parte de las partículas con un tamaño de grano entre 10 y 200  $\mu\text{m}$  (Figura 1.3). **Se trata de partículas con un percentil 50 de 45  $\mu\text{m}$  y percentil 90 de 118  $\mu\text{m}$ , con un 4% de las partículas PM<sub>10</sub>.**

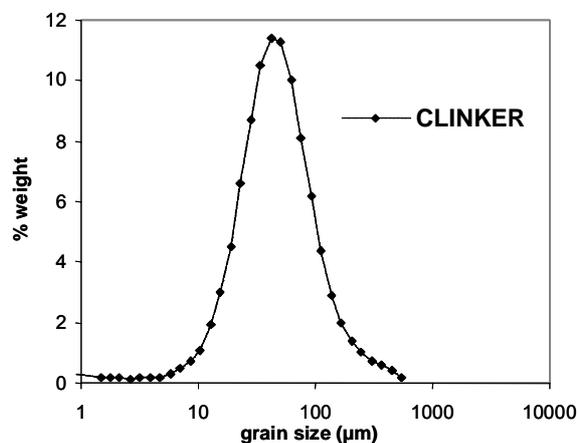


Figura 1.3. Distribución granulométrica de material sedimentable de la descarga de clinker.

## C. Morfología

### C.1. Clinker sedimentable

Las micro-fotografías del microscopio electrónico de barrido muestran que las partículas de clinker sedimentable presentan una morfología irregular y angulosa-subangulosa (Figura 1.4 y 1.5). Tal y como se ha deducido del estudio granulométrico, el tamaño medio de estas partículas es alrededor de 50  $\mu\text{m}$ .

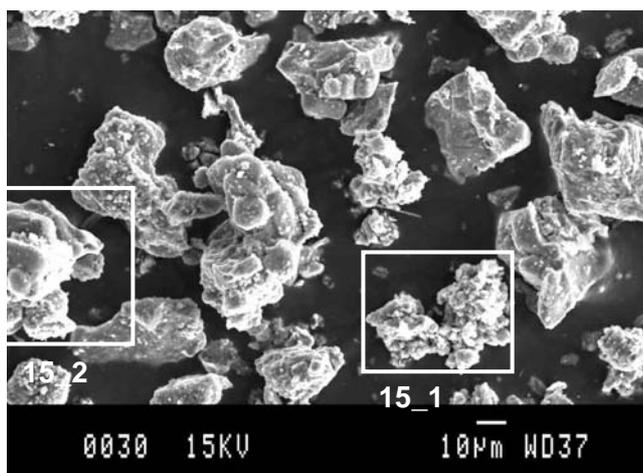


Figura 1.4. Micro-fotografías del microscopio electrónico de barrido mostrando el aspecto general del clinker sedimentable.

El análisis de las diferentes partículas indica que el clinker está constituido principalmente por **Silicato Cálcico** (aproximadamente en un 90%), y en menor proporción de óxidos de Al y Fe, y trazas de S y Cl (Figura 1.5).

### C2. Clinker en suspensión (PM<sub>10</sub>)

Partículas compuestas principalmente por **silicato cálcico (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>)** como se muestra en las Figuras 1.6 y 1.7. En determinadas fracciones se detectan mayores contenidos de Ca que de Si (Figura 1.8), probablemente atribuidas a la presencia de portlandita Ca(OH)<sub>2</sub>, detectada por DRX.

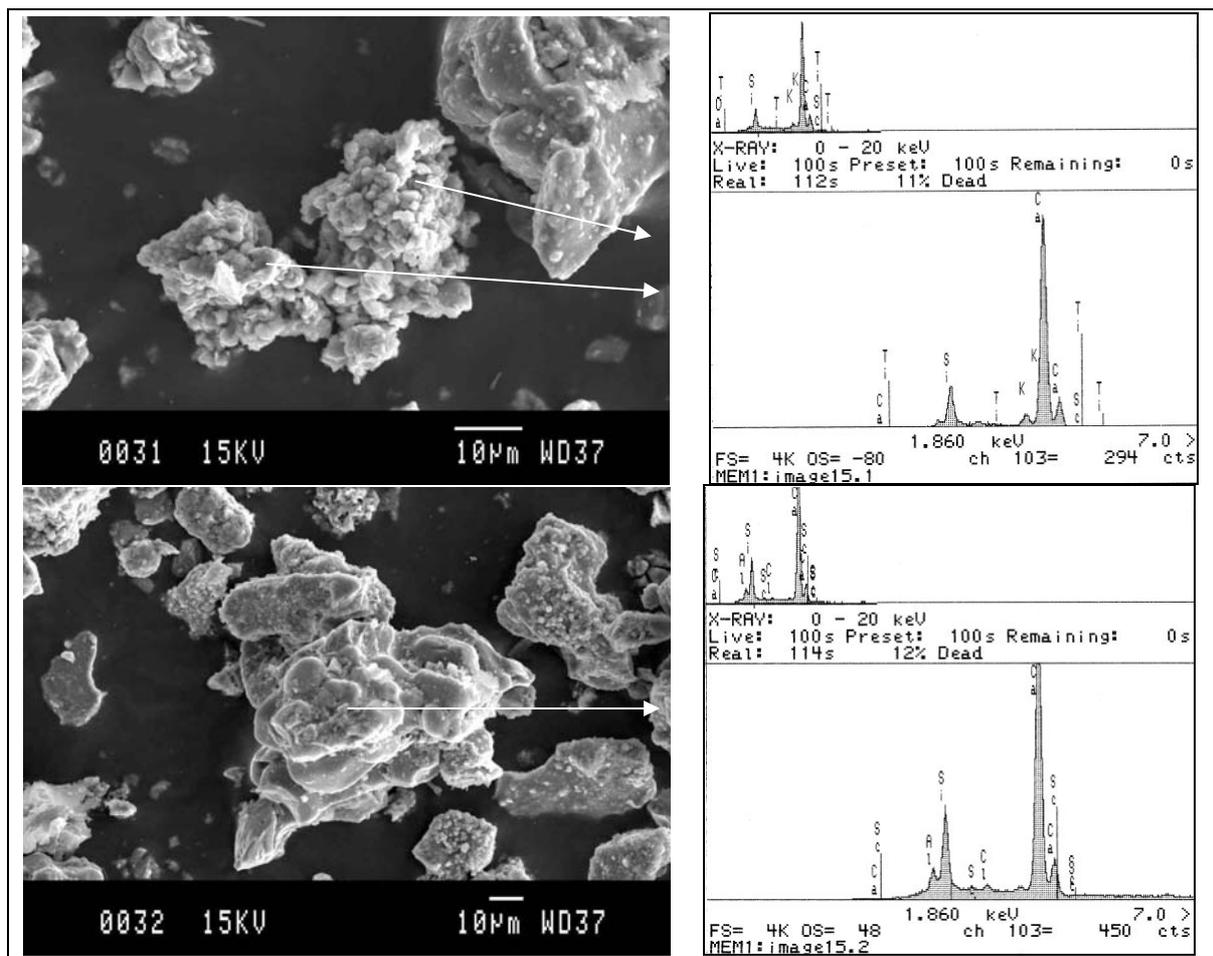


Figura 1.5. Micro-fotografías del clinker sedimentable correspondientes a los 2 detalles señalados en la Figura 1.4 (derecha) con sus respectivos análisis EDX (izquierda).

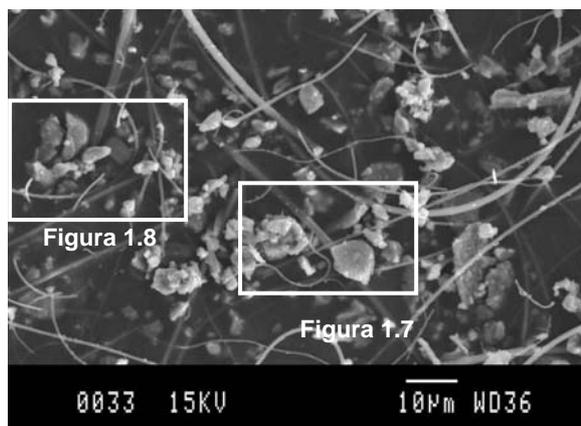


Figura 1.6. Aspecto general de las partículas de clinker recogidas en un filtro de PM<sub>10</sub>.

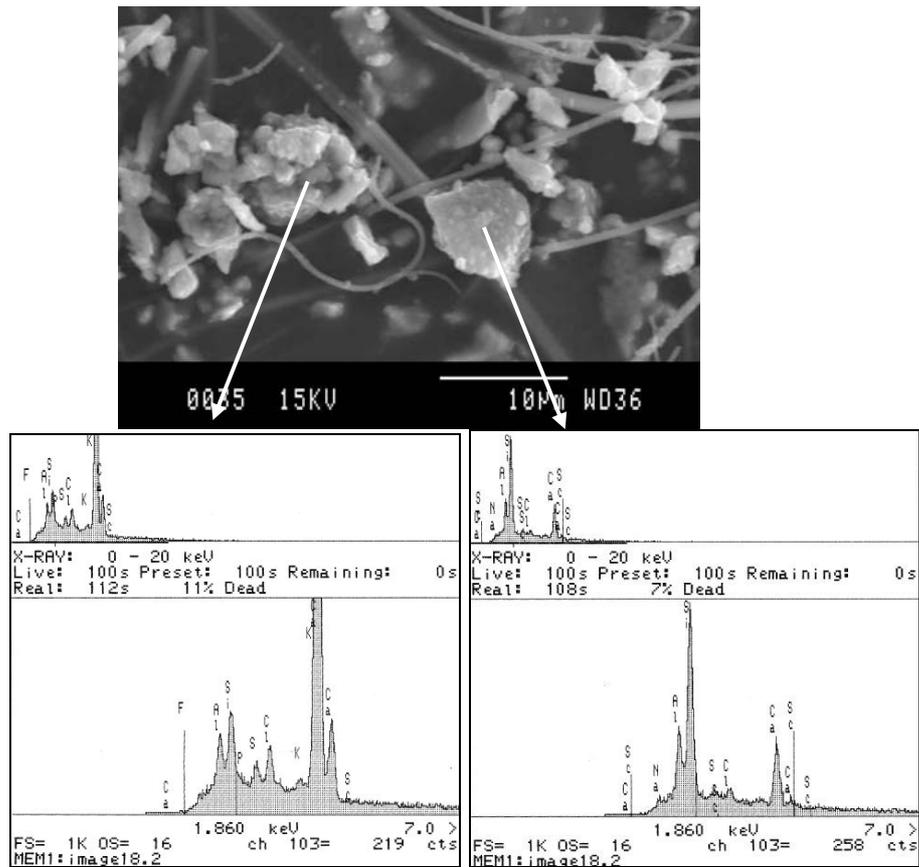


Figura 1.7. Micro-fotografía del detalle de la derecha de la Figura 1.5 (arriba) con sus respectivos análisis para cada partícula (abajo).

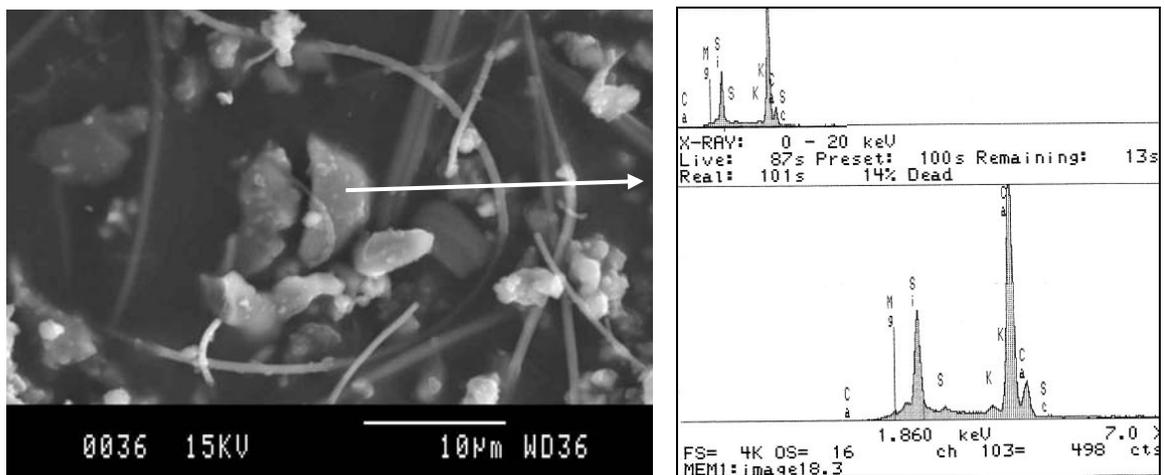


Figura 1.8. Micro-fotografía del detalle de la izquierda de la Figura 1.6 (izquierda) su respectivo análisis (derecha).

#### D. Mineralogía

Los análisis por Difracción de Rayos-X de las muestras de clínker sedimentable han permitido identificar la presencia de los siguientes compuestos de calcio (Figura 1.9): **silicato cálcico  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , portlandita  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , en mayor proporción, y en menor**

“srebrodolskita”  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . Estas fases pueden identificarse como trazadoras del citado material.

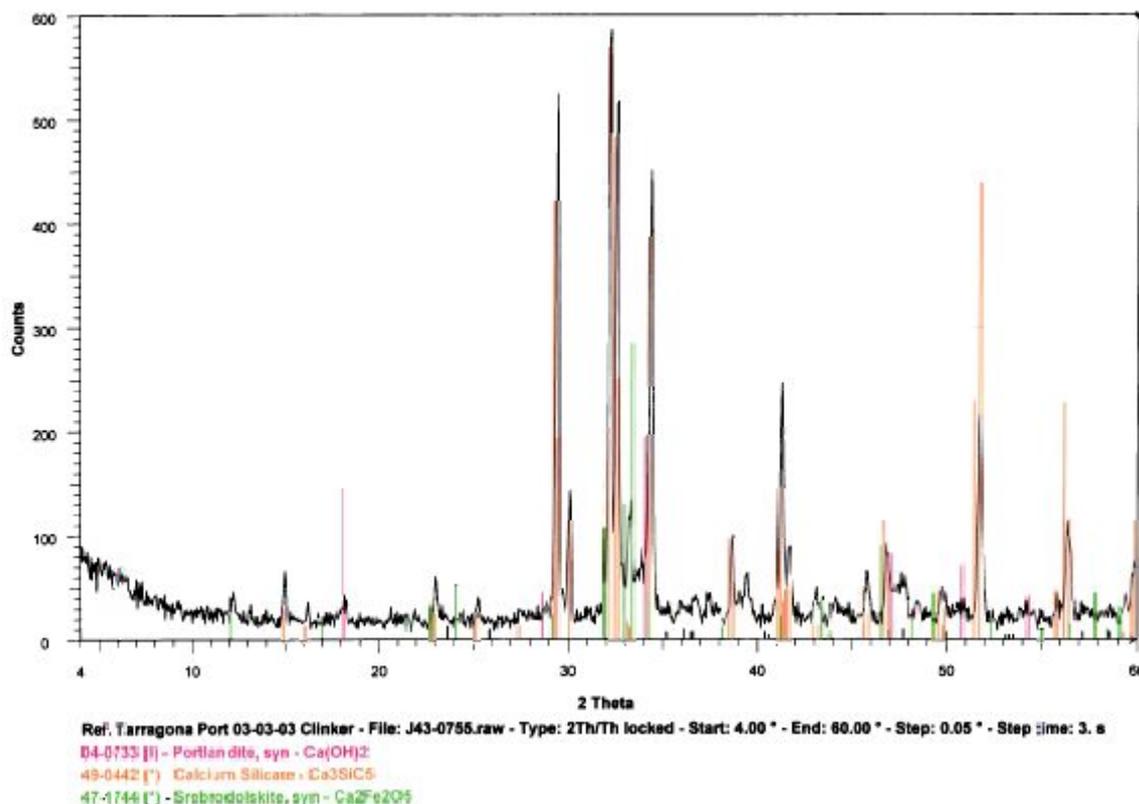


Figura 1.9. Espectro de DRX del clinker sedimentable.

## E. Composición Química

### E.1. Muestras de clinker en suspensión ( $\text{PM}_{10}$ )

En la Tabla 1.1 se presentan las concentraciones de elementos mayoritarios obtenidos en los 2 filtros de  $\text{PM}_{10}$  (PT1 y PT2) del muestreo del 5 de Marzo de 2003. Los niveles medios de  $\text{PM}_{10}$  registrados con el espectrómetro láser a 32 m del punto de carga de clinker en los camiones, a partir de acopios de material previamente descargado de un buque, alcanzaron niveles minutales de  $\text{PM}_{10}$  próximos a  $2000\text{-}2500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Los niveles y las concentraciones de los elementos mayoritarios en el filtro de  $\text{PM}_{10}$ , correspondiente a la muestra de clinker recogida el 17 de Junio de 2004 a unos 160 m del foco emisor (PT109), se muestran también en la Tabla 1.1. Tal como se puede observar en la Tabla 1.1, y como se ha ido mostrando en los anteriores apartados, los componentes mayoritarios del clinker son  $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$ . El resultado de los análisis de los elementos traza determinados en los filtros de clinker se detallan en la Tabla 1.2. En el caso del clinker muestreado en marzo de 2003, los elementos minoritarios que predominan y caracterizan son Zn, Sr y Ba. Le sigue a este grupo Cu, As, Ni, V, Cr, Se y Zr. En cambio en el caso del obtenido en Junio de 2004, predominan Ba, Cr, Ni, Rb, Zr, Mo.

Tabla 1.1. Concentraciones (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de óxidos mayoritarios,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{C}_{\text{total}}$  en  $\text{PM}_{10}$  durante el muestreo de clinker en Marzo de 2003 (PT1 y PT2) y en Junio de 2004 (PT109).

<b>Filtro</b>	<b>PT1</b>	<b>PT2</b>	<b>PT109</b>
<b>Material</b>	<b>clinker</b>	<b>clinker</b>	<b>clinker</b>
<b>PM</b>	2490	2077	1400
<b>SiO<sub>2</sub></b>	387	397	215
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	79	80	62
<b>CaO</b>	1282	1315	717
<b>K<sub>2</sub>O</b>	24	22	48
<b>MgO</b>	17	17	34
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	41	41	34
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	9	10	1
<b>TiO<sub>2</sub></b>	3	3	2
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	10	8	19
<b>SO<sub>3</sub></b>	52	44	77
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	0.2	<0.1	<0.1
<b>C<sub>total</sub></b>	65	57	38
<b>Cl<sup>-</sup></b>	8	7	4
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	13	11	7
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	39	38	21
<b>Suma</b>	1990	2012	1258
<b>%</b>	80	97	90

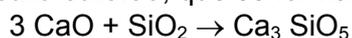
Tabla 1.2. Concentraciones (en  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) de elementos traza en  $\text{PM}_{10}$  correspondientes al clinker muestreado en Marzo de 2003 (PT1 y PT2) y en Junio de 2004 (PT109).

<b>Clinker</b>	<b>PT1</b>	<b>PT2</b>	<b>PT109</b>		<b>PT1</b>	<b>PT2</b>	<b>PT109</b>
<b>Li</b>	47	44	30	<b>La</b>	42	39	14
<b>Be</b>	5	4	<0.1	<b>Ce</b>	36	38	31
<b>B</b>	42	29	<0.1	<b>Pr</b>	4	5	3.5
<b>Sc</b>	99	148	7	<b>Nd</b>	23	21	17
<b>V</b>	278	202	196	<b>Sm</b>	1	<0.1	3.6
<b>Cr</b>	178	175	576	<b>Eu</b>	2	2	<0.1
<b>Co</b>	33	30	21	<b>Gd</b>	5	5	5
<b>Ni</b>	131	124	219	<b>Tb</b>	3	3	0.0
<b>Cu</b>	379	351	<0.1	<b>Dy</b>	4	3	4
<b>Zn</b>	814	669	350	<b>Ho</b>	2	<0.1	<0.1
<b>Ga</b>	16	16	9	<b>Er</b>	4	4	0.8
<b>Ge</b>	15	19	<0.1	<b>Tm</b>	<0.1	<0.1	<0.1
<b>As</b>	153	142	53	<b>Yb</b>	3	2	2
<b>Se</b>	204	302	42	<b>Lu</b>	2	0,0	<0.1
<b>Rb</b>	107	97	229	<b>Hf</b>	9	8	13
<b>Sr</b>	1436	1446	411	<b>Ta</b>	<0.1	<0.1	<0.1
<b>Y</b>	38	36	18	<b>W</b>	6	13	3
<b>Zr</b>	234	238	477	<b>Tl</b>	7	8	3
<b>Nb</b>	7	11	12	<b>Pb</b>	113	111	39
<b>Mo</b>	80	47	319	<b>Bi</b>	7	7	<0.1
<b>Cd</b>	17	14	5	<b>Th</b>	8	7	9
<b>Sn</b>	50	57	83	<b>U</b>	10	4	7
<b>Sb</b>	18	18	65				
<b>Cs</b>	26	22	12				
<b>Ba</b>	710	746	1451				

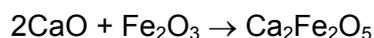
Se puede concluir que la composición química no es un parámetro determinante para la identificación de este tipo de materiales. Es cierto que se evidencia un elevado predominio de Ca y Si sobre el resto de los elementos, característica utilizable como trazador del material. No obstante, no se pueden obtener relaciones entre concentraciones de elementos características de este tipo de material. Así, estas difieren en los dos muestreos realizados ya que dependen de los contenidos originales en las materias primas utilizadas para elaborar el cemento (arcillas, caliza principalmente) y de sus relaciones, que varían según su origen.

## E.2. Muestras de clinker sedimentable

La Tabla 1.3 muestra los resultados de los análisis químicos realizados sobre la muestra de clinker sedimentable tomada del suelo, a 8 m del foco emisor (de la pala que cargaba los camiones). Tal y como muestran los resultados del clinker, se observa que el **65 % esta constituido por CaO y en un 20% por SiO<sub>2</sub>**. Así pues a partir de estos resultados y los obtenidos a partir de la mineralogía, se puede afirmar que el **compuesto mayoritario del clinker es el silicato cálcico**, que se forma a partir de la reacción siguiente:



A partir de las concentraciones de CaO y SiO<sub>2</sub> obtenidas en el clinker sedimentable se determinó el ratio CaO/SiO<sub>2</sub>= 3.3. Este valor se extrapoló a los filtros de PM<sub>10</sub> y permitió determinar el contenido de SiO<sub>2</sub> en el PM<sub>10</sub> (incluido en Tabla 1.1). Además, el **clinker está compuesto por un 4% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un 2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Éste último, se encuentra principalmente cristalizado en forma de **Srebrodolskita (Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**, siguiendo la siguiente reacción:



La Tabla 1.3 muestra, tal y como se observa en el análisis de los filtros, que el clinker recogido en marzo de 2003, los elementos minoritarios que predominan son Zn, Sr y Ba, con niveles entre 270-750 mg/kg.

Tabla 1.3. Concentraciones de óxidos mayoritarios (expresadas en %) y elementos traza (expresadas en mg/kg) determinadas en la muestra de clinker sedimentable en marzo de 2003.

Clinker sedimentable					
%		mg/kg			
SiO <sub>2</sub>	20	Li	18	La	19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Ba	373	Ce	17
CaO	65	Be	0.6	Pr	3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	B	25	Nd	11
K <sub>2</sub> O	0.5	Sc	6	Sm	2
MgO	0.8	V	31	Eu	0.4
MnO	0.04	Cr	63	Gd	2
Na <sub>2</sub> O	0.2	Co	15	Tb	0.3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.4	Ni	49	Dy	2
SO <sub>3</sub>	0.5	Cu	88	Ho	0.4
TiO <sub>2</sub>	0.2	Zn	272	Er	0.9
SUMA	93.0	Ga	5	Tm	0.2
		Ge	1	Yb	0.9
		As	13	Lu	0.2
		Se	0.3	Hf	1
		Rb	21	Ta	<0.1
		Sr	755	W	2
		Y	14	Tl	<0.1
		Zr	51	Pb	19
		Nb	2	Bi	1
		Mo	2	Th	2
		Cd	1	U	1
		Sn	4		
		Sb	9		
		Cs	2		

## F. Granulometría y niveles del material en suspensión

El día 17 de Junio de 2004 se midieron los niveles de partículas en emisión procedentes de la descarga de clinker mediante monitores GRIMMs (Figura 1.2). Este experimento se realizó estando situado el barco "General Vladimir Zaimov" en el muelle Navarra. La operación consistió en la descarga de clinker por medio de 2 grúas con cucharas de 33-37 toneladas y su depósito en dos parvas, separadas unos 40 m del barco, y de 7 m de altura aproximadamente. Durante la operación, las condiciones atmosféricas locales eran de brisa de 5 m/s, de dirección Suroeste, y una temperatura media de 25°C. Cada grúa necesitaba aproximadamente entre 2 y 2.5 minutos para realizar una operación completa de descarga y a veces la nube se formaba por la acción conjunta de ambas grúas.

En la Figura 1.10 se muestran los niveles de las tres fracciones granulométricas registradas por el GRIMM\_1 (Modelo 1107), y se aprecia la falta de correspondencia entre los máximos en PM<sub>10</sub> con respecto a PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>. Ello es debido a que se trata de un material de granulometría gruesa, como demuestran los ratios medios registrados durante el periodo de muestreo (PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>=0.11; PM<sub>1</sub>/PM<sub>2.5</sub>=0.44; PM<sub>1</sub>/PM<sub>10</sub>=0.05, Tabla Anexo 1). En PM<sub>10</sub> se observa un elevado número de máximos, coincidentes con las descargas del barco. Durante estos periodos máximos se alcanzan valores de hasta 9720 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, 1773 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>, 836 µgPM<sub>1</sub>/m<sup>3</sup> (Tabla Anexo 2) con base a medidas de 6" a 160 m de la emisión.

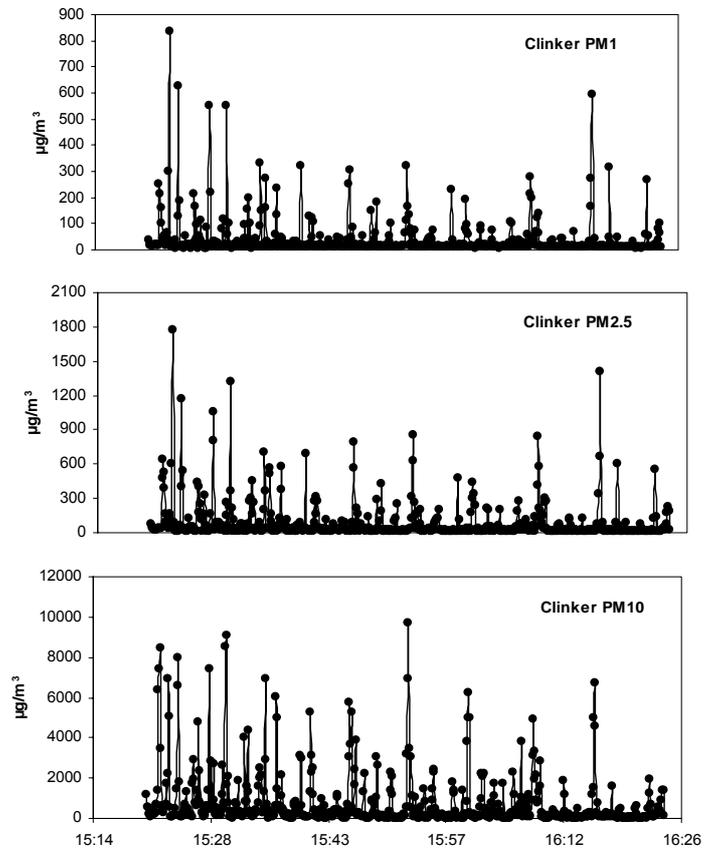


Figura 1.10. Niveles de  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_1$  registrados entre las 15:21 y las 16:24 (h. Solar) durante la descarga de tapioca efectuada el día 17/06/04.

## 2. TAPIOCA

---

### A. Muestreo

La tapioca suele transportarse en forma de pellets, pero el roce entre ellos durante las operaciones de carga y descarga producen un material pulverulento que se estudia en esta sección.

La tapioca se descarga mediante grúas con cuchara en una tolva, a la que se le ha acoplado un dispositivo Flex-Flap en la parte superior (Figura 2.1), con el fin de reducir la nube de polvo. La Autoridad Portuaria de Tarragona (APT) exige la colocación de estas piezas en las tolvas cuando la mercancía a descargar es tapioca. Los camiones se sitúan debajo de la tolva y se llenan al abrir las compuertas inferiores de ésta. Una vez cargados se dirigen a la balanza para determinar si están en el peso correcto. Si es así, transportan la mercancía a su lugar de almacenamiento (generalmente un almacén del puerto). Si no, vuelven a pie de barco a descargar (arbitrariamente) la cantidad que supera al peso. Esta mercancía –teóricamente- debería recogerse con la cuchara y volverla a echar en la tolva, pero lo normal es que sea pisada por las ruedas de los camiones y se convierta en mercancía inservible, es decir, en residuo, además de generar más polvo.

A continuación se describe como se realizaron los 2 muestreos de tapioca:

- El primer muestreo se efectuó el 21 de marzo de 2003. La operación muestreada fue la carga de tapioca (20411 toneladas) del barco “C Yaliko” procedente de Koh-Sichang (Tailandia) a los camiones mediante cucharas en el Muelle de Castilla-Oeste durante 16 minutos (Figura 2.2). Los captadores de PM<sub>10</sub> se situaron a 10 m del foco emisor y además se tomó una muestra del material sedimentable depositado a unos 5 m.
- El segundo muestreo se realizó durante la campaña de Junio del 2003 (concretamente el día 4). Ese día se descargaron 31550 toneladas de Tapioca del buque Meraklis procedente de Grecia en el Muelle de Castilla-Oeste. En este caso, además de las muestras de material sedimentable y en suspensión, se estudio la granulometría del material en suspensión a tiempo real y a diferentes distancias del foco emisor, con 3 espectrómetros láser, tal y como se muestra en la Figura 2.3.



Figura 2.1. Imagen de la tolva (izquierda) y del flex-flap (derecha).

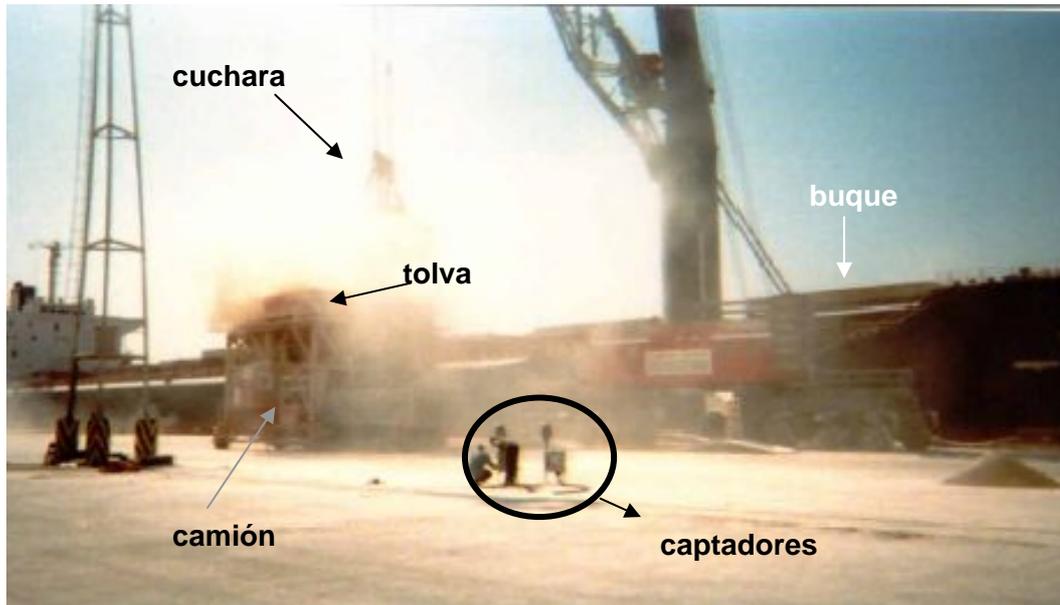


Figura 2.2. Muestreo de tapioca realizado el 21 de Marzo del 2003

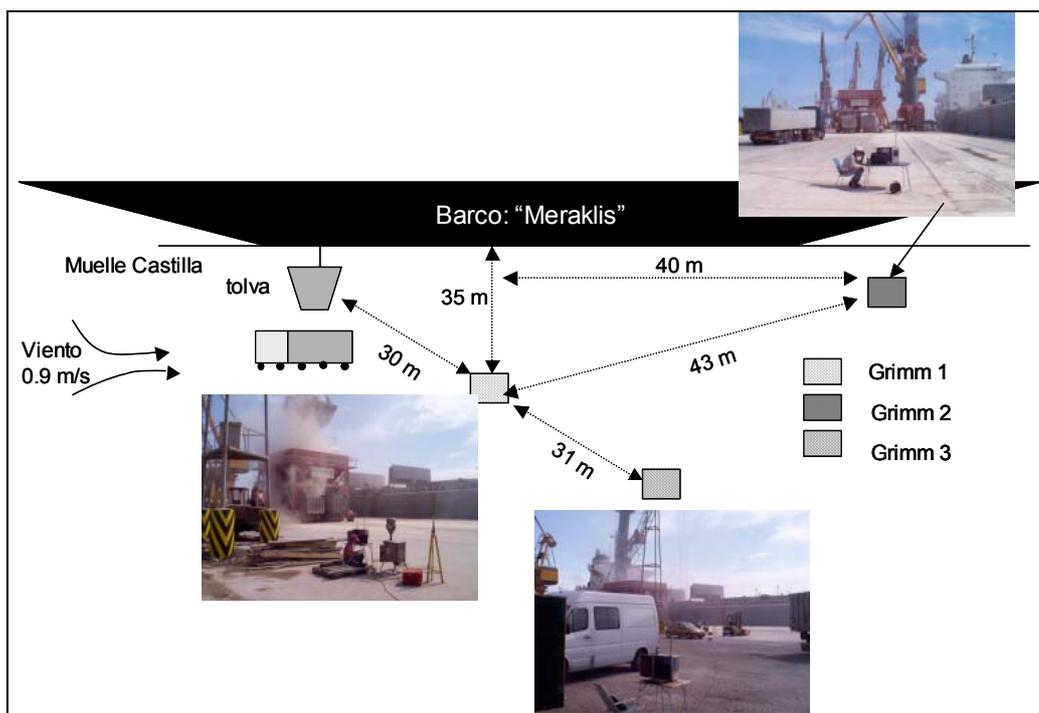


Figura 2.3. Muestreo de tapioca realizado el 4 de Junio del 2003.

### B. Granulometría del material sedimentable

Dada la granulometría gruesa del material sedimentable de tapioca, se tamizó el material por un tamiz de 250  $\mu\text{m}$  antes del análisis granulométrico. El 59,4% del citado material era superior a 250  $\mu\text{m}$ . El restante 40.6 % muestra una distribución bimodal (Figura 2.4), con un máximo en 19  $\mu\text{m}$  (9.3 % del material), y otra moda en 92  $\mu\text{m}$  (4.3 %). **Como**

resultado de este análisis se determinó el percentil 10, 50 y 90 de la distribución granulométrica de este polvo, obteniendo unos valores de 12, 35 y 221  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

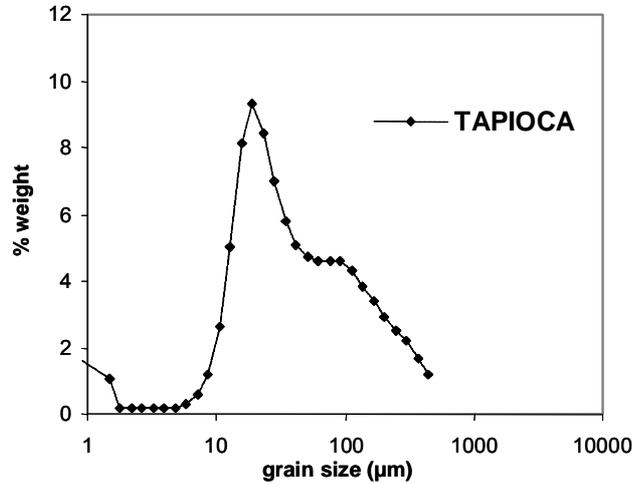


Figura 2.4. Distribución del tamaño de grano de la fracción sedimentable de tapioca.

## C. Morfología

### C1. Tapioca sedimentable

La Figura 2.5 muestra el aspecto general del polvo sedimentable de tapioca. Destaca la presencia de una abundante fracción con un tamaño de alrededor de 10  $\mu\text{m}$ . Las partículas son predominantemente de morfología sub-esférica y redondeadas. El análisis EDX acoplado al del microscopio electrónico muestra la **composición predominantemente orgánica con trazas de Na, Al, Si, S y K**. Esta composición y morfología son trazadoras de este tipo de material.

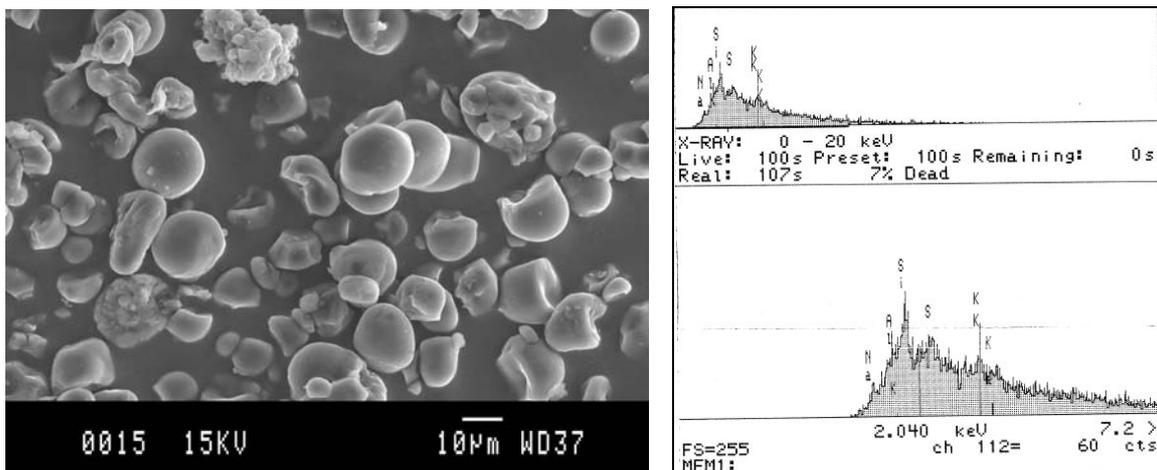


Figura 2.5. Micro-fotografía del microscopio electrónico de barrido mostrando el aspecto general de tapioca sedimentable y su correspondiente análisis EDX.

## C2. Tapioca en suspensión (PM<sub>10</sub>)

Las imágenes de la Figura 2.6 muestran el aspecto general (izquierda) y un detalle (derecha) de la muestra de tapioca retenida en los filtros de PM<sub>10</sub>. Los granos de tapioca se caracterizan por su forma sub-esférica, con diámetros predominantes de 2.5-10 µm.

Los análisis sobre las partículas esféricas únicamente confirmaron que se trataba de **material orgánico con trazas de Na, Al, Si, S y K**.

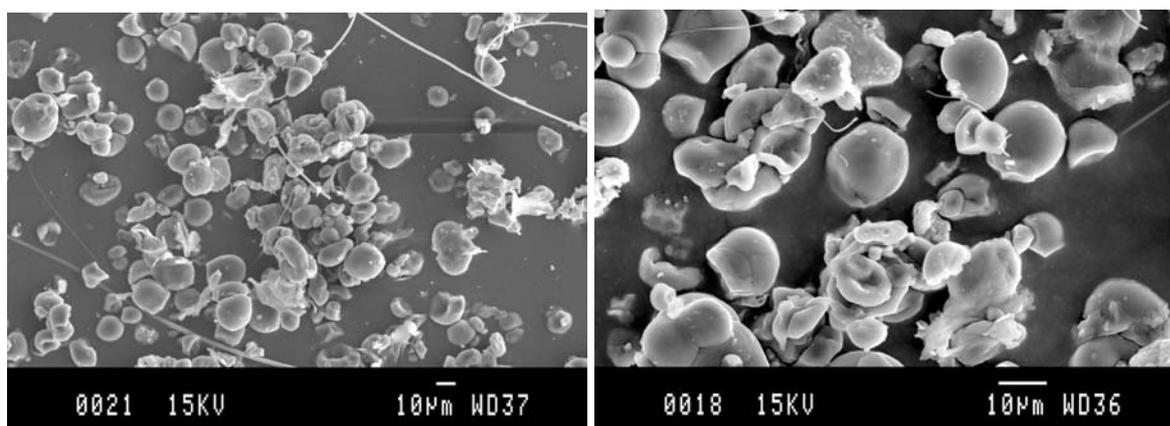


Figura 2.6. Micro-fotografías del microscopio electrónico de barrido mostrando el aspecto general de tapioca retenida en los filtros de PM<sub>10</sub>.

## D. Mineralogía

En el estudio de difracción de rayos-X de la tapioca sedimentable mostró la presencia de una fase orgánica: **alfa-amylosa (almidón)** que podría ser un **trazador** de este tipo de material conjuntamente con la morfología. El elevado fondo del difractograma está centrado hacia 20° de 2 theta, y se debe al elevado contenido en materia orgánica amorfa, otra característica potencialmente trazadora (Figura 2.7).

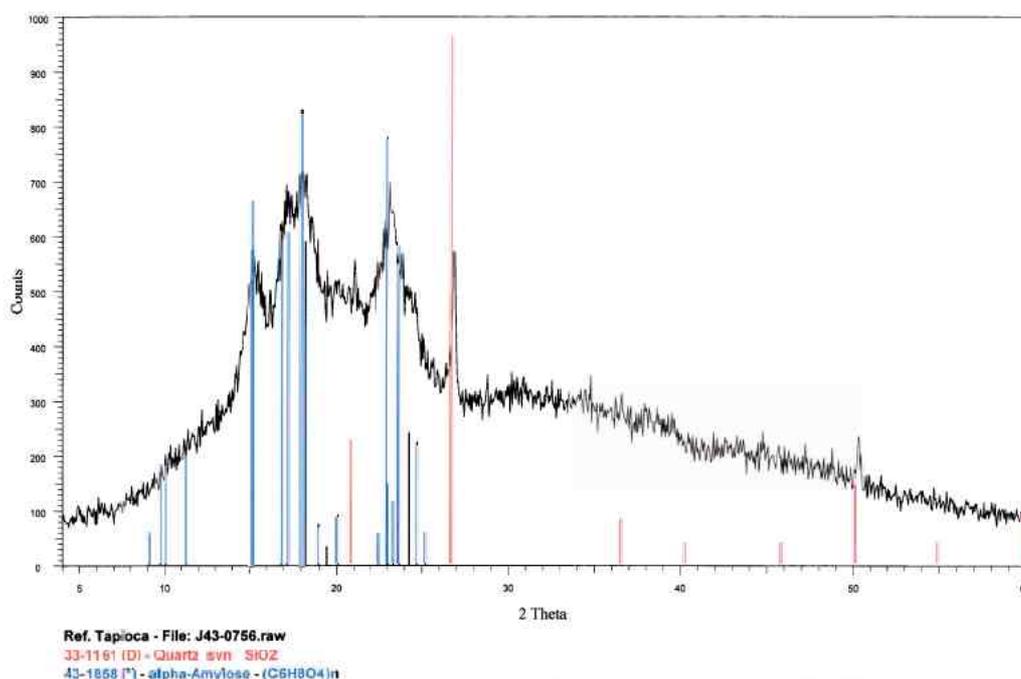


Figura 2.7. Espectro de difracción de rayos-X de la tapioca sedimentable.

## E. Composición Química

### E.1. Muestras de tapioca en suspensión (PM<sub>10</sub>)

Los niveles de PM<sub>10</sub> alcanzados son muy elevados en los 10 m próximos a la descarga pero disminuyen muy marcadamente a partir de éstos. Debido a la composición orgánica el trazador de este material es el carbono (alrededor de 30% sobre muestra total, Tabla 2.1) y la fase cristalina anteriormente citada. Como elementos minoritarios destaca Al, Ca y K. **En lo referente a elementos traza, no se puede identificar ningún trazador específico** (Tabla 2.2). Los niveles son relativamente elevados pero se debe a los altos niveles de PM<sub>10</sub> registrados en las proximidades del foco emisor.

Tabla 2.1. Concentraciones de óxidos mayoritarios, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y C<sub>total</sub> determinadas en los filtros de tapioca de PM<sub>10</sub>. Concentraciones expresadas en µg/m<sup>3</sup>.

Filtro	PT4	PT3	PT21
Material	Tapioca	Tapioca	Tapioca_2
PM	32963	19744	687
SiO <sub>2</sub>	329	243	12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64	121	6
CaO	375	1639	12
K <sub>2</sub> O	171	126	6
MgO	40	42	2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43	73	3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	46	38	8
TiO <sub>2</sub>	4	5	0.3
Na <sub>2</sub> O	19	22	3
SO <sub>3</sub>	52	76	12
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.5	2	2
C <sub>total</sub>	10702	5138	243
Cl <sup>-</sup>	32	1	5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<1	<1	9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<1	<1	15
Suma	11878	7526	341
%	36	38	49.8

### E.2. Muestras de Tapioca sedimentable

La caracterización química realizada a la muestra de tapioca sedimentable cubre un bajo porcentaje de la muestra debido a la composición orgánica de este material (Tabla 2.3). En lo referente a elementos traza, tampoco se puede identificar ningún trazador específico. Pero dicha caracterización sirvió para determinar la relación de Si/K (1.08) en las muestras de tapioca sedimentable y se extrapoló al contenido de SiO<sub>2</sub> en los filtros de PM<sub>10</sub>.

Tabla 2.2. Concentraciones de los elementos traza determinadas en los filtros de tapioca de PM<sub>10</sub>.  
Concentraciones expresadas en ng/m<sup>3</sup>.

	<b>PT4</b>	<b>PT3</b>	<b>PT21</b>		<b>PT4</b>	<b>PT3</b>	<b>PT21</b>
	<b>Tapioca</b>	<b>Tapioca</b>	<b>Tapioca_2</b>		<b>Tapioca</b>	<b>Tapioca</b>	<b>Tapioca_2</b>
<b>Li</b>	34	64	10	<b>La</b>	31	61	2
<b>Be</b>	13	12	7	<b>Ce</b>	41	67	5
<b>B</b>	122	182	20	<b>Pr</b>	6	11	1
<b>Sc</b>	389	347	113	<b>Nd</b>	23	46	<0.5
<b>V</b>	309	674	13	<b>Sm</b>	<0.5	3	<0.5
<b>Cr</b>	209	343	27	<b>Eu</b>	<0.5	6	<0.5
<b>Co</b>	21	48	<1	<b>Gd</b>	7	12	<0.5
<b>Ni</b>	186	216	31	<b>Tb</b>	10	10	5
<b>Cu</b>	976	868	160	<b>Dy</b>	16	11	3
<b>Zn</b>	1811	1786	414	<b>Ho</b>	<0.5	<0.5	<0.5
<b>Ga</b>	24	30	22	<b>Er</b>	7	6	4
<b>Ge</b>	66	67	33	<b>Tm</b>	<0.5	<0.5	<0.5
<b>As</b>	94	241	<1	<b>Yb</b>	<0.5	9	<0.5
<b>Se</b>	69	428	<1	<b>Lu</b>	7	6	<0.5
<b>Rb</b>	302	279	8	<b>Hf</b>	33	22	26
<b>Sr</b>	649	1937	33	<b>Ta</b>	3	5	10
<b>Y</b>	56	56	3	<b>W</b>	13	9	<0.5
<b>Zr</b>	646	623	504	<b>Tl</b>	22	17	14
<b>Nb</b>	25	19	7	<b>Pb</b>	269	255	40
<b>Mo</b>	222	171	<1	<b>Bi</b>	13	15	4
<b>Cd</b>	19	22	<1	<b>Th</b>	22	23	12
<b>Sn</b>	255	122	142	<b>U</b>	22	18	11
<b>Sb</b>	20	26	3				
<b>Cs</b>	12	29	<1				
<b>Ba</b>	645	1077	136				

Tabla 2.3. Concentraciones de óxidos mayoritarios (expresadas en %) y elementos traza (expresadas en mg/kg) determinadas en la muestra de tapioca sedimentable.

	%		mg/kg					
	Tapioca	Tapioca_2	Tapioca	Tapioca_2	Tapioca	Tapioca_2		
SiO <sub>2</sub>	1.0	3	Li	0.1	2	La	0.3	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.4	Ba	12	35	Ce	0.7	5
CaO	0.3	6	Be	<0.1	0.2	Pr	0.1	0.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.5	B	<0.1	6	Nd	0.3	3
K <sub>2</sub> O	0.5	1.2	Sc	<0.1	0.1	Sm	<0.1	0.4
MgO	0.1	0.6	V	3	13	Eu	<0.1	0.1
MnO	<0.01	0.02	Cr	1.7	20	Gd	0.1	0.4
Na <sub>2</sub> O	0.1	0.3	Co	0.4	1.4	Tb	<0.1	0.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.1	4	Ni	6	6	Dy	<0.1	0.4
SO <sub>3</sub>	0.1	1.1	Cu	2	40	Ho	<0.1	0.1
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.03	Zn	10	333	Er	<0.1	0.2
SUMA	2.4	17	Ga	0.1	0.8	Tm	<0.1	0.1
			Ge	<0.1	0.1	Yb	<0.1	0.4
			As	0.6	1.8	Lu	<0.1	0.1
			Se	<0.1	<0.1	Hf	<0.1	0.1
			Rb	11	9	Ta	<0.1	<0.1
			Sr	11	80	W	<0.1	0.1
			Y	0.3	4	Tl	<0.1	0.1
			Zr	1.2	3	Pb	0.7	8.4
			Nb	0.2	0.3	Bi	0.1	0.1
			Mo	0.1	1.1	Th	0.1	0.6
			Cd	0.1	1.2	U	<0.1	3
			Sn	0.1	0.1			
			Sb	0.1	1.0			
			Cs	0.2	0.4			

## F. Granulometría y niveles del material en suspensión

La tapioca es transportada en forma de pellets, que debido a la fricción se fracturan y generan material particulado. El día 4 de Junio de 2003 se llevó a cabo la medida de niveles de partículas en emisión procedentes de la descarga de tapioca. La tapioca era descargada por medio de una cuchara sobre la tolva, y de aquí, directamente sobre los camiones, que posteriormente la retiraban del muelle. Así, los dos focos de emisión eran la descarga y la resuspensión de material particulado por el transporte. Los espectrómetros láser de medida de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> se situaron a 35 m del barco.

En la Figura 2.8 se muestran los niveles de las tres fracciones granulométricas registradas en el muestreo, y se aprecia la falta de correspondencia entre los máximos en PM<sub>10</sub> con respecto a PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>. Ello es debido a que se trata de un material de granulometría gruesa, como demuestran los ratios medios registrados durante el periodo de muestreo (PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>=0.12; PM<sub>1</sub>/PM<sub>2.5</sub>=0.80; PM<sub>1</sub>/PM<sub>10</sub>=0.11, Tabla Anexo 1). En PM<sub>10</sub> se observa un elevado número de máximos, coincidentes con las descargas desde el barco y la resuspensión generada por los vehículos de transporte. Durante estos periodos máximos se alcanzan valores de hasta 9841 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, 729 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>, 351 µgPM<sub>1</sub>/m<sup>3</sup> (Tabla Anexo 2) con base a medidas de 6" a 35 m de la emisión. Debido a la

interferencia de la resuspensión es difícil distinguir los máximos debidos exclusivamente a las descargas, y así determinar la duración e intervalos entre las mismas. Sin embargo, de forma aproximada, es posible afirmar que los máximos de  $PM_{10}$  debidos a las descargas tienen una duración de 2'-4', y que estos máximos se repiten en intervalos de 3'-5'. Se observa en los niveles de  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$  un fondo de 15-20 y 10-15  $\mu g/m^3$  respectivamente.

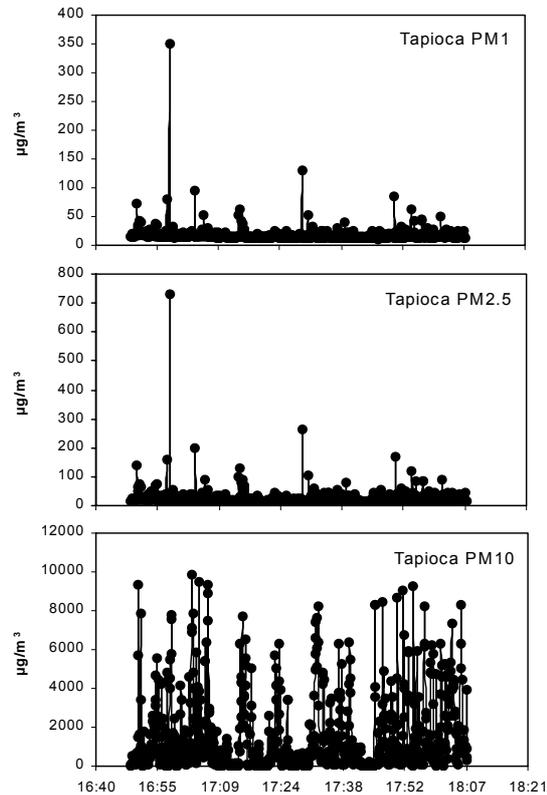


Figura 2.8. Niveles de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$  registrados entre las 16:49 y las 18:07 h durante la descarga de tapioca efectuada el día 04/06/03.

### 3. FOSFATO

---

#### A. Muestreo

La descarga de fosfato se hace directamente del buque a tierra, mediante grúas con cuchara. Una vez que la mercancía está depositada en el suelo, sale del puerto por dos medios de transporte: a) en camiones o b) en trenes. Ambos son cargados por palas cargadoras. Durante su estancia en puerto (que es casi permanente, pues la mercancía se va renovando) se pueden producir importantes nubes de polvo cuando los vientos son fuertes como por ejemplo los de mistral (NW).

En este caso la toma de muestra no se realizó en una operación de carga o descarga sino que se tomó la muestra de un acopio temporal donde se depositan los fosfatos esperando a ser transportados. El muestreo se realizó el 14 de Abril del 2003 sobre un apilamiento de fosfatos depositado en el muelle de Aragón, donde se acumula normalmente hasta su transporte (Figura 3.1). Los captadores se instalaron a 25 m del acopio temporal de fosfatos y además se tomó una muestra de material sedimentable depositado a 10 m de dicho acopio.



Figura 3.1. Muestreo realizado el 14 de Abril del 2003 en el acopio temporal de Fosfatos.

#### B. Granulometría del material sedimentable

El gráfico de la Figura 3.2 muestra la distribución del tamaño de grano del fosfato sedimentable. La distribución obtenida es del tipo gaussiana, con un máximo en 204  $\mu\text{m}$  con 14 % del material. Los percentiles 10, 50 y 90 de la distribución granulométrica de este polvo son 92, 216 y 406  $\mu\text{m}$ , respectivamente.



## C.2. Fosfato en suspensión (PM<sub>10</sub>)

Las imágenes de la Figura 3.4 muestran el aspecto general (izquierda) y el análisis puntual por EDX (derecha) representativo de la muestra de fosfato retenida en los filtros de PM<sub>10</sub>. Aunque los granos son claramente más finos, la morfología sigue siendo sub-esférica con algunas superficies fracturadas y algunos granos irregulares. El análisis EDX de estas partículas confirma que están constituidas por P y Ca.

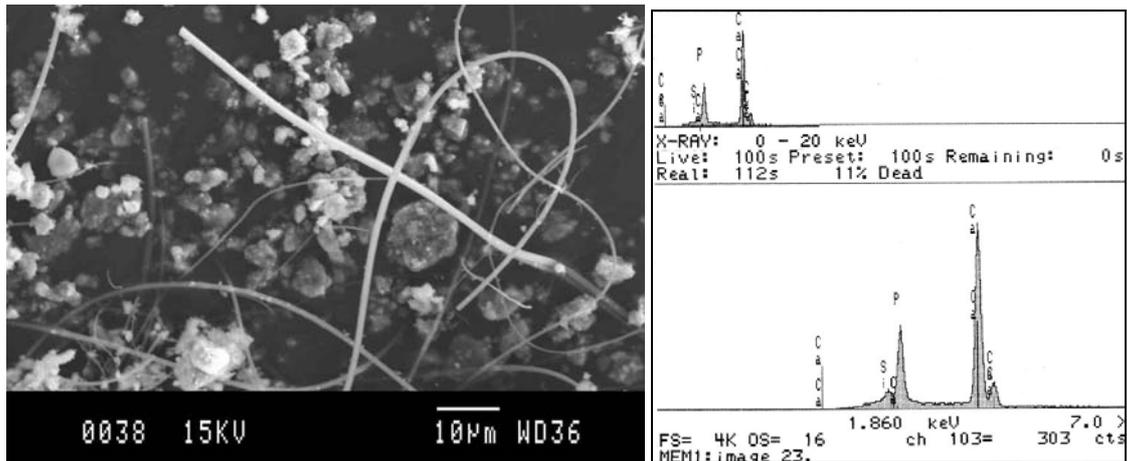


Figura 3.4. Micro-fotografías del microscopio electrónico de barrido mostrando el aspecto general de fosfato retenida en los filtros de PM<sub>10</sub>.

## D. Mineralogía

Loa análisis de DRX del fosfato sedimentable permitieron identificar un fosfato cálcico, concretamente **hidroxilapatito (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH, Figura 3.5), como fase mayoritaria, y por tanto trazadora del material.**

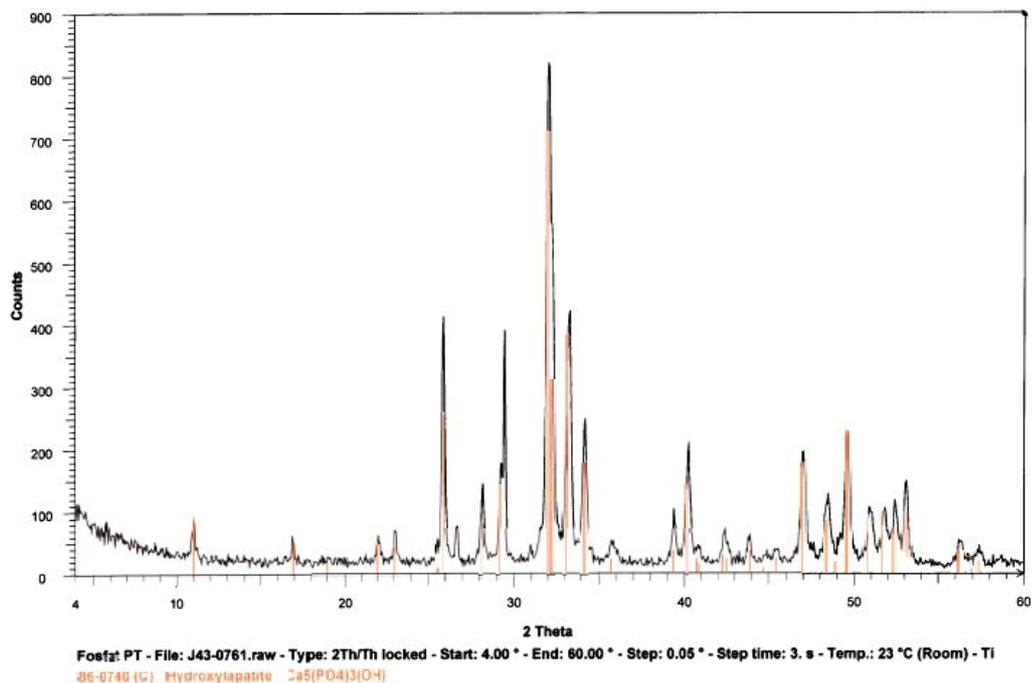


Figura 3.5. Difractograma de DRX del fosfato sedimentable.

## E. Composición Química

### E.1. Muestras de fosfato en suspensión (PM<sub>10</sub>)

La Tabla 3.1 muestra las concentraciones de óxidos mayoritarios, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y C<sub>total</sub> en PM<sub>10</sub> determinadas a partir del muestreo de fosfato cálcico. Los resultados confirman que los componentes mayoritarios son **CaO**, **P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** y **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, con una relación entre CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 1.7-1.8 y 0.2-1.0, respectivamente. El contenido en materia orgánica es elevado, con una relación C<sub>total</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 0.3-0.5.

Tabla 3.1. Concentraciones de óxidos mayoritarios, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y C<sub>total</sub> determinadas en los filtros de fosfato de PM<sub>10</sub>. Concentraciones expresadas en µg/m<sup>3</sup>.

Filtro	PT13
Material	Fosfato
PM	4792
SiO <sub>2</sub>	39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	190
CaO	1965
K <sub>2</sub> O	13
MgO	61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1171
TiO <sub>2</sub>	9
Na <sub>2</sub> O	42
SO <sub>3</sub>	88
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<0.1
C <sub>total</sub>	367
Cl <sup>-</sup>	17
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	26
Suma	4000
%	83

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados de las concentraciones de los elementos traza en PM<sub>10</sub> determinadas a partir del muestreo de fosfato cálcico. Los resultados muestran claramente que **U, Tierras Raras (La, Ce, Nd, Dy, ....), V, Cr, y sobre todo Y, Zn y Sr pueden ser considerados como los principales trazadores de este material.** Ello se debe principalmente a la frecuente presencia de impurezas de fosfatos de tierras raras (xenotimo, monacita) en los depósitos de apatito. Este conjunto de elementos son trazadores muy claros de este tipo de material.

Tabla 3.2 Concentraciones de los elementos traza en PM<sub>10</sub> en las proximidades de acopios de fosfato. Concentraciones expresadas en ng/m<sup>3</sup>.

	PT13 Fosfato		PT13 Fosfato
<b>Li</b>	54	<b>La</b>	334
<b>Be</b>	14	<b>Ce</b>	173
<b>B</b>	54	<b>Pr</b>	53
<b>Sc</b>	240	<b>Nd</b>	276
<b>V</b>	1537	<b>Sm</b>	53
<b>Cr</b>	1494	<b>Eu</b>	15
<b>Co</b>	26	<b>Gd</b>	61
<b>Ni</b>	346	<b>Tb</b>	16
<b>Cu</b>	364	<b>Dy</b>	71
<b>Zn</b>	2159	<b>Ho</b>	15
<b>Ga</b>	51	<b>Er</b>	43
<b>Ge</b>	18	<b>Tm</b>	<1
<b>As</b>	222	<b>Yb</b>	43
<b>Se</b>	368	<b>Lu</b>	12
<b>Rb</b>	31	<b>Hf</b>	17
<b>Sr</b>	3506	<b>Ta</b>	11
<b>Y</b>	1042	<b>W</b>	1
<b>Zr</b>	432	<b>Tl</b>	15
<b>Nb</b>	23	<b>Pb</b>	194
<b>Mo</b>	47	<b>Bi</b>	6
<b>Cd</b>	133	<b>Th</b>	28
<b>Sn</b>	132	<b>U</b>	582
<b>Sb</b>	31		
<b>Cs</b>	<1		
<b>Ba</b>	570		

## E.2. Muestras de fosfato sedimentable

La Tabla 3.3 muestra las concentraciones de óxidos mayoritarios, y elementos minoritarios de la muestra de fosfato sedimentable. Al igual que en el caso del filtro de PM<sub>10</sub>, los resultados muestran que los componentes mayoritarios son CaO y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con una relación **CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>= 1.7**. Asimismo se determinó el factor SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para calcular el contenido de SiO<sub>2</sub> en el PM<sub>10</sub>, y el valor de dicha relación fue 3.5. Cabe decir que la fracción indeterminada del sedimentable (12% aprox) se debe al contenido en materia orgánica, tal y como se deduce del contenido en C<sub>total</sub> obtenido en el PM<sub>10</sub>.

Por último, la caracterización de la fracción sedimentable muestra que los elementos traza identificados en el PM<sub>10</sub> como trazadores minoritarios (**U, V, Cr, Y, Zn y Sr y Tierras Raras -La, Ce, Nd, Dy, ...-**) también **destacan claramente** en el sedimentable.

Tabla 3.3. Concentraciones de óxidos mayoritarios (expresadas en %) y elementos traza (expresadas en mg/kg) determinadas en la muestra de fosfato sedimentable.

<b>Fosfato sedimentable</b>					
	%		mg/kg		
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1.1	<b>Li</b>	0.7	<b>La</b>	88
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.3	<b>Ba</b>	115	<b>Ce</b>	41
<b>CaO</b>	53.1	<b>Be</b>	1.2	<b>Pr</b>	15
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.1	<b>B</b>	242	<b>Nd</b>	68
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<0.1	<b>Sc</b>	9	<b>Sm</b>	11
<b>MgO</b>	0.3	<b>V</b>	117	<b>Eu</b>	3
<b>MnO</b>	<0.1	<b>Cr</b>	126	<b>Gd</b>	17
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.7	<b>Co</b>	1.2	<b>Tb</b>	3
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	30.9	<b>Ni</b>	31	<b>Dy</b>	17
<b>SO<sub>3</sub></b>	1.5	<b>Cu</b>	24	<b>Ho</b>	4
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<0.1	<b>Zn</b>	285	<b>Er</b>	11
<b>SUMA</b>	88.2	<b>Ga</b>	1.1	<b>Tm</b>	2
		<b>Ge</b>	0.2	<b>Yb</b>	11
		<b>As</b>	11	<b>Lu</b>	2
		<b>Se</b>	5	<b>Hf</b>	0.3
		<b>Rb</b>	1.3	<b>Ta</b>	0.1
		<b>Sr</b>	1135	<b>W</b>	0.3
		<b>Y</b>	245	<b>Tl</b>	0.1
		<b>Zr</b>	21	<b>Pb</b>	3
		<b>Nb</b>	0.2	<b>Bi</b>	<0.1
		<b>Mo</b>	3	<b>Th</b>	3
		<b>Cd</b>	15	<b>U</b>	97
		<b>Sn</b>	<0.1		
		<b>Sb</b>	3		
		<b>Cs</b>	0.1		

## 4. HARINA DE SOJA

### A. Muestreo

El 14 de Abril del 2003 se realizó el muestreo durante la operación de descarga de harina de soja del barco, y concretamente de la carga a los camiones mediante tolvas. El buque *Rodosi*, procedente de Chipre, estaba amarrado en el muelle de Castilla Sur y ese día descargó 13286 toneladas de harina de soja (Figura 4.1). Se realizaron dos tipos de muestreo: a) del polvo en suspensión, mediante los captadores, que se ubicaron a 30 m de la carga de camiones y, b) del polvo sedimentado a 10 m del punto de carga de camiones.



Figura 4.1. Muestreo de material en suspensión y sedimentable durante la descarga de harina de soja (del barco al camión), realizada el 14 de Abril del 2003 en el muelle de Castilla Sur.

### B. Granulometría del material sedimentable

La fracción sedimentable recogida de haria de soja se tamizó a  $250\ \mu\text{m}$  para el posterior análisis por medio del analizador láser. El gráfico de la Figura 4.2 muestra la distribución del tamaño de grano determinado para la fracción  $< 250\ \mu\text{m}$ . A pesar del previo tamizado, el tamaño de grano de la fracción  $< 250\ \mu\text{m}$  es muy gruesa, si se compara con otros materiales muestreados en este estudio. La distribución obtenida es del tipo gaussiana, muy parecida a la del fosfato cálcico con con percentiles 10, 50 y 90 de 91, 212 y  $391\ \mu\text{m}$ , respectivamente.

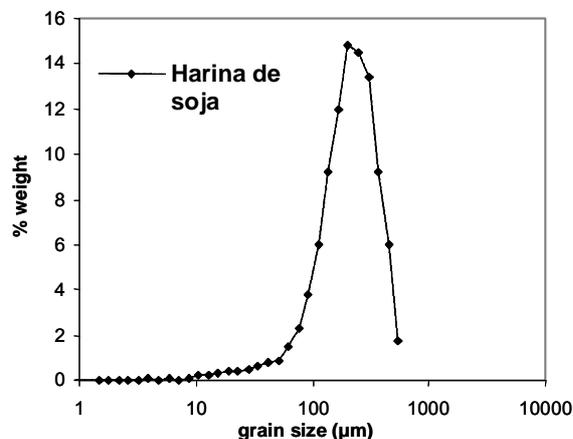


Figura 4.2. Distribución del tamaño de grano de la fracción sedimentable de harina de soja.

## C. Morfología

### C.1. Harina de soja sedimentable

Las Figuras 4.3 a 4.5 muestran la morfología característica de la harina de soja definida por las abundantes estructuras de tejido vegetal. La Figura 4.3 muestra el aspecto general y la composición de las partículas más gruesas del polvo sedimentable de la harina de soja. El espectro de EDX indica que se trata de un material orgánico pero con trazas evidentes de Si. Por otro lado, la Figura 4.4 muestra el aspecto general de las partículas más pequeñas halladas en la fracción sedimentable de la harina de soja. Algunas de las partículas con tamaño  $< 10 \mu\text{m}$  son de cloruro y fosfato potásico, como se muestra en la Figura 4.5. **La morfología de las partículas, con abundantes estructuras de tejido vegetal junto con la composición orgánica con niveles de Si detectables con SEM-EDX, pueden definirse como trazadoras de este material.**

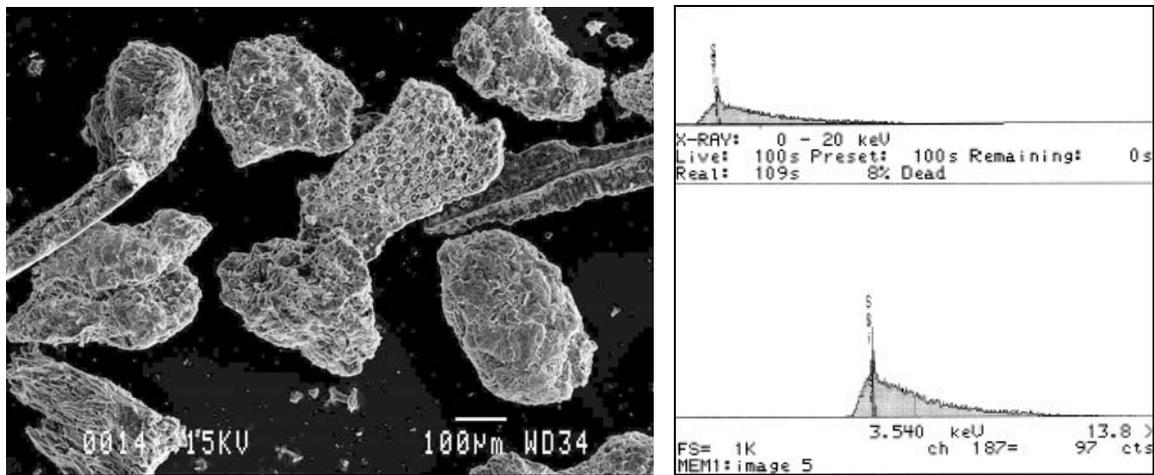


Figura 4.3. Micro-fotografía del microscopio electrónico de barrido mostrando las partículas más gruesas de la harina de soja y su correspondiente análisis puntual EDX.

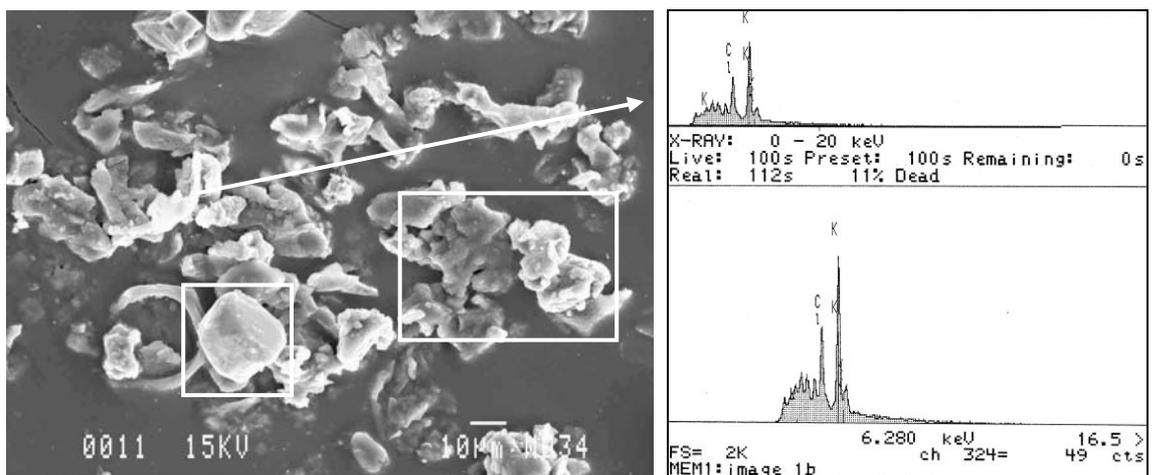


Figura 4.4. Micro-fotografía del microscopio electrónico de barrido mostrando las partículas más pequeñas de la harina de soja y su correspondiente análisis puntual EDX.

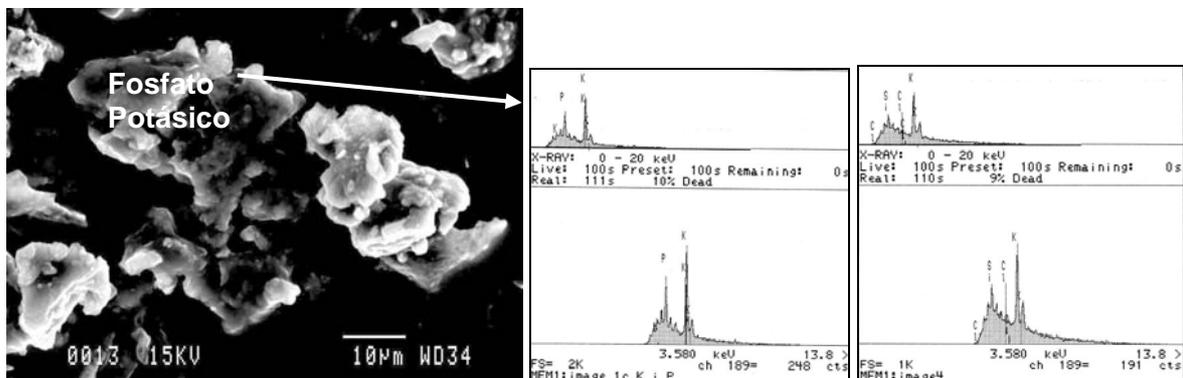
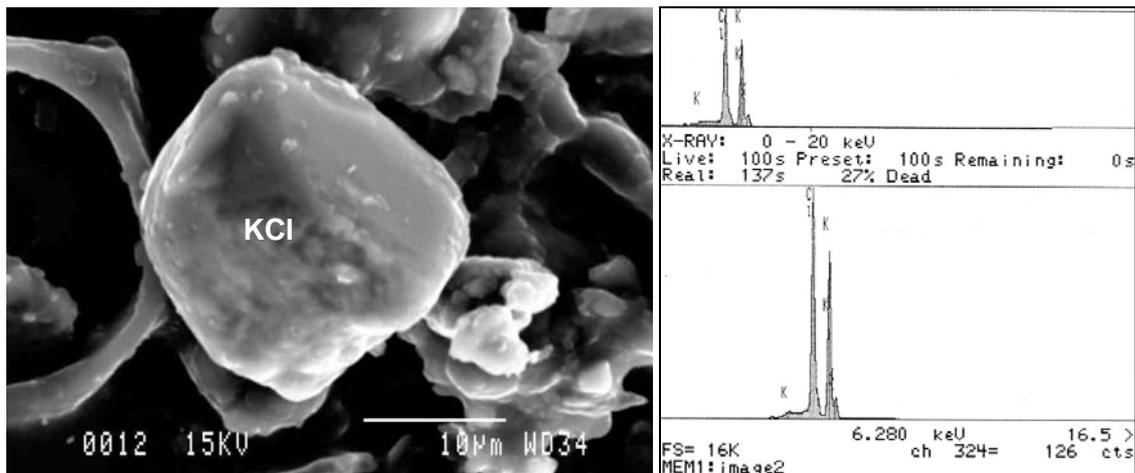


Figura 4.5. Micro-fotografías del microscopio electrónico de barrido y análisis de los detalles marcados en la Figura 4.4.

### C.2. Harina de soja en suspensión (PM<sub>10</sub>)

Las partículas de harina de soja retenidas en los filtros de PM<sub>10</sub> (Figura 4.6) están constituidas principalmente por material orgánico vegetal, pero con proporciones apreciables de Si, y son partículas con características morfológicas menos definidas que las del material sedimentable.

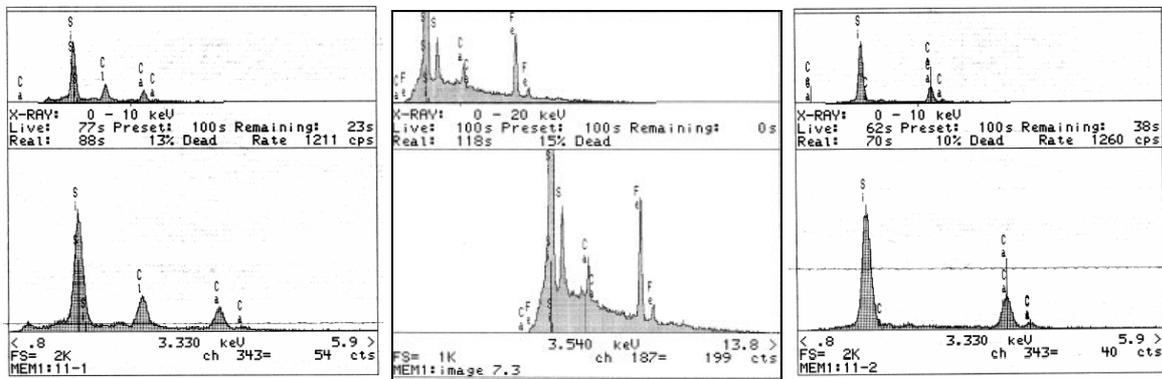
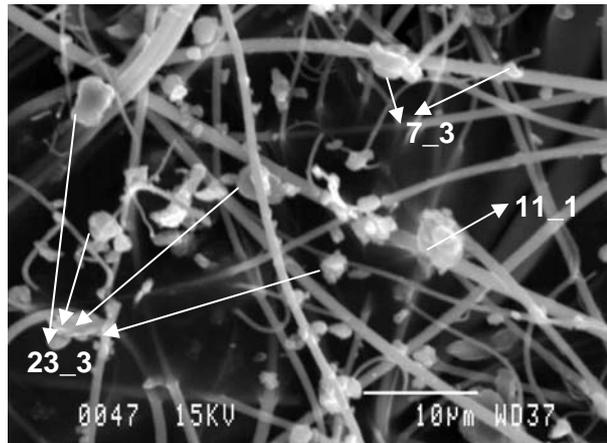


Figura 4.6. Microfotografía de las partículas de harina de soja en suspensión (PM<sub>10</sub>), con análisis puntuales de SEM-EDX.

#### D. Mineralogía

El análisis por DRX evidencia una gran proporción de material amorfo como corresponde a su constitución orgánica, sin embargo se detecta cloruro potásico (KCl), calcita (CaCO<sub>3</sub>) y trazas de arcillas (kaolinita) como fases cristalinas en el material sedimentable. Excepto el KCl, el resto de fases cristalinas proceden probablemente de polvo mineral presente en el suelo. **El KCl (identificado también por SEM-EDX) podría ser también un trazador de este material.** El elevado fondo de DRX, centrado hacia 20° de 2 theta, es también característico y se debe al elevado contenido en materia orgánica amorfa, otra característica potencialmente trazadora.

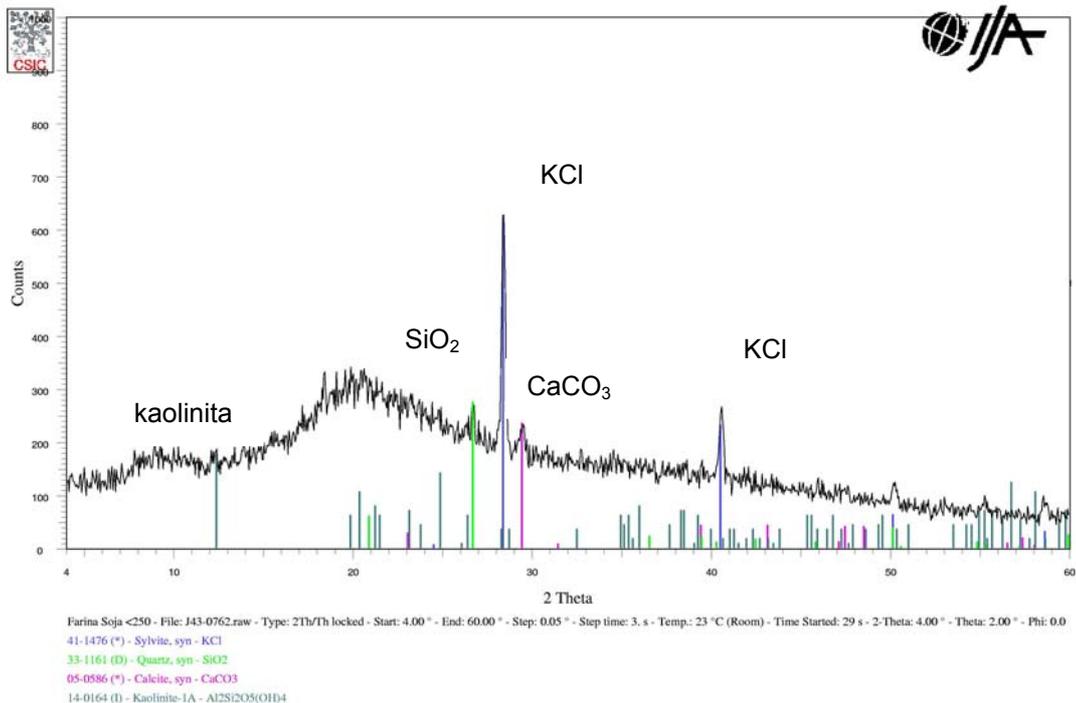


Figura 4.7. Difractograma de DRX del material sedimentable de harina de soja.

## E. Composición Química

### E.1. Muestras de harina de soja en suspensión (PM<sub>10</sub>)

La Tabla 4.1 muestra las concentraciones de óxidos mayoritarios,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{C}_{\text{total}}$  en PM<sub>10</sub> obtenidas durante el muestreo de harina de soja. Los resultados muestran una composición orgánica mayoritaria, con  **$\text{C}_{\text{total}}$ , y en menor medida  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$** , como componentes mayoritarios y proporciones menores de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}$ . La Tabla 4.2 muestra los resultados de las concentraciones de los elementos traza determinadas en los filtros de PM<sub>10</sub> de harina de soja. En lo referente a elementos traza, no se puede identificar ningún trazador específico. Los niveles de estos componentes no son relativamente elevados respecto al resto de materiales.

**La morfología de las partículas orgánicas, con textura vegetal, los niveles de Si detectables con el SEM-EDX, así como los elevados niveles de  $\text{C}_{\text{total}}$  y  $\text{CaO}$  podrían considerarse como trazadores de este tipo de material.**

Tabla 4.1. Concentraciones de óxidos mayoritarios,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{C}_{\text{total}}$  determinadas en los filtros de harina de soja de  $\text{PM}_{10}$ . Concentraciones expresadas en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

<b>Filtro</b>	<b>PT16</b>	<b>PT15</b>
<b>Material</b>	<b>Harina soja</b>	<b>Harina soja</b>
<b>PM</b>	728	1682
<b>SiO<sub>2</sub></b>	30	95
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	29	310
<b>CaO</b>	46	144
<b>K<sub>2</sub>O</b>	8	11
<b>MgO</b>	4.8	8.9
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.5	19.6
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	20	79
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.2	13.2
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	11	9
<b>SO<sub>3</sub></b>	10	18
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	1.1	1.3
<b>C<sub>total</sub></b>	109	168
<b>Cl<sup>-</sup></b>	19	20
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	8	11
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	8	16
<b>Suma</b>	309	923
<b>%</b>	43	55

Tabla 4.2. Concentraciones de elementos traza determinadas en los filtros de  $\text{PM}_{10}$  de harina de soja. Concentraciones expresadas en  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

<b>Harina de soja</b>				<b>Harina de soja</b>			
<b>PT16</b>				<b>PT15</b>			
<b>Li</b>	13	<b>La</b>	10	<b>Li</b>	77	<b>La</b>	40
<b>Be</b>	5	<b>Ce</b>	10	<b>Be</b>	8	<b>Ce</b>	53
<b>B</b>	127	<b>Pr</b>	1	<b>B</b>	41	<b>Pr</b>	8
<b>Sc</b>	220	<b>Nd</b>	6	<b>Sc</b>	138	<b>Nd</b>	31
<b>V</b>	96	<b>Sm</b>	<1	<b>V</b>	302	<b>Sm</b>	2
<b>Cr</b>	51	<b>Eu</b>	<1	<b>Cr</b>	594	<b>Eu</b>	0
<b>Co</b>	<1	<b>Gd</b>	<1	<b>Co</b>	12	<b>Gd</b>	9
<b>Ni</b>	56	<b>Tb</b>	4	<b>Ni</b>	215	<b>Tb</b>	5
<b>Cu</b>	172	<b>Dy</b>	5	<b>Cu</b>	249	<b>Dy</b>	9
<b>Zn</b>	393	<b>Ho</b>	<1	<b>Zn</b>	543	<b>Ho</b>	3
<b>Ga</b>	10	<b>Er</b>	<1	<b>Ga</b>	61	<b>Er</b>	6
<b>Ge</b>	29	<b>Tm</b>	<1	<b>Ge</b>	36	<b>Tm</b>	0
<b>As</b>	11	<b>Yb</b>	3	<b>As</b>	29	<b>Yb</b>	7
<b>Se</b>	<1	<b>Lu</b>	<1	<b>Se</b>	36	<b>Lu</b>	4
<b>Rb</b>	4	<b>Hf</b>	29	<b>Rb</b>	18	<b>Hf</b>	14
<b>Sr</b>	85	<b>Ta</b>	41	<b>Sr</b>	333	<b>Ta</b>	9
<b>Y</b>	20	<b>W</b>	11	<b>Y</b>	82	<b>W</b>	14
<b>Zr</b>	490	<b>Tl</b>	10	<b>Zr</b>	369	<b>Tl</b>	12
<b>Nb</b>	31	<b>Pb</b>	56	<b>Nb</b>	44	<b>Pb</b>	85
<b>Mo</b>	30	<b>Bi</b>	4	<b>Mo</b>	136	<b>Bi</b>	5
<b>Cd</b>	62	<b>Th</b>	12	<b>Cd</b>	14	<b>Th</b>	18
<b>Sn</b>	118	<b>U</b>	12	<b>Sn</b>	165	<b>U</b>	45
<b>Sb</b>	7			<b>Sb</b>	7		
<b>Cs</b>	<1			<b>Cs</b>	0		
<b>Ba</b>	87			<b>Ba</b>	188		

## E.2. Muestras de harina de soja sedimentable

La Tabla 4.3 muestra las concentraciones de óxidos mayoritarios, y elementos traza en la muestra de harina de soja sedimentable. Los resultados muestran una caracterización incompleta debido a la composición orgánica mayoritaria que presenta este material. En la muestra sedimentable tampoco se detecta ningún trazador específico. La relación determinada en el sedimentable de  $\text{CaO/SiO}_2 = 1.08$ , sirvió para calcular el contenido de  $\text{SiO}_2$  en le  $\text{PM}_{10}$ .

Tabla 4.3. Concentraciones de óxidos mayoritarios (%) y elementos traza (mg/kg) determinadas en la muestra de harina de soja sedimentable.

		Harina de soja sedimentable			
		%			mg/kg
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.8	<b>Li</b>	0.7	<b>La</b>	1
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.2	<b>Ba</b>	25	<b>Ce</b>	1
<b>CaO</b>	1.2	<b>Be</b>	<0.1	<b>Pr</b>	0.2
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.1	<b>B</b>	27	<b>Nd</b>	0.8
<b>K<sub>2</sub>O</b>	4.1	<b>Sc</b>	<0.1	<b>Sm</b>	0.1
<b>MgO</b>	0.6	<b>V</b>	4	<b>Eu</b>	<0.1
<b>MnO</b>	<0.1	<b>Cr</b>	4	<b>Gd</b>	0.2
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.2	<b>Co</b>	0.7	<b>Tb</b>	<0.1
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1.5	<b>Ni</b>	5	<b>Dy</b>	0.1
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.9	<b>Cu</b>	23	<b>Ho</b>	<0.1
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<0.1	<b>Zn</b>	71	<b>Er</b>	0.1
<b>SUMA</b>	9.7	<b>Ga</b>	0.4	<b>Tm</b>	<0.1
		<b>Ge</b>	0.1	<b>Yb</b>	0.1
		<b>As</b>	0.6	<b>Lu</b>	<0.1
		<b>Se</b>	<0.1	<b>Hf</b>	<0.1
		<b>Rb</b>	16	<b>Ta</b>	<0.1
		<b>Sr</b>	39	<b>W</b>	0.1
		<b>Y</b>	2	<b>Tl</b>	<0.1
		<b>Zr</b>	1	<b>Pb</b>	2
		<b>Nb</b>	0.2	<b>Bi</b>	<0.1
		<b>Mo</b>	6	<b>Th</b>	0.1
		<b>Cd</b>	0.2	<b>U</b>	0.5
		<b>Sn</b>	0.2		
		<b>Sb</b>	0.2		
		<b>Cs</b>	0.3		



## 5. CENIZAS DE PIRITA

---

### A. Muestreo

Para la descarga de las cenizas de pirita desde el buque se utilizó una grúa con cuchara para depositarlas en el suelo. El muestreo realizado se centró en el material sedimentable alrededor de la zona donde se cargaban los camiones mediante una pala cargadora. En el caso de esta operación en concreto la resuspensión es mayor, ya que las partículas sedimentadas se secan y el movimiento de la pala continuamente sobre ellas produce su resuspensión, y en consecuencia una nube de polvo en suspensión. Posteriormente los camiones transportaban las cenizas de pirita directamente fuera del puerto.

Se realizaron diferentes muestreos. El día 28 de Mayo del 2003, se muestreó únicamente material sedimentable del muelle de Navarra. Entre el 15 y 16 de Marzo del 2004 se realizó otro muestreo en el muelle de Castilla Sur. El día 15, se tomaron muestras de la descarga de 5500 toneladas de cenizas del barco (Sider Peace) al muelle (Figura 5.1). La descarga de las cenizas se realizó mediante una grúa con cuchara que apilaba las cenizas en el muelle. Durante dicha descarga las cenizas estaban humedecidas, con el fin de evitar grandes nubes de polvo. El día siguiente (16/03/2004) se muestreó la carga de las cenizas del acopio del muelle a los camiones, (Figura 5.2). Se tomaron muestras del material sedimentable y en ambos casos (día 15 y 16) se instaló un captador de PM<sub>10</sub> a unos 20m del acopio de cenizas y a unos 40m del barco. El muestreo seleccionado para este estudio fue el correspondiente al segundo día debido a que: a) las cenizas no estaban tan húmedas y producían más polvo y, además, b) se muestreó la resuspensión del material sedimentable debido al paso de camiones.



Figura 5.1. Muestreo de la descarga de las cenizas de pirita del barco al muelle, correspondiente al 15/03/2004.



Figura 5.2. Muestreo de la carga de las cenizas de pirita a los camiones mediante una pala, correspondiente al 16/03/2004.

## B. Granulometría del material sedimentable

El gráfico de la Figura 5.3 muestra la distribución del tamaño de grano de la muestra de ceniza de pirita sedimentable. La distribución obtenida es del tipo gaussiana, con un máximo entre 83 y 103  $\mu\text{m}$  con un 7 % del material. Los resultados mostraron que se trataba de un material con un 16% de las partículas en la fracción  $\text{PM}_{10}$  con percentiles 10, 50 y 90 de 2, 27 y 96  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

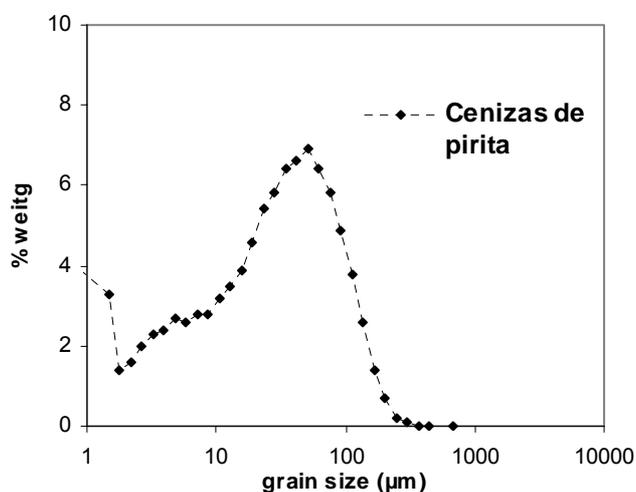


Figura 5.3. Distribución granulométrica de la ceniza de pirita sedimentable.

## C. Morfología

### C.1. Cenizas de Pirita (Sedimentable)

La Figura 5.4 muestra el aspecto de las partículas de ceniza de pirita sedimentables. En ella se aprecia un amplio rango granulométrico de partículas irregulares predominantemente de óxido de hierro (Figura 5.5) y en menor proporción de sulfato de hierro (Figura 5.6) como se deduce del análisis puntual EDX. Existen también trazas de partículas de Si y de Ca y S (estas últimas posiblemente de yeso, Figura 5.7).

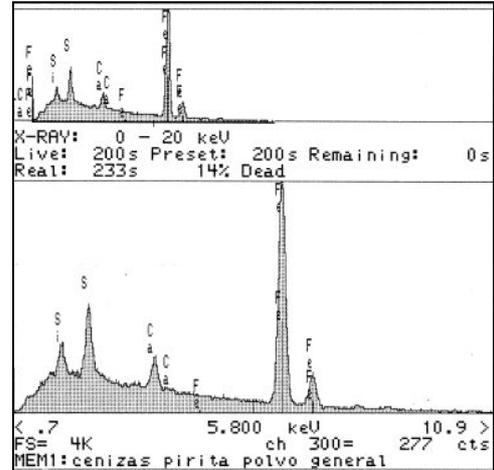
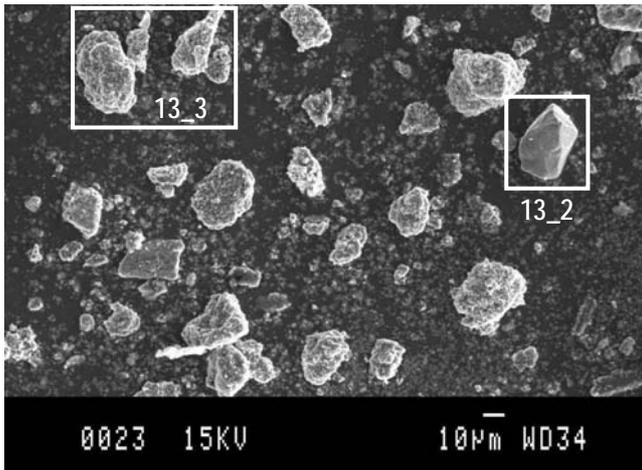


Figura 5.4. Micro-fotografía de las partículas de ceniza de pirita sedimentables y análisis puntual con SEM\_EDX.

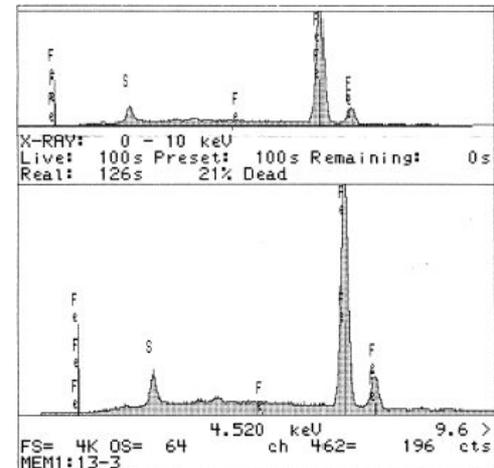
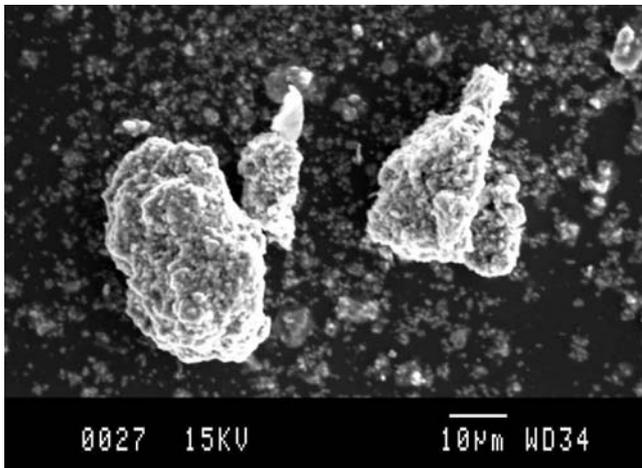


Figura 5.5. Micro-fotografía del las partículas de ceniza de pirita sedimentables y análisis puntual con SEM\_EDX, detalle 13-3 de la Figura 5.2.

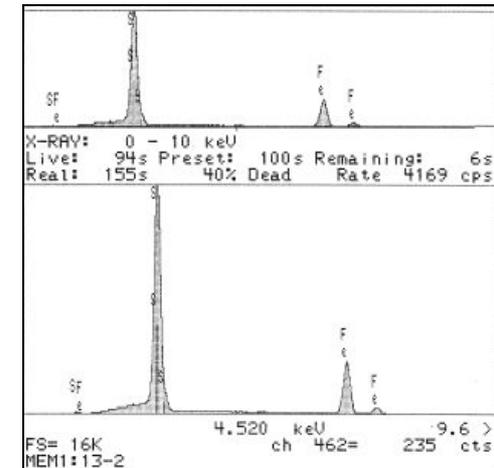
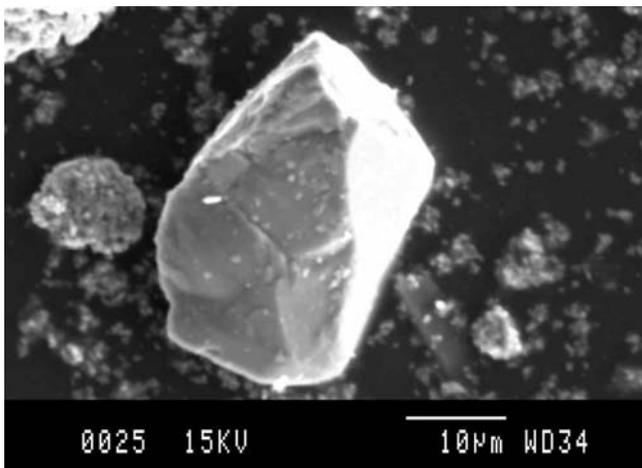


Figura 5.6. Micro-fotografía del las partículas de ceniza de pirita sedimentables y análisis puntual con SEM\_EDX, detalle 13-2 de la Figura 5.2.

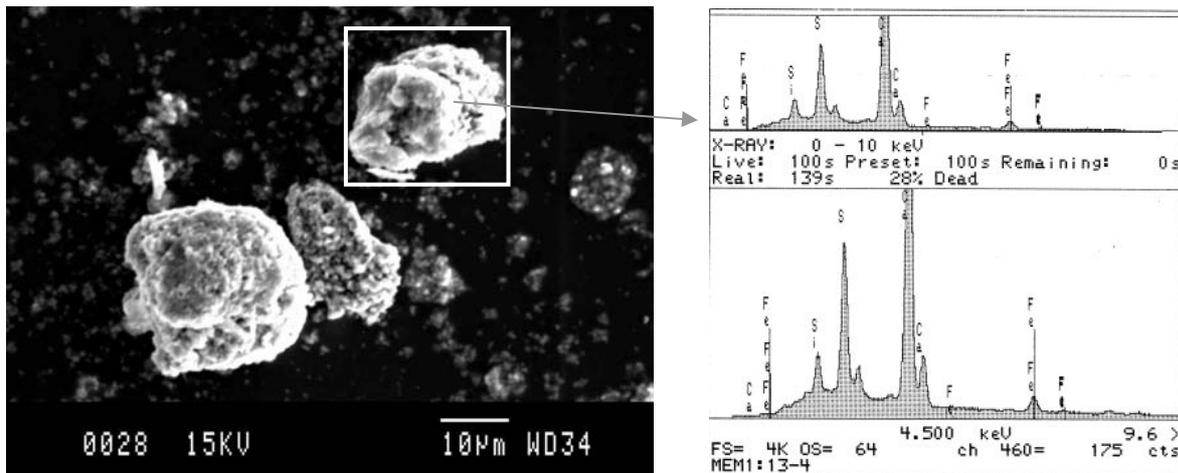


Figura 5.7. Micro-fotografía de las partículas de ceniza de pirita sedimentables y análisis puntual con SEM-EDX, detalle mostrando sulfatos de calcio (yeso).

#### D. Mineralogía

La Figura 5.8 muestra que las cenizas de pirita están compuestas por óxido de hierro tipo hematitas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y proporciones menores de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y sulfatos de Fe (jarosita,  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) y de Ca (yeso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), y cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). **Tanto los óxidos como los sulfatos de hierro son trazadores de este material.**

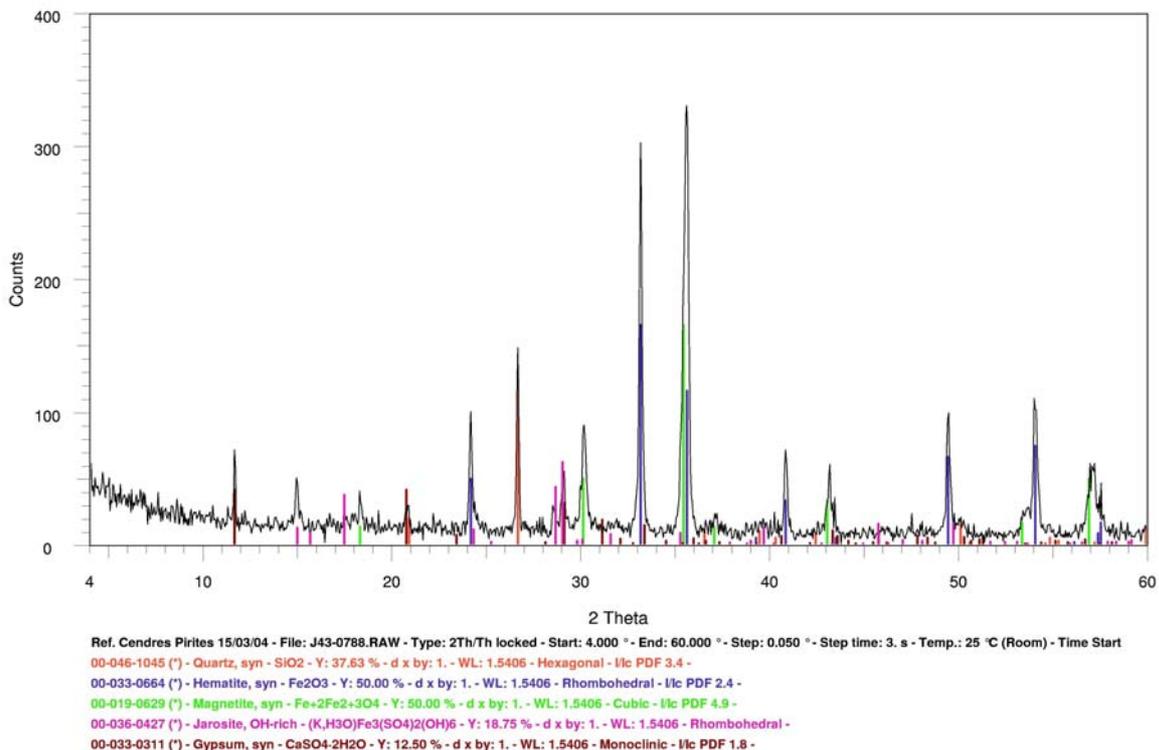


Figura 5.8. Difractograma DRX del material sedimentable de cenizas de pirita.

## E. Composición Química

### E.1. Muestras de cenizas de pirita en suspensión (PM<sub>10</sub>)

La Tabla 5.1 muestra las concentraciones de óxidos mayoritarios, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y C<sub>total</sub> en PM<sub>10</sub> obtenidas durante los muestreos de cenizas de pirita. Tal y como muestran los resultados de dicha Tabla, la caracterización química permitió determinar el 85% del material recogido en ambos filtros. Este material se caracteriza por una composición mayoritaria en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, acompañado de concentraciones relativamente altas de SiO<sub>2</sub>. Del mismo modo, las elevadas concentraciones determinadas para algunos elementos traza, tales como Cu, Zn, Pb y As, caracterizan este tipo de material (Tabla 5.2). De modo que puede decirse que **los elementos trazadores de las cenizas de pirita son principalmente el Fe, acompañado de altas concentraciones de Cu, Zn, Pb y As.**

Tabla 5.1. Concentraciones de óxidos mayoritarios, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y C<sub>total</sub> determinadas en los filtros de ceniza de pirita de PM<sub>10</sub>. Concentraciones expresadas en µg/m<sup>3</sup>.

Filtro	PT81	PT83
Material	Ceniza de Pirita	Ceniza de Pirita
PM	198	498
SiO <sub>2</sub>	22	31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	6
CaO	7	6
K <sub>2</sub> O	1.2	1.7
MgO	1.4	2.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67	309
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	1
TiO <sub>2</sub>	0.2	0.3
Na <sub>2</sub> O	2	6
SO <sub>3</sub>	8	20
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4	5
C <sub>total</sub>	34	20
Cl <sup>-</sup>	5	8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4	4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4	8
Suma	165	427
%	83	86

Tabla 5.2. Concentraciones de elementos traza determinadas en los filtros de PM<sub>10</sub> de ceniza de pirita. Concentraciones expresadas en ng/m<sup>3</sup>.

Ceniza de pirita				
	PT81	PT83	PT81	PT83
Li	4	5	La	1
Be	<0.1	<0.1	Ce	1
B	21	19	Pr	0.4
Sc	<0.1	<0.1	Nd	1
V	22	43	Sm	0.4
Cr	4	9	Eu	<0.1
Co	13	62	Gd	2
Ni	11	12	Tb	<0.1
Cu	7397	3091	Dy	2
Zn	2210	9150	Ho	<0.1
Ga	1	2	Er	<0.1
Ge	20	19	Tm	<0.1
As	370	1956	Yb	1
Se	2	15	Lu	<0.1
Rb	3	4	Hf	4
Sr	17	22	Ta	1
Y	1	0.2	W	2
Zr	105	169	Tl	6
Nb	0.2	0.3	Pb	1369
Cd	6	28	Bi	11
Sn	50	136	Th	1
Sb	65	307	U	1
Cs	<0.1	<0.1		
Ba	155	339		

## E.2. Ceniza de pirita sedimentable

La Tabla 5.3 muestra las concentraciones de óxidos mayoritarios, y elementos traza de la fracción sedimentable de las cenizas de pirita. Al igual que en el caso del filtro de PM<sub>10</sub>, los resultados muestran que el **componente mayoritario es el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (que constituye entre el 67-72% de este material). A partir del factor Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> hallado en la fracción sedimentable (5) se determinó el contenido de SiO<sub>2</sub> en PM<sub>10</sub>. Cabe decir que, la fracción indeterminada del material sedimentable (15% aprox) se debe al contenido en materia orgánica, tal y como se deduce del contenido en C<sub>total</sub> obtenido en el en el material en suspensión, que puede suponer hasta el 20% de la masa de PM<sub>10</sub>.

Por último, la caracterización de la porción sedimentable muestra que **los elementos traza que pueden identificarse como trazadores son Zn, Pb, Cu, As y Ba**. Indistintamente a los niveles de PM, las concentraciones de estos elementos en este material, hacen de él un material extremadamente perjudicial para los obreros que lo manipulan. Por ello se recomiendan todo tipo de medidas de seguridad tales como mascarillas, guantes, etc.

Tabla 5.3. Concentraciones de óxidos mayoritarios (expresadas en %) y elementos traza (expresadas en mg/kg) determinadas en las ceniza de pirita sedimentable.

Ceniza de pirita sedimentable							
	%		mg/kg				
<b>SiO<sub>2</sub></b>	7.2	4.8	<b>Li</b>	51	<b>5 La</b>	5	3
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.3	0.9	<b>Ba</b>	913	<b>577 Ce</b>	8	4
<b>CaO</b>	6.6	0.3	<b>Be</b>	0.2	<b>&lt;0.1 Pr</b>	1.1	<0.1
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	67	72	<b>B</b>	15	<b>5 Nd</b>	5	3
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.2	0.1	<b>Sc</b>	6	<b>1 Sm</b>	0.7	<0.1
<b>MgO</b>	0.4	0.3	<b>V</b>	57	<b>25 Eu</b>	0.3	<0.1
<b>MnO</b>	0.1	0.1	<b>Cr</b>	62	<b>27 Gd</b>	0.9	0.4
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.2	0.1	<b>Co</b>	230	<b>195 Tb</b>	0.1	<0.1
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.1	<0.1	<b>Ni</b>	42	<b>19 Dy</b>	0.6	<0.1
<b>SO<sub>3</sub></b>	2.7	2.9	<b>Cu</b>	4823	<b>4875 Ho</b>	0.1	<0.1
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.1	<0.1	<b>Zn</b>	11453	<b>12391 Er</b>	0.3	<0.1
<b>SUMA</b>	86	77	<b>Ga</b>	7	<b>5 Tm</b>	0.1	<0.1
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub></b>	9	15	<b>Ge</b>	1	<b>2 Yb</b>	0.3	<0.1
<b>SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.5	5.1	<b>As</b>	3399	<b>3051 Lu</b>	0.1	<0.1
			<b>Se</b>	74	<b>19 Hf</b>	0.3	0.3
			<b>Rb</b>	8	<b>5 Ta</b>	<0.1	0.6
			<b>Sr</b>	114	<b>11 W</b>	0.3	0.9
			<b>Y</b>	4	<b>2 Tl</b>	44	31
			<b>Zr</b>	8	<b>7 Pb</b>	8248	7429
			<b>Nb</b>	0.4	<b>0.3 Bi</b>	83	59
			<b>Mo</b>	11	<b>8 Th</b>	1	1
			<b>Cd</b>	30	<b>49 U</b>	2	1
			<b>Sn</b>	122			
			<b>Sb</b>	70			
			<b>Cs</b>	1	<0.1		



## 6. MINERAL DE MANGANESO

---

### A. Muestreo

La descarga del mineral de manganeso del buque a tierra se realiza mediante una grúa con cuchara. En tierra puede quedarse en forma de acopio temporal hasta que se cargan los camiones con una pala cargadora. Luego, los camiones transportan la mercancía directamente fuera del puerto.

El mineral de manganeso se transporta en forma de partículas sólidas de unos 5 cm de longitud (Figura 6.1) pero, aunque a priori este material no produce mucho polvo, el roce entre sí durante los procesos de transporte, carga y descarga, produce un material pulverolento que sedimenta alrededor de los acopios temporales de este mineral. Por ello, en este caso se muestreó el material sedimentable cercano al acopio de mineral de manganeso el día 28 de Mayo de 2003 (Figura 6.1).



Figura 6.1. Imagen del muestreo del mineral de manganeso sedimentable realizado el 28 de Mayo de 2003.

### B. Granulometría del material sedimentable

El material sedimentable recogido a unos 6 m del acopio era bastante grueso, por ello se tamizó a 250  $\mu\text{m}$  para el posterior análisis por medio del analizador láser. Tan sólo el 36 % del material estaba por debajo de 250  $\mu\text{m}$ . La Figura 6.2 muestra la distribución granulométrica de la fracción inferior a 250  $\mu\text{m}$ . Se caracteriza por una distribución gaussiana con un máximo entre 46-68  $\mu\text{m}$ . Los resultados muestran percentiles 10, 50 y 90 de 21, 60 y 162  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

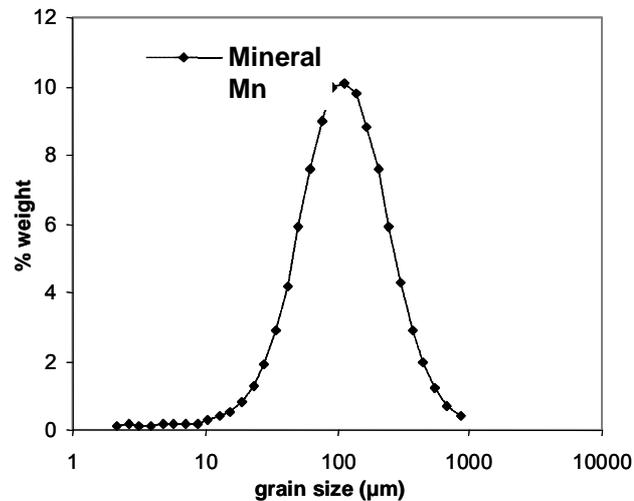


Figura 6.2. Distribución granulométrica de la citada fracción < a 250 μm de mineral de manganeso sedimentable.

### C. Morfología

#### C.1. Mineral de manganeso sedimentable

Como muestra las Figuras 6.3 y 6.4, la gran mayoría del polvo sedimentable del mineral de Mn están constituidas por partículas muy gruesas irregulares y angulosas con aspecto de 'lasca' con aristas muy marcadas, compuestas por Si y Mn, a veces con trazas de Al y Ti. Esta composición es perfectamente trazadora para la identificación de este tipo de material. La morfología es también bastante característica.

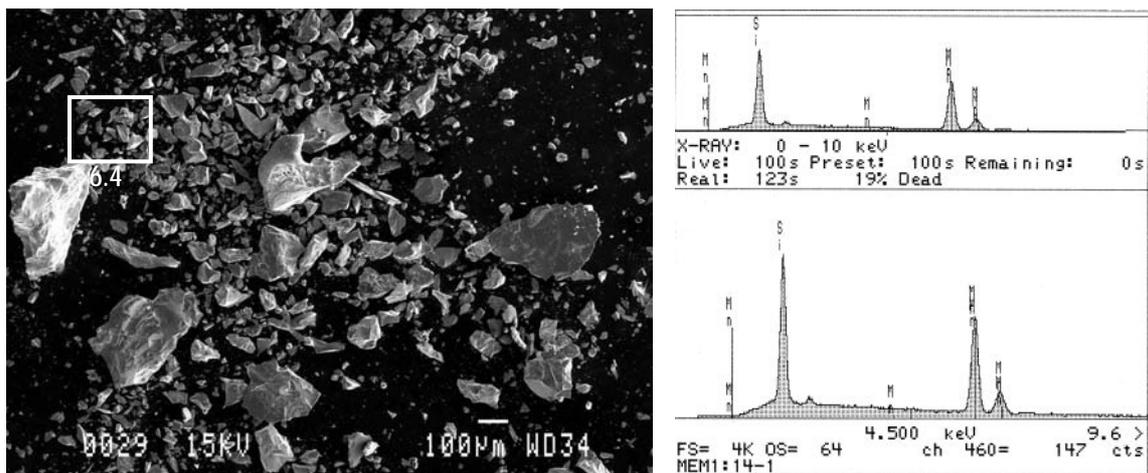


Figura 6.3. Micro-fotografías del SEM de partículas sedimentables de mineral de manganeso y análisis puntuales por EDX.

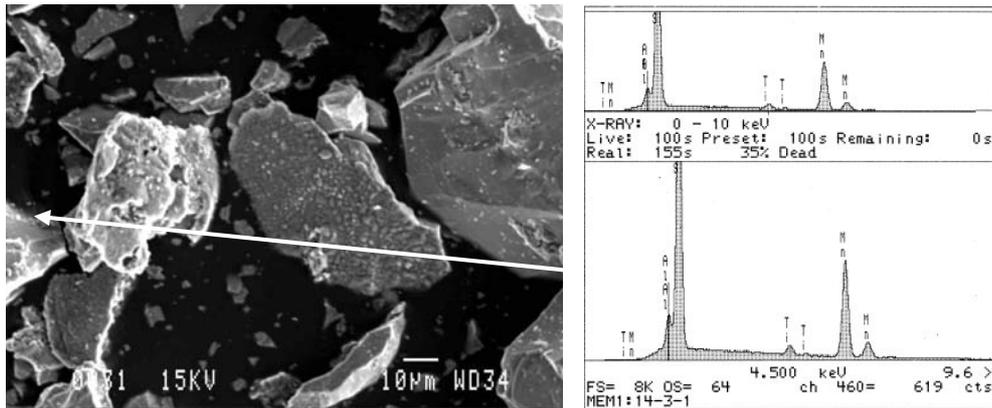


Figura 6.4. Micro-fotografías del SEM de partículas sedimentables de mineral de manganeso y análisis puntuales por EDX. Detalle de partículas de Figura 6.2.

#### D. Mineralogía

El análisis de DRX del polvo sedimentable de mineral de Mn muestra que éste está compuesto **predominantemente por siliciuro de manganeso MnSi**, con trazas de **otras variedades de siliciuro de Mn como Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> y Mn<sub>65.5</sub>Si<sub>14.5</sub>** (Figura 6.5). Esta mineralogía es claramente trazadora de este tipo de material debido a la peculiaridad de la misma.

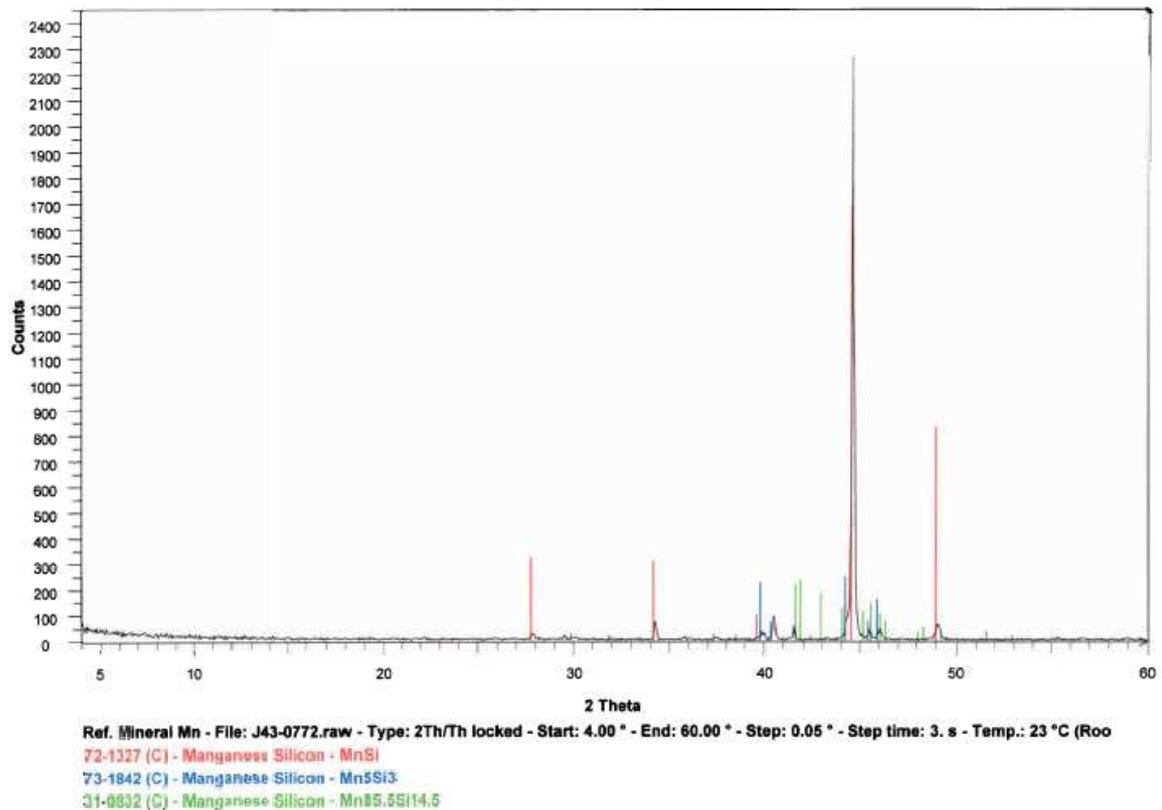


Figura 6.5. Espectro de DRX del polvo sedimentable de mineral de manganeso.

## E. Composición Química

### Mineral de manganeso sedimentable

La Tabla 6.3 muestra la composición química del mineral de manganeso sedimentable. Según estos resultados, la composición de este material viene determinada en un **57% por Mn, en un 28% por Si y en un 13% por Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Por tanto estos elementos son buenos trazadores para identificar este tipo de material.

Tabla 6.3. Concentraciones de elementos (Si y Mn) y óxidos mayoritarios (expresadas en %) y elementos traza (expresadas en mg/kg) determinadas en las mineral de manganeso sedimentable.

Mineral de manganeso sedimentable					
	%	mg/kg			
<b>Si</b>	27.9	<b>Li</b>	1	<b>La</b>	1
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.2	<b>Ba</b>	159	<b>Ce</b>	3
<b>CaO</b>	0.3	<b>Be</b>	0.1	<b>Pr</b>	0.3
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13.2	<b>B</b>	150	<b>Nd</b>	1
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<0.1	<b>Sc</b>	1	<b>Sm</b>	0.2
<b>MgO</b>	0.1	<b>V</b>	17	<b>Eu</b>	0.1
<b>Mn</b>	56.8	<b>Cr</b>	144	<b>Gd</b>	0.2
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<0.1	<b>Co</b>	100	<b>Tb</b>	<0.1
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.1	<b>Ni</b>	77	<b>Dy</b>	0.2
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.2	<b>Cu</b>	70	<b>Ho</b>	<0.1
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.8	<b>Zn</b>	36	<b>Er</b>	0.1
<b>SUMA</b>	99.6	<b>Ga</b>	66	<b>Tm</b>	<0.1
		<b>Ge</b>	0.3	<b>Yb</b>	0.1
		<b>As</b>	1	<b>Lu</b>	<0.1
		<b>Se</b>	<0.1	<b>Hf</b>	<0.1
		<b>Rb</b>	1	<b>Ta</b>	<0.1
		<b>Sr</b>	39	<b>W</b>	<0.1
		<b>Y</b>	1	<b>Tl</b>	<0.1
		<b>Zr</b>	1	<b>Pb</b>	7
		<b>Nb</b>	0.3	<b>Bi</b>	0.4
		<b>Mo</b>	<0.1	<b>Th</b>	0.2
		<b>Cd</b>	0.3	<b>U</b>	0.1
		<b>Sn</b>	<0.1		
		<b>Sb</b>	<0.1		
		<b>Cs</b>	0.1		

## 7. CARBÓN DE COQUE

---

### A. Muestreo

El muestreo de las emisiones de material pulverulento procedente de la manipulación del carbón de coque de petróleo se realizó el 28 de Mayo de 2003 en la zona interior del muelle de Catalunya. Aquí, existe una planta clasificadora de carbón (15.000 m<sup>2</sup>), cuyo titular es la empresa GARCÍA-MUNTÉ ENERGÍA, S. L., donde se manipula el carbón de coque. Sus operaciones de cribado son las que producen mayores emisiones de polvo.

Como se refleja en la Figura 7.1 el muestreo se centró en las emisiones por resuspensión de material sedimentado, principalmente acumulado en las vías interiores del parque por pérdidas de finos de carbón de los camiones, en las emisiones durante la carga de los mismos, así como en las emisiones fugitivas de las parvas de acopio.

Se procedió al muestreo tanto del material sedimentable como de las partículas en suspensión (PM<sub>10</sub>).



Figura 7.1. Planta clasificadora de carbón de coque de petróleo en el muelle de Catalunya, mostrando emisiones fugitivas y equipos de muestreo.

## B. Granulometría del material sedimentable

El material sedimentable del carbón de coque se tamizó a 250  $\mu\text{m}$  para el posterior análisis granulométrico mediante del analizador láser. El 44.4 % del material sedimentable recogido estaba por debajo de 250  $\mu\text{m}$ . La Figura 7.2 muestra la distribución granulométrica de la citada fracción. Como muestra esta Figura, dicha fracción caracteriza por una distribución gaussiana asimétrica con un máximo sobre las 110-200  $\mu\text{m}$ . Los resultados muestran percentiles 10, 50 y 90 de 13, 104 y 258  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

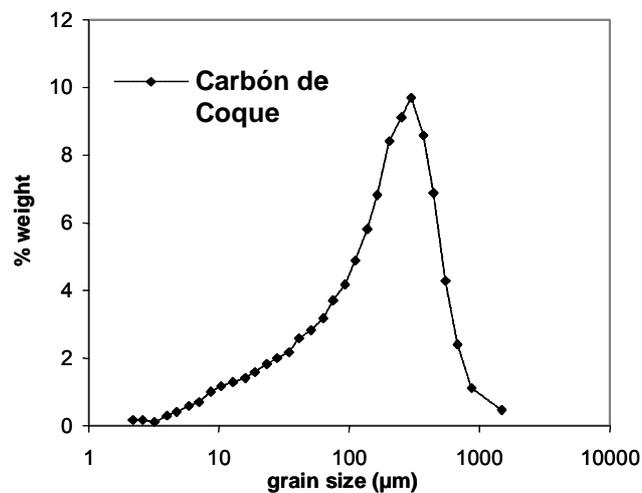


Figura 7.2. Distribución granulométrica de la fracción < 250  $\mu\text{m}$  de carbón de coque sedimentable.

## C. Morfología

### C.1. Carbón de coque sedimentable

Este tipo de polvo sedimentable se caracteriza por un gran número de partículas de geometría muy irregular sub-angulosa y con tamaño < 10  $\mu\text{m}$ . El carbono no se puede detectar en el espectro EDX, pero se aprecian otros tipos de elementos como S, Si y Ca (Figura 7.3).

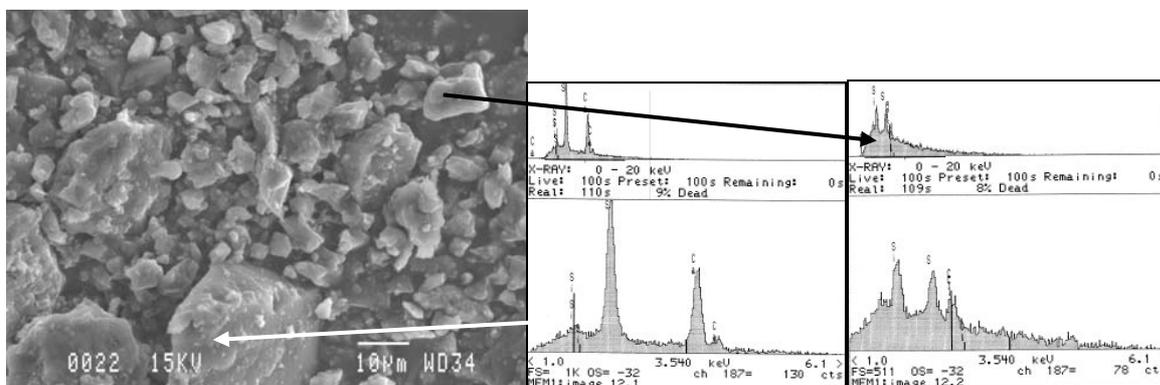


Figura 7.3. Micro-fotografía del SEM del polvo sedimentable de carbón de coque con análisis EDX puntual.

## C.2. Carbón de coque en suspensión (PM<sub>10</sub>)

Tal y como muestra la Figura 7.4, el material de coque de carbón en suspensión es similar al sedimentable. Este se caracteriza por un gran número de partículas de geometría muy irregular con tamaño < 10 µm. Igual que en el caso anterior, el carbono no se detecta en el espectro EDX, pero se identifica S, Si y Ca (Figura 7.4). **El S se detecta en el 95 % de las partículas.**

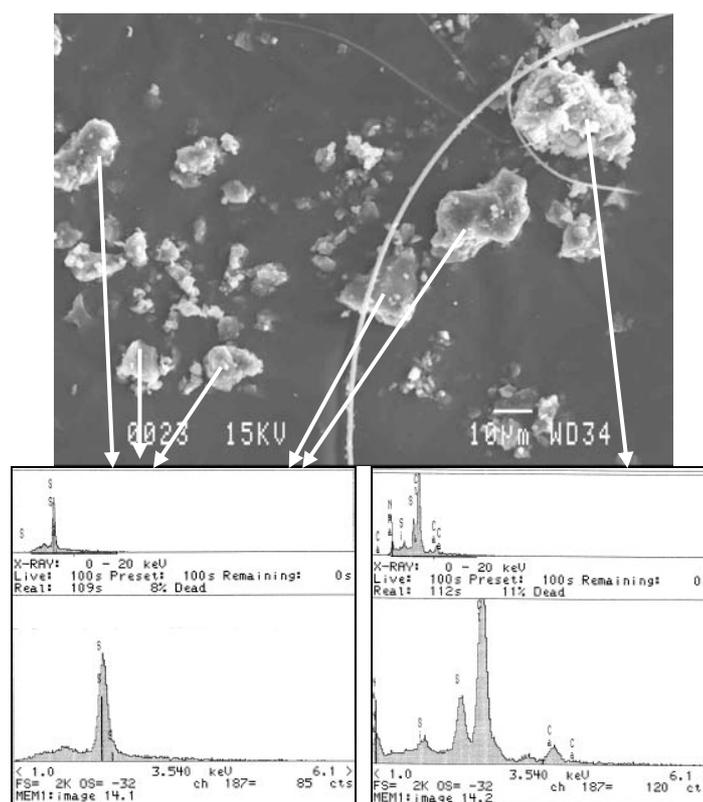


Figura 7.4. Micro-fotografía del SEM de partículas de la muestra de PM<sub>10</sub> de emisiones carbón de coque con análisis EDX puntual.

## D. Mineralogía

El material sedimentable de coque de carbón está compuesto principalmente por materia carbonosa amorfa de naturaleza grafitica como se deduce del **elevado halo de fondo de DRX entre 20 y 30° de 2 theta, típico de carbones, mucho más desplazado hacia 20° en el caso de los cereales. Además, se identifican impurezas de sulfato cálcico (anhidrita (CaSO<sub>4</sub>)), calcita y dolomita (CaCO<sub>3</sub> y CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)** (Figura 7.5). Estos minerales son bastante comunes en otros materiales y por tanto poco trazadores.

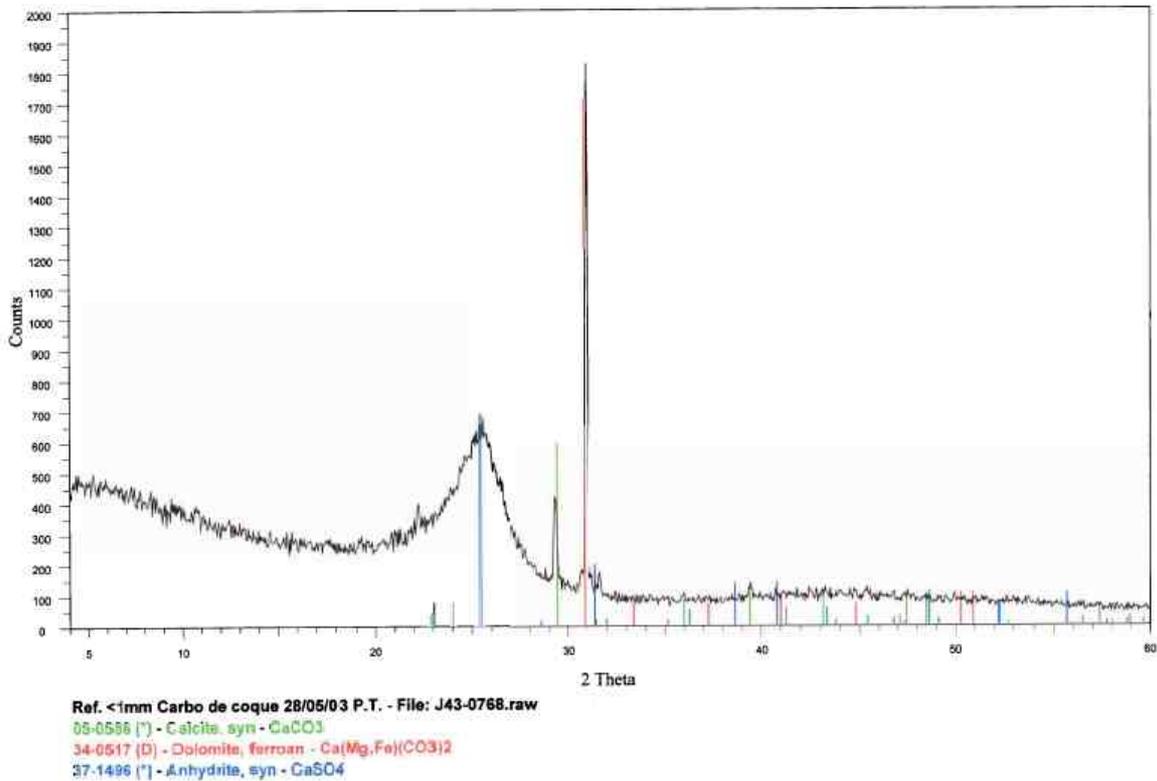


Figura 7.5. Difractograma de DRX del carbón de coque sedimentable.

## E. Composición Química

### E.1. Muestras de coque de carbón en suspensión (PM<sub>10</sub>)

La Tabla 7.1 muestra los niveles de PM<sub>10</sub> extraordinariamente elevados registrados durante el muestreo en las inmediaciones de los puntos de emisión por manipulación de carbón de coque, así como las concentraciones de óxidos mayoritarios, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y C<sub>total</sub> determinadas en los filtros. Los resultados muestran una composición orgánica mayoritaria, contribuyendo el C<sub>total</sub> al 80% del PM<sub>10</sub>. Por tanto este es el mejor trazador de este tipo de emisiones.

Como muestran las Tablas 7.1 y 7.2, además del C<sub>total</sub>, otro trazador de este material es el V, y en menor proporción S, Ni y Zn. Por tanto, elevadas concentraciones de C<sub>total</sub>, V, Ni, Zn y S se podrían deber a estas emisiones.

Tabla 7.1. Concentraciones de óxidos mayoritarios,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{C}_{\text{total}}$  determinadas en los filtros de carbón de coque de  $\text{PM}_{10}$ . Concentraciones expresadas en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

<b>Filtro</b>	<b>PT69</b>	<b>PT68</b>
<b>Material</b>	<b>C. coque</b>	<b>C. coque</b>
<b>PM</b>	10344	16700
<b>SiO<sub>2</sub></b>	727	1500
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	193	291
<b>CaO</b>	150	168
<b>K<sub>2</sub>O</b>	11	11
<b>MgO</b>	21	25
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	32	87
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	9	20
<b>TiO<sub>2</sub></b>	9	72
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	55	42
<b>SO<sub>3</sub></b>	799	299
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	0.4	1.5
<b>C<sub>total</sub></b>	8364	9606
<b>Cl<sup>-</sup></b>	34	64
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	18	<1
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	26	30
<b>Suma</b>	10422	12187
<b>%</b>	101	73

Tabla 7.2. Concentraciones de elementos traza determinadas en los filtros de  $\text{PM}_{10}$  de carbón de coque. Concentraciones expresadas en  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

	<b>carbón de coque</b>		<b>carbón de coque</b>	
	<b>PT69</b>	<b>PT68</b>	<b>PT69</b>	<b>PT68</b>
<b>Li</b>	69	510	<b>La</b>	24
<b>Be</b>	13	17	<b>Ce</b>	32
<b>B</b>	935	980	<b>Pr</b>	5
<b>Sc</b>	594	190	<b>Nd</b>	15
<b>V</b>	10443	9386	<b>Sm</b>	<0.5
<b>Cr</b>	124	683	<b>Eu</b>	<0.5
<b>Co</b>	29	49	<b>Gd</b>	6
<b>Ni</b>	1915	1677	<b>Tb</b>	9
<b>Cu</b>	296	<1	<b>Dy</b>	8
<b>Zn</b>	1181	889	<b>Ho</b>	<0.5
<b>Ga</b>	52	340	<b>Er</b>	6
<b>Ge</b>	<1	<1	<b>Tm</b>	<0.5
<b>As</b>	87	60	<b>Yb</b>	7
<b>Se</b>	<1	99	<b>Lu</b>	<0.5
<b>Rb</b>	27	34	<b>Hf</b>	56
<b>Sr</b>	383	612	<b>Ta</b>	182
<b>Y</b>	26	138	<b>W</b>	<0.5
<b>Zr</b>	545	301	<b>Tl</b>	18
<b>Nb</b>	102	91	<b>Pb</b>	486
<b>Mo</b>	<1	<1	<b>Bi</b>	12
<b>Cd</b>	<1	<1	<b>Th</b>	23
<b>Sn</b>	61	159	<b>U</b>	15
<b>Sb</b>	48	10		
<b>Cs</b>	<1	<1		
<b>Ba</b>	208	3006		

## E.2. Muestra de carbón de coque sedimentable

Las concentraciones de óxidos mayoritarios (expresadas en %) y elementos traza (expresadas en mg/kg) determinadas en el carbón de coque sedimentable se resumen en la Tabla 7.3. El porcentaje de material indeterminado corresponde un 97 %, lo que indica una **composición orgánica mayoritaria. También son características de este material, las altas concentraciones determinadas en algunos elementos traza (V, Ni, Cu y Zn).**

Tabla 7.3. Concentraciones de óxidos mayoritarios (expresadas en %) y elementos traza (expresadas en mg/kg) determinadas en el carbón de coque sedimentable.

Carbón de coque sedimentable					
	%	mg/kg			
SiO <sub>2</sub>	0.8	Li	0.5	La	0.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	Ba	12	Ce	0.9
CaO	0.8	Be	<0.1	Pr	0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	B	<0.1	Nd	0.6
K <sub>2</sub> O	0.1	Sc	0.1	Sm	0.1
MgO	0.2	V	949	Eu	<0.1
MnO	<0.1	Cr	4	Gd	0.1
Na <sub>2</sub> O	0.2	Co	2	Tb	<0.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.1	Ni	281	Dy	0.1
SO <sub>3</sub>	0.4	Cu	286	Ho	<0.1
TiO <sub>2</sub>	<0.1	Zn	203	Er	0.1
SUMA	2.8	Ga	1	Tm	<0.1
		Ge	0.1	Yb	0.1
		As	2	Lu	<0.1
		Se	<0.1	Hf	<0.1
		Rb	0.8	Ta	<0.1
		Sr	21	W	0.2
		Y	0.8	Tl	0.1
		Zr	0.9	Pb	20
		Nb	0.1	Bi	0.1
		Mo	8	Th	0.1
		Cd	0.1	U	0.3
		Sn	1		
		Sb	0.3		
		Cs	<0.1		

## 8. FINO DE SILICO-MANGANESO

### A. Muestreo

Las operaciones seleccionadas para el muestreo fueron la descarga, mediante grúas con cucharas, y su apilamiento en 2 grandes parvas. Una vez depositado en tierra, una pala cargadora va llenando los camiones que después trasladan la mercancía al lugar de destino fuera del puerto. Se realizaron 3 tipos de muestreo para este material, en los días 3 y 5 de Junio de 2003, en el muelle de Aragón y Castilla. A continuación se describen los 3 tipos de muestreo:

- En primer lugar se realizó una primera medida en las proximidades de la operación (60 m) siguiendo la dirección predominante del viento ( $95^\circ$ ) en el muelle de Aragón el día 3 de Junio. La operación muestreada en este caso fue la descarga de los finos del barco, con cucharones, y su apilamiento en 2 grandes parvas (Figura 8.1). La frecuencia de descarga de los cucharones era desde 1' 45" hasta 2'30". Se muestreó material sedimentable depositado a 8 m de las parvas.
- La medida se realizó unas 2h más tarde del mismo día pero en este caso, aprovechando la velocidad y dirección del viento, se instalaron los 3 espectrómetros láser en paralelo en el muelle de Castilla, a 300m de la descarga, tal y como muestra la Figura 8.2. En esos momentos la velocidad del viento era de 3.6 m/s y había 2 focos de emisión: a) las cucharadas de descarga del barco a la grúa y a la parva y b) una pala que cargaba el material en los camiones.
- El muestreo de  $PM_{10}$  se realizó el día 5 de Junio en el muelle de Aragón, durante la carga del material a los camiones, y simultáneamente se muestreó con un captador de  $PM_{10}$ , situado a 60 m de la carga de camiones (Figura 8.3).

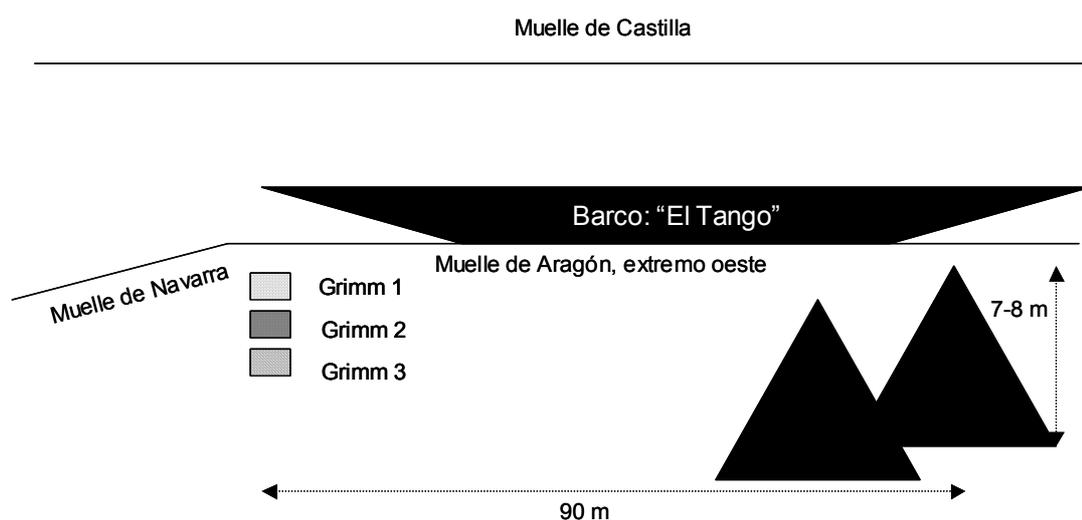


Figura 8.1. Situación de los espectrómetros láser para la medida de niveles de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$  alrededor de la descarga de finos de manganeso, el día 3 de Junio de 2003 (primeras medidas).

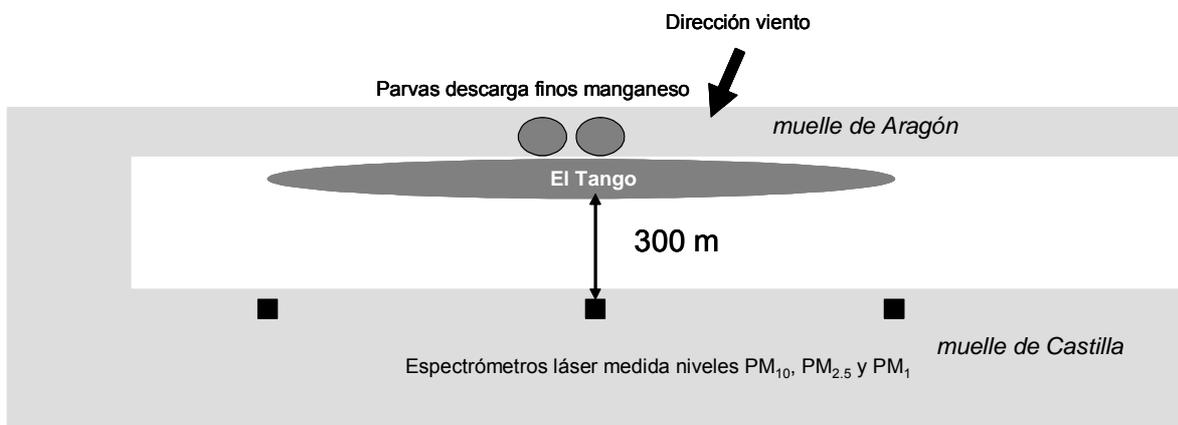


Figura 8.2. Situación del espectrómetro láser para la medida de niveles de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$  alrededor de la descarga de finos de manganeso, el día 3 de Junio de 2003 (segundas medidas). La zona de ubicación de los equipos corresponde al muelle de Castilla-Sur y al fondo el se ubica el muelle de Aragón, donde se está realizando la descarga.

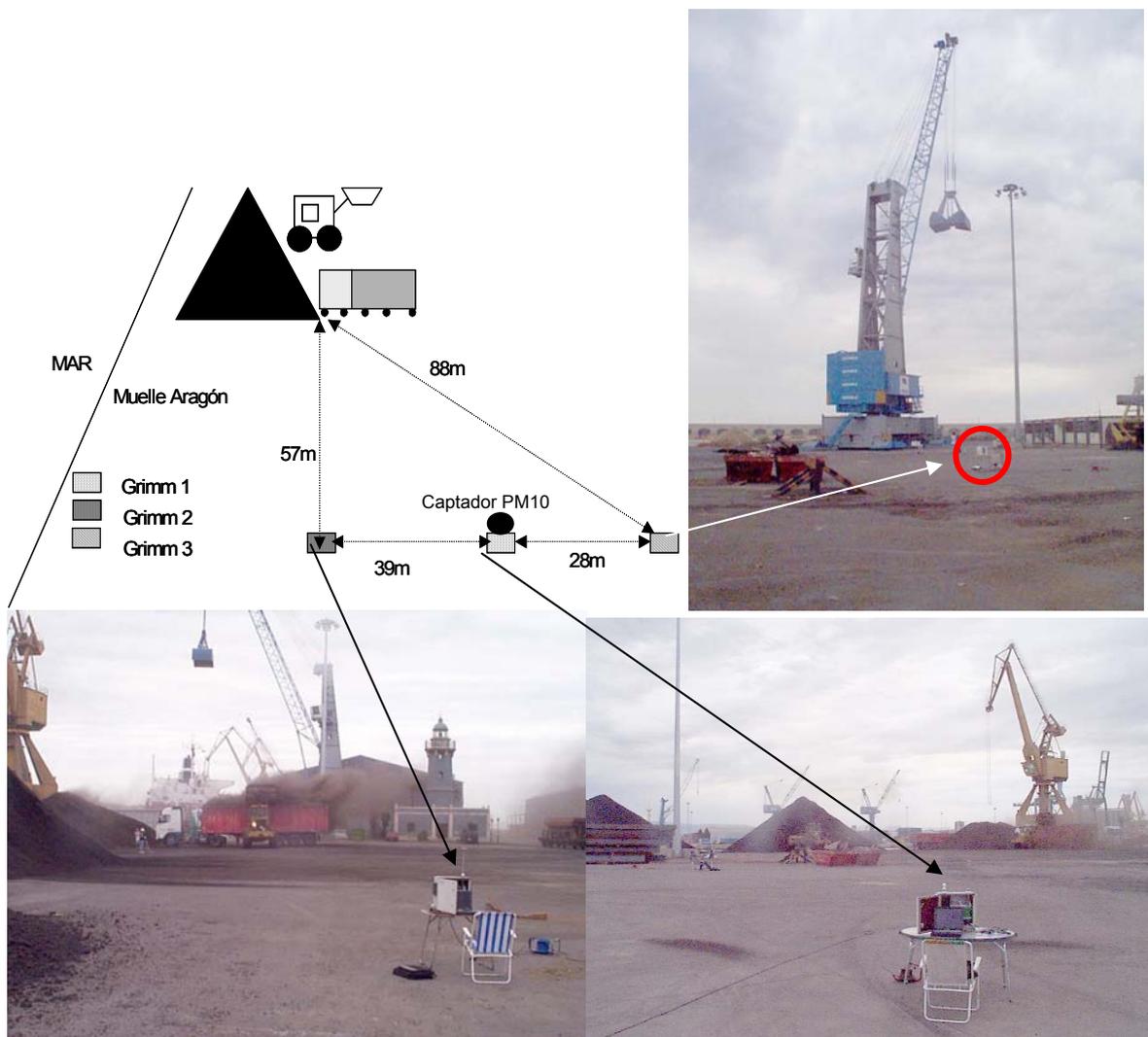


Figura 8.3. Situación del muestreo de  $PM_{10}$  en descarga de finos de manganeso, el día 5 de Junio de 2003, en la explanada del Faro del muelle de Aragón.

## B. Granulometría del material sedimentable

El material sedimentable del denominado “fino de silico-manganeso” se tamizó a  $250\ \mu\text{m}$  para el posterior análisis por medio del analizador láser. El 44.8 % del material es más fino de  $250\ \mu\text{m}$ . La Figura 8.4 muestra la distribución granulométrica de la citada fracción inferior a  $250\ \mu\text{m}$ . Se caracteriza por una distribución gaussiana con un máximo sobre las  $46\text{-}68\ \mu\text{m}$ . Los resultados muestran percentiles 10, 50 y 90 de  $12$ ,  $52$  y  $160\ \mu\text{m}$ , respectivamente.

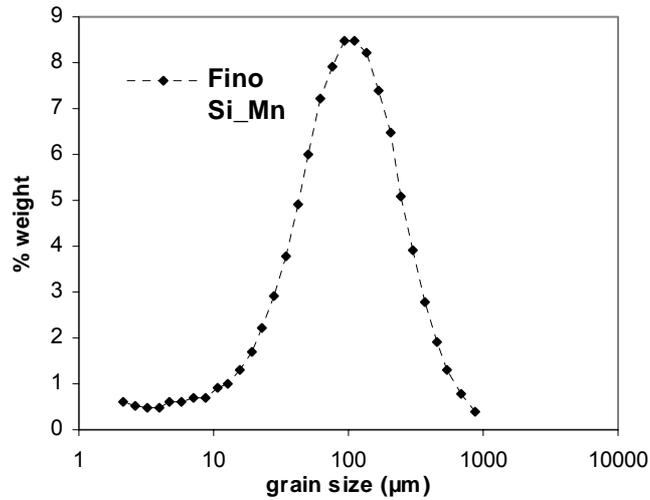


Figura 8.4. Distribución granulométrica de la fracción < 250 μm de “fino de silico-manganeso” sedimentable.

## C. Morfología

### C.1. Fino de silico-manganeso sedimentable

De manera muy similar al mineral de manganeso, tal como muestra la Figura 8.5, la gran mayoría del polvo sedimentable del “fino de Si-Mn” está constituido por partículas muy gruesas irregulares con aspecto de ‘lasca’ con aristas muy marcadas, **compuestas de Si y Mn muy puro. Esta composición es perfectamente trazadora para la identificación de este tipo de material. La morfología es también bastante característica.**

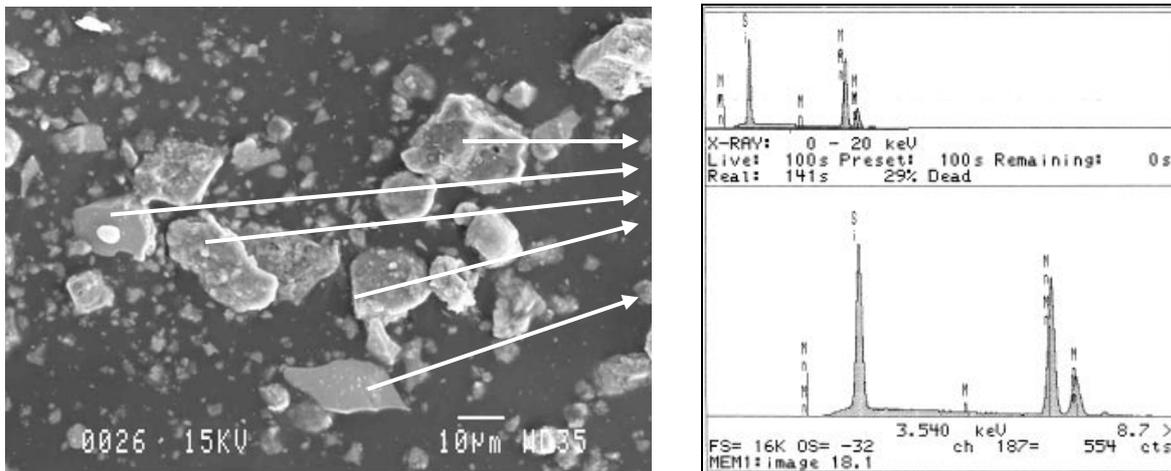


Figura 8.5. Microfotografía de la fracción sedimentable del “fino de Si-Mn” con análisis puntual SEM-EDX.

### C.2. Fino de silico-manganeso en suspensión (PM<sub>10</sub>)

Como muestra la Figura 8.6, la morfología del material en suspensión del “fino de Si-Mn” está constituido por partículas muy finas con aspecto de ‘lasca’ y aristas

muy marcadas. Su composición se caracteriza también por Si y Mn con bajo contenido en impurezas.

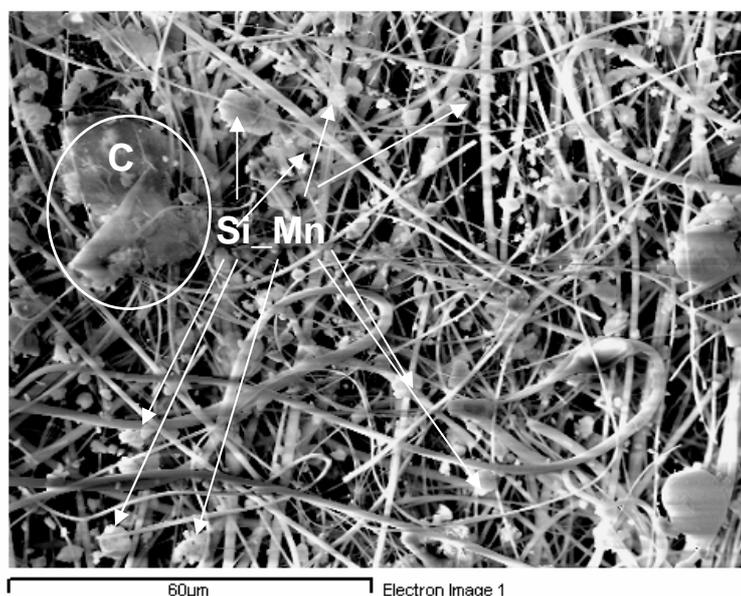


Figura 8.6. Microfotografía de la fracción en suspensión  $PM_{10}$  del “fino de Si-Mn”. Exceptuando la partícula de C, el resto están constituidas de Si y Mn.

#### D. Mineralogía

Como se observa en la Figura 8.7, el análisis de DRX muestra que el polvo de “finos de Si-Mn” es un material muy poco cristalino, probablemente constituido por fases Si-Mn amorfas originadas por un posible tratamiento térmico. Solamente se detectan trazas de fases cristalinas, tales como cuarzo ( $SiO_2$ ), siliciuro de manganeso ( $Mn_5Si$ ) o silicato de manganeso ( $Mn_2SiO_4$ ). Aunque de composición química similar al mineral de manganeso, el bajo contenido de fases cristalinas del “fino de Si-Mn” es una característica diferencial respecto a los elevados contenidos en siliciuro de manganeso cristalino del mineral de manganeso. **La presencia de trazas de silicato de manganeso en el fino también es característica del “fino de Si-Mn”.**

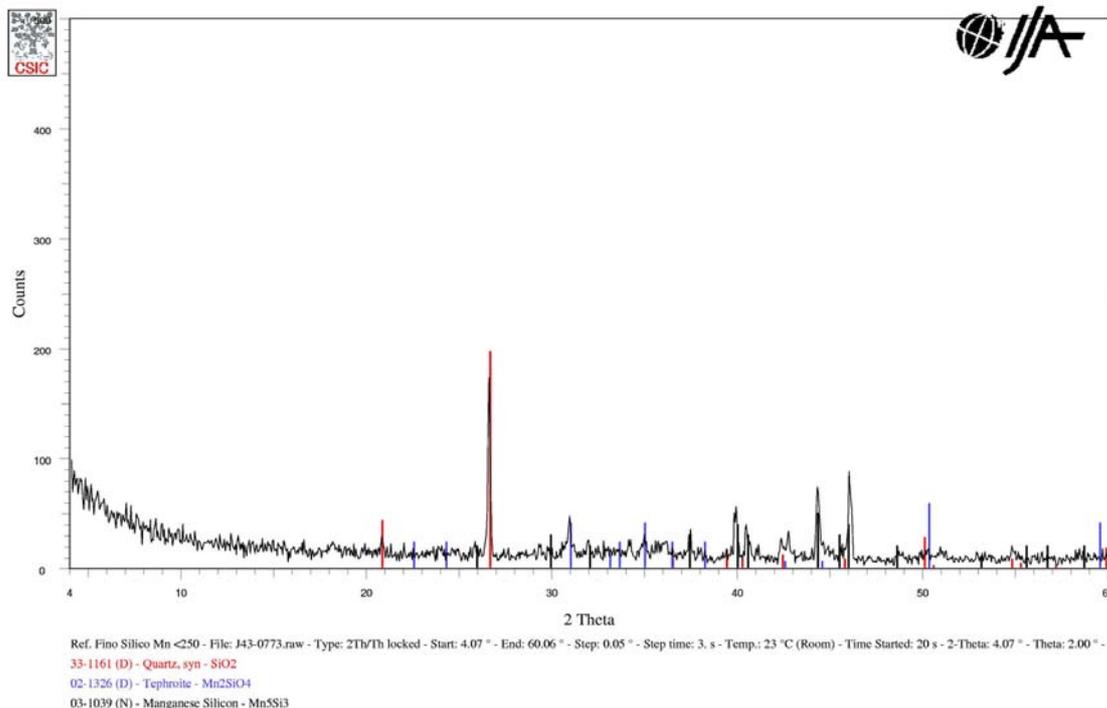


Figura 8.7. Difractograma DRX del material sedimentable de “fino de Si-Mn”.

## E. Composición Química

### E.1. Muestras de finos de Si-Mn en suspensión (PM<sub>10</sub>)

La Tabla 8.1 muestra los niveles de PM<sub>10</sub>, y de sus componentes, registrados durante el muestreo en las inmediaciones de los puntos de emisión por la manipulación de finos de Si-Mn. Según estos resultados, la composición de este material viene determinada en un **25% por Mn, en un 10% por C<sub>total</sub>, en un 9% por Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en un 6% por Si. Por tanto estos elementos son buenos trazadores de este tipo de emisiones.**

La Tabla 8.2 muestra los resultados de las concentraciones de los elementos traza determinadas en los filtros de PM<sub>10</sub> de finos de Si-Mn. Los niveles de estos elementos no son relativamente elevados respecto al resto de materiales.

Tabla 8.1. Concentraciones de óxidos mayoritarios, Si, Mn, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y C<sub>total</sub> determinadas en el filtros de fino de silico-manganeso. Concentraciones expresadas en µg/m<sup>3</sup>.

<b>Filtro</b>	<b>PT24</b>
<b>Material</b>	<b>Fino de Si-Mn</b>
PM	1243
Si	73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20
CaO	60
K <sub>2</sub> O	4.7
MgO	9.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.9
TiO <sub>2</sub>	1.6
Na <sub>2</sub> O	3.4
SO <sub>3</sub>	22.7
Mn	311
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.4
C <sub>total</sub>	125
Cl <sup>-</sup>	37
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8
Suma	783
%	63

Tabla 8.2. Concentraciones de elementos traza determinadas en los filtros de PM<sub>10</sub> de fino de silicomanganeso. Concentraciones expresadas en ng/m<sup>3</sup>.

<b>Fino de Si-Mn</b>			
<b>PT24</b>			
Li	14	La	12
Be	4	Ce	20
B	62	Pr	3
Sc	65	Nd	12
V	66	Sm	<0.1
Cr	119	Eu	<0.1
Co	67	Gd	1
Ni	56	Tb	2
Cu	260	Dy	3
Zn	575	Ho	<0.1
Ga	360	Er	2
Ge	8	Tm	<0.1
As	30	Yb	<0.1
Se	0	Lu	<0.1
Rb	9	Hf	15
Sr	202	Ta	7
Y	8	W	1
Zr	297	Tl	4
Nb	16	Pb	153
Mo	0	Bi	3
Cd	9	Th	8
Sn	36	U	5
Sb	13		
Cs	0		
Ba	681		

## E.2. Muestra de fino de silicomanganeso sedimentable

La Tabla 8.3 muestra la caracterización química del fino de silicomanganeso. Según estos resultados, la composición de este material viene determinada en un **61% por Mn**, un **19% por Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** y por un **14 % de Si**. Por ello, estos elementos pueden considerarse trazadores de este tipo de emisiones.

Tabla 8.3. Concentraciones de óxidos mayoritarios (expresadas en %) y elementos traza (expresadas en mg/kg) determinadas en el fino de silicomanganeso sedimentable.

Fino de silicomanganeso					
%		mg/kg			
<b>Si</b>	14	<b>Li</b>	0.2	<b>La</b>	1
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.2	<b>Ba</b>	10	<b>Ce</b>	4
<b>CaO</b>	0.6	<b>Be</b>	<0.1	<b>Pr</b>	0.4
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	19	<b>B</b>	22	<b>Nd</b>	2
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.1	<b>Sc</b>	2	<b>Sm</b>	0.3
<b>MgO</b>	0.2	<b>V</b>	4	<b>Eu</b>	<0.1
<b>Mn</b>	61	<b>Cr</b>	<0.1	<b>Gd</b>	0.3
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<0.1	<b>Co</b>	73	<b>Tb</b>	<0.1
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<0.1	<b>Ni</b>	182	<b>Dy</b>	0.2
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.2	<b>Cu</b>	200	<b>Ho</b>	<0.1
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.1	<b>Zn</b>	52	<b>Er</b>	0.1
<b>SUMA</b>	96	<b>Ga</b>	11	<b>Tm</b>	<0.1
		<b>Ge</b>	0.1	<b>Yb</b>	<0.1
		<b>As</b>	0.1	<b>Lu</b>	<0.1
		<b>Se</b>	<0.1	<b>Hf</b>	0.2
		<b>Rb</b>	0.3	<b>Ta</b>	<0.1
		<b>Sr</b>	10	<b>W</b>	<0.1
		<b>Y</b>	0.4	<b>Tl</b>	<0.1
		<b>Zr</b>	26	<b>Pb</b>	7
		<b>Nb</b>	<0.1	<b>Bi</b>	<0.1
		<b>Mo</b>	<0.1	<b>Th</b>	0.1
		<b>Cd</b>	0.1	<b>U</b>	2
		<b>Sn</b>	<0.1		
		<b>Sb</b>	0.1		
		<b>Cs</b>	<0.1		

## **F. Granulometría y niveles del material en suspensión**

Las medidas de niveles de PM alrededor de la descarga de “finos de Si-Mn” se llevó a cabo el día 5 de Junio de 2003. La descarga desde el barco se efectuó por medio de cucharones, y los finos se acumularon en 2 parvas de ente 7-8 m de altura. Los equipos de medida de niveles de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> se situaron a una distancia aproximada de 60 m de las parvas. Se detectaron dos focos de emisión: los cucharones de descarga desde el barco y una pala de carga del material en camiones desde la parva.

La Figura 8.8 indica que al inicio del periodo de muestreo el espectrómetro láser registró un importante impacto de las emisiones de material particulado, que se mantuvo durante aproximadamente 6 minutos y durante el cual se alcanzaron valores máximos de 8774 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, 2887 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup> y 1238 µgPM<sub>1</sub>/m<sup>3</sup> (Tabla 2.Anexo) con base a medidas de

6" a una distancia de 300 m del foco emisor. La granulometría de estas partículas es relativamente gruesa, al obtenerse ratios  $PM_{2.5}/PM_{10}=0.33$ ,  $PM_1/PM_{2.5}=0.43$  y  $PM_1/PM_{10}=0.14$  (Tabla 2 Anexo). Sin embargo, los niveles de las fracciones finas alcanzados son extremadamente elevados ( $>1000 \mu\text{g}PM_1/\text{m}^3$  con base a medidas de 6" a 300 m de la emisión). Posteriormente, se registran descargas periódicas coincidentes con el vaciado de los cucharones a intervalos de 1'40"-2'00", cuya duración aproximada es de 3'-4'. Los niveles de partículas registrados durante estas descargas son inferiores a los descritos anteriormente, alcanzándose en promedio niveles máximos de entre 2000-3000  $\mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ , 100-200  $\mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$  y 50-100  $\mu\text{g}PM_1/\text{m}^3$  a distancias de 300 m de la emisión. La granulometría durante estas descargas es ligeramente más fina ( $PM_{2.5}/PM_{10}=0.10$ ;  $PM_1/PM_{2.5}=0.58$ ;  $PM_1/PM_{10}=0.06$ ), aunque se mantiene dentro del rango de partículas gruesas (Tabla 1 Anexo).

Medidas realizadas a la conclusión de la descarga revelaron que los niveles de fondo en el puerto durante estas medidas son aproximadamente 20-25  $\mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ , 15-18  $\mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$  y 10-14  $\mu\text{g}PM_1/\text{m}^3$ .

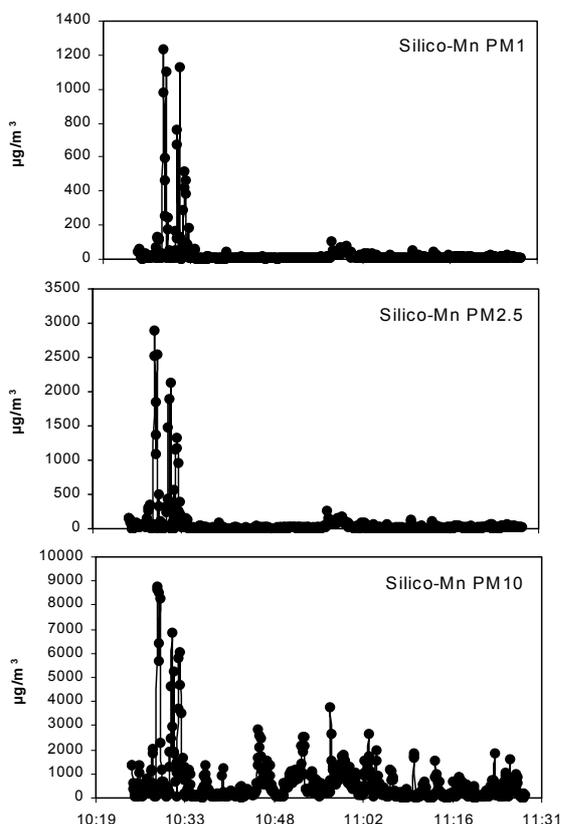


Figura 8.8. Niveles de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$  registrados entre las 10:25 y las 11:28 h durante la descarga de "finos de Si-Mn" efectuada el día 5 de Junio de 2003



## 9. ALFALFA

### A. Muestreo

La operación seleccionada para el estudio de este material fue la carga con cuchara desde parvas amontonadas en el muelle de carga (muelle de Castilla), procedentes del acopio de material transportado por camiones que se realizó el 3 de Junio de 2003 (Figura 9.1). Las parvas median 1.5 m de altura y el material sedimentable se muestreó a 10 m de las parvas.

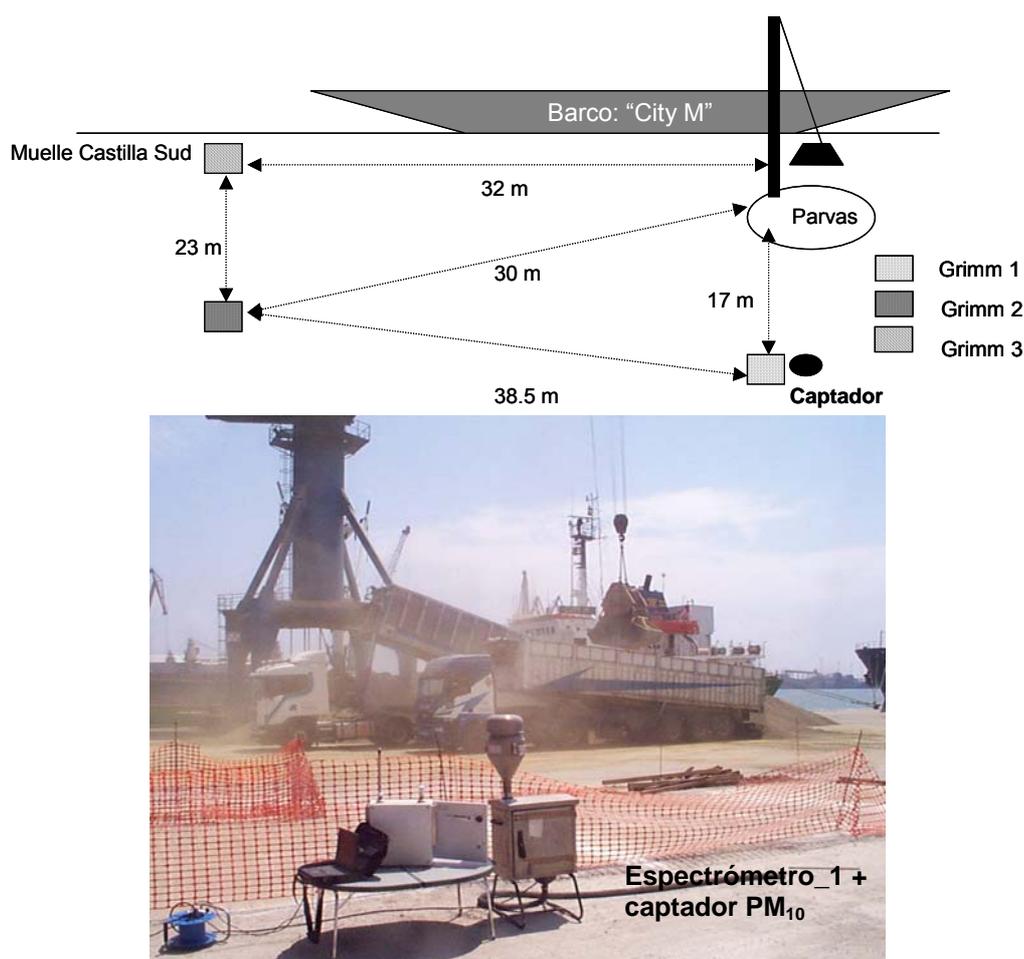


Figura 9.1. Panorámica de las medidas y muestreo de los niveles de partículas en suspensión durante la carga de alfalfa con captador de PM<sub>10</sub> y espectrómetro láser.

### B. Granulometría del material sedimentable

El material sedimentable de alfalfa es grueso, y por tanto se tamizó a 250  $\mu\text{m}$  para el posterior análisis por medio del analizador láser. El 41.57 % del material está por debajo de 250  $\mu\text{m}$ . La Figura 9.2 muestra la distribución granulométrica de la citada fracción inferior a 250  $\mu\text{m}$ . Se caracteriza por una distribución gaussiana asimétrica con un máximo sobre las 167-248  $\mu\text{m}$ . Los resultados muestran percentiles 10, 50 y 90 de 46, 172 y 388  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

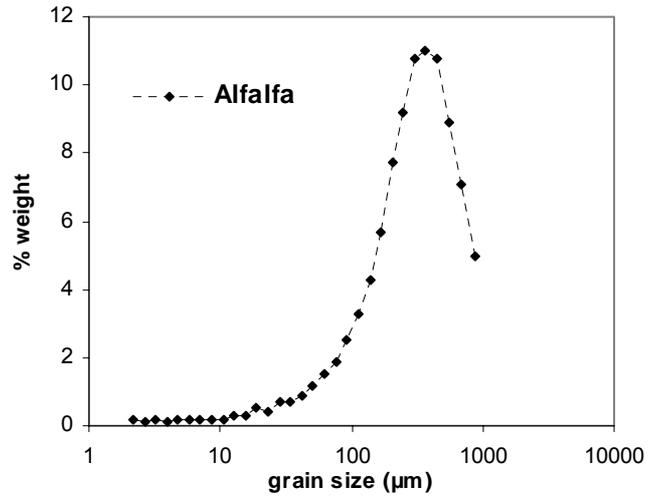


Figura 9.2. Distribución granulométrica de la fracción < 250 µm de alfalfa sedimentable.

## C. Morfología

### C.1. Alfalfa sedimentable

La Figura 9.3 muestra que el material sedimentable muestreado alrededor de la descarga de alfalfa está constituido por partículas muy irregulares, compuesto por una matriz orgánica con trazas de micronutrientes tales como Ca, K, Cl, Si, S.

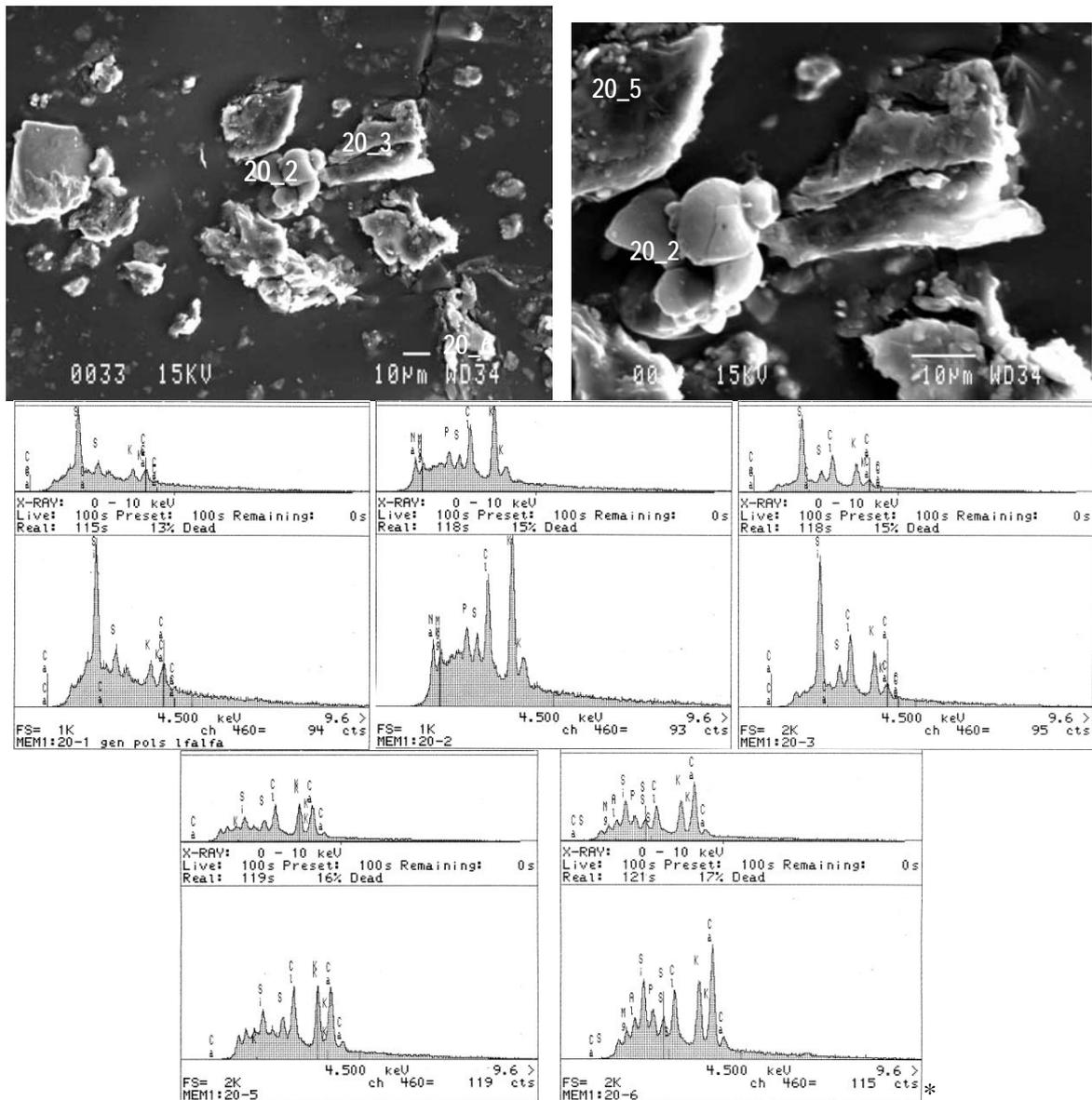


Figura 9.3. Microfotografías de material sedimentable de alfalfa con diversos análisis puntuales SEM-EDX.

### C.2. Alfalfa en suspensión (PM<sub>10</sub>)

La Figura 9.4 muestra que el material en suspensión PM<sub>10</sub> muestreado alrededor de la descarga de alfalfa es muy similar al sedimentable, y está constituido por partículas finas de morfología muy irregular, compuesto por una matriz orgánica con trazas de micronutrientes tales como Ca, K, Cl, Si, S.

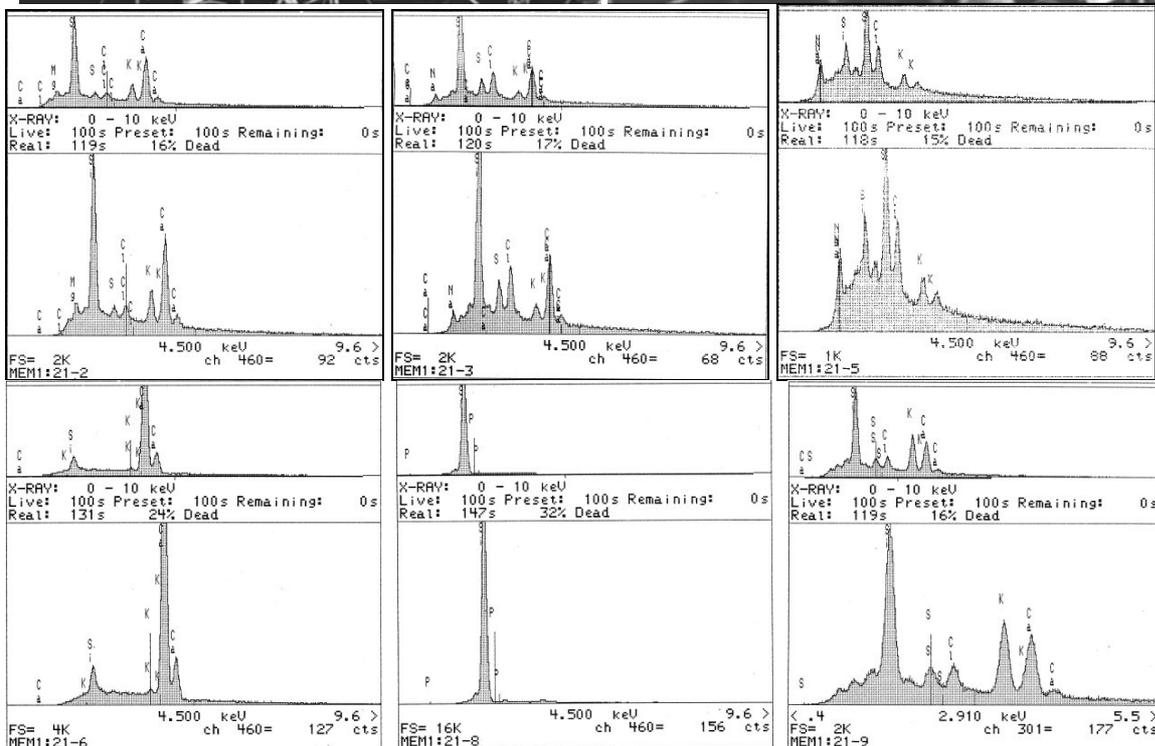
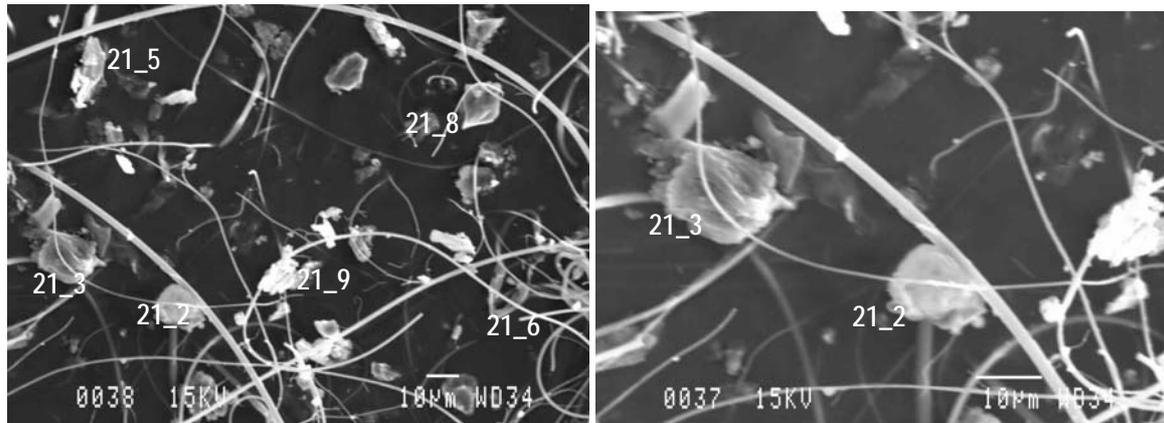


Figura 9.3. Microfotografías de material en suspensión PM<sub>10</sub> de alfalfa con diversos análisis puntuales SEM-EDX.

#### D. Mineralogía

Como se observa en la Figura 9.4, el análisis de DRX muestra que el polvo de alfalfa es un **material amorfo**, constituido por fases orgánicas amorfas, y permite identificar **pequeñas cantidades de fases cristalinas típicamente presentes en suelos como cuarzo (SiO<sub>2</sub>), calcita (CaCO<sub>3</sub>), dolomita (Ca(MgFe)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), feldespato sódico (albita, (NaCa)Al(AlSi)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) y arcillas (kaolinita, Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>)**. Destaca la relativamente alta proporción de feldespato sódico respecto a los otros minerales. Estos componentes son probablemente incorporados por material de polvo de suelo agrícola y por polvo del suelo del muelle. **El elevado fondo de DRX, centrado hacia 22° de 2 theta, es también característico y se debe al elevado contenido en materia orgánica amorfa, otra característica potencialmente trazadora.**

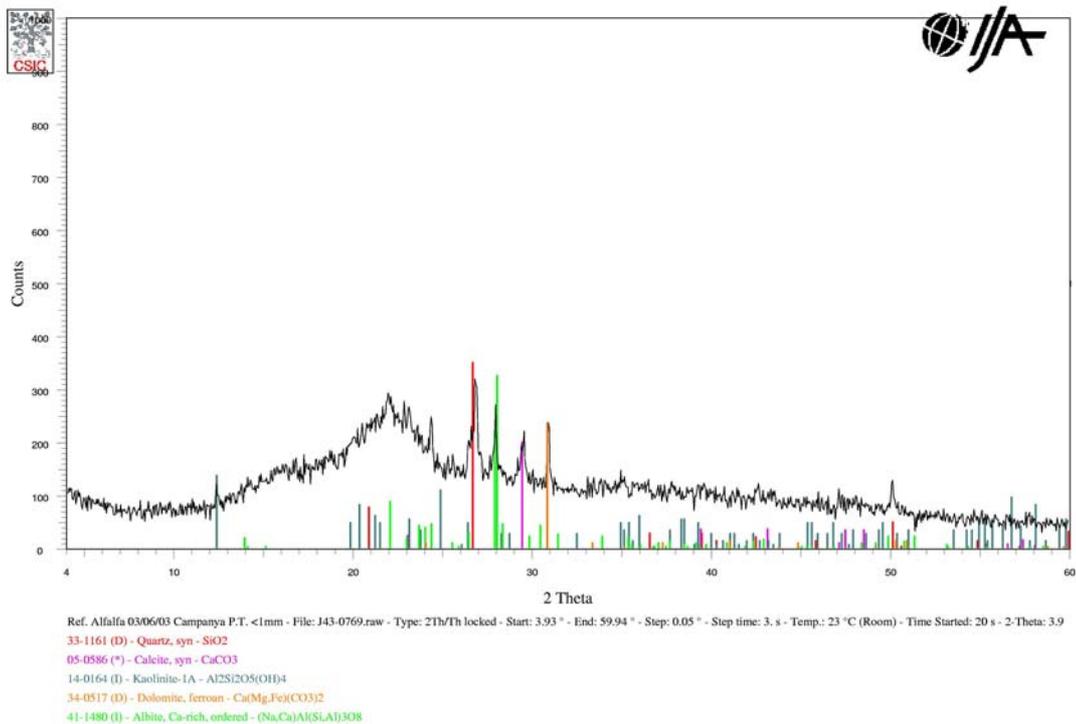


Figura 9.5. Difractograma DRX del material sedimentable de alfalfa.

## E. Composición Química

### E.1. Material en suspensión de alfalfa (PM<sub>10</sub>)

La Tabla 9.1 muestra los resultados de la composición química de la alfalfa, en la que predomina de forma marcada el **C<sub>total</sub> (28%)**. **Este sería por tanto el único trazador de estas emisiones**. Otros componentes minoritarios, pero no trazadores del material, son Ca, Al, S, Fe, K, Na, Mg y P (entre el 8 y el 1 % en composición). Como muestra la Tabla 9.2 no hay ningún elemento traza que destaque por su elevada concentración.

Tabla 9.1. Concentraciones de óxidos mayoritarios,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{C}_{\text{total}}$  determinadas en los filtros de alfalfa de  $\text{PM}_{10}$ . Concentraciones expresadas en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

<b>Filtro</b>	<b>PT19</b>
<b>Material</b>	<b>Alfalfa</b>
PM	716
$\text{SiO}_2$	147
$\text{Al}_2\text{O}_3$	25
CaO	50
$\text{K}_2\text{O}$	17
MgO	8
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	16
$\text{P}_2\text{O}_5$	6
$\text{TiO}_2$	1.4
$\text{Na}_2\text{O}$	9
$\text{SO}_3$	21
$\text{NH}_4^+$	2.1
$\text{C}_{\text{total}}$	203
$\text{Cl}^-$	8
$\text{NO}_3^-$	11
$\text{SO}_4^{2-}$	18
Suma	541
%	76

Tabla 9.2. Concentraciones de elementos traza determinadas en los filtros de  $\text{PM}_{10}$  de alfalfa. Concentraciones expresadas en  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

<b>Alfalfa</b>			
<b>PT19</b>			
<b>Li</b>	9	<b>La</b>	6
<b>Be</b>	3	<b>Ce</b>	10
<b>B</b>	8	<b>Pr</b>	2
<b>Sc</b>	51	<b>Nd</b>	5
<b>V</b>	38	<b>Sm</b>	<0.1
<b>Cr</b>	33	<b>Eu</b>	<0.1
<b>Co</b>	6	<b>Gd</b>	<0.1
<b>Ni</b>	29	<b>Tb</b>	2
<b>Cu</b>	170	<b>Dy</b>	2
<b>Zn</b>	460	<b>Ho</b>	<0.1
<b>Ga</b>	50	<b>Er</b>	2
<b>Ge</b>	10	<b>Tm</b>	<0.1
<b>As</b>	59	<b>Yb</b>	3
<b>Se</b>	0	<b>Lu</b>	2
<b>Rb</b>	10	<b>Hf</b>	15
<b>Sr</b>	177	<b>Ta</b>	7
<b>Y</b>	3	<b>W</b>	1
<b>Zr</b>	246	<b>Tl</b>	6
<b>Nb</b>	7	<b>Pb</b>	200
<b>Mo</b>	<0.1	<b>Bi</b>	4
<b>Cd</b>	<0.1	<b>Th</b>	6
<b>Sn</b>	58	<b>U</b>	3
<b>Sb</b>	10		
<b>Cs</b>	<0.1		
<b>Ba</b>	159		

## E.2. Muestra de alfalfa sedimentable

Los resultados de la composición química de la alfalfa se resumen en la Tabla 9.3. Dado que el componente principal es el  $C_{total}$ , tal y como se deduce del análisis del filtro y del alto porcentaje indeterminado ( $\approx 90\%$ ) en la fracción sedimentable éste **es el único trazador**.

Tabla 9.3. Concentraciones de óxidos mayoritarios (expresadas en %) y elementos traza (expresadas en mg/kg) determinadas en la alfalfa sedimentable.

Alfalfa					
%		mg/kg			
SiO <sub>2</sub>	2.7	Li	3	La	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	Ba	35	Ce	2
CaO	2.4	Be	0.1	Pr	0.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	B	34	Nd	1
K <sub>2</sub> O	2.6	Sc	1	Sm	0.2
MgO	0.5	V	6	Eu	<0.1
MnO	<0.1	Cr	5	Gd	0.2
Na <sub>2</sub> O	0.3	Co	1	Tb	<0.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.4	Ni	3	Dy	0.2
SO <sub>3</sub>	0.6	Cu	8	Ho	<0.1
TiO <sub>2</sub>	<0.1	Zn	27	Er	0.1
SUMA	10.3	Ga	2	Tm	<0.1
		Ge	0.1	Yb	0.1
		As	2	Lu	<0.1
		Se	<0.1	Hf	0.1
		Rb	9	Ta	<0.1
		Sr	213	W	0.1
		Y	1	Tl	<0.1
		Zr	4	Pb	2
		Nb	1	Bi	<0.1
		Mo	2	Th	0.3
		Cd	0.2	U	0.2
		Sn	0.2		
		Sb	0.1		
		Cs	0.4		

## F. Granulometría y niveles del material en suspensión

El día 3 de Junio de 2003 se efectuó el proceso de carga de alfalfa desde el muelle Aragón a una embarcación por medio de un cucharón. La alfalfa fue descargada con camiones sobre el muelle formando pequeñas parvas (1.5 m de altura), que eran unificadas en una única de 2-5 m de altura por una pala. Se contabilizan así tres focos de emisión: la descarga de los camiones, la acumulación en una sola parva y la carga en el barco. Los equipos de medida de niveles de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> se situaron a aproximadamente 20 m de distancia de la parva principal.

A lo largo del periodo de muestreo se registraron máximos periódicos de partículas de las tres fracciones granulométricas, coincidentes con las cargas de material al barco. Los niveles máximos alcanzados durante estas cargas son 6532 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, 164 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup> y 72 µgPM<sub>1</sub>/m<sup>3</sup> con base a medidas de 6'' a 17 m de la operación (Figura 9.6 y Tabla 2

Anexo). La granulometría de las partículas es muy gruesa, ya que únicamente el 17% de  $PM_{10}$  está constituido por  $PM_{2.5}$  ( $PM_{2.5}/PM_{10}=0.17$ , Tabla 1 Anexo). El 75% de  $PM_{2.5}$  es  $PM_1$ , y esta fracción ( $PM_1$ ) representa el 14% de  $PM_{10}$ . Las cargas de alfalfa se registran a intervalos de 1'-3', y su duración aproximada es de 25" a 1'30". La variación de los niveles de partículas entre las cargas corresponde a las emisiones generadas por la descarga y la acumulación de alfalfa sobre el muelle.

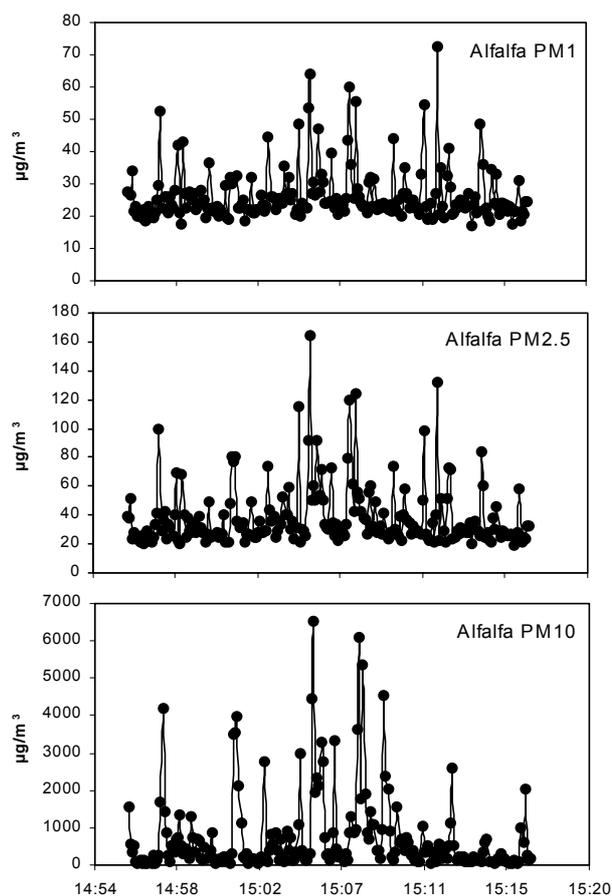


Figura 9.6. Niveles de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$  registrados entre las 14:56 y las 15:17 h durante la descarga de alfalfa efectuada el día 3 de Junio de 2003.

## 10. CARBÓN TÉRMICO (HULLA)

### A. Muestreo

La terminal de carbón de hulla del muelle de Catalunya (más de 10 Ha) pertenece a la empresa TPS, que es la que dispone del parque de cintas transportadoras, estaciones de humidificación y riego, máquina apiladora, etc.

El día 4 de Junio de 2003 se procedió a la medida de los niveles de material particulado en suspensión de “carbón de hulla resuspendido” por el tránsito de camiones que entraban a cargar a la terminal de carbón (Figura 10.1). El carbón se encontraba, apilado en parvas de más de 12 m. de altura y de ahí se llenaban los camiones y convoys, mediante palas cargadoras, que los transportaban a su destino.

El principal foco de emisión en este caso es la resuspensión por el tránsito de camiones. El espectrómetro láser y el captador de  $PM_{10}$  se ubicaron aproximadamente a 35 m de las parvas. El muestreo de polvo sedimentable se realizó a esa misma distancia de las parvas.

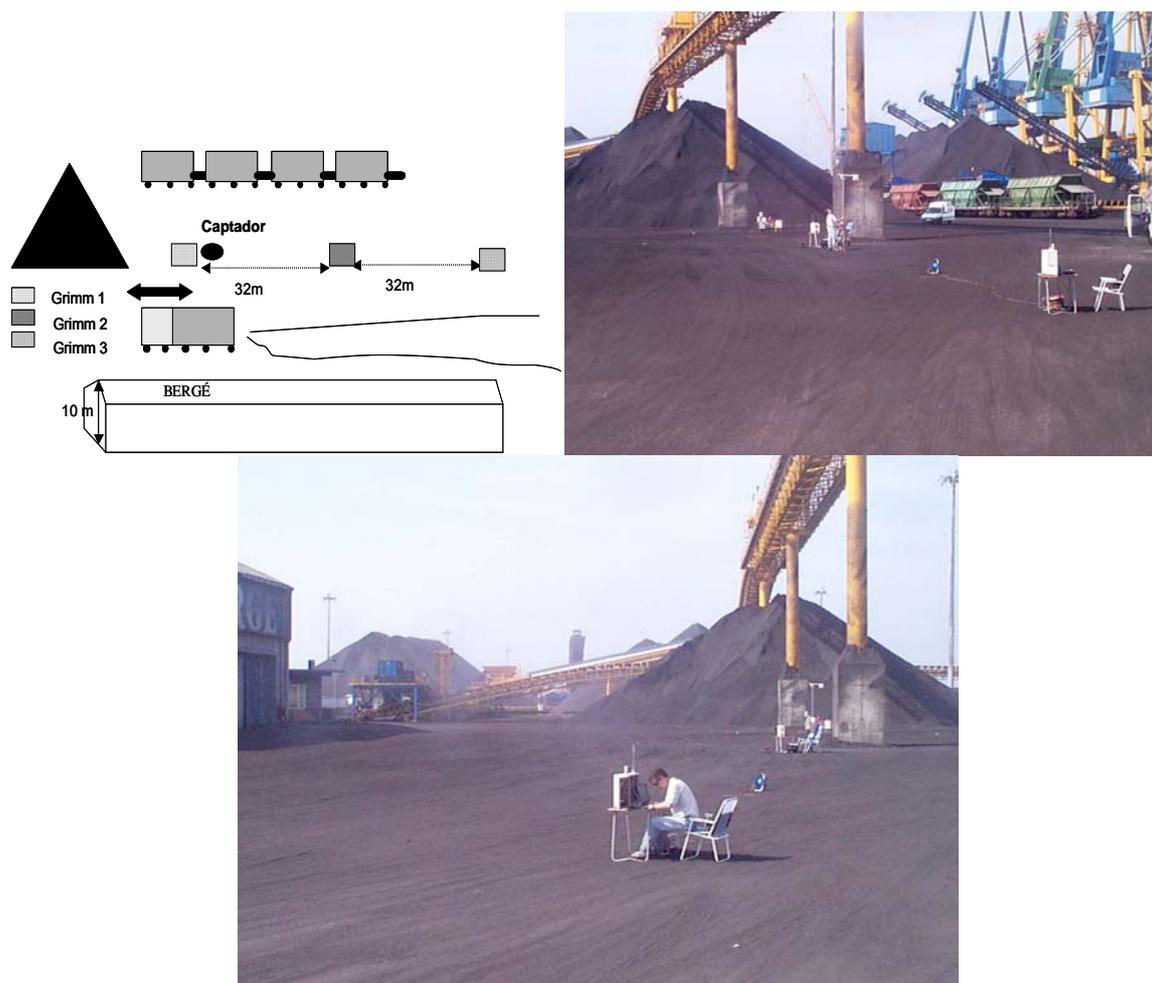


Figura 10.1. Panorámica del las medidas y muestreo de material resuspendido del parque de carbones (“carbón de hulla”) el 4 de Junio de 2003.

## B. Granulometría del material sedimentable

El material sedimentable de “carbón de hulla” es grueso, y por tanto se tamizó a 250  $\mu\text{m}$  para el posterior análisis por medio del analizador láser. El 51.13 % del material está por debajo de 250  $\mu\text{m}$ . La Figura 10.2 muestra la distribución granulométrica de la citada fracción inferior a 250  $\mu\text{m}$ . Se caracteriza por una distribución gaussiana asimétrica con un máximo sobre las 112-167  $\mu\text{m}$ . El polvo se puede calificar como grueso dado que los resultados muestran percentiles 10, 50 y 90 de 12, 88 y 255  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

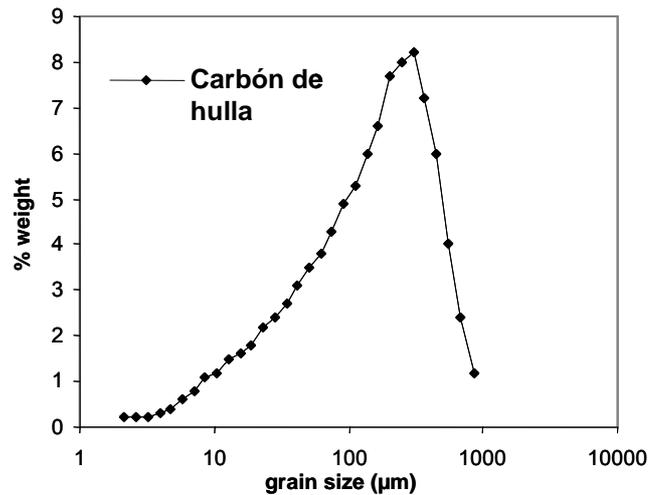


Figura 10.2. Distribución granulométrica de la fracción < 250  $\mu\text{m}$  de “carbón de hulla” sedimentable

## C. Morfología

### C.1. “Carbón de hulla” sedimentable

La Figura 10.3 muestra el aspecto grueso e irregular de partículas carbonosas (>90% carbono, con trazas de Al, Si, S y Ca) que componen el polvo sedimentable de hulla.

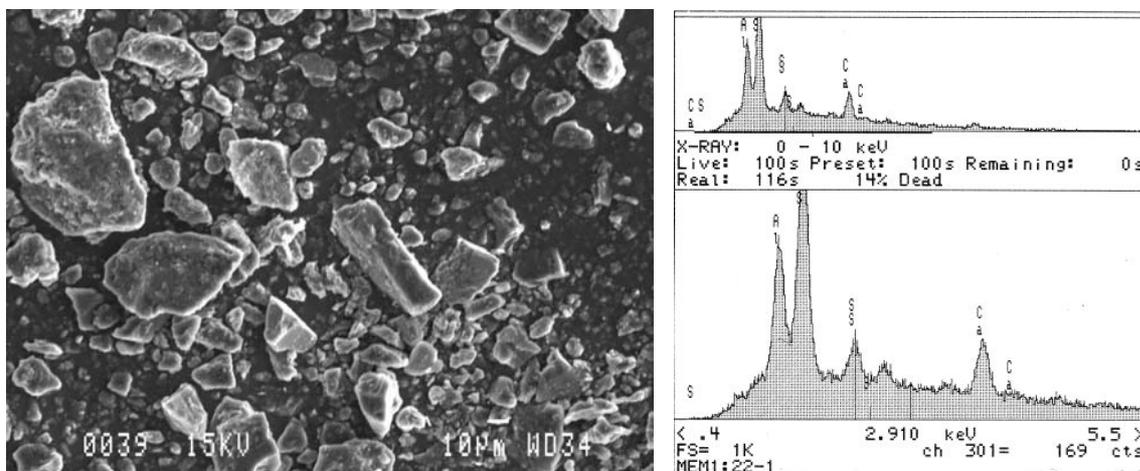


Figura 10.3. Microfotografía de partículas de polvo de hulla sedimentable con análisis puntuales SEM-EDX.

## C.2. "Carbón de hulla" en suspensión (PM<sub>10</sub>)

La Figura 10.4 muestra el aspecto del material particulado en suspensión que es similar al sedimentable de hulla. Son partículas más finas, con aspecto irregular y composición carbonosa (>90% carbono). **Las trazas detectables en este caso son principalmente Si, Al, S y Ca.**

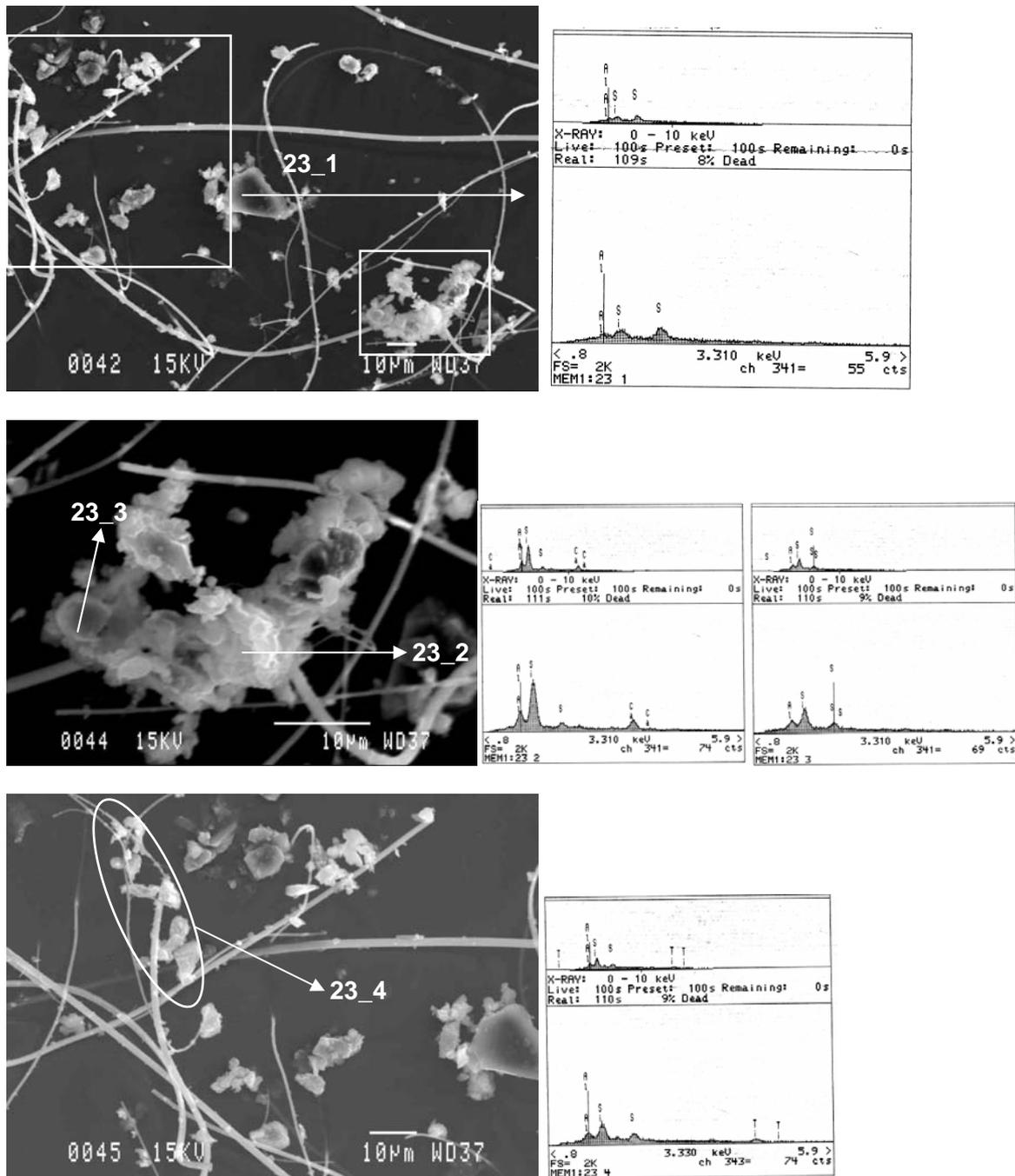


Figura 10.4 Microfotografía de partículas de polvo de hulla en suspensión (PM<sub>10</sub>) con análisis puntuales SEM-EDX.

## D. Mineralogía

Como se observa en la Figura 10.5, el análisis de DRX muestra que el polvo de hulla es un material amorfo, constituido por fases orgánicas no cristalinas con un elevado fondo de DRX entre 20 y 30° de 2 theta, típico de carbones, mucho más desplazado hacia 20° en el caso de los cereales, y pequeñas cantidades de fases cristalinas típicamente presentes en carbones como cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), arcillas (kaolinita,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{Ca}(\text{MgFe})(\text{CO}_3)_2$ ) y yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Destaca la elevada proporción de dolomita respecto al resto de minerales. Estos minerales son bastante comunes en otros materiales, y por tanto poco trazadores.

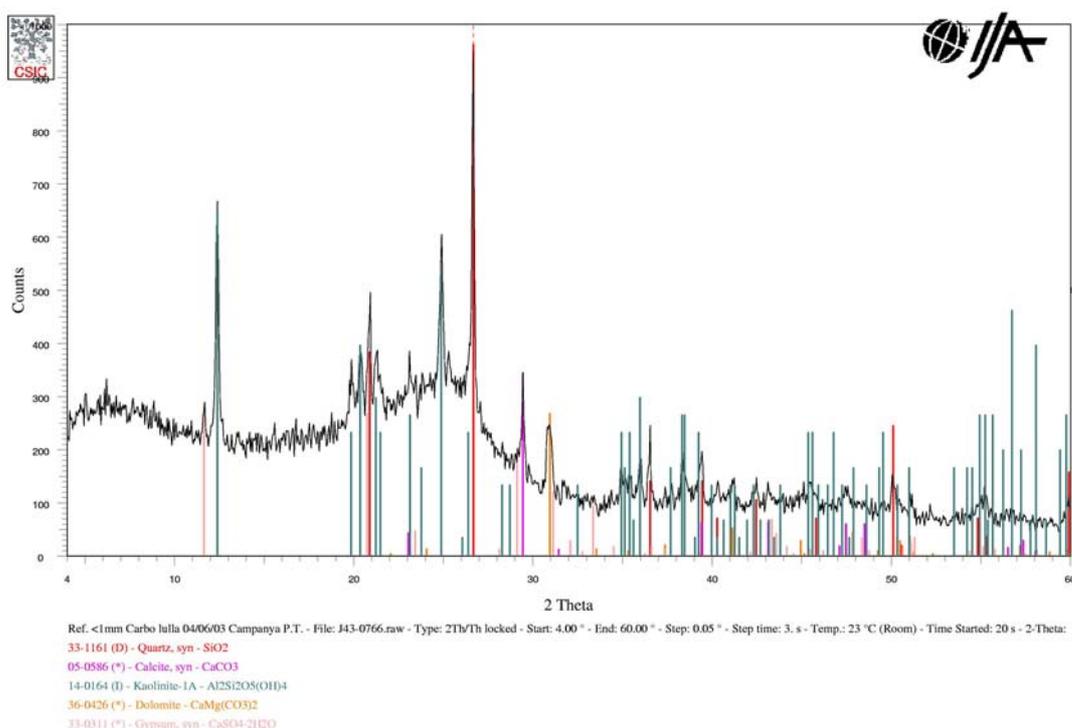


Figura 10.5. Difractograma DRX del material sedimentable de hulla.

## E. Composición Química

### E.1. Material en suspensión de hulla ( $\text{PM}_{10}$ )

La Tabla 10.1 muestra los resultados de la composición química del  $\text{PM}_{10}$  del muestreo de la hulla, en la que predomina de forma marcada el  $\text{C}_{\text{total}}$  (51%). Este sería por tanto el único trazador de estas emisiones. En menor proporción se encuentran elementos tales como Al, Ca, S, Fe, Na y Mg (entre el 8 y el 1 % en composición) pero no son trazadores de este material. Como muestra la Tabla 10.2 no hay ningún elemento traza que destaque por su elevada concentración, aunque estos análisis permiten diferenciarlos claramente del carbón de coque. Así, la relación de las concentraciones de V y Ni con respecto al  $\text{C}_{\text{total}}$  en el caso del carbón de coque son mucho más elevadas (1.2  $\text{ngV}/\mu\text{gC}$  y 0.23  $\text{ngNi}/\mu\text{gC}$ ) que en el caso de la hulla (0.2  $\text{ngV}/\mu\text{gC}$  y 0.11  $\text{ngNi}/\mu\text{gC}$ ). Estas características permiten identificar una u otra fuente.

Tabla 10.1. Concentraciones de óxidos mayoritarios y de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{C}_{\text{total}}$  determinadas en los filtros de carbón de hulla de  $\text{PM}_{10}$ . Concentraciones expresadas en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

<b>Filtro</b>	<b>PT20</b>
<b>Material</b>	<b>carbón de hulla</b>
PM	804
$\text{SiO}_2$	216
$\text{Al}_2\text{O}_3$	44
CaO	42
$\text{K}_2\text{O}$	3
MgO	10
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	9
$\text{P}_2\text{O}_5$	2.6
$\text{TiO}_2$	1.9
$\text{Na}_2\text{O}$	7
$\text{SO}_3$	26
$\text{NH}_4^+$	1.4
$\text{C}_{\text{total}}$	404
$\text{Cl}^-$	6.3
$\text{NO}_3^-$	8.1
$\text{SO}_4^{2-}$	17
Suma	799
%	99

Tabla 10.2. Concentraciones de elementos traza determinadas en los filtros de  $\text{PM}_{10}$  de carbón de hulla. Concentraciones expresadas en  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

<b>carbón de hulla</b>			
<b>PT20</b>			
Li	21	La	18
Be	3	Ce	30
B	14	Pr	3
Sc	22	Nd	12
V	77	Sm	0.3
Cr	91	Eu	<0.1
Co	8	Gd	2
Ni	55	Tb	2
Cu	135	Dy	3
Zn	384	Ho	1
Ga	26	Er	2
Ge	20	Tm	<0.1
As	16	Yb	2
Se	<0.1	Lu	1
Rb	8	Hf	11
Sr	284	Ta	2
Y	17	W	<0.1
Zr	216	Tl	5
Nb	9	Pb	80
Mo	70	Bi	2
Cd	<0.1	Th	7
Sn	51	U	6
Sb	4		
Cs	2		
Ba	542		

## E.2. Muestra de carbón de hulla sedimentable

La Tabla 10.3 muestra los resultados de la composición química del carbón de hulla sedimentable. Dado que, como se ha podido deducir del análisis del filtro de PM<sub>10</sub>, el componente principal es el carbono, el resto de elementos son componentes minoritarios, sin poder distinguir ningún trazador específico para este tipo de material. Únicamente presentan valores relativamente altos Ba y Sr (393 y 470 mg/kg, respectivamente).

Tabla 10.3. Concentraciones de óxidos mayoritarios (expresadas en %) y elementos traza (expresadas en mg/kg) determinadas en el carbón de hulla sedimentable.

Carbón de hulla					
%		mg/kg			
SiO <sub>2</sub>	9	Li	25	La	32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	Ba	393	Ce	69
CaO	2	Be	2	Pr	9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	B	16	Nd	36
K <sub>2</sub> O	0.1	Sc	6	Sm	5
MgO	0.4	V	36	Eu	1
MnO	<0.1	Cr	27	Gd	5
Na <sub>2</sub> O	0.2	Co	7	Tb	1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.2	Ni	19	Dy	4
SO <sub>3</sub>	0.6	Cu	22	Ho	1
TiO <sub>2</sub>	0.4	Zn	23	Er	2
SUMA	18	Ga	9	Tm	0.3
		Ge	2	Yb	2
		As	3	Lu	0.3
		Se	<0.1	Hf	2
		Rb	6	Ta	1
		Sr	470	W	2
		Y	21	Tl	0.1
		Zr	72	Pb	14
		Nb	11	Bi	1
		Mo	1	Th	6
		Cd	0.2	U	3
		Sn	2.2		
		Sb	0.3		
		Cs	0.9		

## **F. Granulometría y niveles del material en suspensión**

El día 4 de Junio de 2003 se procede a la medida de los niveles de material particulado en suspensión de “carbón de hulla” por el tránsito de camiones que entran a cargar a la terminal de carbón. El carbón se encuentra habitualmente apilado en parvas de más de 12 m de altura y de ahí se van llenando camiones y convoys, mediante palas cargadoras, que los transportan a su destino. El principal foco de emisión es en este caso la resuspensión por el tránsito de camiones. El espectrómetro láser y el captador de PM<sub>10</sub> se ubicaron a aproximadamente 35 m de las parvas.

Durante el proceso de descarga del carbón de hulla se registran máximos puntuales en todas las fracciones granulométricas (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>), y destaca un periodo de 9' de

duración al finalizar el muestreo en el que incrementan sensiblemente los niveles de  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$  que no es proporcional al aumento de  $PM_{10}$ . Al margen de este incremento final, durante los periodos máximos se alcanzan niveles de  $8039 \mu gPM_{10}/m^3$ ,  $2211 \mu gPM_{2.5}/m^3$  y  $1059 \mu gPM_1/m^3$  (Tabla 2 Anexo) con base a medidas de 6" dentro del parque de carbones. La granulometría del material particulado es así gruesa durante los periodos máximos, con sólo el 11% de  $PM_{10}$  en la fracción  $PM_{2.5}$ , y el 26% de  $PM_{2.5}$  en la fracción  $PM_1$ . No obstante, se registran niveles extremadamente elevados de las fracciones finas (entre  $500-2600 \mu gPM_1/m^3$ ). Los máximos de las tres fracciones se registran de forma puntual con una duración aproximada de 10"-25", muy breve dado que corresponde a la resuspensión por tránsito de vehículos, y no a las descargas realizadas desde el barco. Los intervalos entre máximos son por lo tanto variables y oscilan entre 1' y 20'.

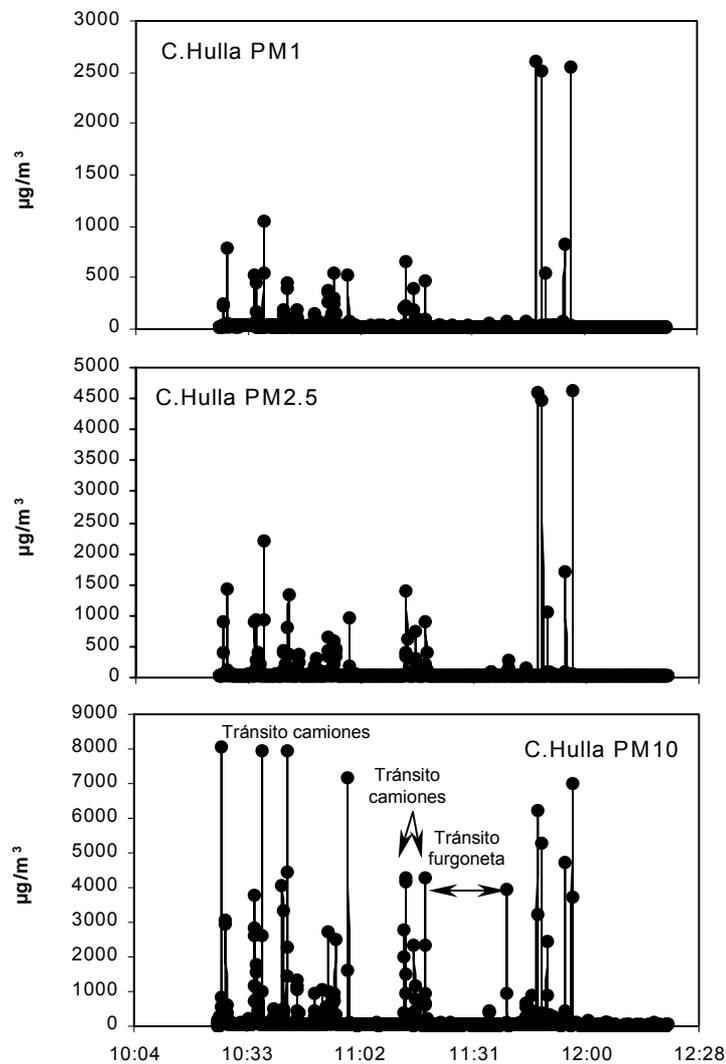


Figura 10.6. Niveles de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$  registrados entre las 10:26 y las 12:20 h durante la descarga de carbón de hulla efectuada el día 04/06/03.



## 11. TRÁFICO

---

### A. Muestreo

Como muestra la Figura 11.1, el muestreo del material sedimentable y en suspensión ( $PM_{10}$ ) emitido por el tráfico se realizó en la zona central de la autovía que accede a la zona portuaria, el día 29 de Mayo del 2003. Esta autovía es la más utilizada en estos momentos como entrada y salida del puerto y se conoce con el nombre de “Eje Transversal”. Aunque se seleccionó esta vía como punto de muestreo para las emisiones de tráfico, debido al elevado tráfico que circula por ella, las medidas de material sedimentable pueden atribuirse también a pérdidas del material transportado más que a las propias emisiones de los vehículos.



Figura 11.1. Panorámica del muestreo de  $PM_{10}$  en una zona con elevado tráfico rodado del puerto de Tarragona (autovía de acceso al puerto).

### B. Granulometría del material sedimentable

El material sedimentable recogido en la mediana de la autovía se tamizó a  $250\ \mu\text{m}$  para su posterior análisis mediante el analizador láser. El 32.4 % del material estaba por debajo de la fracción de  $250\ \mu\text{m}$ . La Figura 11.2 muestra la distribución granulométrica de la citada fracción. Dicha distribución se caracteriza por la presencia de una moda menor pero ancha alrededor de las  $30\ \mu\text{m}$ , y una segunda moda con mayor concentración pero menor rango granulométrico en  $200\ \mu\text{m}$ . Los resultados muestran que los percentiles 10, 50 y 90 para esta fracción fueron 12, 90 y  $324\ \mu\text{m}$ , respectivamente.

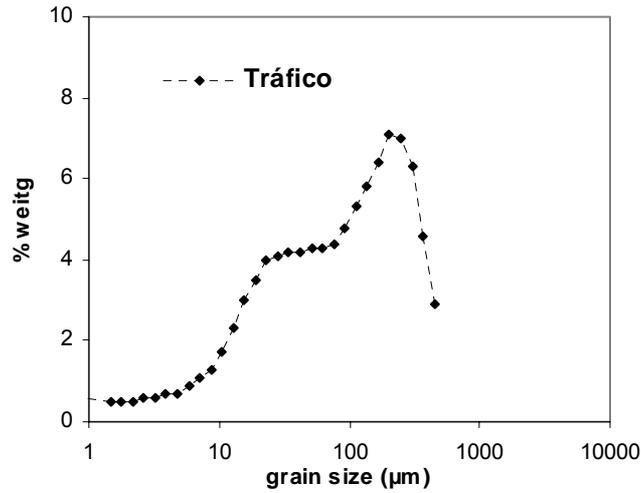


Figura 11.2. Distribución granulométrica de la fracción < 250 µm de la muestra de material sedimentable recogido en la mediana de la autovía.

## C. Morfología

### C.1. "Tráfico" sedimentable

En la muestra de tráfico sedimentable observada y analizada por SEM-EDX se detecta una mezcla de aluminosilicatos, carbonato cálcico y materia orgánica principalmente (Figura 11.3), debida a la mezcla de componentes transportados y depositados en la mediana (Figura 11.1). Por tanto no se identifica ninguna composición ni morfología trazadora en esta fuente de emisión.

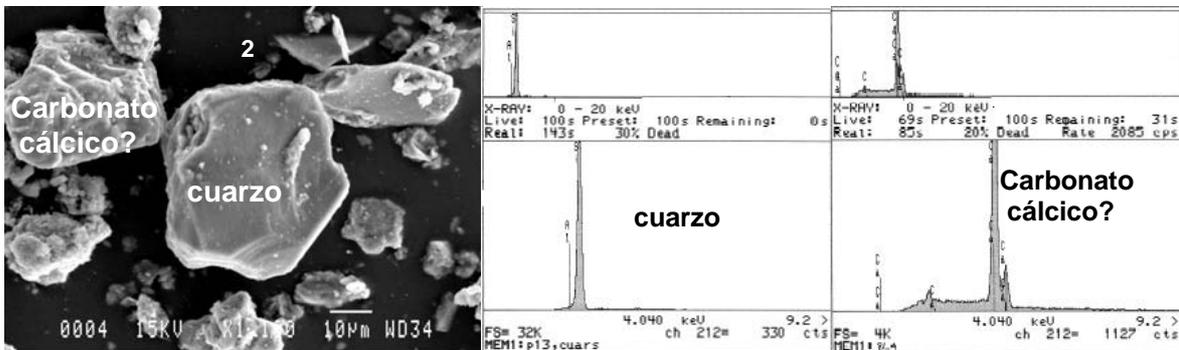
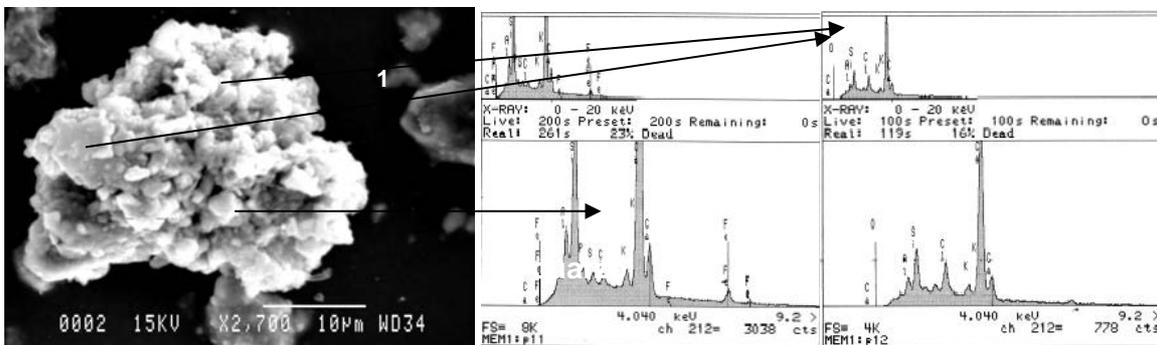
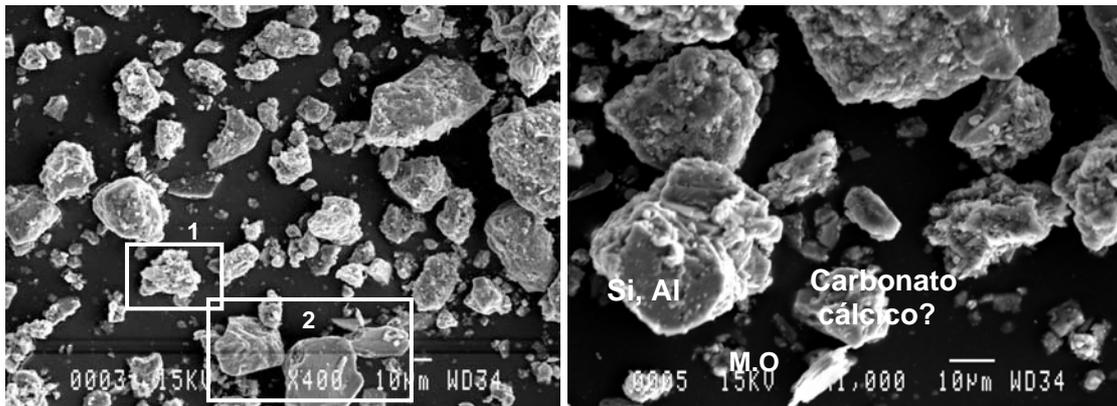


Figura 11.3. Microfotografía de partículas sedimentables muestreadas en la autovía de entrada y salida al puerto, atribuibles al tráfico rodado y a restos de otros materiales transportado hacia este punto.

### C.2. "Tráfico" en suspensión (PM<sub>10</sub>)

La Figura 11.4 muestra el aspecto fino e irregular de las partículas en suspensión muestreadas en la autovía de entrada y salida al puerto. El microanálisis detectó una concentración **alrededor del 65 % de C**, mezclado con partículas de aerosol marino (NaCl) y trazas tales como: Mg, Al, Ca, S y Fe.

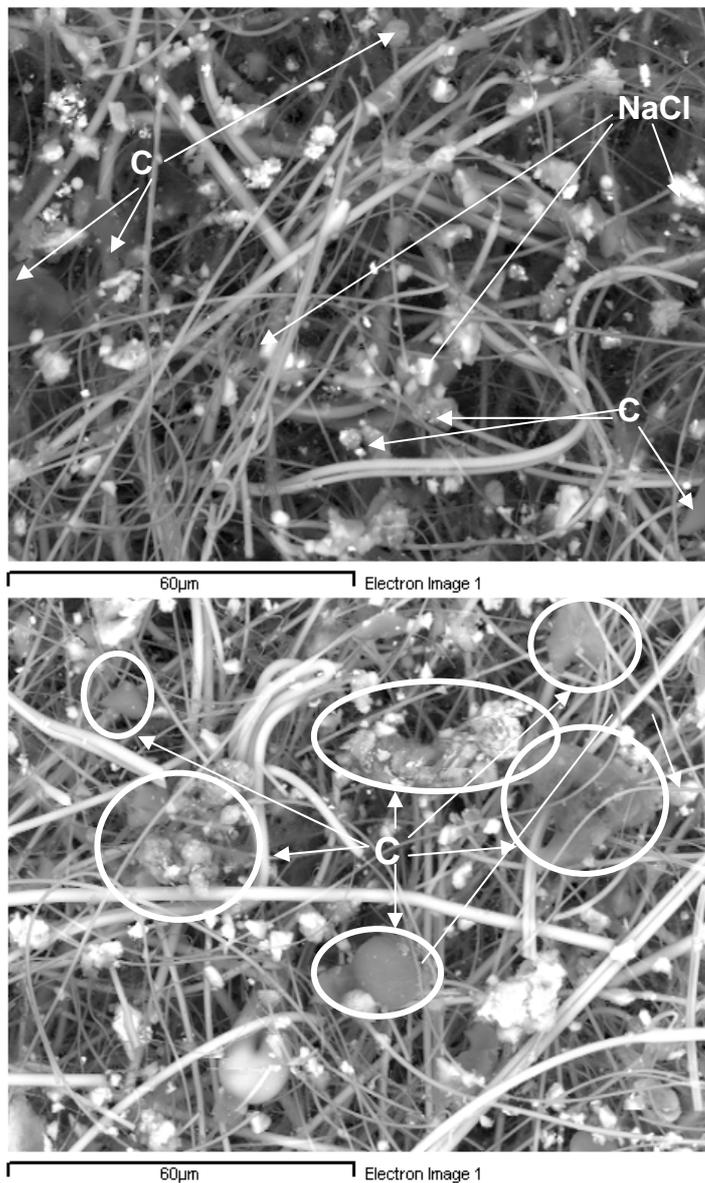


Figura 11.4. Microfotografía de partículas en suspensión (PM10) muestreadas en la autovía de entrada y salida al puerto, principalmente emitidas por el tráfico rodado.

### C. Mineralogía

Tal y como muestra el espectro de difracción de rayos X (Figura 11.5), las principales fases cristalinas que se han podido identificar son **fases cristalinas típicas de suelos (tales como cuarzo,  $\text{SiO}_2$ ; calcita,  $\text{CaCO}_3$ ; dolomita,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ; y caolinita,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ ), con algunas trazas de feldespatos (microclina, albita) y moscovita.** Estas fases minerales son típicamente identificadas en los suelos, de modo que se puede afirmar que la muestra de tráfico sedimentable esta constituido en por una fracción significativa de material típicamente del suelo, aunque no cabe descartar la influencia de el desgaste de frenos de los vehículos, pérdidas de los materiales transportados por ellos, y erosión del firme de rodadura.

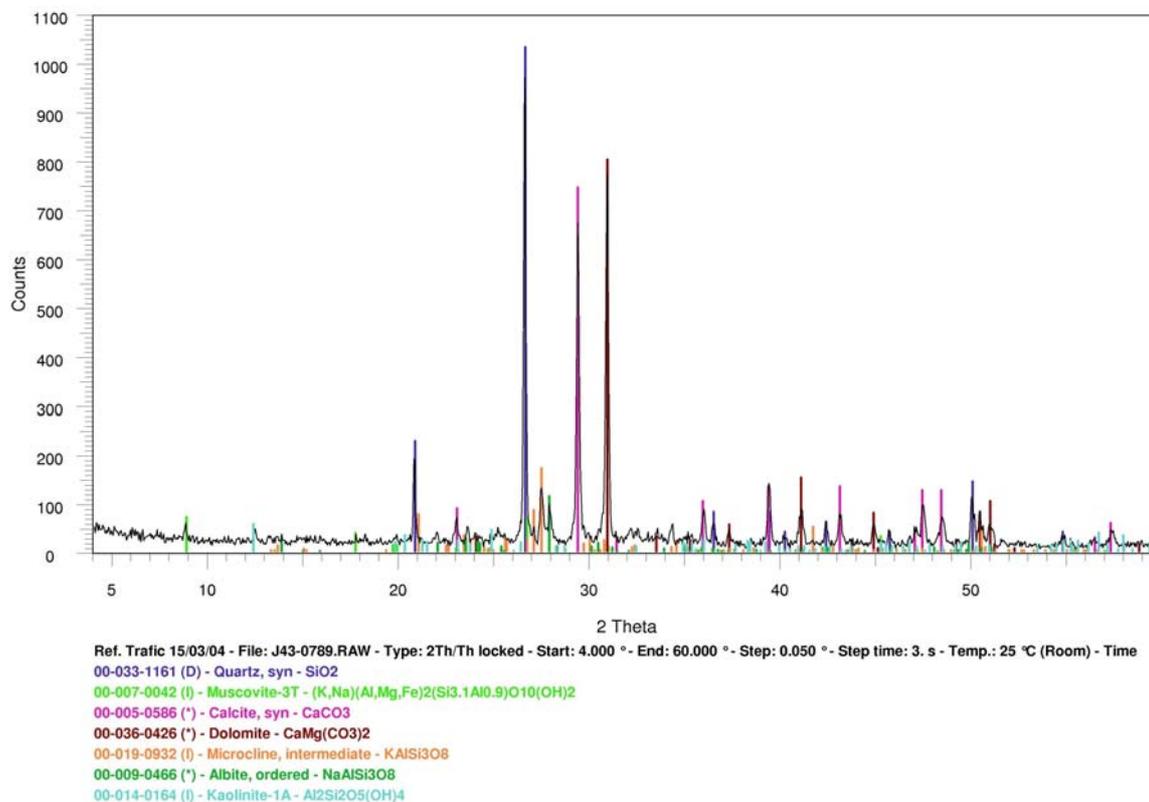


Figura 11.5. Difractograma de DRX de la muestra de tráfico rodado sedimentable recogida al borde de la carretera.

#### D. Composición Química

La Tabla 11.1 muestra los resultados de la composición química de PM<sub>10</sub> del muestreo de una zona con elevada densidad de tráfico rodado. Se destacan los niveles relativamente bajos de PM<sub>10</sub> con respecto a los otros focos de emisión. Así, en esta zona de tráfico máximo de camiones en la zona portuaria, alcanzamos niveles de alrededor de 110 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, de uno a dos órdenes de magnitud inferior al resto de las medidas próximas a los focos de emisión de carga y descarga de graneles. Claro está que las emisiones del tráfico no se concentran tanto sino que se producen de forma dispersa en el área portuaria, y que por tanto en términos absolutos pueden ser muy importantes.

Las emisiones del tráfico rodado se caracterizan por **elevadas proporciones de C<sub>total</sub>**, (35%) y de elementos crustales (Si, Ca, Al, Fe, Mg) que pueden constituir el 45 % de la masa de PM<sub>10</sub> en la zona muestreada. Estos últimos componentes se deben esencialmente a la resuspensión del material depositado en la carretera (pérdida de material transportado, material emitido en las operaciones del puerto, otro material natural o antropogénico) y a la erosión del firme de rodadura y al desgaste de los frenos de los vehículos.

La Tabla 11.2 muestra los niveles de elementos traza en PM<sub>10</sub> de la zona de tráfico rodado intenso. Aunque los metales presentes con niveles superiores son **Cu, Zn y Ba**, estos son entre una y dos órdenes de magnitud inferiores a los niveles determinados para la mayoría de los focos de emisión muestreados.

Tabla 11.1. Concentraciones de óxidos mayoritarios,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{C}_{\text{total}}$  determinadas en los filtros de tráfico de  $\text{PM}_{10}$ . Concentraciones expresadas en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Filtro Material	PT18 tráfico	PT17 tráfico
PM	113	191
$\text{SiO}_2$	15	68
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5	26
CaO	12	35
$\text{K}_2\text{O}$	0.8	1.3
MgO	1.4	2.5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.4	4.4
$\text{P}_2\text{O}_5$	1.2	5.2
$\text{TiO}_2$	0.2	1.1
$\text{Na}_2\text{O}$	3	1.8
$\text{SO}_3$	4.2	4.5
$\text{NH}_4^+$	<0.1	<0.1
$\text{C}_{\text{total}}$	39	39
$\text{Cl}^-$	2.6	1.3
$\text{NO}_3^-$	2.5	1.7
$\text{SO}_4^{2-}$	3.7	3.4
Suma	89	190
%	79	100

Tabla 11.2. Concentraciones de elementos traza determinadas en los filtros de  $\text{PM}_{10}$  de tráfico. Concentraciones expresadas en  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

	tráfico PT18	tráfico PT17		tráfico PT18	tráfico PT17
Li	2	7	La	3.2	1.1
Be	0.5	1	Ce	4.6	1.4
B	10	3	Pr	0.7	0.2
Sc	15	14	Nd	3.0	0.8
V	23	42	Sm	<0.1	<0.1
Cr	10	56	Eu	0.2	<0.1
Co	1	2	Gd	0.4	0.1
Ni	8	25	Tb	0.3	0.3
Cu	66	75	Dy	0.8	0.4
Zn	86	109	Ho	0.2	<0.1
Ga	2	5	Er	0.3	0.2
Ge	1	2	Tm	<0.1	<0.1
As	2	4	Yb	0.4	0.3
Se	<0.1	2	Lu	0.2	0.2
Rb	1	4	Hf	1.7	2.3
Sr	17	46	Ta	1.6	1.8
Y	1	6	W	1.4	0.3
Zr	33	40	Tl	0.8	0.6
Nb	2	4	Pb	20.8	19.9
Mo	2	6	Bi	0.5	0.6
Cd	<0.1	1	Th	1.5	0.6
Sn	5	6	U	2.6	0.4
Sb	5	5			
Cs	<0.1	1			
Ba	47	53			

## E.2. Muestra de tráfico sedimentable

La Tabla 11.3 muestra los resultados de la composición química del material sedimentable muestreado en la mediana del "Eje Transversal". El elevado porcentaje de C determinado en PM<sub>10</sub> explicaría la baja determinación de la masa total obtenida en el material sedimentable. Además, destacan los contenidos de Ca, y elementos relacionados como Sr y Mn, Ti, Cu y Zn

Tabla 11.3. Concentraciones de óxidos mayoritarios (expresadas en %) y elementos traza (expresadas en mg/kg) determinadas en el polvo sedimentable alrededor de la mediana de la autovía.

	%	Tráfico			
		mg/kg			
<b>SiO<sub>2</sub></b>	29	<b>Li</b>	12	<b>La</b>	14
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4	<b>Be</b>	1	<b>Ce</b>	22
<b>CaO</b>	21	<b>B</b>	15	<b>Pr</b>	3
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3	<b>Sc</b>	3	<b>Nd</b>	14
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.9	<b>Ti</b>	1213	<b>Sm</b>	2
<b>MgO</b>	3	<b>V</b>	141	<b>Eu</b>	<0.1
<b>MnO</b>	0.3	<b>Cr</b>	70	<b>Gd</b>	3
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.7	<b>Co</b>	7	<b>Tb</b>	<0.1
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1.8	<b>Ni</b>	50	<b>Dy</b>	2
<b>SO<sub>3</sub></b>	1.1	<b>Cu</b>	175	<b>Ho</b>	<0.1
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.2	<b>Zn</b>	217	<b>Er</b>	1
<b>SUMA</b>	66	<b>Ga</b>	4	<b>Tm</b>	<0.1
		<b>Ge</b>	1	<b>Yb</b>	1
		<b>As</b>	8	<b>Lu</b>	<0.1
		<b>Se</b>	1	<b>Hf</b>	1.1
		<b>Rb</b>	30	<b>Ta</b>	0.9
		<b>Sr</b>	356	<b>W</b>	2
		<b>Y</b>	16	<b>Tl</b>	1
		<b>Zr</b>	38	<b>Pb</b>	87
		<b>Nb</b>	6	<b>Bi</b>	0.7
		<b>Mo</b>	10	<b>Th</b>	3
		<b>Cd</b>	1	<b>U</b>	5
		<b>Sn</b>	15		
		<b>Sb</b>	8		
		<b>Cs</b>	339		
		<b>Ba</b>	1		



## 12. ANDALUCITA

### A. Muestreo

El muestreo de Andalucita corresponde a la descarga de 1500 toneladas del barco (Brens) mediante una grúa, y la simultánea carga de este material a los camiones, que se realizó el día 16 de marzo de 2004, en el muelle de Aragón (Figura 12.1). La caracterización de este material no estaba seleccionada previamente, pero se realizó el muestreo debido a las grandes nubes de polvo observadas durante esta operación. Se tomó una muestra de material sedimentable del acopio andalucita y se muestreó durante 20 minutos las partículas en suspensión con un captador dotado de un cabezal de PM<sub>10</sub>.



Figura 12.1. Situación del muestreo de Andalucita, realizado el 16 de Marzo de 2004.

### B. Granulometría del material sedimentable

El gráfico de la Figura 12.2 muestra la distribución del tamaño de grano de la muestra de andalucita sedimentable. La distribución obtenida es del tipo gaussiana, con un máximo en 35  $\mu\text{m}$  con 8 % del material. Los resultados muestran que se trata de un material con un 4% de las partículas de PM<sub>10</sub>, con percentiles 10, 50 y 90 de 5, 28 y 92  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

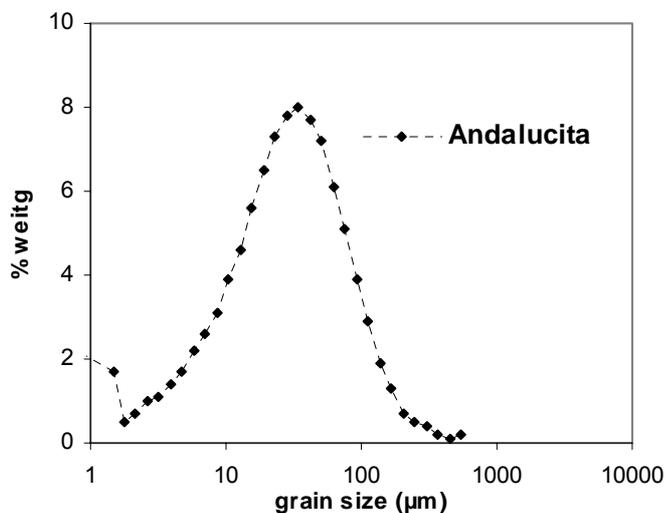


Figura 12.2. Distribución del tamaño de grano de la fracción sedimentable de Andalucita.

## C. Morfología

### C.1. Andalucita sedimentable

La Figura 12.3 muestra la morfología de la andalucita sedimentable con **su característico aspecto de lasca**, con vértices muy agudos y fractura concoide. Esta Figura también muestra que químicamente se caracteriza por una composición mayoritaria en Si y Al, donde la proporción de Al es mucho mayor que la de Si.

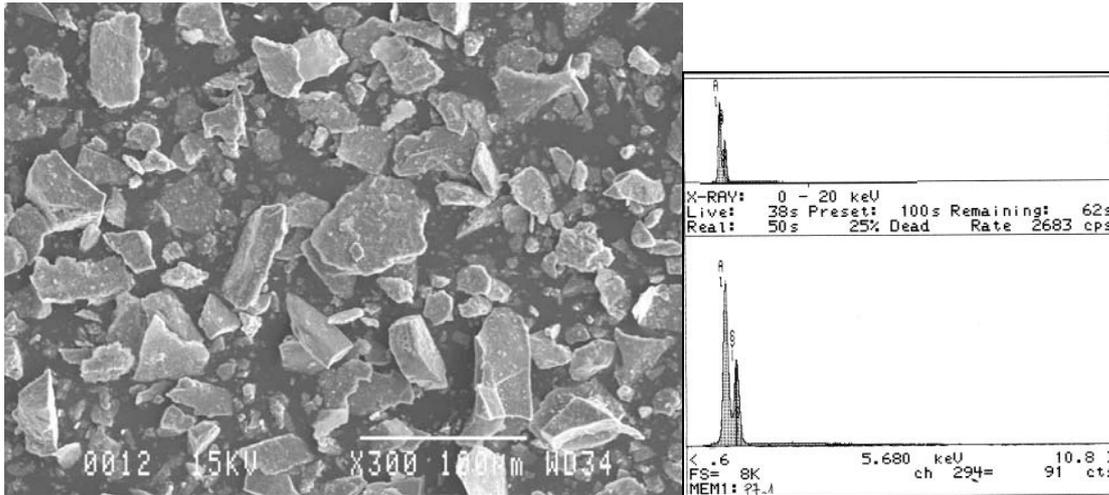


Figura 12.3. Morfología y composición de la fracción de andalucita sedimentable.

### C.2. Andalucita en suspensión (PM<sub>10</sub>)

En el filtro la morfología no es característica, tal y como muestra la Figura 12.4. El espectro muestra una composición mayoritaria en Si y Al para la mayoría de partículas.

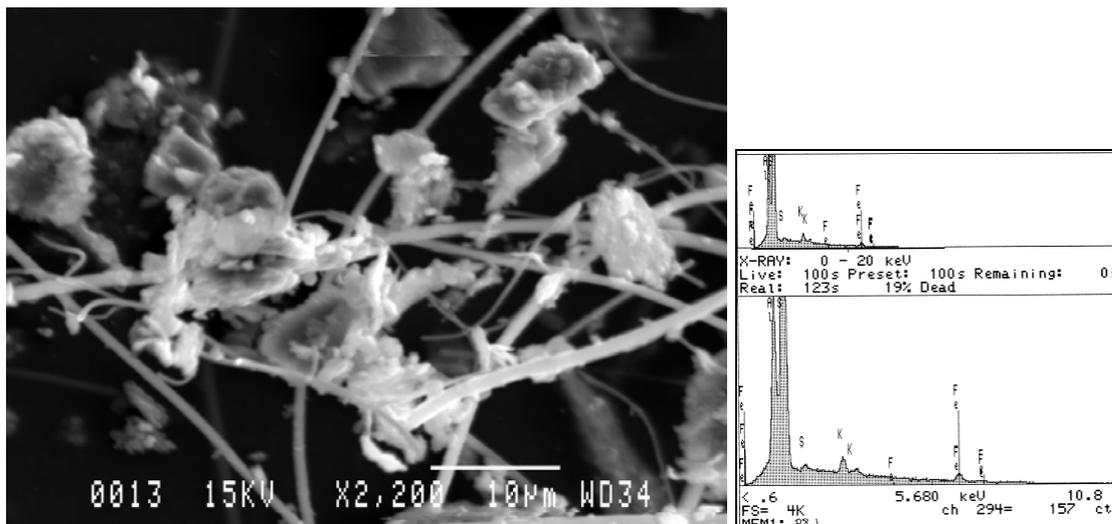


Figura 12.4. Aspecto y composición de las partículas de andalucita retenidas en el filtro de PM<sub>10</sub>.

## D. Mineralogía

Tal y como se ilustra en la Figura 12.5, el análisis de DRX mostró que el material sedimentable de andalucita ( $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ ) es un material cristalino constituido principalmente por el mineral que le da el nombre (andalucita) y por trazas de fases inorgánicas cristalinas tales como cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y muscovita. **Por tanto la presencia de este mineral (andalucita:  $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ ) es trazadora y fácilmente detectable mediante la difracción de Rayos X.**

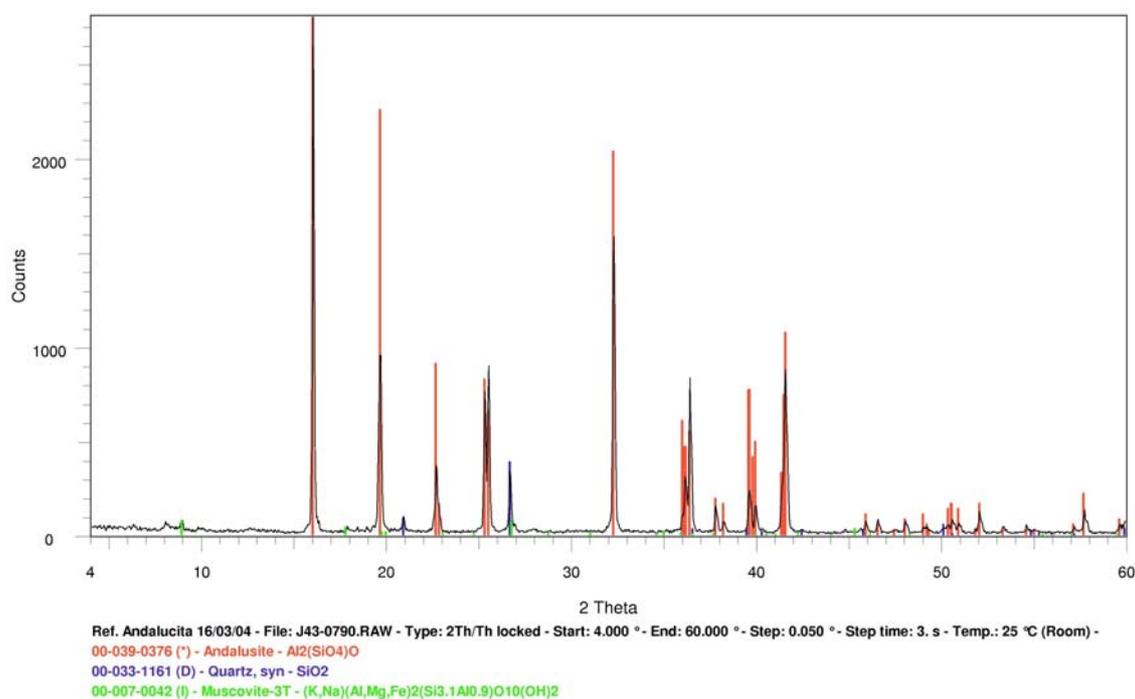


Figura 12.5. Difractograma de DRX de la fracción de Andalucita sedimentable.

## E. Composición Química

### E.1. Andalucita en suspensión ( $\text{PM}_{10}$ )

La Tabla 12.1 muestra los contenidos en óxidos y otros elementos mayoritarios determinados en el filtro de andalucita de  $\text{PM}_{10}$ . Los resultados muestran una composición predominante en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , que puede considerarse trazadora de este tipo de material.

Los niveles de elementos traza de la muestra de  $\text{PM}_{10}$  obtenida durante la descarga de andalucita se muestran en la Tabla 12.2. Aunque los metales presentes con los niveles más altos son **Li** y **Ba**, también muestran altos contenidos en **Cr**, **Zn**, **Zr** y **Pb**. Por tanto, **elevados contenidos en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  acompañada con un predominio de Li y Ba (Cr, Zn, Zr y Pb) respecto al resto de metales, puede ser un buen trazador para este material.**

Tabla 12.1. Concentraciones de óxidos mayoritarios,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{C}_{\text{total}}$  determinadas en los filtros de andalucita de  $\text{PM}_{10}$ . Concentraciones expresadas en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

<b>Filtro</b>	<b>PT 84</b>
<b>Material</b>	<b>Andalucita</b>
<b>PM</b>	5830
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1612
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1853
<b>CaO</b>	86
<b>K<sub>2</sub>O</b>	125
<b>MgO</b>	37
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	240
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	10
<b>TiO<sub>2</sub></b>	15
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	33
<b>SO<sub>3</sub></b>	19
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	7
<b>C<sub>total</sub></b>	90
<b>Cl<sup>-</sup></b>	4
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0.7
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	1.6
<b>Suma</b>	4133
<b>%</b>	71

Tabla 12.2. Concentraciones de elementos traza determinadas en los filtros de  $\text{PM}_{10}$  de Andalucita. Concentraciones expresadas en  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

	<b>Andalucita</b>		<b>Andalucita</b>
	<b>PT 84</b>		<b>PT 84</b>
<b>Li</b>	8824	<b>La</b>	193
<b>Be</b>	94	<b>Ce</b>	309
<b>B</b>	332	<b>Pr</b>	43
<b>Sc</b>	44	<b>Nd</b>	170
<b>V</b>	688	<b>Sm</b>	23
<b>Cr</b>	4363	<b>Eu</b>	7
<b>Co</b>	55	<b>Gd</b>	39
<b>Ni</b>	170	<b>Tb</b>	7
<b>Cu</b>	1760	<b>Dy</b>	34
<b>Zn</b>	2692	<b>Ho</b>	<0.1
<b>Ga</b>	165	<b>Er</b>	16
<b>Ge</b>	164	<b>Tm</b>	<0.1
<b>As</b>	380	<b>Yb</b>	17
<b>Se</b>	28	<b>Lu</b>	<0.1
<b>Rb</b>	500	<b>Hf</b>	74
<b>Sr</b>	1177	<b>Ta</b>	36
<b>Y</b>	68	<b>W</b>	20
<b>Zr</b>	2014	<b>Tl</b>	18
<b>Nb</b>	48	<b>Pb</b>	1766
<b>Cd</b>	6	<b>Bi</b>	24
<b>Sn</b>	321	<b>Th</b>	91
<b>Sb</b>	71	<b>U</b>	26
<b>Cs</b>	36		
<b>Ba</b>	8021		

## E.2. Andalucita sedimentable

Tal y como se ilustra en la Tabla 12.3, la composición química determinada para la muestra de andalucita sedimentable revela que casi un 90% de este mineral está compuesto por **SiO<sub>2</sub>** y **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Por ello, la presencia de estos elementos puede considerarse trazadora de este tipo de material. En este caso la relación entre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenida es de 0.9.

Tabla 12.3. Concentraciones de óxidos mayoritarios (expresadas en %) y elementos traza (expresadas en mg/kg) determinadas en el polvo sedimentable alrededor de la descarga de andalucita.

		Andalucita			
	%	mg/kg			
<b>SiO<sub>2</sub></b>	41	<b>Li</b>	1361	<b>La</b>	18
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	48	<b>Be</b>	351	<b>Ce</b>	34
<b>CaO</b>	0.8	<b>B</b>	9	<b>Pr</b>	4
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.1	<b>Sc</b>	8	<b>Nd</b>	17
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.3	<b>Ti</b>	6	<b>Sm</b>	3
<b>MgO</b>	0.4	<b>V</b>	94	<b>Eu</b>	1
<b>MnO</b>	0.0	<b>Cr</b>	2325	<b>Gd</b>	3
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.2	<b>Co</b>	8	<b>Tb</b>	<0.1
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.0	<b>Ni</b>	32	<b>Dy</b>	2
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.1	<b>Cu</b>	18	<b>Ho</b>	<0.1
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.2	<b>Zn</b>	39	<b>Er</b>	1
<b>SUMA</b>	94	<b>Ga</b>	30	<b>Tm</b>	<0.1
		<b>Ge</b>	3	<b>Yb</b>	1
		<b>As</b>	13	<b>Lu</b>	<0.1
		<b>Se</b>	9	<b>Hf</b>	2
		<b>Rb</b>	57	<b>Ta</b>	3
		<b>Sr</b>	134	<b>W</b>	2
		<b>Y</b>	9	<b>Tl</b>	1.3
		<b>Zr</b>	71	<b>Pb</b>	16
		<b>Nb</b>	8	<b>Bi</b>	1.3
		<b>Mo</b>	3	<b>Th</b>	11
		<b>Cd</b>	<0.1	<b>U</b>	2
		<b>Sn</b>	3		
		<b>Sb</b>	2		
		<b>Cs</b>	3		
		<b>Ba</b>	351		



## 13. MAÍZ

---

### A. Muestreo

El muestreo de maíz se realizó el 15 de marzo de 2004, durante la descarga de 28300 toneladas de maíz desde el barco "Umberto D'Amato" y la carga a los camiones, que tuvo lugar en el muelle de Aragón. Durante el muestreo, se tomó una fracción del polvo sedimentable a unos 15 m de la tolva, y el captador de PM<sub>10</sub>, que muestreó 28 m<sup>3</sup>, se instaló a unos 30 m de la tolva. Durante el período de muestreo la apertura de la pala era muy lenta, lo que disminuía la producción de polvo considerablemente (Figura 13.1).



Figura 13.1. Muestreo de maíz realizado el 15 de Marzo del 2004.

### B. Granulometría del material sedimentable

El material sedimentable del maíz se caracteriza por ser más grueso que otros materiales estudiados, pero extremadamente ligero por su tamaño. Por tanto, se tamizó a 250  $\mu\text{m}$  y tan sólo el 17.3 % del material se encontraba por debajo de esta fracción. La Figura 13.2 muestra la distribución granulométrica de fracción inferior a 250  $\mu\text{m}$ . Dicha fracción, se caracteriza por una distribución asimétrica donde pueden distinguirse 2 modas (a 20 y 200  $\mu\text{m}$ , respectivamente). Los percentiles 10, 50 y 90 determinados para esta fracción fueron 14, 74 y 312  $\mu\text{m}$ , respectivamente, con un 2% de las partículas en PM<sub>10</sub>.

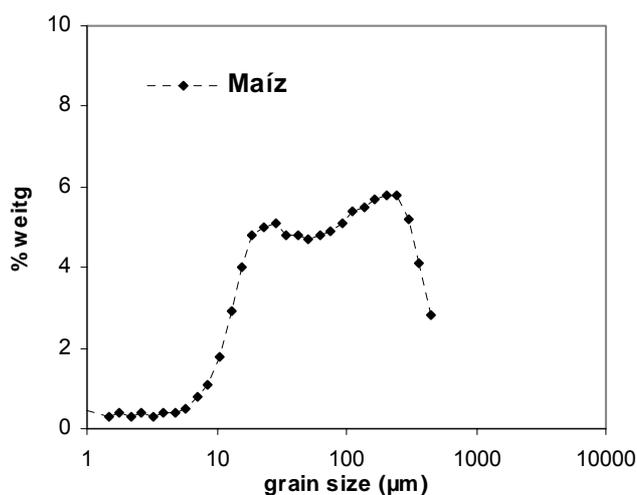


Figura 13.2. Distribución granulométrica de la fracción < 250 μm de la muestra de maíz sedimentable recogida el 15 de Marzo del 2004.

## C. Morfología

### C.1. Muestra de maíz sedimentable

En la parte superior de la Figura 13.3 se muestra la **morfología del maíz típicamente esférica y trazadora de este material**. Además en la parte inferior, se muestra el espectro de EDX caracterizada por un elevado fondo, debido a la materia orgánica, con trazas de micronutrientes del maíz tales como, K, Si, Cl, P y S.

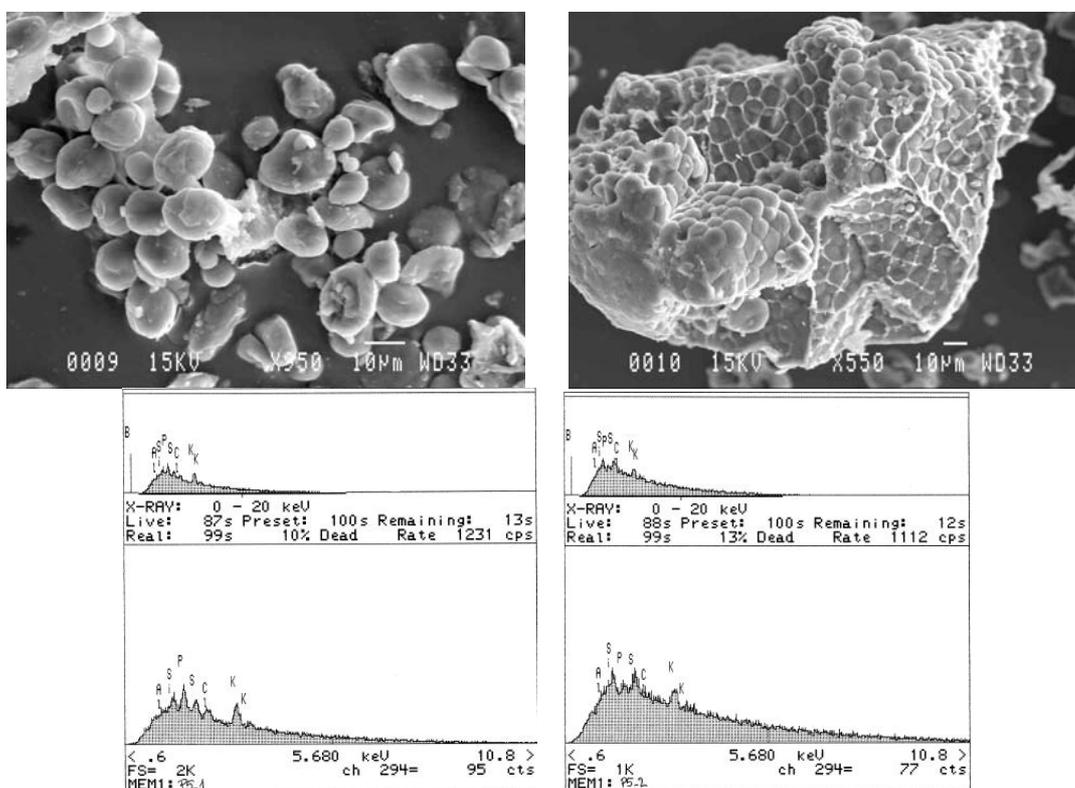


Figura 13.3. Morfología típicamente esférica (arriba) y composición del maíz (abajo).

## C.2. Maíz en suspensión (PM<sub>10</sub>)

Al igual que en la muestra de maíz sedimentable, la morfología observada en el fitro de PM<sub>10</sub> presenta las **esferas típicas y trazadoras de este material** (Figura 13.4).

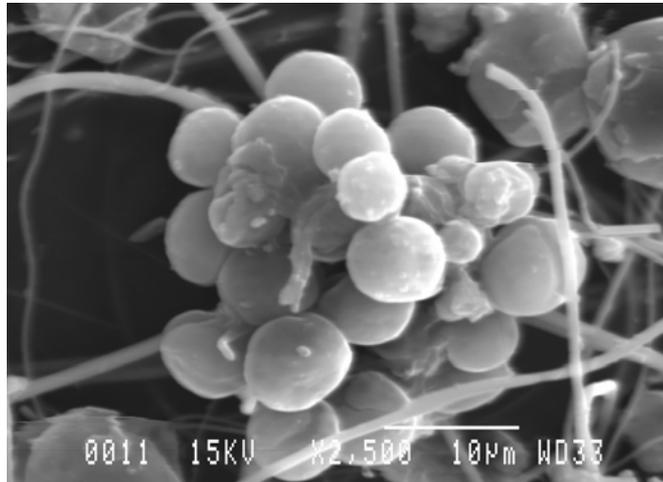


Figura 13.4. Aspecto de las esferas características del maíz en un filtro de PM<sub>10</sub>.

## D. Mineralogía

El estudio mediante difracción de Rayos-X de maíz sedimentable mostró una clara presencia **alfa-amylosa (almidón)**, una fase orgánica detectada anteriormente en la muestra de tapioca sedimentable. También se detectaron trazas de cuarzo, pero el posible trazador característico de este tipo de material, es sin duda la alfa-amilosa, conjuntamente con su morfología. En este caso, el fondo del difractograma es más bajo que en el caso de la tapioca, pero coincide con la tapioca en presentar un **elevado fondo centrado en los 20° de 2 theta**, debido al contenido en materia orgánica amorfa, otra característica potencialmente trazadora (Figura 13.5).

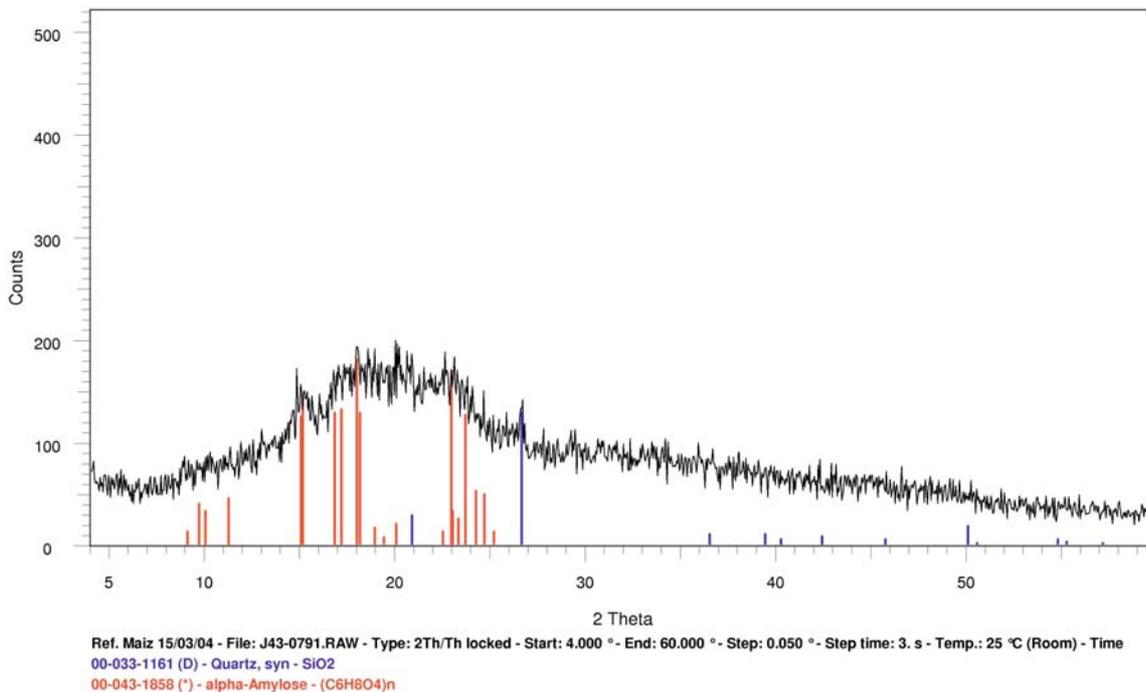


Figura 13.5. Difractograma de DRX del maíz sedimentable.

## E. Composición Química

### E.1. Maíz en suspensión (PM<sub>10</sub>)

En primer lugar, cabe destacar los niveles relativamente bajos de PM<sub>10</sub> (729 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>) con respecto a los otros focos de emisión probablemente debido a su gran tamaño (solo el 2% de partículas en PM<sub>10</sub>, tal y como se deduce del estudio granulométrico). Pero tal y como se ha citado anteriormente debido a su ligereza, a pesar de su mayor tamaño de grano, este material produce grandes nubes de polvo de menor transporte.

La Tabla 13.1 muestra los resultados de la composición química del PM<sub>10</sub> muestreado durante las operaciones de descarga de maíz. Estas emisiones se caracterizan por **elevadas proporciones de C<sub>total</sub> (38%)**, elemento potencialmente trazador de este tipo de granel. En cambio no destaca ningún elementos traza en el filtro de PM<sub>10</sub> muestreado en la zona de descarga del maíz (Tabla 13.2). De modo que la presencia de partículas con elevados contenidos de **C<sub>total</sub> puede ser trazador de este granel**.

Tabla 13.1. Concentraciones de óxidos mayoritarios,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{C}_{\text{total}}$  determinadas en los filtros de maíz de  $\text{PM}_{10}$ . Concentraciones expresadas en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

<b>Filtro</b>	<b>PT 82</b>
<b>Material</b>	<b>Maíz</b>
PM	729
$\text{SiO}_2$	6
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8
CaO	17
$\text{K}_2\text{O}$	5
MgO	4
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5
$\text{P}_2\text{O}_5$	9
$\text{TiO}_2$	0
$\text{Na}_2\text{O}$	7
$\text{SO}_3$	8
$\text{NH}_4^+$	4
$\text{C}_{\text{total}}$	279
$\text{Cl}^-$	4
$\text{NO}_3^-$	1
$\text{SO}_4^{2-}$	2
Suma	359
%	49

Tabla 13.2. Concentraciones de elementos traza determinadas en los filtros de maíz de  $\text{PM}_{10}$ . Concentraciones expresadas en  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

	<b>maíz</b>		<b>maíz</b>
	<b>PT82</b>		<b>PT82</b>
Li	7.4	La	4.3
Be	<0.1	Ce	4.1
B	129	Pr	2.0
Sc	<0.1	Nd	3.4
V	26	Sm	0.6
Cr	14	Eu	<0.1
Co	0.7	Gd	5.3
Ni	11	Tb	<0.1
Cu	241	Dy	5.9
Zn	877	Ho	<0.1
Ga	0.8	Er	2.6
Ge	47	Tm	<0.1
As	24	Yb	2.5
Se	10	Lu	<0.1
Rb	4.3	Hf	4.0
Sr	61	Ta	<0.1
Y	4.3	W	4.8
Zr	38	Tl	2.9
Nb	<0.1	Pb	55
Cd	2.2	Bi	3.2
Sn	65	Th	2.6
Sb	1.6	U	3.3
Cs	<0.1		
Ba	1535		

## E.2. Maíz sedimentable

La Tabla 13.3 muestra las concentraciones de óxidos mayoritarios, y elementos traza en la muestra de maíz sedimentable. Los resultados muestran una caracterización incompleta debido a la composición orgánica mayoritaria que presenta este material, tal y como se deduce de la Tabla 13.1. En la muestra sedimentable no se detecta ningún trazador específico. La relación entre SiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O obtenida en la fracción sedimentable de maíz fue 1.4, y sirvió para calcular el contenido de SiO<sub>2</sub> en le PM<sub>10</sub>.

Tabla 13.3. Concentraciones de óxidos mayoritarios (expresadas en %) y elementos traza (expresadas en mg/kg) determinadas en el polvo de maíz sedimentable.

		<b>Maíz</b>			
	<b>%</b>	<b>mg/kg</b>			
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1.9	<b>Li</b>	1.4	<b>La</b>	2.0
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.3	<b>Be</b>	36	<b>Ce</b>	2.8
<b>CaO</b>	1.3	<b>B</b>	<0.1	<b>Pr</b>	0.00
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.3	<b>Sc</b>	13	<b>Nd</b>	1.4
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.7	<b>Ti</b>	0.9	<b>Sm</b>	<0.1
<b>MgO</b>	0.3	<b>V</b>	7.9	<b>Eu</b>	<0.1
<b>MnO</b>	0.3	<b>Cr</b>	11	<b>Gd</b>	0.6
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.2	<b>Co</b>	4.1	<b>Tb</b>	<0.1
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.8	<b>Ni</b>	7.9	<b>Dy</b>	<0.1
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.4	<b>Cu</b>	11.4	<b>Ho</b>	<0.1
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<0.1	<b>Zn</b>	51	<b>Er</b>	<0.1
<b>SUMA</b>	6.5	<b>Ga</b>	0.3	<b>Tm</b>	<0.1
		<b>Ge</b>	<0.1	<b>Yb</b>	<0.1
		<b>As</b>	15	<b>Lu</b>	<0.1
		<b>Se</b>	1.7	<b>Hf</b>	<0.1
		<b>Rb</b>	5.0	<b>Ta</b>	0.6
		<b>Sr</b>	43	<b>W</b>	1.0
		<b>Y</b>	1.9	<b>Tl</b>	1.9
		<b>Zr</b>	3.3	<b>Pb</b>	11
		<b>Nb</b>	0.7	<b>Bi</b>	1.3
		<b>Mo</b>	3.5	<b>Th</b>	<0.1
		<b>Cd</b>	<0.1	<b>U</b>	0.9
		<b>Sn</b>	2.2		
		<b>Sb</b>	1.6		
		<b>Cs</b>	<0.1		
		<b>Ba</b>	1.4		

## 14. MANDIOCA

---

### A. Muestreo

Se seleccionó para este estudio la operación de descarga de 43900 toneladas de Mandioca del barco "Xanadu", con Bandera de Grecia y carga directa a camiones en el muelle de Navarra del 16 de Marzo de 2004. Esta operación era la que producía más polvo en todo el Puerto de Tarragona durante el citado día (Figura 14.1). La fracción seimentable se tomo a unos 30 m del foco emisor.



**captador**



Figura 14.1. Panorámica del muestreo de mandioca realizado el 16 de Marzo del 2004 (arriba) y detalle de la situación del captador (abajo).

### B. Granulometría del material sedimentable

La distribución granulométrica del material sedimentable de la descarga de mandioca presenta un aspecto bimodal, con una moda alrededor de 20  $\mu\text{m}$  y una segunda moda, menos definida, entorno a las 350  $\mu\text{m}$  (Figura 14.2). Los resultados muestran percentiles 10, 50 y 90 de 12, 60 y 406  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A partir de estos resultados se determinó que el 2.5 % de las partículas pertenecen a la fracción del  $\text{PM}_{10}$ .

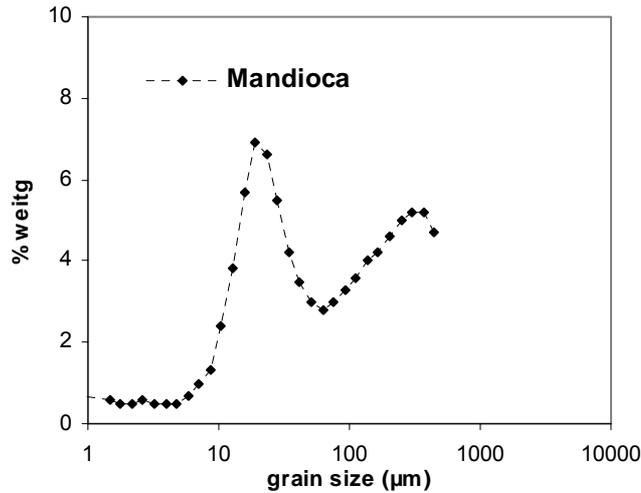


Figura 14.2. Distribución granulométrica de la muestra de mandioca sedimentable recogida el 16/03/04.

## C. Morfología

### C.1. Mandioca sedimentable

En la muestra de mandioca sedimentable observada y analizada por SEM (Figura 14.3) se detecta una morfología trazadora con esferas como las de la tapioca que, a diferencia de las del maíz que son totalmente esféricas, éstas son algo ahuecadas. El espectro de EDX muestra un gran fondo debido a la materia orgánica y con micronutrientes, principalmente K, y trazas de Si, Cl, Ca, P y S. Por tanto, este tipo de **esferas son trazadoras** de este tipo de material.

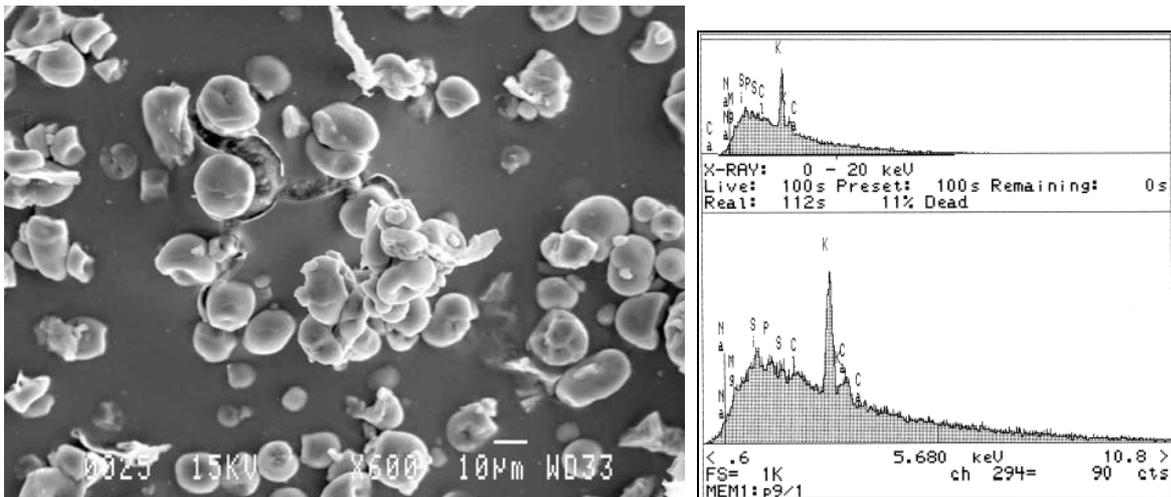


Figura 14.3. Microfotografía y espectro de SEM-EDX de las partículas sedimentables de mandioca.

### C.2. Mandioca en suspensión (PM<sub>10</sub>)

En la microfotografía del filtro de PM<sub>10</sub> (Figura 14.4) se distingue también la morfología trazadora de la mandioca con partículas mas o menos esféricas, pero no tan esféricas como las del maíz.

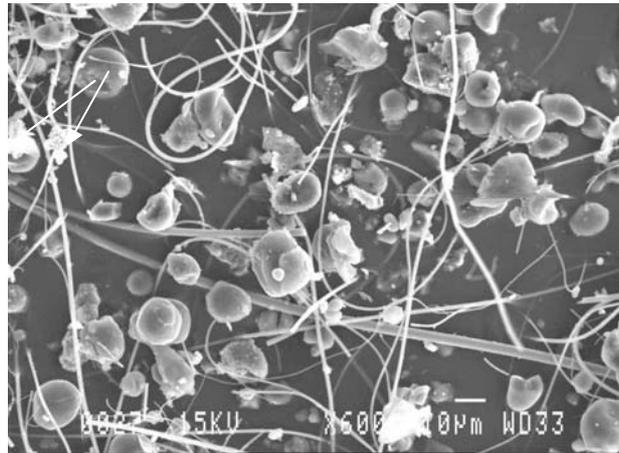


Figura 14.4. Microfotografía de partículas de maíz en suspensión (PM<sub>10</sub>).

#### D. Mineralogía

La Figura 14.5 muestra el difractograma resultante de la muestra de mandioca sedimentable. Al igual que en el caso de **la tapioca y el maíz**, se trata de materia orgánica con una clara fase de **alfa-amylosa (almidón)**, y **trazas de cuarzo** que, conjuntamente con su morfología, son posibles trazadores de estos 3 tipos de materiales. En este caso, el elevado fondo del difractograma tiene un valor intermedio respecto al de la tapioca y el maíz (con un valor máximo de 450 cuentas, frente a las 700 detectadas en la tapioca y las 200 del maíz), y coincide también en presentar el elevado fondo centrado en los 20° de 2 theta.

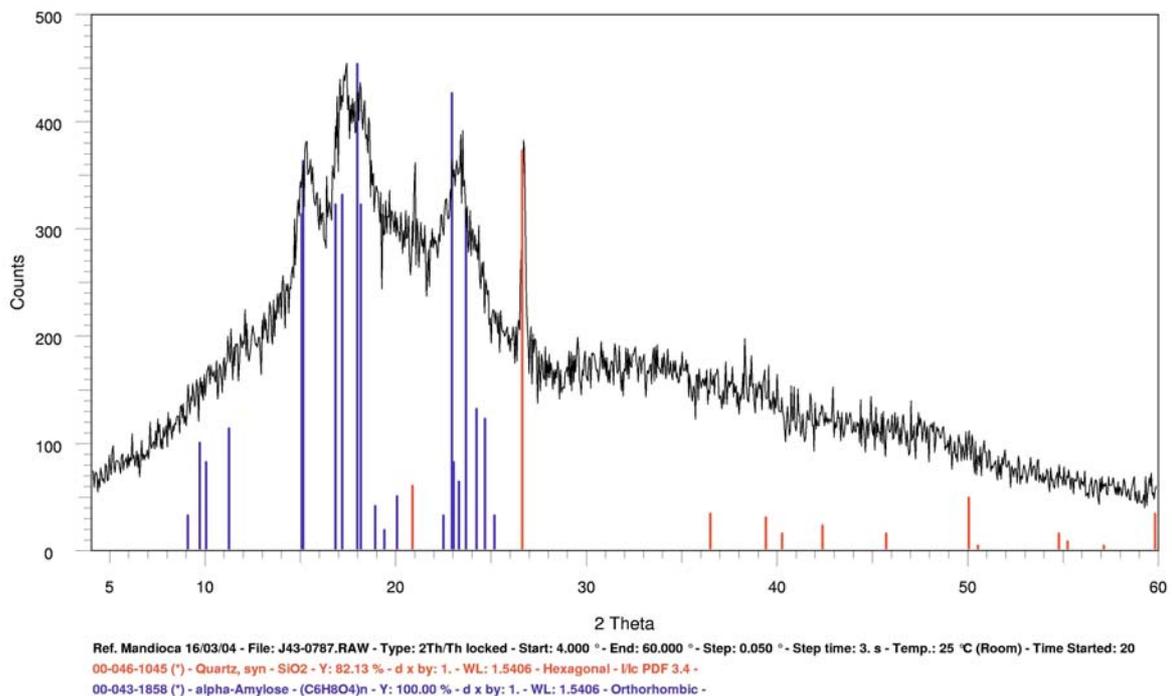


Figura 14.5. Difractograma de DRX de la fracción de mandioca sedimentable.

## E. Composición Química

### E.1. Mandioca en suspensión (PM<sub>10</sub>)

Los niveles de PM<sub>10</sub> alcanzados son muy elevados en los 30 m próximos a la descarga. **Al igual que en la tapioca y otros garneles, se contempla una** composición orgánica con un trazador característico, el **C<sub>total</sub>**, que constituye un 35 % sobre la muestra total (Tabla 14.1). Como elementos minoritarios destaca el **Ca**. **En lo referente a elementos traza**, se pueden resaltar los altos contenidos en **Cu** (Tabla 14.2).

Tabla 14.1. Concentraciones de óxidos mayoritarios, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y C<sub>total</sub> determinadas en los filtros de mandioca de PM<sub>10</sub>. Concentraciones expresadas en µg/m<sup>3</sup>.

Filtro	PT85
Material	Mandioca
PM	PM 10
Peso	3686
SiO <sub>2</sub>	70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76
CaO	141
K <sub>2</sub> O	26
MgO	11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10
TiO <sub>2</sub>	1.4
Na <sub>2</sub> O	11
SO <sub>3</sub>	14
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2
C <sub>total</sub>	1279
Cl <sup>-</sup>	5.7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ND
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.1
Suma	1679
%	46

Tabla 14.2. Concentraciones de elementos traza determinadas en los filtros de mandioca de PM<sub>10</sub>.  
Concentraciones expresadas en ng/m<sup>3</sup>.

	<b>Mandioca</b>		<b>Mandioca</b>
	<b>PT85</b>		<b>PT85</b>
<b>Li</b>	292.3	<b>La</b>	30.1
<b>Be</b>	<0.1	<b>Ce</b>	40.5
<b>B</b>	102.3	<b>Pr</b>	5.3
<b>Sc</b>	5.7	<b>Nd</b>	16.7
<b>V</b>	431.4	<b>Sm</b>	1.8
<b>Cr</b>	206.4	<b>Eu</b>	<0.1
<b>Co</b>	6.7	<b>Gd</b>	13.6
<b>Ni</b>	30.5	<b>Tb</b>	<0.1
<b>Cu</b>	2446.2	<b>Dy</b>	13.1
<b>Zn</b>	660.0	<b>Ho</b>	<0.1
<b>Ga</b>	9.0	<b>Er</b>	5.5
<b>Ge</b>	85.7	<b>Tm</b>	<0.1
<b>As</b>	94.5	<b>Yb</b>	6.2
<b>Se</b>	26.7	<b>Lu</b>	<0.1
<b>Rb</b>	66.0	<b>Hf</b>	5.4
<b>Sr</b>	480.7	<b>Ta</b>	<0.1
<b>Y</b>	10.8	<b>W</b>	8.0
<b>Zr</b>	67.3	<b>Tl</b>	7.5
<b>Nb</b>	0.4	<b>Pb</b>	4283.8
<b>Cd</b>	4.0	<b>Bi</b>	11.6
<b>Sn</b>	86.0	<b>Th</b>	6.3
<b>Sb</b>	13.6	<b>U</b>	10.1
<b>Cs</b>	6.1		
<b>Ba</b>	630.7		

### E.2. Mandioca sedimentable

La caracterización química realizada a la muestra de mandioca sedimentable (Tabla 14.3) cubre un bajo porcentaje de la muestra (3.3) debido a la composición orgánica de este material, tal y como se deduce de la caracterización del filtro de PM<sub>10</sub> (Tabla 14.1). En lo referente a elementos traza, no se puede identificar ningún trazador específico. Pero dicha caracterización sirvió para determinar la relación de SiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O (2.7) en las muestras de tapioca sedimentable y se extrapó al contenido de SiO<sub>2</sub> en los filtros de PM<sub>10</sub>.

Tabla 14.3. Concentraciones de óxidos mayoritarios (expresadas en %) y elementos traza (expresadas en mg/kg) determinadas en el polvo sedimentable de mandioca.

		<b>Mandioca</b>			
		<b>%</b>	<b>mg/kg</b>		
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1.6	<b>Li</b>	1	<b>La</b>	1
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.2	<b>Be</b>	15	<b>Ce</b>	2
<b>CaO</b>	0.3	<b>B</b>	<0.1	<b>Pr</b>	<0.1
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.1	<b>Sc</b>	6	<b>Nd</b>	1
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.6	<b>Ti</b>	1	<b>Sm</b>	<0.1
<b>MgO</b>	0.1	<b>V</b>	5	<b>Eu</b>	<0.1
<b>MnO</b>	<0.1	<b>Cr</b>	29	<b>Gd</b>	<0.1
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<0.1	<b>Co</b>	1	<b>Tb</b>	<0.1
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.2	<b>Ni</b>	13	<b>Dy</b>	<0.1
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.1	<b>Cu</b>	5	<b>Ho</b>	<0.1
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.0	<b>Zn</b>	14	<b>Er</b>	<0.1
<b>SUMA</b>	3.3	<b>Ga</b>	<0.1	<b>Tm</b>	<0.1
		<b>Ge</b>	1	<b>Yb</b>	<0.1
		<b>As</b>	3	<b>Lu</b>	<0.1
		<b>Se</b>	<0.1	<b>Hf</b>	<0.1
		<b>Rb</b>	10	<b>Ta</b>	1
		<b>Sr</b>	17	<b>W</b>	1
		<b>Y</b>	<0.1	<b>Tl</b>	1
		<b>Zr</b>	4	<b>Pb</b>	6
		<b>Nb</b>	1	<b>Bi</b>	1
		<b>Mo</b>	4	<b>Th</b>	<0.1
		<b>Cd</b>	0	<b>U</b>	<0.1
		<b>Sn</b>	1		
		<b>Sb</b>	2		
		<b>Cs</b>	<0.1		
		<b>Ba</b>	1		

---

## RESUMEN SOBRE CARACTERIZACIÓN DE LOS GRANELES SELECCIONADOS

A continuación se resumen las características morfológicas, mineralógicas y químicas de cada uno de los materiales seleccionados para este estudio, resaltando en negrita las características trazadoras para cada tipo de material.

Cabe resaltar que después del detallado estudio de caracterización realizado sobre la tapioca y la mandioca se ha llegado a la conclusión que se trata del mismo material, aunque inicialmente se hallan estudiado como 2 graneles distintos. Por ello, en este apartado ambos materiales aparecen expuestos como uno sólo.

Al final de este apartado se presentan de forma sintética y comparable los resultados obtenidos para todos los materiales estudiado. En la Figura I se muestra la distribución granulométrica de la fracción sedimentable para todos los graneles estudiados. Las Tablas I y II resumen la caracterización química de la fracción sedimentable expresados en % (Tabla I, elementos mayoritarios) y en  $\mu\text{g/g}$  (Tabla II, elementos traza). Las Tablas III y IV recogen las concentraciones en elementos mayores y traza en los filtros de  $\text{PM}_{10}$  recogidos durante las operaciones seleccionadas. Con objeto de presentar los resultados de forma comparable, independientemente de la distancia del punto de muestro al foco emisor, los resultados se han expresado en % por masa de  $\text{PM}_{10}$  recogida (Tabla III, elementos mayoritarios) y en  $\mu\text{g}$  de elemento por gramo de  $\text{PM}_{10}$  recogida ( $\mu\text{g/g}$ , Tabla IV, elementos Traza)).

Finalmente, se adjunta una Tabla resumen (Tabla V) en la que se indican únicamente las características trazadoras para cada uno de los materiales seleccionados en este estudio, indicando con la palabra "no" los rasgos que no son peculiares para el citado material.

## 1. CLINKER

### Granulometría

El material sedimentable, a 8 m del foco emisor, está compuesto de partículas relativamente finas con un percentil 50 de 45  $\mu\text{m}$  y percentil 90 de 118  $\mu\text{m}$ , con un 4% de las partículas  $\text{PM}_{10}$ .

### Morfología

Partículas irregulares compuestas principalmente por Si y Ca.

### Mineralogía

Los análisis de DRX han permitido identificar la presencia de los siguientes compuestos de calcio: **silicato cálcico  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$** , **portlandita  $\text{Ca}(\text{OH})_2$** , en mayor proporción y en menor “**srebrodolskita**”  **$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$** .

### Composición química

Los elementos mayoritarios del clinker son **CaO y  $\text{SiO}_2$  ( $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \cong 90\%$ )**. Con la siguiente relación de CaO respecto al resto de óxidos mayoritarios: 16\* $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21\* $\text{C}_{\text{total}}$ , 27\* $\text{SO}_3$ , 30\* $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 55\* $\text{K}_2\text{O}$ , 78\* $\text{MgO}$ , 130\* $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 450\* $\text{TiO}_2$ . Los elementos minoritarios que predominan y caracterizan este tipo de material son **Zn, Sr y Ba**, que alcanzan niveles de 650-1500  $\text{ng/m}^3$  en el foco emisor. Le sigue a este grupo **Cu, As, Ni, V, Cr, Se y Zr** con niveles de entre 150 y 400  $\text{ng/m}^3$  (también en el foco emisor). Cabe resaltar que estos niveles no pueden compararse con los valores de inmisión dada su proximidad al foco emisor.

#### Trazadores del Clinker

**Mineralogía:** **silicato cálcico  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$** , **portlandita  $\text{Ca}(\text{OH})_2$** , en mayor proporción y en menor “**srebrodolskita**”  **$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$** .

**Química:** **Elementos mayoritarios son CaO y  $\text{SiO}_2$  ( $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \cong 90\%$ )**.

Los elementos minoritarios que predominan y caracterizan este tipo de material son **Zn, Sr y Ba**.

## 2. TAPIOCA/MANDIOCA

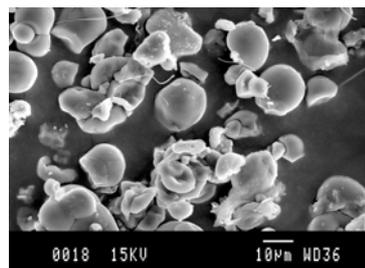
### Granulometría

El material sedimentable de tapioca muestreado a 20 m del foco emisor se caracteriza por una granulometría muy gruesa, con 59,4% superior a 250  $\mu\text{m}$ . El restante 40,6 % muestra una distribución bimodal con un máximo en 19  $\mu\text{m}$  con 9.3 % del material, y un segundo pico en 92  $\mu\text{m}$  con un 4.3 %. Como resultado de este análisis se determinó el percentil 10, 50 y 90 de de la distribución granulométrica de este polvo, dando unos valores de 12, 35 y 221  $\mu\text{m}$  , respectivamente.

En los niveles de  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_1$  de la **tapioca en suspensión** se aprecia la falta de correspondencia entre los máximos en  $\text{PM}_{10}$  con respecto a  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_1$ . Ello es debido a que se trata de un material de **granulometría gruesa**, como demuestran los ratios medios registrados durante el periodo de muestreo ( $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}=0.12$ ;  $\text{PM}_1/\text{PM}_{2.5}=0.80$ ;  $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}=0.11$ ). El  $\text{PM}_{10}$  mostró un elevado número de máximos, coincidentes con las descargas del barco y la resuspensión generada por los vehículos de transporte. Se observa un fondo de 15-20 y 10-15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en los niveles de  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_1$ , respectivamente.

### Morfología

Los granos de tapioca se caracterizan por su forma sub-esférica, con diámetros predominantes entre 2.5 y 10  $\mu\text{m}$ . Los análisis sobre las partículas esféricas únicamente confirmaron que se trataba de **material orgánico con trazas de Na, Al, Si, S y K**.



### Mineralogía

En el estudio de DRX de la tapioca sedimentable mostró la presencia de una fase orgánica: **alfa-amylosa (almidón)** que podría ser un trazador de este tipo de material conjuntamente con la morfología. El **elevado fondo del difractograma** se debe al elevado contenido en materia orgánica amorfa, otra característica potencialmente trazadora

### Composición química

Debido a la composición orgánica **el trazador de este material es el carbono** (alrededor de 30% sobre muestra total). Como elementos minoritarios destaca Al, Ca y K. En lo referente a elementos traza, no se puede identificar ningún trazador específico.

#### Trazadores de la Tapioca/Mandioca:

**Microscopía SEM-EDX:** Forma sub-esférica, de material orgánico con trazas de Na, Al, Si, S y K.

**Mineralogía:** Elevado fondo de DRX del difractograma (entorno a 20° de 2 theta) con alfa-amylosa (almidón).

**Química:** el trazador de este material es el **carbono** ( $\cong 30\%$ ).

### 3. FOSFATOS

#### Granulometría

El material sedimentable, recogido a 10 m del foco emisor, muestra una distribución del tipo gaussiana, con un máximo entre 183 y 224  $\mu\text{m}$  con un 15 % del material. Los percentiles 10, 50 y 90 de la distribución granulométrica de este polvo son 92, 216 y 406  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

#### Morfología

Los granos son finos con morfología generalmente **sub-esférica** pero con algunas superficies fracturadas y algunos granos irregulares. Los análisis EDX sobre estas partículas confirmaron que todo el fosfato era fosfato cálcico o bicálcico, porque únicamente se apreciaba **P y Ca**.

#### Mineralogía

Los análisis de DRX del fosfato sedimentable permitieron identificar a un **fosfato cálcico**, concretamente era **hidroxilapatito ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ )**, como fase mayoritaria, y por tanto trazadora del material.

#### Composición química

Los componentes mayoritarios del filtro de fosfato son  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con una relación entre  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  de 1.7 y 0.2. El contenido en materia orgánica es elevado, con una relación  $C_{\text{total}}/\text{P}_2\text{O}_5$  de 0.3-0.5.

Por otro lado, los resultados de los elementos traza muestran claramente como el **U, V, Sr, Cr, Y, Zn y Tierras Raras (La, Ce, Nd, Dy, ....)**, , como los principales trazadores de este material. Ello se debe principalmente a la presencia de impurezas de fosfatos de tierras raras (xenotimo, monacita) frecuentemente presentes en los depósitos de apatito.

#### Trazadores del fosfato

**Mineralogía:** Fosfato cálcico concretamente, **hidroxilapatito ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ )**.

**Química:** Elementos mayoritarios son  **$\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$** .

Los elementos traza que caracterizan este tipo de material son **U, V, Sr, Cr, Zn, Tierras Raras (La, Ce, Nd, Dy, ....)**, sobre todo **Y**.

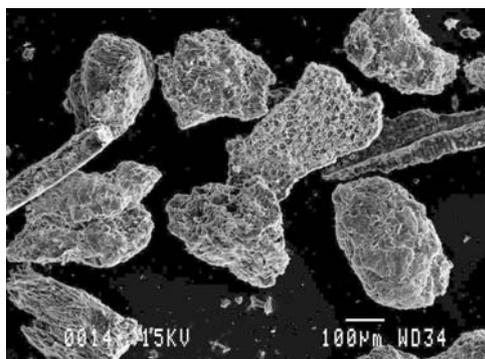
## 4. HARINA DE SOJA

### Granulometría

El tamaño de grano de la fracción sedimentable de la harina de soja, recogido a 10 m del foco emisor, era muy grueso, si se compara con otros materiales muestreados en este estudio, por ello se tamizó previamente a 250  $\mu\text{m}$ . La distribución obtenida con el material < 250 $\mu\text{m}$  fue del tipo gaussiana, muy parecida a la del fosfato cálcico con percentiles 10, 50 y 90 de 91, 212 y 391  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

### Morfología

La morfología característica de la harina de soja sedimentable está definida por las abundantes **estructuras de tejido vegetal**. Algunas de las partículas con tamaño < 10  $\mu\text{m}$  son de cloruro y fosfato potásico. Tanto la morfología de las partículas, con abundantes estructuras de tejido vegetal, como la **composición orgánica con niveles de Si** detectables con SEM-EDX, pueden definirse como trazadoras de este material.



### Mineralogía

El análisis por DRX del material sedimentable evidencia una gran proporción de material amorfo como corresponde a su constitución orgánica, sin embargo se detecta cloruro potásico (KCl), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y trazas de arcillas (kaolinita) como fases cristalinas de este material sedimentable. Excepto KCl, el resto de fases cristalinas proceden probablemente de polvo mineral presente en el suelo. El KCl (identificado también por SEM-EDX) podría ser también un trazador de este material.

### Composición química

Los componentes mayoritarios determinados en los filtros de  $\text{PM}_{10}$  de harina de soja eran  $\text{C}_{\text{total}}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , **CaO** y proporciones menores de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}$ . En lo referente a elementos traza, no se puede identificar ningún trazador específico. Los niveles de estos componentes no son relativamente elevados respecto al resto de materiales.

#### Trazadores de la harina de soja

**Microscopía SEM-EDX:** Estructuras de tejido vegetal (material sedimentable), composición orgánica con Si (material en suspensión)

**Mineralogía:** El KCl identificado tanto por SEM-EDX, como DRX. Elevado fondo de DRX entorno a  $20^\circ 2\theta$ .

**Química:** Los elementos mayoritarios trazadores en la harina de soja son  $\text{C}_{\text{total}}$  y CaO

## 5. CENIZAS DE PIRITA

### Granulometría

El material sedimentable de las cenizas de pirita, muestreado a 8 m del foco emisor, era muy grueso, por tanto se tamizó a 250  $\mu\text{m}$ . El 68.6 % del material está por debajo de 250  $\mu\text{m}$ . La distribución granulométrica de la citada fracción se caracteriza por una distribución gaussiana con un máximo sobre las 50-135  $\mu\text{m}$ . Los resultados muestran percentiles 10, 50 y 90 de 5, 54 y 190  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

### Morfología

El aspecto de las partículas de ceniza de pirita sedimentables presentan amplio rango granulométrico de partículas irregulares predominantemente de óxido de hierro y en menor proporción de sulfato de hierro como se deduce del análisis puntual EDX. Existen también trazas de partículas de Si y de Ca y S (estas últimas posiblemente de yeso).

### Mineralogía

Las cenizas de pirita están compuestas por óxido de hierro tipo hematites ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y proporciones menores de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y sulfatos de Fe (jarosita,  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) y Ca (yeso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). Tanto los óxidos como los sulfatos de hierro son trazadores de este material.

### Composición química

Este material se caracteriza por una composición mayoritaria en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , acompañado de concentraciones relativamente altas de  $\text{SiO}_2$ . Del mismo modo, las elevadas concentraciones determinadas para algunos elementos traza, tales como Cu, Zn, Pb y As, caracterizan este tipo de material. De modo que puede decirse que **los elementos trazadores de las cenizas de pirita son principalmente el Fe, acompañado de altas concentraciones de Cu, Zn, Pb y As.**

#### Trazadores de las cenizas de Pirita

**Mineralogía:** Óxidos de hierro tipo hematites ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y en menores proporciones de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y sulfatos de Fe (jarosita,  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) y Ca (yeso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ).

**Química:** los elementos trazadores de las cenizas de pirita son principalmente el Fe, acompañado de altas concentraciones de Cu, Zn, Pb y As.

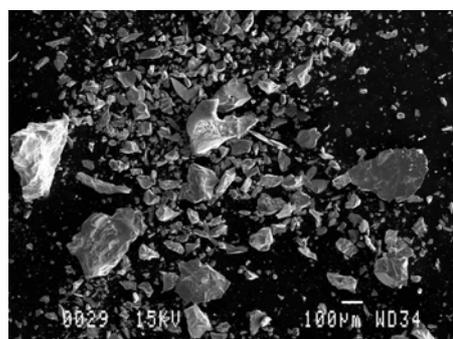
## 6. MINERAL DE MANGANESO

### Granulometría

El material sedimentable del mineral de manganeso, muestreado a 5 m del foco emisor, es grueso, y por tanto se tamizó a 250  $\mu\text{m}$ , obteniendo el 36.42 % del material por debajo de este corte. Ésta fracción muestra una distribución gaussiana con un máximo sobre las 42-92  $\mu\text{m}$ . Los resultados muestran percentiles 10, 50 y 90 de 21, 60 y 162  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

### Morfología

La gran mayoría del polvo sedimentable del mineral de Mn está constituida por partículas muy gruesas irregulares con aspecto de 'lasca' con aristas muy marcadas, compuestas de Si y Mn, a veces con trazas de Al y Ti. Esta composición y morfología es perfectamente trazadora para la identificación de este tipo de material.



### Mineralogía

El análisis de DRX del polvo sedimentable de mineral de Mn muestra que este está compuesto predominantemente de **siliciuro de manganeso MnSi**, con trazas de otras variedades de siliciuro de Mn como **Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>** y **Mn<sub>65.5</sub>Si<sub>14.5</sub>**.

### Composición química

La química del mineral de manganeso sedimentable viene determinada en un **57% por Mn**, en un **28% por Si** y en un **13% por Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Por tanto estos elementos son buenos trazadores para identificar este tipo de material.

#### Trazadores del mineral de manganeso

**Microscopía SEM-EDX:** Partículas sedimentables muy gruesas irregulares con aspecto de 'lasca' con aristas muy marcadas, compuestas de Si y Mn.

**Mineralogía:** Material muy cristalino de siliciuro de manganeso (**MnSi**, con trazas de otras variedades tales como **Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>** y **Mn<sub>65.5</sub>Si<sub>14.5</sub>**). Se diferencia de los finos de manganeso precisamente por presentar una elevada cristalinidad, mientras que los finos dan poca respuesta en DRX.

**Química:** Mn, Si y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son buenos trazadores para identificar este tipo de material.

## 7. CARBÓN DE COQUE

### Granulometría

El carbón de coque sedimentable, recogido a 30 m del foco emisor, es grueso, y por tanto se tamizó a 250  $\mu\text{m}$ . El 44.4 % del material está por debajo de la citada fracción, y se caracteriza por una distribución gaussiana asimétrica con un máximo sobre las 110-200  $\mu\text{m}$ . Los resultados muestran percentiles 10, 50 y 90 de 13, 104 y 258  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

### Morfología

El material en suspensión de coque de carbón se caracteriza por un gran número de partículas de geometría muy irregular tamaño generalmente  $< 5 \mu\text{m}$ . El carbono no se detecta en el espectro EDX, pero se aprecian otros tipos de elementos como S, Si y Ca. El S se detecta en el 95 % de las partículas analizadas.

### Mineralogía

El material sedimentable de coque de carbón está compuesto principalmente por materia carbonosa amorfa de naturaleza grafitica con **elevado fondo de DRX entre 20 y 30° de 2 theta**, típico de carbones, y mucho más desplazado hacia 20° en el caso de los cereales) con impurezas de sulfato cálcico (anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) calcita y dolomita ( $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Estos minerales son bastante comunes en otros materiales, y por tanto poco trazadores.

### Composición química

Los resultados muestran una composición orgánica mayoritaria, con el componente  $C_{\text{total}}$ , que representa el 80% del  $\text{PM}_{10}$ . Por tanto este es el mejor trazador de este tipo de emisiones. Además del  $C_{\text{total}}$ , otro trazador de este material es el **V**, y en menor proporción **S, Ni y Zn**. Por tanto elevadas concentraciones de  $C_{\text{total}}$ , V, Ni, Zn y S se podrían deber a estas emisiones.

#### Trazadores del Carbón de coque

**Mineralogía:** Elevado halo del fondo de DRX entre 20 y 30° de 2 theta, típico de carbones, y mucho más desplazado hacia 20° en el caso de los cereales..

**Química:** Elevadas concentraciones de  $C_{\text{total}}$ , **V, Ni, Zn y S**.

## 8. FINO DE SILICO-MANGANESO

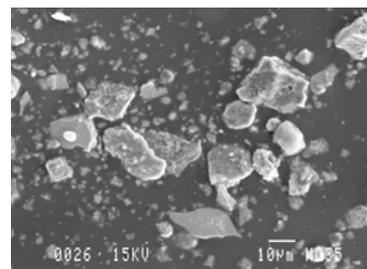
### Granulometría

El **material sedimentable** del “fino de Si-Mn”, muestreado a 10m del foco emisor, es relativamente grueso, con el 44.8 % del material < 250  $\mu\text{m}$ . Este 44.8% se caracteriza por una distribución gaussiana con un máximo sobre las 42-75  $\mu\text{m}$ . Los resultados muestran percentiles 10, 50 y 90 de 12, 52 y 160  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Las medidas de niveles de **PM en suspensión** de la descarga de “finos de Si-Mn” mostró que al inicio del periodo de muestreo se registró un importante impacto de las emisiones, y se alcanzaron valores máximos de 8774  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , 2887  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  y 1238  $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$  con base a medidas de 6” a 300 m del foco emisor. Aunque la granulometría de estas partículas es relativamente gruesa, al obtenerse ratios  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}=0.33$ ,  $\text{PM}_1/\text{PM}_{2.5}=0.43$  y  $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}=0.14$ , los niveles de fracciones finas son extremadamente elevados (>1000  $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ ). Posteriormente, se registran descargas coincidentes con el vaciado de los cucharones, con niveles inferiores (promedio niveles máximos: 2000-3000  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , 100-200  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  y 50-100  $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$  a 300 m de la emisión).

### Morfología

La morfología del material en suspensión del “fino de Si-Mn” está constituido por partículas muy finas con aspecto de **‘lasca’ y aristas muy marcadas**. Su composición se caracteriza también por **Si y Mn** con bajo contenido en impurezas.



### Mineralogía

Es un material muy poco cristalino, constituido por fases Si-Mn amorfas originadas por un posible tratamiento térmico. Solamente se detectan trazas de fases cristalinas, tales como **cuarzo ( $\text{SiO}_2$ )**, **siliciuro de manganeso ( $\text{Mn}_5\text{Si}$ )** o **silicato de manganeso ( $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ )**. Aunque de composición química es similar al mineral de manganeso, el **bajo contenido de fases cristalinas** del “fino de Si-Mn” es una característica diferencial respecto a los elevados contenidos en siliciuro de manganeso cristalino del mineral de manganeso. La **presencia de trazas** de silicato de manganeso en el fino también es característica del “fino de Si-Mn”.

### Composición química

La composición de este material viene determinada en un **25% por Mn**, en un **9% por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$**  y en un **10% por  $\text{C}_{\text{total}}$** . Estos elementos son trazadores de este tipo de emisiones.

#### Trazadores del Fino de Silico-Manganeso:

**Microscopía SEM-EDX:** ‘Lasca’ con aristas muy marcadas compuestas de Si-Mn.

**Mineralogía:** Bajo contenido de fases cristalinas: Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), siliciuro de manganeso ( $\text{Mn}_5\text{Si}$ ) o silicato de manganeso ( $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ ).

**Química:** 25% Mn, 9%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 10%  $\text{C}_{\text{total}}$ . Se caracteriza pues por elevados contenidos en Mn.

## 9. ALFALFA

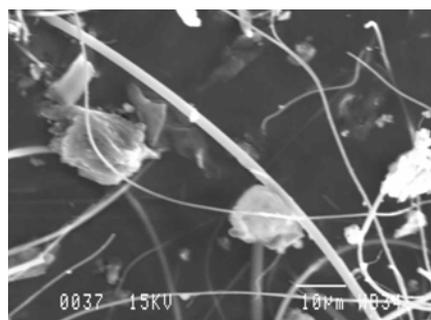
### Granulometría

El **material sedimentable** de alfalfa, recogido a 10 m del foco emisor, es grueso, con el 41.6 % del material < 250  $\mu\text{m}$ . Este 41.6% se caracteriza por una distribución gaussiana asimétrica y con un máximo sobre las 167-248  $\mu\text{m}$ . Los resultados definen un material muy grueso, con percentiles 10, 50 y 90 de 46, 172 y 388  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Los niveles máximos alcanzados durante periodo de muestreo fueron 6532  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , 164  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  y 72  $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$  con base a medidas de 6'' a 17 m de la operación (Figura 9.6 y Tabla 2 Anexo), coincidentes con las cargas de material al barco. La granulometría de las partículas es muy gruesa, ya que únicamente el 17% de  $\text{PM}_{10}$  está constituido por  $\text{PM}_{2.5}$  ( $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}=0.17$ , Tabla 1 Anexo). El 75% de  $\text{PM}_{2.5}$  es  $\text{PM}_1$ , y esta fracción ( $\text{PM}_1$ ) representa el 14% de  $\text{PM}_{10}$ . La variación de los niveles de partículas entre las cargas corresponde a las emisiones generadas por la descarga y la acumulación de alfalfa sobre el muelle.

### Morfología

El material material en suspensión emitido durante la descarga de alfalfa está constituido por partículas finas de morfología muy irregular, compuesto por una matriz orgánica con trazas de micronutrientes tales como Ca, K, Cl, Si, S.



### Mineralogía

El polvo de alfalfa está constituido por **fases orgánicas** amorfas y pequeñas cantidades de fases cristalinas típicamente presentes en suelos como cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{Ca}(\text{MgFe})(\text{CO}_3)_2$ ), feldespato sódico (albita,  $(\text{NaCa})\text{Al}(\text{AlSi})_3\text{O}_8$ ) y arcillas (kaolinita,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ ). Destaca la relativamente alta proporción de feldespato sódico respecto a los otros minerales. Estos componentes son probablemente incorporados por material de polvo de suelo agrícola y por polvo del suelo del muelle.

### Composición química

En la composición química de la alfalfa predomina de forma marcada el  **$\text{C}_{\text{total}}$  (28%)**. Este sería por tanto el único trazador de estas emisiones. Otros componentes minoritarios, pero no trazadores del material, son Ca, Al, S, Fe, K, Na, Mg y P (entre el 8 y el 1 % en composición). No hay ningún elemento traza que destaque por su elevada concentración.

#### Trazadores de la Alfalfa:

**Microscopía SEM-EDX:** Morfología muy irregular, compuesto por una matriz orgánica con trazas de micronutrientes tales como Ca, K, Cl, Si, S.

**Mineralogía:** Elevado halo del fondo de DRX centrado en  $22^\circ$  de 2 theta.

**Química:** 28%  $\text{C}_{\text{total}}$

## 10. CARBÓN TÉRMICO (HULLA)

### Granulometría

El **material sedimentable de “carbón de hulla”**, recogido a 20 m del foco emisor, es grueso, con el 51.1 % del material < 250  $\mu\text{m}$ . Esta fracción se caracteriza por una distribución gaussiana asimétrica.

Los máximos en las **fracciones  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_1$**  se registraron durante la descarga del carbón de hulla (medida a 35m de las parvas), y destaca un periodo de 9' de duración al finalizar el muestreo en el que incrementan sensiblemente los niveles de  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_1$ . Al margen de este incremento final, durante los periodos máximos se alcanzan niveles de 8039  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , 2211  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  y 1059  $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$  con base a medidas de 6" dentro del parque de carbones. La granulometría del material particulado es gruesa durante los periodos máximos, con sólo el 11% de  $\text{PM}_{10}$  en la fracción  $\text{PM}_{2.5}$ , y el 26% de  $\text{PM}_{2.5}$  en la fracción  $\text{PM}_1$ . No obstante, se registran niveles elevados de  $\text{PM}_1$  (entre 500-2600  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Los máximos de las tres fracciones se registran de forma puntual debido a la resuspensión por tránsito de vehículos.

### Morfología

Son partículas de tamaño fino, con aspecto irregular y composición carbonosa (>90% carbono). Las trazas detectables son Si, Al, S y Ca.

### Mineralogía

El polvo de hulla es un material constituido por fases orgánicas amorfas con un elevado **fondo de DRX entre 20 y 30° de 2 theta, típico de carbones** y mucho más desplazado hacia 20° en el caso de los cereales, y pequeñas cantidades de fases cristalinas típicamente presentes en carbones como cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), arcillas (kaolinita,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{Ca}(\text{MgFe})(\text{CO}_3)_2$ ) y yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Destaca la elevada proporción de dolomita respecto al resto de minerales. Estos minerales son bastante comunes en otros materiales, y por tanto poco trazadores.

### Composición química

Predominio de forma marcada de  $\text{C}_{\text{total}}$ . Este sería por tanto el único trazador de estas emisiones. Otros componentes minoritarios, pero no trazadores del material, son Al, Ca, S, Fe, Na y Mg (entre el 8 y el 1 % en composición). No hay ningún elemento traza que destaque por su elevada concentración, aunque estos análisis permiten diferenciarlos claramente del carbón de coque. Así, **la relación de las concentraciones de V y Ni con respecto al  $\text{C}_{\text{total}}$  en el caso del carbón de coque son mucho más elevadas** (1.2  $\text{ngV}/\mu\text{gC}$  y 0.23  $\text{ngNi}/\mu\text{gC}$ ) **que en el caso de la hulla** (0.2  $\text{ngV}/\mu\text{gC}$  y 0.11  $\text{ngNi}/\mu\text{gC}$ ). Estas características permiten identificar una u otra fuente.

#### Trazadores del Carbón de Hulla:

**Mineralogía:** Elevado fondo de DRX entre 20 y 30° de 2 theta, típico de carbones  
**Química** La relación de las concentraciones de V y Ni con respecto al  $\text{C}_{\text{total}}$  son menores que en el Carbón de coque (0.2  $\text{ngV}/\mu\text{gC}$  y 0.11  $\text{ngNi}/\mu\text{gC}$ ).

## 11. TRÁFICO

### Granulometría

El material sedimentable recogido en la mediana de la autovía se tamizó a 250  $\mu\text{m}$  para su posterior análisis mediante el analizador láser. La fracción < 250  $\mu\text{m}$  representaba el 32.4 % del material y mostró una distribución granulométrica que se caracterizó por la presencia de dos modas, una moda menor pero ancha alrededor de las 30  $\mu\text{m}$ , y una segunda moda con mayor concentración pero menor rango granulométrico en 200  $\mu\text{m}$ . Los resultados muestran que los percentiles 10, 50 y 90 para esta fracción fueron 12, 90 y 324  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

### Morfología

Aspecto fino e irregular de las partículas en suspensión muestreadas en la autovía de entrada y salida al puerto.

### Composición química

Las emisiones del tráfico rodado se caracterizan por elevadas proporciones de  $C_{\text{total}}$ , (38%) y de elementos crustales (Si, Al, Fe, Mg, Ca) que pueden constituir el 45 % de la masa de  $\text{PM}_{10}$  en la zona muestreada. Estos últimos componentes se deben esencialmente a la pérdida de material transportado y a la erosión del firme de rodadura y desgaste de frenos de los vehículos.

Destacan los niveles relativamente bajos de  $\text{PM}_{10}$  con respecto a los otros focos de emisión. Aunque los metales presentes con niveles superiores son Cu, Zn y Ba, estos son entre uno y dos órdenes de magnitud inferior a los de muchos focos de emisión.

#### Trazadores del Tráfico rodado

**Química:** Elevadas proporciones de  $C_{\text{total}}$ , y los metales presentes con niveles superiores son Cu, Zn y Ba.

## 12. ANDALUCITA

### Granulometría

Este granel mostró una distribución del tamaño de grano de tipo gaussiana, con un máximo en 35  $\mu\text{m}$  con 8 % del material. Los resultados muestran que se trata de un material con un 4% de las partículas de  $\text{PM}_{10}$ , con percentiles 10, 50 y 90 de 5, 28 y 92  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

### Morfología

La morfología del material sedimentable es característica, en cambio la del  $\text{PM}_{10}$  no, debido a la presencia de partículas irregulares. El espectro de EDX mostró que, este tipo de material se caracteriza químicamente por su composición mayoritaria en Si y Al.

### Mineralogía

El análisis de DRX mostró que el material sedimentable de andalucita es un material cristalino constituido principalmente por el mineral que le da el nombre (andalucita ( $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ )) y por trazas de fases inorgánicas cristalinas tales como cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y muscovita. Por tanto la presencia de este mineral (**andalucita:  $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$** ) es trazadora y fácilmente detectable mediante la difracción de rayos X.

### Composición química

Los componentes trazadores determinados en los filtros de  $\text{PM}_{10}$  de andalucita son **elevados contenidos en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  acompañada con un predominio de Li y Ba (Cr, Zn, Zr y Pb).**

#### Trazadores de la Andalucita

**Microscopía SEM-EDX:** formas irregulares con Si y Al (material en suspensión)

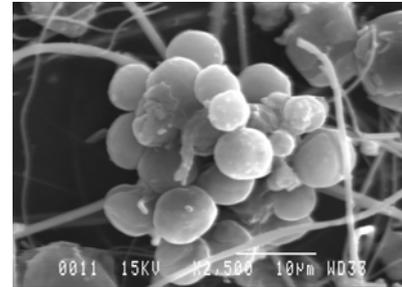
**Mineralogía:** Andalucita:  $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$

**Química:** Elevados contenidos en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  acompañada con un predominio de Li y Ba (Cr, Zn, Zr y Pb).

## 13. MAÍZ

### Morfología

La **morfología típicamente esférica** y trazadora de este material se detectó tanto en el material en suspensión como en el sedimentable. El espectro de EDX mostró un elevado fondo, debido al contenido en materia orgánica, con trazas de micronutrientes tales como, K, Si, Cl, P y S.



### Mineralogía

El estudio mediante difracción de rayos X de la muestra de maíz sedimentable se caracterizó por un **elevado fondo del difractograma centrado en los 20° de 2 theta**, debido al contenido en materia orgánica y una clara presencia de **alfa-amylosa (almidón)** trazador característico de este tipo de material.

### Composición química

El elemento trazador potencialmente trazador de este tipo de granel Estas emisiones se caracterizan por **elevadas proporciones de C<sub>total</sub> (38%)**, elemento. Los metales que destacan por presentarse en mayores concentraciones son **Ba y Zn y en menor proporción Cu**. De modo que la presencia de partículas con elevados contenidos en **C<sub>total</sub> y Ba y Zn** pueden ser trazadores de este granel.

#### Trazadores del maíz

**Microscopía:** morfología típicamente esférica

**Mineralogía:** - Clara presencia de **alfa-amylosa (almidón)** con trazas de cuarzo  
- **elevado fondo centrado en los 20° de 2 theta**, debido al contenido en materia orgánica amorfa

**Química:** Predominio de **C<sub>total</sub>**

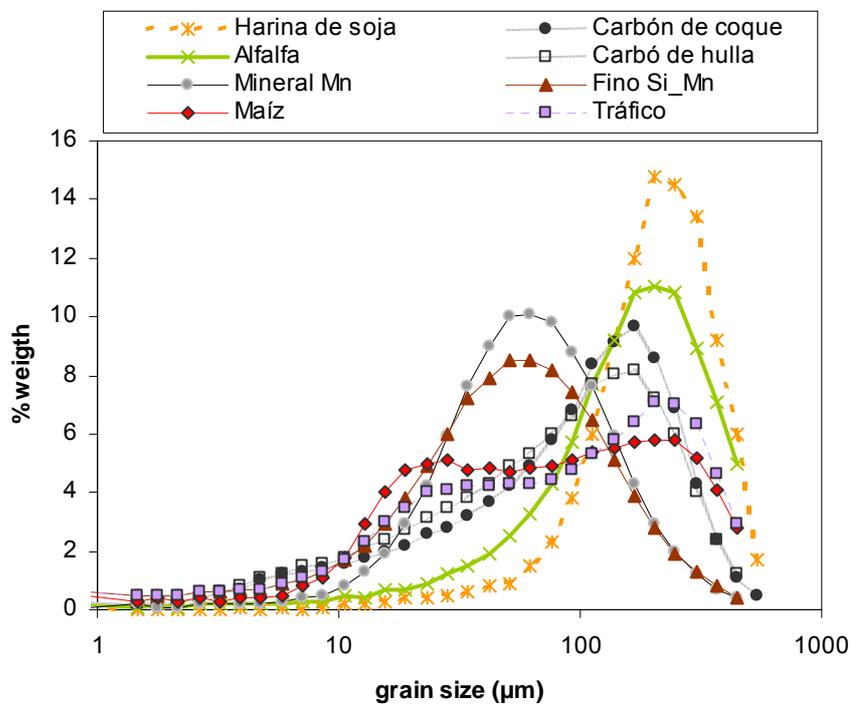
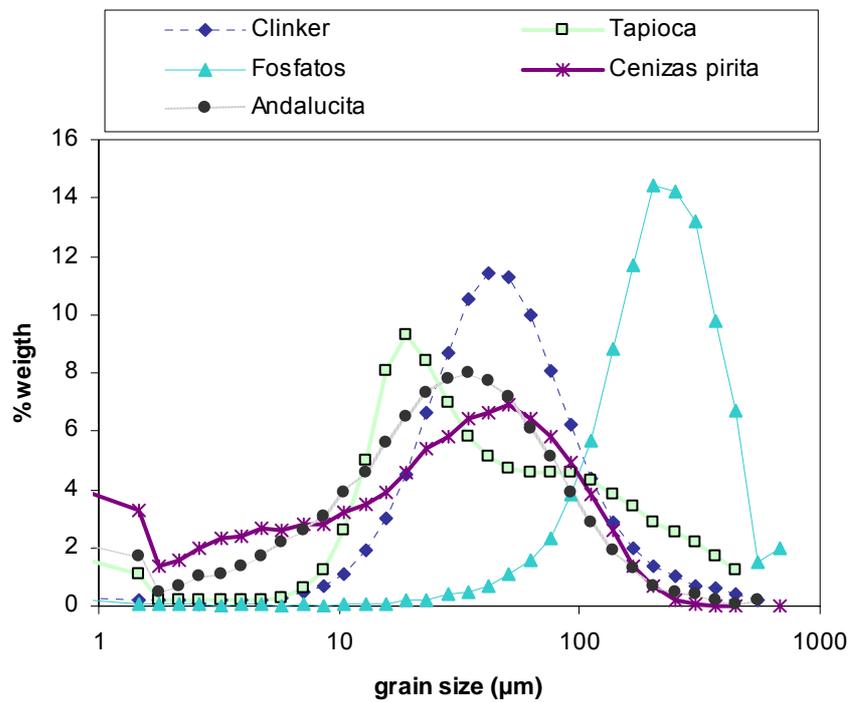


Figura I. Distribución granulométrica de la fracción sedimentable para los graneles estudiados (arriba: se ilustran aquellos que no se tamizaron y, abajo: el resto de materiales estudiados tamizados previamente a 250  $\mu\text{m}$ )

Tabla I. Resumen de las concentraciones de óxidos mayoritarios (expresadas en %) determinadas en la fracción sedimentable para todos los materiales seleccionados en este estudio.

%	Clinker	C.	Pirita	Min.	Mn	F.	Si-Mn	Fosfat	Andal.	Coque	Hulla	H.	Soja	Tapioca	Alfalfa	Maíz	Tráfico
<b>SiO<sub>2</sub></b>	19.6	7.2	27.9	14.4	1.1	41.0	0.8	8.9	0.8	1.0	2.7	1.9	29.0				
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.8	1.3	0.2	0.2	0.3	48.0	0.1	4.8	0.2	0.1	0.5	0.3	4.0				
<b>CaO</b>	64.9	6.6	0.3	0.6	53.1	0.8	0.8	1.7	1.2	0.3	2.4	1.3	21.0				
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.1	67.1	13.2	19.2	0.1	2.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.2	0.3	3.0				
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.5	0.2	<0.1	0.1	<0.1	1.3	0.1	0.1	4.1	0.5	2.6	0.7	0.9				
<b>MgO</b>	0.8	0.4	0.1	0.2	0.3	0.4	0.2	0.4	0.6	0.1	0.5	0.3	3.0				
<b>MnO</b>	<0.1	0.1	56.8	60.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	0.3				
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.2	0.2	<0.1	<0.1	0.7	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.7				
<b>P<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	0.4	0.1	0.1	<0.1	30.9	<0.1	0.1	0.2	1.5	0.1	0.4	0.8	1.8				
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.5	2.7	0.2	0.2	1.5	0.1	0.4	0.6	0.9	0.1	0.6	0.4	1.1				
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.2	0.1	0.8	0.1	<0.1	0.2	<0.1	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2				
<b>% total</b>	93	85.9	99.6	95.7	88.2	94.1	2.8	17.9	9.7	2.4	10.3	6.5	65				

Tabla II. Resumen de las concentraciones de elementos traza (expresadas en mg/kg) determinadas en la fracción sedimentable para todos los materiales seleccionados en este estudio.

	Clinker	C. Pirita	Min. Mn	F. Si-Mn	Fosfat	Andal.	Coque	Hulla	H. Soja	Tapioca	Alfalfa	Maíz	Tráfico
Li	18	5	1	<1	1	1361	1	25	1	<1	3	1	12
Ba	373	913	159	10	115	351	12	393	25	12	34	36	339
Be	1	<1	<1	<1	1	9	<1	2	<1	<1	<1	<1	1
B	25	15	150	22	243	8	<1	16	27	<1	34	13	15
Sc	6	6	1	2	9	6	<1	6	<1	<1	1	1	3
V	31	57	17	4	118	94	949	36	4	3	6	8	141
Cr	63	62	144	<1	126	2325	4	27	4	2	5	11	70
Co	15	230	100	73	1	8	2	7	1	<1	1	4	7
Ni	49	42	77	182	30	32	281	19	5	6	3	8	50
Cu	88	4823	70	200	24	18	286	21	23	2	8	11	175
Zn	272	11453	36	52	285	39	203	23	71	10	27	51	217
Ga	5	7	66	11	1	30	1	9	<1	<1	1	<1	4
Ge	1	1	<1	<1	<1	3	<1	1	<1	<1	<1	<1	1
As	13	3399	1	<1	11	13	2	3	1	1	2	15	8
Rb	21	8	1	<1	1	57	1	6	16	11	9	5	30
Sr	755	113	39	10	1135	134	21	470	39	11	213	43	356
Y	14	4	1	<1	245	9	1	21	2	<1	1	2	16
Zr	50	8	1	25	21	71	1	72	1	1	4	3	38
Nb	2	<1	<1	<1	<1	8	<1	11	<1	<1	1	1	6
Mo	2	11	<1	<1	3	3	8	1	5	<1	2	4	10
Cd	1	30	<1	<1	15	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1
Sn	4	122	<1	<1	<1	3	1	2	<1	<1	<1	2	15
Sb	9	70	<1	<1	3	2	<1	<1	<1	<1	<1	2	8
Cs	2	1	<1	<1	<1	3	<1	1	<1	<1	<1	<1	1
La	19	5	1	1	88	18	1	32	1	<1	1	2	14
Ce	17	8	3	4	41	34	1	69	1	1	2	3	22
Pr	3	1	<1	<1	15	4	<1	9	<1	<1	<1	<1	3
Nd	11	5	1	2	69	17	1	36	1	<1	1	1	14
Sm	2	1	<1	<1	11	3	<1	4	<1	<1	<1	<1	2
Eu	<1	<1	<1	<1	3	1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1
Gd	2	1	<1	<1	17	3	<1	5	<1	<1	<1	1	3
Tb	<1	<1	<1	<1	3	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1
Dy	2	1	<1	<1	17	2	<1	4	<1	<1	<1	<1	2
Ho	<1	<1	<1	<1	4	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1
Er	1	<1	<1	<1	11	1	<1	2	<1	<1	<1	<1	1
Tm	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Yb	1	<1	<1	<1	11	1	<1	2	<1	<1	<1	<1	1
Lu	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Hf	1	<1	<1	<1	<1	2	<1	2	<1	<1	<1	<1	1
Ta	<1	<1	<1	<1	<1	3	<1	1	<1	<1	<1	1	1
W	2	<1	<1	<1	<1	2	<1	2	<1	<1	<1	1	2
Tl	<1	44	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	2	1
Pb	19	8248	7	7	3	16	20	14	2	1	2	11	87
Bi	1	83	<1	<1	<1	1	<1	1	<1	<1	<1	1	1
Th	2	1	<1	<1	3	11	<1	6	<1	<1	<1	<1	3
U	1	2	<1	2	98	2	<1	3	1	<1	<1	1	5
suma	1902	29783	877	608	2787	4710	1797	1366	233	62	365	245	1687

Tabla III. Resumen de las concentraciones de PM10 (expresadas en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y de óxidos mayoritarios y en  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $C_{\text{total}}$  en  $\text{PM}_{10}$ , (expresada en % en masa de  $\text{PM}_{10}$ ), determinadas a partir del análisis de los filtros  $\text{PM}_{10}$  de todos los materiales seleccionados en este estudio.

Filtro	PT2	PT83	PT24	PT13	PT84	PT69	PT20	PT16	PT4	PT19	PT82	PT17
	Clinker	C. Pirita	F. Si-Mn	Fosfat	Andal. C.	Coque	C. Hulla	H. soja	Tapioca	Alfalfa	Maíz	Tráfico
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$											
PM10	2077	498	1243	4792	5830	10344	804	728	32963	716	729	191
	%											
$\text{SiO}_2$	19.1	6.2	5.9	0.8	27.7	7.0	26.9	4.1	1.0	20.5	0.8	35.6
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.9	1.2	1.6	4.0	31.8	1.9	5.5	4.0	0.2	3.5	1.1	13.6
$\text{CaO}$	63.3	1.2	4.8	41.0	1.5	1.5	5.2	6.3	1.1	7.0	2.3	18.3
$\text{K}_2\text{O}$	1.1	0.4	0.4	0.3	2.1	0.1	0.4	1.1	0.5	2.2	0.7	0.5
$\text{MgO}$	0.8	0.6	0.8	1.3	0.6	0.2	1.2	0.7	0.1	1.1	0.5	1.0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.0	62.0	8.2	0.8	4.1	0.3	1.1	0.5	0.1	2.2	0.7	2.1
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.5	0.2	0.4	24.4	0.2	0.1	0.4	2.7	0.1	0.8	1.2	2.6
$\text{TiO}_2$	0.1	<1	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2	0.1	0.0	0.1	<1	0.5
$\text{Na}_2\text{O}$	0.4	1.2	0.2	0.9	0.6	0.5	0.9	1.5	0.1	1.3	1.0	1.0
$\text{SO}_3$	2.1	4.0	1.9	1.8	0.3	7.7	3.2	1.4	0.2	2.9	1.1	2.6
$\text{NH}_4^+$	<0.1	1.0	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.1	<0.1	0.3	0.5	<1
$C_{\text{total}}$	2.7	4.0	10.1	7.7	1.5	80.9	50.2	15.0	32.5	28.4	38.3	20.4
$\text{Cl}^-$	0.3	1.6	3.0	0.4	0.1	0.3	0.7	2.6	0.1	1.1	0.5	0.5
$\text{NO}_3^-$	0.5	0.8	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	1.0	1.1	<0.1	1.5	0.1	1.0
$\text{SO}_4^{2-}$	1.8	1.6	0.6	0.5	<0.1	0.2	2.1	1.1	<0.1	2.5	0.3	1.6

Tabla IV. Resumen de las concentraciones en elementos traza (expresadas en µg/g) determinadas en los filtros de PM<sub>10</sub> de todos los materiales seleccionados en este estudio.

Filtro	PT2 Clinker C.	PT83 Pirita F.	PT24 Si-Mn	PT13 Fosfat	PT84 Andal. C	PT69 Coque C	PT20 Hulla C	PT16 H. soja	PT4 Tapioca	PT19 Alfalfa	PT82 Maíz	PT17 Tráfico
Li	21	11	11	11	1514	7	26	18	1	13	10	37
Be	2	<1	3	3	16	1	4	7	<1	4	<1	5
B	14	39	50	11	57	90	17	174	4	11	177	16
Sc	71	<1	52	50	8	57	27	302	12	71	<1	73
V	97	86	53	321	118	1010	96	132	9	53	36	220
Cr	84	18	96	312	748	12	113	70	6	46	19	293
Co	14	125	54	5	9	3	10	<1	1	8	1	10
Ni	60	25	45	72	29	185	68	77	6	41	15	131
Cu	169	6207	209	76	302	29	168	236	30	237	331	393
Mn	533	604	250738	965	213	122	2665	452	53	7696	8550	618
Zn	322	18373	463	451	462	114	478	540	55	642	1203	571
Ga	8	4	290	11	28	5	32	14	1	70	1	26
Ge	9	38	6	4	28	<1	25	40	2	14	64	10
As	68	3928	24	46	65	8	20	15	3	82	33	21
Se	145	30	<1	77	5	<1	<1	<1	2	0	14	10
Rb	47	7	7	6	86	3	10	5	9	14	6	21
Sr	696	44	163	732	202	37	353	117	20	247	84	241
Y	17	<1	6	217	12	3	21	27	2	4	6	31
Zr	115	339	239	90	345	53	269	673	20	344	52	209
Nb	5	<1	13	5	8	10	11	43	1	10	<1	21
Cd	7	55	7	28	<1	<1	<1	85	1	<1	3	5
Sn	27	273	29	28	55	6	63	162	8	81	89	31
Sb	9	616	10	6	12	5	5	10	1	14	2	26
Cs	11	<1	<1	<1	6	<1	2	<1	<1	<1	<1	5
Ba	359	681	548	119	1376	20	674	120	20	222	2106	277
La	19	2	10	70	33	2	22	14	1	8	6	6
Ce	18	4	16	36	53	3	37	14	1	14	6	7
Pr	2	1	2	11	7	<1	4	1	<1	3	3	1
Nd	10	2	10	58	29	1	15	8	1	7	5	4
Sm	<1	1	<1	11	4	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1
Eu	1	<1	<1	3	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Gd	2	5	1	13	7	1	2	<1	<1	<1	7	1
Tb	1	<1	2	3	1	1	2	5	<1	3	<1	2
Dy	1	5	2	15	6	1	4	7	<1	3	8	2
Ho	<1	<1	<1	3	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1
Er	2	2	2	9	3	1	2	<1	<1	3	4	1
Tm	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Yb	1	2	<1	9	3	1	2	4	<1	4	3	2
Lu	<1	<1	<1	3	<1	<1	1	<1	<1	3	<1	1
Hf	4	13	12	4	13	5	14	40	1	21	5	12
Ta	<1	2	6	2	6	18	2	56	<1	10	<1	9
W	6	5	1	<1	3	<1	<1	15	<1	1	7	2
Tl	4	57	3	3	3	2	6	14	1	8	4	3
Pb	53	15092	123	40	303	47	100	77	8	279	75	104
Bi	3	127	2	1	4	1	2	5	0	6	4	3
Th	3	1	6	6	16	2	9	16	1	8	4	3
U	2	2	4	121	4	1	7	16	1	4	5	2



Tabla V. Síntesis de las características trazadoras identificadas para cada uno de los materiales seleccionados en este estudio. Se indica con la palabra “no” los rasgos que no son distintivos para el citado material.

Material	Microscopía SEM-EDX	Química	Mineralogía
<b>Clinker</b>	no	Mayoritarios: CaO, SiO <sub>2</sub> Trazas: Zn, Sr, Ba	Silicato cálcico (Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> ), Portlandita (CaOH), Srebrodolskita (Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
<b>Tapioca/ Mandioca</b>	Esferas ahuecadas de material orgánico con trazas de Na, Al, Si, S y K	C <sub>total</sub>	α-amilosa (almidón), Elevado fondo DRX centrado 20° 2θ
<b>Fosfato</b>	no	P, Ca, Trazas (Y, Zn, Sr, U, tierras raras -La, Ce, Nd, Dy,...-)	Hidroxiapatito (Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH)
<b>Harina de Soja</b>	tejido vegetal, composición orgánica con Si	C <sub>total</sub> y CaO	Elevado fondo DRX centrado 20° 2θ + KCl
<b>Cenizas de Pirita</b>	no	Mayoritario: Fe (y Si) Trazas: As, Cu, Pb y Zn	Óxidos y Sulfatos de Fe (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ...)
<b>Mineral de Mn</b>	Aspecto de “lasca” de Si y Mn	Mn, Si	MnSi
<b>Carbón de Coque</b>	no	C <sub>total</sub> , (V, S, Ni, Zn)	Elevado halo del fondo DRX entre 20-30° de 2θ
<b>Finos de Si-Mn</b>	Aspecto de “lasca” de Si y Mn	C <sub>total</sub> , Fe, Mn	Bajo contenido en fases cristalinas, (quarzo, siliciuro/silicato de Mn) crystalline; SiMn
<b>Alfalfa</b>	no	C <sub>total</sub>	Elevado fondo DRX centrado 22° 2θ Trazas albita
<b>Carbón de hulla</b>	no	Relación V/C <sub>total</sub> y Ni/C <sub>total</sub> menores que en C. coque )	Elevado halo del fondo DRX entre 20-30° de 2θ
<b>Tráfico</b>	no	C <sub>total</sub> (Cu, Zn, Ba)	no
<b>Andalucita</b>	no	Mayoritarios: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y SiO <sub>2</sub> Trazas: Li y Ba (Cr, Zn, Zr y Pb).	Andalucita: Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )O
<b>Maíz</b>	Esferas de material orgánico con trazas de Na, Al, Si, S y K	C <sub>total</sub>	α-amilosa (almidón), Elevado fondo DRX centrado 20° 2θ



## AGRADECIMIENTOS

Los resultados expuestos en el presente informe han sido obtenidos de un proyecto de investigación del programa LIFE (HADA) financiado por Puertos del Estado. Agradecemos muy especialmente a D. Andrés Guerra, de Puertos del Estado y a D. J.A. Luaces, Joan Basora y Andrea Lorente de la Autoridad Portuaria de Tarragona, su interés, colaboración y ayuda en el desarrollo de los estudios. Agradecemos también a nuestros compañeros del equipo de B. Artífano, P. Gómez y M. Pujadas del CIEMAT que participaron en las campañas desarrolladas durante las campañas del mes de Junio de los años 2003 y 2004.

## BIBLIOGRAFÍA

- Querol X., Fernández-Turiel J.L., López-Soler A., 1995. Trace elements in coal and their behaviour during coal combustion in a large power station. *Fuel* 74,3, 331-343.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Mantilla, E., & Ruiz, C. R., 2001a. Monitoring of PM10 and PM2.5 around primary particulate anthropogenic emission sources. *Atmospheric Environment*, 35, 845-858.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C. R., Cots, N., Massague, G., & Puig, O., 2001b. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35, 6407-6419.
- Tait B.A.R. & Ault L. (1992). Development of analytical procedures for the determination of major and trace elements in geological materials by ICP-ES'. Analytical Geochemistry Series, Technical Report WI/92/8. British Geological Survey, 1992, 72 p.
- Thompson, M. & Walsh, J.N.(1989). Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. Chapman and Hall, Inc. New York, U.S.A, 316pp.



# Anexos

**A. Resumen valores medios y máximos  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$  campañas de medida Junio de 2003 y 2004.**

**B. Intercomparación de los niveles de  $PM_{10}$  determinados con el espectrómetro láser con valores gravimétricos durante las campañas de medida de Junio de 2003 y 2004.**

## A. Resumen valores medios y máximos PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> campañas de medida Junio de 2003 y 2004.

Tabla 1 Anexo. Niveles de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>, así como temperatura (T) y humedad relativa (HR) durante los diferentes periodos de medida.

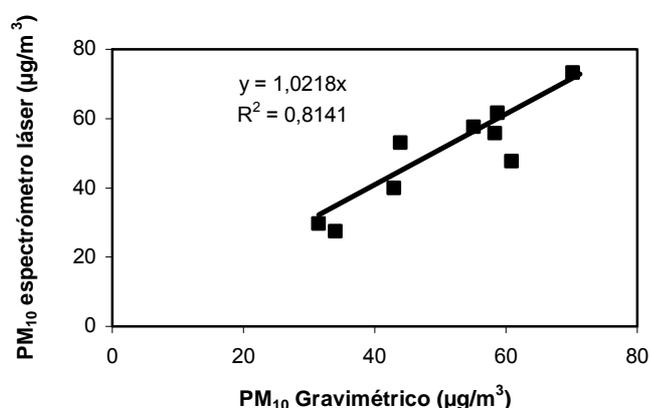
	Fecha	Hora	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>1</sub>	PM <sub>2.5/10</sub>	PM <sub>1/2.5</sub>	PM <sub>1/10</sub>	T [°C]	HR [%]
			μg/m <sup>3</sup>							
<b>ALFALFA</b>	03/06/03	14:56 15:17	725	38	26	0.17	0.75	0.14	28.1	55.1
<b>C. HULLA</b>	04/06/03	10:26 12:20	192	65	43	0.73	0.84	0.63	27.3	55.2
<b>TAPIOCA</b>	04/06/03	16:49 18:07	1549	24	18	0.12	0.80	0.11	32.0	37.9
<b>SILICO-Mn</b>	05/06/03	10:25 11:28	626	68	29	0.10	0.58	0.06	23.3	55.8
<b>CLINKER</b>	17/06/04	15:21 16:26	758	85	37	0.11	0.44	0.05	27.5	62.9

Tabla 2 Anexo. Niveles máximos de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> alcanzados durante las medidas. Duración de los máximos e intervalo entre ellos.

	Valores máximos de episodios max. En base niveles 6'			Ratios durante episodios max.			Duración máximo	Intervalo entre máximos
	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>1</sub>	PM <sub>2.5/10</sub>	PM <sub>1/2.5</sub>	PM <sub>1/10</sub>		
<b>ALFALFA</b>	6532	164	72	0.01	0.54	0.004	25"-1'30"	1'-3'
<b>C. HULLA</b>	8039	4633	2612	0.11	0.26	0.03	10"-25"	1'-20'
<b>TAPIOCA</b>	9841	729	351	0.002	0.853	0.002	2'-4'	3'-5'
<b>Si-Mn</b>	8774	2887	1238	0.33	0.43	0.14	3'-4'	1'40"-2'00"
<b>CLINKER</b>	9720	1773	836	0.18	0.47	0.09	0.5'-1'	1'-3'

## B. Intercomparación medidas PM<sub>10</sub> espectrómetro laser con valores gravimétricos.

La Figura y la Tabla inferiores muestran que la comparación entre los valores de PM<sub>10</sub> gravimétricos obtenidos con un equipo DIGITEL DHA-80 y los del espectrómetro GRIMM 1107 utilizados en las campañas son equivalentes para medidas realizadas a lo largo de Mayo-Junio 2003, y por tanto no se ha aplicado ningún factor de corrección a las medidas utilizadas.



		20/05/2003	22/05/2003	26/05/2003	10/06/2003	11/06/2003
		20-21/05/03	22-23/05/03	26-27/05/03	10-11/06/03	11-12/06/03
		10:28-10:28	11:07-11:07	9.25-9.25	13:28-8:15	8:05-8:05
NºFILTRO		PT51	S1610	S1612	PT-FV1	S1640
P blanco	g	0.9543	1.5254	1.5271	0.9478	1.5759
volumen	m <sup>3</sup>	731	732	731	569	731
P final	g	0.9773	1.57	1.552	0.9728	1.6162
DIGITEL	ugPM <sub>10</sub> /m3	31	61	34	44	55
GRIMM	ugPM <sub>10</sub> /m3	30	48	27	53	58
		12/06/2003	17/06/2003	19/06/2003	27/06/2003	30/06/2003
		12-13/06/03	17-17/06/03	19-20/06/03	27-28/06/03	30-01/07/03
		10:10-10:10	11:20-11:20	9:30-9:30	7.30-7.30	7.30-7.30
NºFILTRO		S1643	PT-FV21	S1636	S1638	S1646
P blanco	g	1.5663	0.9594	1.5398	1.5731	1.5535
volumen	m <sup>3</sup>	730	732	732	732	732
P final	g	1.6092	0.9908	1.5912	1.6158	1.6057
DIGITEL	ugPM <sub>10</sub> /m3	59	43	70	58	71
GRIMM	ugPM <sub>10</sub> /m3	62	40	73	56	87